

Особенности антиферромагнитного упорядочения в ромбическом LiMnO_2

© Д.Г. Келлерман, Н.А. Журавлев, С.В. Верховский*, Е.Ю. Медведев*, А.В. Королев*, Ю.Е. Медведева**

Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук,
620041 Екатеринбург, Россия

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

** Department of Physics, University of Missouri,
Rolla, MO, 65409 USA

E-mail: kellerman@ihim.uran.ru

(Поступила в Редакцию 15 октября 2007 г.)

Методами магнитной восприимчивости, калориметрии и ядерного магнитного резонанса исследовано антиферромагнитное упорядочение в ромбическом манганите лития LiMnO_2 . Минимальный гистерезис, отсутствие скачков в температурной зависимости подрешеточной намагниченности $M(T)$ и магнитной восприимчивости в окрестности T_N свидетельствуют в пользу классификации упорядочения как непрерывного фазового перехода второго рода. В критической области температур изменение $M(T - T_N)$ удовлетворительно описывается степенной зависимостью с критическим индексом $\beta = 0.25(4)$, существенно меньшим предсказываемого для магнитных 3D-систем с изотропным обменом Гейзенберга. В рамках метода LMTO-ASA выполнен расчет зонной структуры ромбического LiMnO_2 . Учет спинового состояния ионов марганца позволил получить адекватную картину распределения плотностей состояний с энергетической щелью вблизи уровня Ферми (~ 0.7 eV), что соответствует реально измеренным электрическим параметрам манганита лития. Проведенные расчеты показали, что обменные взаимодействия между ионами Mn^{3+} , приводящие к антиферромагнитному упорядочению, существенно анизотропны. Установлено, что ниже температуры Нееля в манганите сохраняются небольшие парамагнитные области, и сделан вывод о том, что это вызвано частичным структурным разупорядочением LiMnO_2 , в результате которого определенная доля кристаллографических позиций марганца занята ионами лития (Li_{Mn}) и наоборот (Mn_{Li}). Указанные дефекты не участвуют в образовании правильной магнитной структуры, а формируют парамагнитную фракцию.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 05-03-32355_a).

PACS: 71.20.Ps, 75.30.Et, 75.40.Cx, 75.47.Lx

1. Введение

На протяжении последнего десятилетия соединения с общей формулой LiMeO_2 , где Me — $3d$ -переходный металл, являются одними из наиболее активно изучаемых объектов. Вызвано это в первую очередь тем, что они обладают комплексом свойств, делающих их перспективными катодными материалами для химических источников тока с широкой областью применения. Кроме практической значимости сложных оксидов LiMeO_2 причиной, определяющей интерес к ним, является многообразие магнитных свойств [1,2].

Первые данные о магнитных свойствах ромбического LiMnO_2 можно найти в работе [3], где сделан вывод об антиферромагнитном упорядочении с температурой Нееля $T_N = 300$ К. Более поздние исследования [4,5] показали, что магнитные эффекты при 300 К не связаны с возникновением трехмерного дальнего магнитного порядка, однако существование перехода в антиферромагнитную фазу при более низких температурах подтвердили. На основании данных по дифракции нейтронов [4] предложена магнитная структура LiMnO_2 с вектором трансляции $k = (1/2 \ 1/2 \ 1/2)$ и магнитным

моментом $3.69 \mu_B/\text{Mn}^{3+}$, с преимущественным направлением вдоль оси b . Температура Нееля T_N , характеризующая переход в фазу с трехмерным магнитным порядком, составляет, по данным [4], 261.5 К; выше этой температуры наблюдаются эффекты ближнего порядка. Кроме того, при $T \approx 50$ К в LiMnO_2 обнаружен еще один магнитный эффект, связанный предположительно с появлением слабого ферромагнетизма [4,6]. Многообразии магнитных свойств можно, по-видимому, связать с анизотропией обменных взаимодействий в LiMnO_2 , обусловленной в свою очередь структурной анизотропией. Характерной особенностью структуры ромбического LiMnO_2 [7] является то, что все ионы марганца расположены в гофрированных слоях, удаленных друг от друга на расстояние 5.751 \AA и разделенных немагнитными слоями O–Li–O. Такая структура позволяет ожидать, что в первую очередь именно низкоразмерные взаимодействия определяют магнитные свойства LiMnO_2 .

Целью настоящей работы является экспериментальное и теоретическое изучение обменных взаимодействий и определяемых ими особенностей антиферромагнитного упорядочения в манганите лития.

2. Образцы и методика эксперимента

Исходными реактивами для получения LiMnO_2 служили Mn_2O_3 (ОСЧ) и Li_2CO_3 (ОСЧ). Синтез проводили в токе гелия при температуре 750°C в течение 20 h с промежуточным перетиранием смеси. По данным рентгеновской дифракции, полученный однофазный поликристаллический образец имел ромбическую структуру (пространственная группа $Pnma$) с параметрами элементарной ячейки $a = 2.80644(3) \text{ \AA}$, $b = 4.57536(7) \text{ \AA}$, $c = 5.75092(8) \text{ \AA}$.

Исследования магнитной восприимчивости выполнены на SQUID-магнитометре MPMS-5XL (Quantum Design) в температурном интервале 2–300 K в полях до 50 kOe и методом Фарадея при температурах 300–1000 K в полях до 10 kOe. Измерение теплоемкости осуществлено на установке PPMS-9 (Quantum Design).

Спектры ЯМР изотопов ${}^6,7\text{Li}$ измерены в широкой области температур 80–590 K, включающей магнитно-упорядоченную и парамагнитную фазы оксида. В магнитном поле $H_0 \sim 20 \text{ kOe}$ измерения выполнены на стационарном спектрометре широких линий с использованием методики медленного прохождения и автодиной схемы регистрации сигнала ЯМР, работающей на частоте $\nu = 33 \text{ MHz}$. В более сильных магнитных полях $H_0 = 94; 117 \text{ kOe}$ регистрация спектров выполнена на импульсном спектрометре ЯМР с использованием методов Фурье-спектроскопии спинового эха. Величины сдвигов линий $K = (\nu - \nu_0)/\nu_0$ измерены относительно положения пика линии ЯМР ${}^6,7\text{Li}(\nu_0)$ в 1M-водном растворе LiCl. Компоненты тензоров магнитного сдвига K и константы квадрупольной связи ядра определены из анализа формы линии с использованием программы симуляции спектра порошка, учитывающей совместный эффект магнитных и электрических сверхтонких взаимодействий.

Ab initio исследования зонной структуры проводились в рамках приближения локальной спиновой плотности (LSDA) линеаризованным методом muffin-tin орбиталей в приближении атомных сфер (LMTO-ASA) [8]. Эффективные параметры обменного взаимодействия получены как вторая производная энергии основного состояния по углу вращения магнитного момента [9]. В расчетах использовалась суперъячейка, содержащая 16 формульных единиц LiMnO_2 , что позволило определить величины обменных взаимодействий между ближайшими (или следующими за ближайшими) атомами марганца, принадлежащими 1) одному структурному слою; 2) различным структурным слоям; 3) различным двойным слоям.

3. Результаты и обсуждение

3.1. Магнитная восприимчивость и теплоемкость LiMnO_2 . На рис. 1 показан участок ($100 < T < 900 \text{ K}$) температурной зависимости магнитной восприимчивости LiMnO_2 . Данные, полученные при

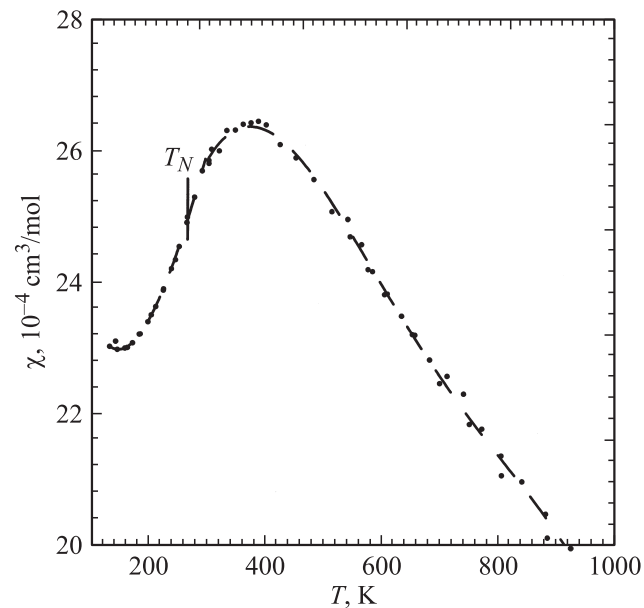


Рис. 1. Температурная зависимость магнитной восприимчивости LiMnO_2 .

более низких температурах, на рисунке не представлены, поскольку рассмотрение слабого ферромагнетизма, возникающего в LiMnO_2 при $T < 50$ [4,6], выходит за рамки настоящей работы.

Высокотемпературная часть магнитной восприимчивости LiMnO_2 ($T > 500 \text{ K}$) может быть описана обобщенным законом Кюри–Вейсса

$$\chi = A + C/(T - \Theta), \quad (1)$$

где $A = -0.373 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{mol}$ — температурно-независимая часть, включающая диамагнитную поправку и парамагнетизм Ван Флека; $C = 2.872 \text{ cm}^3\text{K}/\text{mol}$ — константа Кюри, $\Theta = -949 \text{ K}$ — константа Вейсса. Эффективный магнитный момент, приходящийся на ион марганца, составляет $4.79 \mu_B$, что близко к значению для высокоспинового состояния Mn^{3+} ($4.9 \mu_B$). При понижении температуры ($T < 400 \text{ K}$) вместо гиперболического возрастания восприимчивости, предписываемого законом Кюри–Вейсса, наблюдается ее резкое падение, хотя нейтронографические данные [4,5] однозначно указывают на то, что в этой области температур LiMnO_2 является парамагнетиком. Магнитное упорядочение происходит только при $T_N \approx 260 \text{ K}$. В [5,10] показано, что обменные взаимодействия между ионами марганца в LiMnO_2 настолько анизотропны, что не могут быть адекватно учтены с помощью константы Вейсса. Для описания наблюдаемой зависимости $\chi(T)$ удобно применить модель Гейзенберга–Дирака–Ван Флека (ГДВФ) [11]. Эта модель позволяет рассматривать объекты, у которых в силу особенностей кристаллического строения обменные взаимодействия проявляются в пределах тех или иных фрагментов кристаллической решетки. В качестве простейшего варианта могут быть рассмотрены димеры

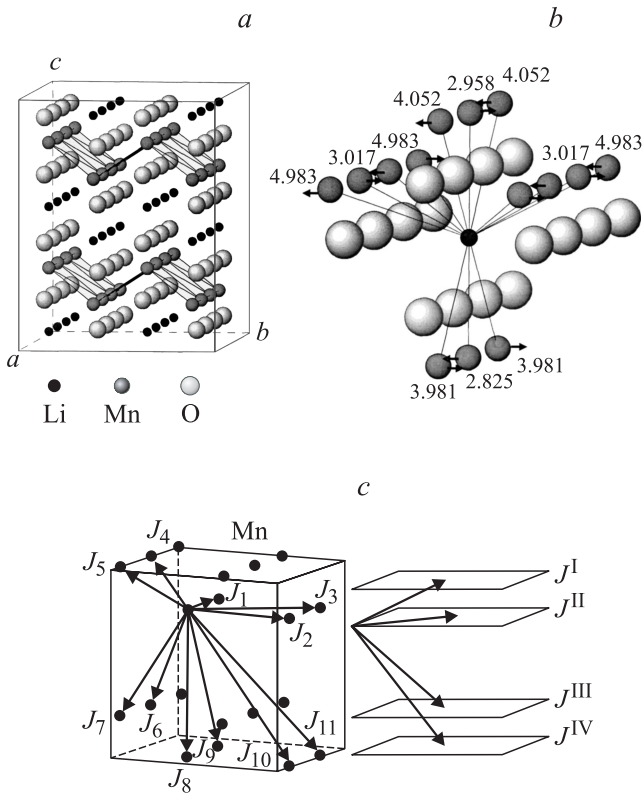


Рис. 2. *a*) Кристаллическая структура ромбического ($Pnma$) манганита LiMnO_2 . *b*) Фрагмент ближнего окружения лития в ромбической структуре LiMnO_2 . Указаны расстояния от центрального атома до ближайших позиций марганца (Å). Направления магнитных моментов ионов Mn^{3+} соответствуют картине антиферромагнитного упорядочения по данным магнитной нейтрографии [4]. *c*) Схема обменных взаимодействий ионов Mn^{3+} в LiMnO_2 .

Mn–Mn. Результат аппроксимации экспериментальной зависимости $\chi(T)$ такой моделью показан на рис. 1 штриховой линией. Однако особенностям кристаллической структуры LiMnO_2 наиболее полно соответствует модель, в которой в качестве обменно-связанных кластеров выступают линейные цепи, вытянутые вдоль кристаллической оси a (рис. 2, *a*). Межатомные расстояния Mn–Mn внутри цепей малы и составляют 2.803 Å [7]. Температурная зависимость восприимчивости такой системы представляет собой плавную кривую с широким максимумом [12], положение которого, как следует из (2), определяется величиной параметра обменного взаимодействия [11]

$$kT(\chi_{\max})/J = 7.1. \quad (2)$$

В соответствии с (2) обменный параметр в линейных цепях из ионов Mn^{3+} , являющихся элементом кристаллической структуры LiMnO_2 , $J = -35.3 \text{ cm}^{-1}$. С ростом температуры тепловая энергия становится сравнима с энергией обменных взаимодействий; связи в цепях разрушаются и цепи постепенно переходят в ансамбль отдельных парамагнитных центров.

Особенностью антиферромагнитного упорядочения в LiMnO_2 является то, что оно фактически не проявляется на температурной зависимости магнитной восприимчивости. Однако температура, соответствующая появлению трехмерного магнитного порядка, может быть определена из температурной зависимости аналога магнитной части теплоемкости $d(\chi T)/dT$. Основанием для этого служат выводы, сделанные Фишером [13], о том, что температурная зависимость магнитного вклада в теплоемкость для антиферромагнетика соответствует температурной зависимости производной от магнитной восприимчивости по температуре

$$C_M(T) = Ad(\chi T)/dT, \quad (3)$$

где константа A слабо зависит от температуры. На рис. 3 (см. вставку, кривая 1) представлена температурная зависимость аналога магнитной части теплоемкости $C_M(T)$, определенная из данных по магнитной восприимчивости LiMnO_2 в соответствии с (3). Как следует из приведенной на рисунке λ -образной зависимости, температура антиферромагнитного упорядочения составляет 259 К, что согласуется с данными нейтрографии [4,5]. Выше этой температуры нарушается дальний (трехмерный) магнитный порядок, но сохраняются обменно-связанные кластеры.

Проведенное экспериментальное исследование температурной зависимости теплоемкости (рис. 3) показывает, что действительно при температуре 259 К зависимость $C(T)$ имеет ярко выраженный максимум (см. вставку к рис. 3, кривая 2). Этот результат позволяет полагать, что в исследуемых образцах манганита лития происходит фазовый переход, и этот переход, несомненно, является магнитным. Значение температуры Нееля T_N в пределах погрешности ($\sim 1-0.5 \text{ K}$) составляет 259 К. Именно такая величина T_N найдена из зависимости $d(\chi T)/dT$.

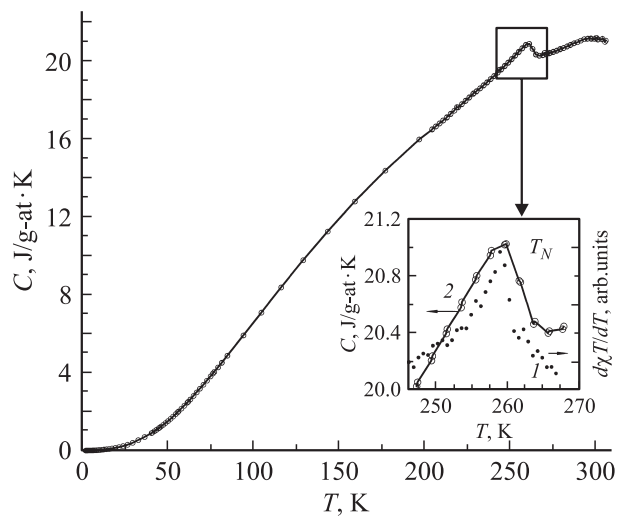


Рис. 3. Температурная зависимость теплоемкости LiMnO_2 . На вставке показаны температурная зависимость аналога магнитной части теплоемкости $d\chi T/dT$ (1) и часть функции $C(T)$ в области магнитного фазового перехода (2).

Таблица 1. Параметры тензора магнитного сдвига $\{K_{iso}, K_{ax}\}$ квадрупольной связи (${}^7\nu_Q$) линий ЯМР ${}^7\text{Li}$ лития с различным магнитным окружением в ромбическом LiMnO_2 при $T = 290\text{ K}$. Наиболее достоверные результаты отмечены звездочкой и приведены в нижней строке таблицы

Изотоп (магнитное поле)	Линия 1 (основные позиции)				Линия 2 (дефектные позиции)		
	K_{iso} , ppm	K_{ax} , ppm	${}^7\nu_Q$, kHz	Интен- сивность	K_{iso} , ppm	${}^7\nu_Q$, kHz	Интен- сивность
${}^7\text{Li}$ ($H_0 = 20\text{ kOe}$)	-69(10)	200(50)	12*	100	200(100)	12	8(4)
${}^7\text{Li}$ ($H_0 = 94\text{ kOe}$)	-61(10)	247(20)	13	100	100(50)	12	3(2)*
${}^6\text{Li}$ ($H_0 = 94\text{ kOe}$)	-60(10)*	260(20)*	—	100	130(50)	—	2(1)
${}^7\text{Li}$ ($H_0 = 117\text{ kOe}$)	-61(10)	270(30)	13	100	180(80)	12	8(4)
${}^7\text{Li}$	-60	260	12	100	150		3

3.2. Спектры ЯМР Li в парамагнитной и магнитно-упорядоченной фазах. Симметрия ближнего зарядового и магнитного окружения лития в основных позициях ромбического LiMnO_2 ниже кубической (рис. 2, *b*), и в общем случае спектр ЯМР лития определяется совместным эффектом электрических и магнитных сверхтонких взаимодействий резонансного ядра с электронным окружением из магнитных ионов. Наличие двух изотопов: ${}^6\text{Li}$ (${}^6I = 3/2$; ${}^6\gamma = 0.62655\text{ kHz/Oe}$; ${}^6Q = -8 \cdot 10^{-28}\text{ cm}^2$) и ${}^7\text{Li}$ (${}^7I = 3/2$; ${}^7\gamma = 1.65466\text{ kHz/Oe}$; ${}^7Q = -4 \cdot 10^{-26}\text{ cm}^2$) с существенно различными величинами гиромангнитного отношения ($\gamma = \nu_0/H_0$) и электрического квадрупольного момента ядра (eQ) позволяет надежно выделить магнитный вклад в серии экспериментов по ЯМР, выполненных в различных по величине магнитных полях H_0 на двух изотопах.

На рис. 4 приведены спектры ЯМР изотопов ${}^6\text{Li}$, ${}^7\text{Li}$, измеренные в различных магнитных полях в парамагнитной фазе LiMnO_2 при комнатной температуре. Совпадающие по форме асимметричные линии, полученные в одном и том же поле для двух изотопов с различными гиромангнитными отношениями, свидетельствуют о том, что особенности спектра в сильном поле определяются вкладом магнитных взаимодействий резонансного ядра лития с электронным окружением ионов марганца. Действительно, магнитный вклад в ширину линии возрастает пропорционально резонансной частоте $\nu_0 = \gamma H_0$, и спектры, представленные в масштабе единиц относительного сдвига резонансной частоты $K = (\nu - \nu_0)/\nu_0$, имеют одну и ту же ширину. Заметные изменения формы спектра ${}^7\text{Li}$ в более слабом поле $H_0 = 20\text{ kOe}$ возникают в результате относительного роста „квадрупольного“ вклада, обусловленного взаимодействием квадрупольного момента ядра с градиентом электрического поля (V_{ZZ}). Величина квадрупольного вклада в ширину спектра $(\Delta\nu)_Q = 3eQV_{ZZ}/2I(2I - 1)$ в первом порядке теории возмущений не зависит от H_0 [14].

Как видно из рис. 4, спектр является суперпозицией двух линий с различными по величине магнитными сдвигами, что может быть связано с двумя магнитно-

неэквивалентными позициями атомов лития в реальной структуре LiMnO_2 . Результаты совместного анализа данных рентгеновской и нейтронной дифракции [5] показали, что для слоистой структуры LiMnO_2 характерна частичная ($\sim 3\%$) инверсия ионов переходного и щелочного металлов с образованием дефектов типа Li_{Mn} и Mn_{Li} . Оценка концентрации таких дефектов весьма близ-

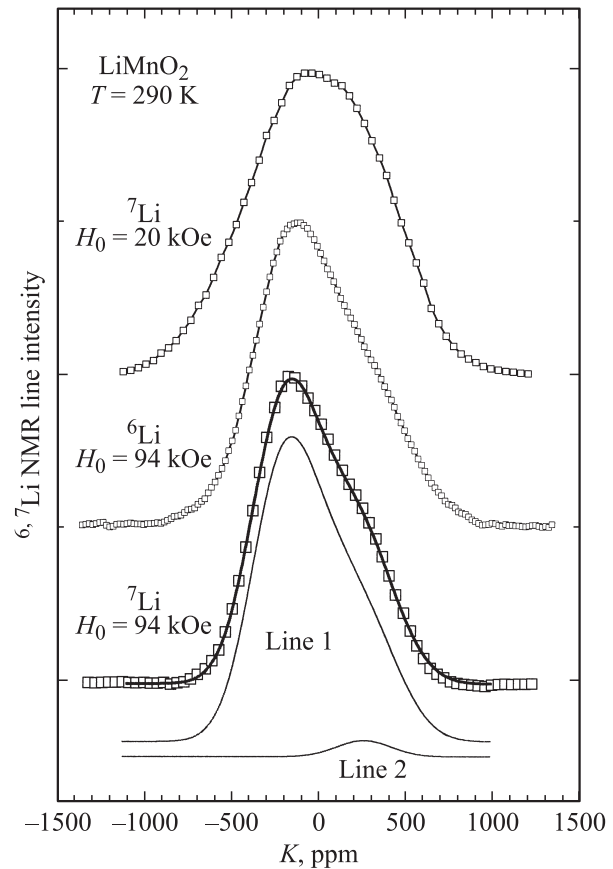


Рис. 4. Спектры ЯМР изотопов ${}^6\text{Li}$, ${}^7\text{Li}$, измеренные при комнатной температуре в парамагнитной фазе LiMnO_2 . Внизу сплошными кривыми показан результат разложения спектра ЯМР ${}^7\text{Li}$ ($H_0 = 94\text{ kOe}$) на линии 1 и 2, относящиеся соответственно к основным и дефектным позициям лития.

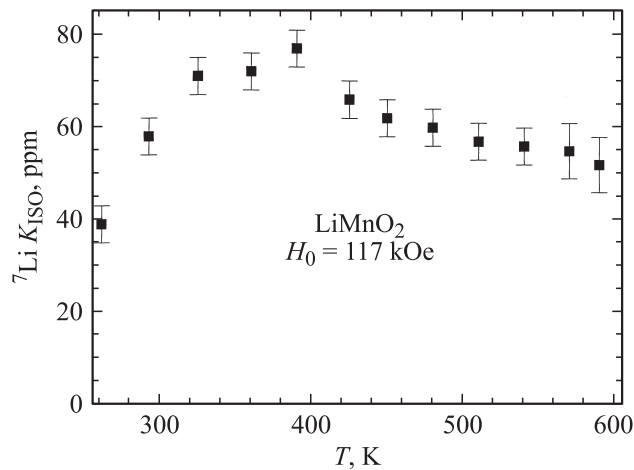


Рис. 5. Температурная зависимость изотропной части магнитного сдвига K_{iso} в парамагнитной области температур оксида LiMnO_2 по данным ЯМР ${}^7\text{Li}$ ($H_0 = 117 \text{ kOe}$).

ка к величине относительной интенсивности линии 2 в спектре ЯМР ${}^7\text{Li}$, и есть достаточные основания связать дополнительную линию малой интенсивности с литием в дефектных позициях реальной структуры манганита.

В табл. 1 приведены значения сферических компонент тензора магнитных сдвигов $\{K_{\text{iso}}; K_{\text{ax}}\}$, которые более удобны для дальнейшего обсуждения природы локальных магнитных полей на ядрах лития

$$K_{\text{iso}} = (K_a + K_b + K_c)/3; \quad K_{\text{ax}} = (K_c - (K_a + K_b)/2). \quad (4)$$

Здесь K_a, K_b, K_c — соответствующие компоненты тензора магнитных сдвигов в декартовой системе координат $\{\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}\}$, связанной с элементарной ячейкой ромбического LiMnO_2 .

Температурная зависимость изотропного сдвига линии 1, приведенная на рис. 5, обнаруживает пологий экстремум в той же самой области температур, что и макроскопическая восприимчивость. Следует отметить, что изотропный сдвиг K_{iso} связан с переносом электронной спиновой поляризации с орбиталей магнитного иона на $2s$ -орбиталь Li. Для основных позиций лития величина K_{iso} пропорциональна однородному вкладу в спиновую восприимчивость $\chi_s(q=0)$, который, согласно (5), определяет величину и температурную зависимость макроскопической восприимчивости $\chi_{\text{mol}}(T)$ манганита в парамагнитной области

$$|K_{\text{iso}}| = f_s H_{\text{hf}}(2s) \chi_{\text{mol}}(T) / N_A \mu_B. \quad (5)$$

Здесь $H_{\text{hf}}(2s) = 120 \text{ kOe}$ [15] — сверхтонкое контактное поле, создаваемое одним неспаренным $2s$ -электроном на ядре лития. Коэффициент f_s учитывает долю спиновой поляризации, переданной с магнитного иона на $2s$ -орбиталь Li-зонда ЯМР. Привлекая данные $\chi(T), K_{\text{iso}}(T)$ приведенные на рис. 1, 5, мы оценили для парамагнитной области величину $f_s = 1.2(2) \cdot 10^{-3}$. Столь малая вели-

чина f_s указывает на крайне малую эффективность межслоеного обменного взаимодействия магнитных ионов с участием $2s$ -орбиталей Li. Обращает на себя внимание отрицательный знак спиновой части изотропного сдвига. Наличие сильного перекрытия орбиталей $2s(\text{Li})$ и $2p_\sigma(\text{O})$ сохраняет знак спиновой поляризации, переданной на атом лития с орбиталей соседних атомов кислорода. Таким образом, вывод о знаке спиновой поляризации на выделенных орбиталях атомов кислорода, ближайших соседей лития, следует иметь в виду при рассмотрении эффективных путей межслоевого обмена в манганите лития.

Анизотропная часть магнитного сдвига K_{ax} линии ЯМР лития в основных позициях обусловлена классическим дипольным полем, создаваемым на ядре лития магнитными моментами соседних ионов Mn^{3+} (рис. 2, b). В парамагнитной области в отсутствие корреляций в спектре спиновых флуктуаций соседних ионов эффективный статический магнитный момент иона направлен вдоль поляризующего поля H_0 , и его величина равна $(\mu_{\text{eff}})_z = \chi_{\text{mol}}(T) H_0 / N_A$. Прямые вычисления дипольного поля, создаваемого ионами марганца из пяти ближних координационных сфер, приводят к величине $K_{\text{ax}} = 400 \text{ ppm}$, существенно превышающей экспериментальное значение 260 ppm . Однако если рассматривать магнитное состояние оксида в области температур вблизи $\chi_{\text{max}}(T)$ как состояние ансамбля магнитных ионов, в котором сохраняются антиферромагнитные корреляции внутри цепей и между цепями в слое и отсутствуют корреляции между ионами марганца из соседних слоев [5], то в этом случае 1D–2D-ближний магнитный порядок приводит к частичной компенсации дипольных полей от соседних ионов марганца в слое. В результате соответствующая оценка дипольного поля приводит к $K_{\text{ax}} = (280–320) \text{ ppm}$, совпадающему в пределах погрешности с величиной анизотропного сдвига, полученной в эксперименте.

Особенности ближнего магнитного порядка лития в дефектных позициях структуры оксида можно охарактеризовать по данным ЯМР весьма приблизительно в силу малой относительной интенсивности линии 2 и недостаточного разрешения в спектрах парамагнитной фазы. Детальное рассмотрение этого вопроса выполнено далее для области антиферромагнитного упорядочения.

Замораживание спиновой динамики ионов марганца, происходящее в манганите лития в области температур антиферромагнитного упорядочения, приводит к существенным изменениям в спектрах ЯМР ${}^7\text{Li}$ (рис. 6). Как и в парамагнитной области, спектр состоит из двух линий различной интенсивности и ширины. Линия, соответствующая основным позициям лития, резко уширяется. В плотно упакованном образце порошка оксида линия приобретает форму, близкую к прямоугольной. Ядрам лития в дефектных позициях соответствует узкий пик малой интенсивности в центральной части спектра, который незначительно сдвигается с понижением температуры.

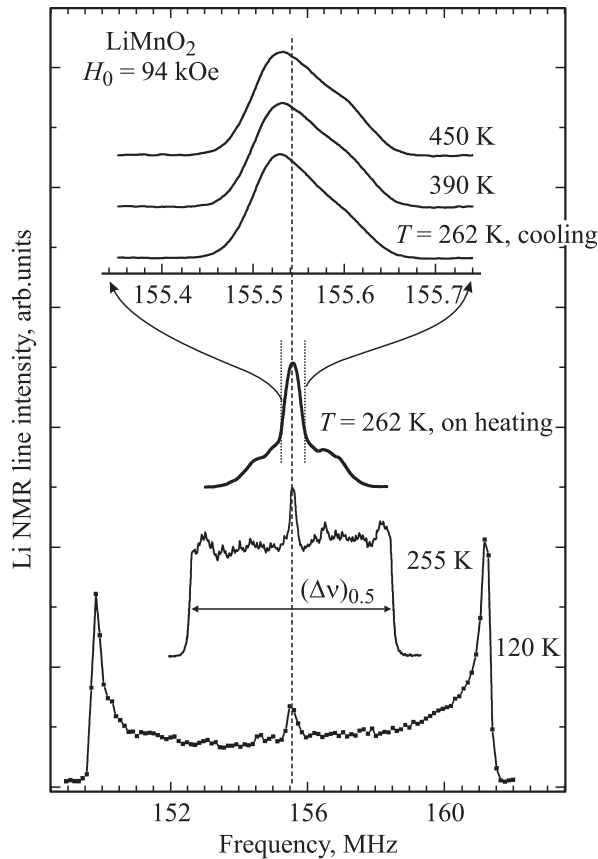


Рис. 6. Эволюция спектра ЯМР ${}^7\text{Li}$ ($H_0 = 94$ кОе) при переходе в область температур антиферромагнитного упорядочения в LiMnO_2 ($T_N = 262.3$ К). Для $T = 120$ К приведен спектр ЯМР ${}^7\text{Li}$ ориентированного ($H_0 \parallel a$) порошка оксида в антиферромагнитной фазе.

В работах [4,5] установлено, что магнитная структура LiMnO_2 представляет собой антиферромагнитно упорядоченные цепи, вытянутые вдоль оси a . Взаимодействие между цепями, находящимися в одной плоскости, антиферромагнитное. Антиферромагнитное взаимодействие связывает также цепи, находящиеся как в пределах одного гофрированного слоя, так и в соседних слоях (рис. 2, a, b). Направление, в котором упорядочиваются все магнитные моменты, совпадает с осью b орторомбической структуры манганита лития. Прямые расчеты дипольного поля на ядрах лития для фрагмента магнитной структуры (рис. 2, b) показали, что результирующее поле H_{dip} соседних магнитных моментов направлено вдоль цепей и изменяет свое направление на противоположное при переходе к соседнему атому лития вдоль цепочки лития. Спектр ЯМР порошкообразного образца имеет прямоугольную форму, ширину $\Delta\nu = \gamma 2H_{\text{dip}}$ и расположен в интервале частот $\Delta\nu = (\nu_0 - \gamma H_{\text{dip}}; \nu_0 + \gamma H_{\text{dip}})$ симметрично относительно частоты ν_0 , определяемой изотропной частью магнитного сдвига. Как видно из рис. 7, характер уширения линии ЯМР лития в области температур антиферромаг-

нитного упорядочения находится в согласии с данными магнитной нейтронографии. Более того, оценка дипольного поля, полученная с использованием данных нейтронной дифракции о величине эффективного момента ($\mu_{\text{eff}}(120 \text{ К}) = 3.3 \mu_B$ [5]), $H_{\text{dip,calc.}} = 3.8$ кОе, находится в количественном согласии с экспериментальным значением $H_{\text{dip,NMR}}(120 \text{ К}) = 3.6(2)$ кОе. Дополнительное подтверждение предложенной интерпретации спектра было получено в результате измерений спектра образца, порошок которого находился в достаточно свободном состоянии внутри рабочей ампулы (пример спектра ориентированного образца приведен на рис. 6 для $T = 120$ К). Существенный рост спектральной интенсивности на краях спектра обусловлен ростом вклада кристаллитов с осью $a \parallel H_0$, происходящим в результате преимущественной ориентации кристаллитов порошка в магнитном поле. Таким образом, измерения ширины линии ЯМР предоставляют уникальную возможность отследить температурную зависимость эффективного магнитного момента подрешеток в антиферромагнитной фазе оксида. На рис. 7 приведены данные о ширине спектра ЯМР ${}^7\text{Li}$ $\Delta\nu(T)$ для LiMnO_2 . С ростом температуры происходит уменьшение ширины спектра, что отражает температурное изменение эффективного момента подрешеток в антиферромагнитной фазе оксида. Следует отметить обратимый по температуре характер изменения $\Delta\nu(T)$. Исключение составляет узкий (~ 5 К) интервал температур вблизи перехода в парамагнитное состояние, где имеет место сосуществование высокотемпературной и низкотемпературной фаз. Двухфазное состояние образца вблизи температуры фазового перехода отлично видно на спектрах (рис. 6) для соответствующей области температур.

По данным ЯМР, магнитное превращение в LiMnO_2 , наблюдаемое в сильном внешнем магнитном поле, сохраняет основные признаки фазового перехода второго рода. На это указывает характер температурного

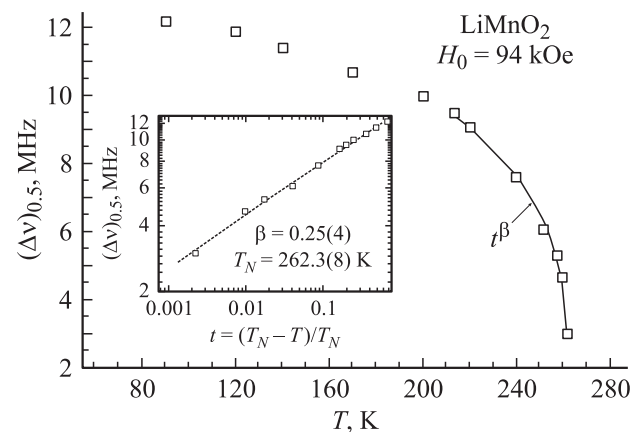


Рис. 7. Изменение с температурой ширины спектра ЯМР ${}^7\text{Li}$ ($H_0 = 94$ кОе) в антиферромагнитной фазе LiMnO_2 . На вставке — зависимость $\Delta\nu$ ($t = (T_N - T)/T_N$) ($T_N = 262.3$ К), удовлетворительно описываемая степенной зависимостью с критическим индексом $\beta = 0.25(4)$.

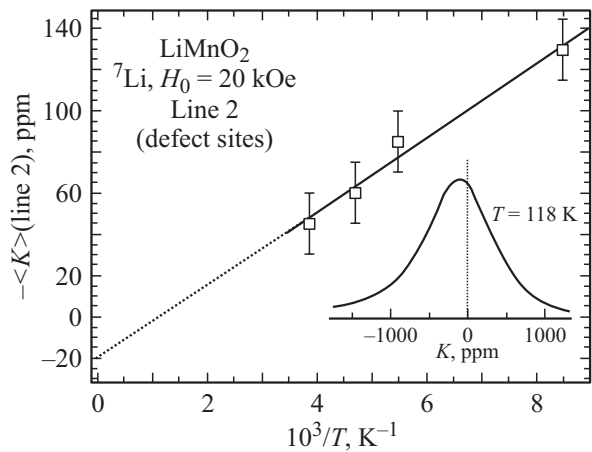


Рис. 8. Средний сдвиг $\langle K \rangle$ линии ЯМР ${}^7\text{Li}$ (линия 2) в зависимости от обратной температуры для лития в дефектных позициях оксида LiMnO_2 . На вставке показано положение линии 2 при $T = 118\text{ K}$.

изменения параметра порядка низкотемпературной фазы — намагниченности подрешеток. Изменение ширины спектра LiMnO_2 в критической области температур $(T_N - T) < 0.1T_N$ хорошо описывается степенной зависимостью вида $\Delta\nu(T) \sim ((T_N - T)/T_N)^\beta$ со следующими параметрами критического поведения: температура Нееля $T_N = 262.4(9)\text{ K}$, критический показатель $\beta = 0.25(4)$. Полученная из данных ЯМР оценка критического индекса существенно меньше значения $\beta_n = 0.37(8)$, полученного в результате нейтронных исследований [4], и меньше теоретического значения $\beta = 0.33$, предсказываемого для 3D-магнитных систем в модели Гейзенберга.

В антиферромагнитной фазе LiMnO_2 уширение линии ЯМР Li происходит без заметного сдвига ее центра тяжести, что указывает на несущественные изменения в переносе спиновой поляризации магнитного иона на атомы лития, которые по-прежнему являются достаточно изолированными от участия в формировании путей межслоевого обменного взаимодействия.

Линия лития в дефектных позициях (узкий пик малой относительной интенсивности $\text{Int}_2 = 0.02(1)$ в центральной части спектра на рис. 6) с понижением температуры незначительно сдвигается в область более высоких частот без существенного изменения ширины. Как видно из данных, приведенных на рис. 8, изменение среднего сдвига $\langle K \rangle$, определенного как первый момент линии поглощения, удовлетворительно описывается законом Кюри. Интересным моментом является отрицательная величина зависящего от температуры сдвига линии лития в дефектных позициях. Учитывая локальный характер наведенных полей на резонансном ядре, можно утверждать, что „дефектные позиции“ лития расположены в непосредственной близости от иона Mn — изолированного парамагнитного центра, образуя общую орбиталь типа $2s(\text{Li})-2p(\text{O})-3d(\text{Mn})$.

3.3. Зонные расчеты. Данные, полученные методами магнитной восприимчивости и ядерного магнитного резонанса, дают основание утверждать, что для манганита лития LiMnO_2 характерна существенная анизотропия обменных взаимодействий как в парамагнитной, так и в упорядоченной фазе. Для количественной оценки обменных параметров проведены зонные спин-поляризованные расчеты в приближении LSDA. Полная и парциальные плотности состояний в LiMnO_2 , полученные из зонных расчетов, приведены на рис. 9. Характерной чертой зонной структуры является наличие энергетической щели между заполненными и пустыми состояниями ($\sim 0.7\text{ eV}$), что соответствует реально измеренным электрическим параметрам манганита лития [16]. Следует отметить, что полученная нами величина щели для ромбической фазы приблизительно равна значению для моноклинной антиферромагнитной фазы LiMnO_2 (0.6 eV), рассчитанному также в рамках приближения локальной плотности [17]. Ранее расчет, проведенный для антиферромагнитной ромбической фазы LiMnO_2 в приближении локальной спиновой плотности, предсказал металлическое основное состояние с низкой плотностью состояний на уровне Ферми, а энергетическая щель 1.31 eV была получена путем учета электронных корреляций (приближение LSDA + U) [18]. В настоящей работе показано, что расширение суперъчейки и более адекватный учет магнитных взаимодействий позволяют воспроизвести величину щели в приближении локальной плотности. На рис. 2, с показан набор рассмотренных обменных параметров, значения которых приведены в табл. 2. Можно видеть, что обменные взаимодействия в манганите лития действительно существенно анизотроп-

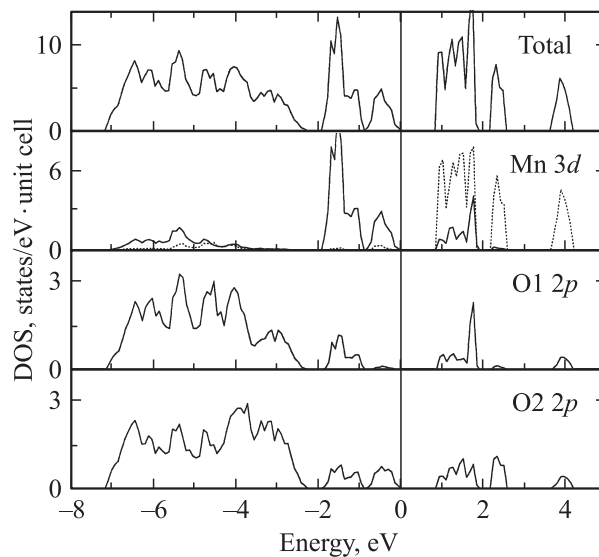


Рис. 9. Полная и парциальная плотности состояний для антиферромагнитной фазы LiMnO_2 , рассчитанные в рамках LSDA. Приведены парциальные плотности $3d$ -состояний Mn для ориентированных спинов („спин вверх“ — сплошная кривая, „спин вниз“ — пунктирная).

Таблица 2. Рассчитанные параметры обменного взаимодействия в LiMnO_2

Параметр	J , meV ($4S_1 \cdot S_2$)
J_1	-86.28
J_2	-62.41
J_3	+1.60
J_4	-21.15
J_5	-17.03
J_6	-0.52
J_7	-0.37
J_8	-0.87
J_9	+0.008
J_{10}	-0.02
J_{11}	+0.00
$J^I = J_1 + 2J_4 + 2J_5$ — межслоевой	-76.36
$J^{II} = 2J_1 + 2J_2 + 4J_3$ — внутрислоевой	-290.98
$J^{III} = 2J_6 + 2J_7$ — межслоевой	-1.78
$J^{IV} = 2J_8 + 4J_9 + 4J_{10} + 8J_{11}$ — межслоевой	-1.5
$J = J^{III} + J^{IV}$ — между двойными слоями	-3.28

Примечание. Схема обменных взаимодействий приведена на рис. 2, с.

ны, что является отражением анизотропии кристаллического строения LiMnO_2 . Максимальный параметр обменного взаимодействия получен для линейных цепей, направленных вдоль оси a (J_1). Антиферромагнитное взаимодействие между цепями (J_2) также довольно сильное. Значительное обменное взаимодействие связывает также ионы Mn^{3+} , расположенные в пределах двойного слоя (J_4, J_5). Абсолютные значения параметров, характеризующих обменные взаимодействия между двойными слоями ($J_6 - J_{11}$), существенно меньше.

Используя полный набор полученных обменных параметров, можно вычислить парамагнитную температуру Кюри (константу Вейсса Θ). В соответствии с выводами теории молекулярного поля [19]

$$\Theta = \frac{2S(S+1)}{3k} \sum_{m=1}^{N'} z_m J_m, \quad (6)$$

где S — суммарный спин (для иона Mn^{3+} $S = 2$), k — константа Больцмана ($k = 0.862 \cdot 10^{-4} \text{ eV} \cdot \text{K}^{-1}$), z_m — число m -х по порядку соседей данного атома, J_m — обменное взаимодействие между m -ми по порядку соседями, а N' — число наборов соседей, для которых $J_m \neq 0$. Рассчитанное значение константы Вейсса составляет -900 K , что близко к экспериментальным значениям (-949 K).

Сравним экспериментальное значение температуры Нееля с вычисленным при использовании полученных обменных параметров. Для расчетов воспользуемся аналитическим выражением (7), предложенным авторами [20] для слоистых структур, характеризующихся сильными антиферромагнитными взаимодействиями

внутри слоев и существенно более слабым межслоевым обменом:

$$T_N = J_{II}/k_B [0.1616 \ln(J_{II}/J_{\perp}) + 0.5055]. \quad (7)$$

Авторы [20] успешно применили указанное выражение для описания магнитных свойств сверхпроводящей фазы $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$. В случае манганита лития LiMnO_2 , как это следует из данных, приведенных в табл. 2, параметр обменного взаимодействия внутри двойного слоя более чем на два порядка превышает межслоевой обменный параметр. Подставляя в (7) $J_{II} = J^I + J^{II}$ и $J_{\perp} = J^{III} + J^{IV}$, получаем $T_N = 266.3 \text{ K}$. Очень близкие значения экспериментальной и расчетной температуры Нееля свидетельствуют как о достоверности параметров обменных взаимодействий в LiMnO_2 , полученных в ходе *ab initio* расчетов, так и об определенной универсальности аналитического выражения (7).

4. Заключение

Антиферромагнитное упорядочение в LiMnO_2 является переходом от ансамбля обменно-связанных линейных цепей к трехмерной магнитной структуре со слабым межслоевым обменом, при этом атомы лития практически изолированы от участия в формировании путей межслоевого обменного взаимодействия. Магнитную структуру LiMnO_2 можно рассматривать как микро-неоднородную, поскольку области вокруг имеющихся структурных дефектов остаются парамагнитными и при $T < T_N$.

Список литературы

- [1] T.A. Hewston, B.L. Chamberland. J. Phys. Chem. Sol. **48**, 97 (1987).
- [2] Д.Г. Келлерман. Успехи химии **70**, 874 (2001).
- [3] P.F. Bongers. Ph.D. Thesis. The University of Leiden, The Netherlands (1957).
- [4] J.E. Greedan, N.P. Raju, I.J. Davidson. J. Solid State Chem. **128**, 209 (1997).
- [5] D.G. Kellerman, J.E. Medvedeva, V.S. Gorshkov, A.I. Kurbakov, V.G. Zubkov, A.P. Tyutyunnik, V.A. Trunov. Solid State Sci. **9**, 196 (2007).
- [6] Е.В. Заболоцкая, Л.В. Золотухина, В.С. Горшков, В.В. Карелина, Д.Г. Келлерман. ЖНХ **46**, 1358 (2001).
- [7] G. Ditrach, R. Hoppe. Z. Anorg. Allg. Chem. **368**, 262 (1969).
- [8] O.K. Andersen, O. Jepsen. Phys. Rev. Lett. **53**, 2571 (1984).
- [9] A.I. Lichtenstein, V.I. Anisimov, J. Zaanen. Phys. Rev. B **52**, R 5467 (1995).
- [10] Д.Г. Келлерман, В.С. Горшков, В.Г. Зубков, В.А. Переляев, В.Р. Галахов, Э.З. Курмаев, С. Уленброк, М. Нойманн. ЖНХ **42**, 1012 (1997).
- [11] Ю.В. Ракитин, В.Т. Калинин. Современная магнетохимия. Наука, Л. (1984). 272 с.

- [12] Р.Л. Мартин. В кн.: Физические методы исследования и свойства неорганических соединений. Мир, М. (1970). С. 293.
- [13] M.E. Fisher. Proc. Roy. Soc. (London) A **254**, 66 (1960).
- [14] А. Абрагам. Ядерный магнетизм. ИИЛ, М. (1963). 551 с.
- [15] G.C. Carter, L.H. Bennett, D.J. Kahan. In: Progress in material science / Eds B. Chalmers, J.W. Christian, T.B. Massalski. Pergamon Press, Oxford (1977). V. 20. Pt 1.
- [16] В.С. Горшков, В.В. Карелина, Д.Г. Келлерман. Тез. докл. Всерос. конф. „Химия твердого тела и функциональные материалы“. Екатеринбург (2000). С. 108.
- [17] N. Shukla, P. Rajendra. J. Phys. Chem. Sol. **67**, 1731 (2006).
- [18] V.R. Galakhov, M.A. Korotin, N.A. Ovechkina, E.Z. Kurmaev, V.S. Gorshkov, D.G. Kellerman, S. Bartkowski, M. Neumann. Eur. Phys. J. B **14**, 281 (2000).
- [19] Дж. Смарг. Эффективное поле в теории магнетизма. Мир, М. (1968). 271 с.
- [20] R.P. Singh, Z.C. Tao, M. Singh. Phys. Rev. B **46**, 1244 (1992).