

УДК 538.67

ЭФФЕКТ ЯНА—ТЕЛЛЕРА И СВОЙСТВА ПЕРОВСКИТОВ



И. О. Троянчук, А. С. Черный, Ю. Г. Зонов

Проведено исследование кристаллической структуры, оптических, электрических и магнитных свойств перовскитов $\text{Ca}(\text{Mn}_{3-x}\text{Cu}_x)\text{Mn}_4\text{O}_{12}$. При повышении температуры (для $x=0$ $T=450$ К) и замещении Mn^{3+} на Cu^{2+} до $x=0.3$ ромбоэдрическая симметрия элементарной ячейки повышается до кубической. Снятие искажений элементарной ячейки происходит как фазовый переход II рода. При переходе в кубическую фазу сохраняются полупроводниковый характер проводимости, антиферромагнитный характер обменных взаимодействий между ионами марганца. Не обнаружено изменения числа колебательных мод в ИК спектрах отражения и поглощения. Магнитные свойства образца $x=0.6$ ниже 15 К аналогичны свойствам кластерного спинового стекла.

Совокупность полученных данных объясняется в рамках предположения, что при снятии ромбоэдрических искажений кооперативный эффект Яна—Теллера переходит в локальный статический.

Перовскиты с общей химической формулой $\text{AC}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$ ($\text{A}=\text{Ca}^{2+}$, Y^{3+} , Th^{4+} ; $\text{C}=\text{Cu}^{2+}$; $\text{V}=\text{Mn}^{3+}$, Mn^{4+}) являются ферромагнетиками с температурой Нееля до 430 К [1, 2]. При замещении Cu^{2+} на Mn^{3+} температура Нееля уменьшается и симметрия кристаллической структуры понижается от кубической (пространственная группа $Im\bar{3}$) до ромбоэдрической (пространственная группа $R\bar{3}$) [3, 4]. В результате нейтронографических исследований $\text{CaMn}_3(\text{Mn}_3^3+\text{Mn}^{4+})\text{O}_{12}$ [5] установлено следующее.

1. Ионы Mn^{3+} и Mn^{4+} расположены в В-подрешетке не статистически, а занимают кристаллографические позиции $9d$ и $3b$ пространственной группы $R\bar{3}$.

2. Кислородный октаэдр вокруг иона Mn^{3+} в В-подрешетке сильно искажен.

3. Искажение обусловлено кооперативным ян-теллеровским упорядочением орбиталей $d_{x^2-y^2}$ ионов Mn^{3+} .

При повышении симметрии кристаллической структуры кооперативный эффект Яна—Теллера может переходить в локальный статический или динамический [6]. Физические свойства соединений сильно связаны с типом эффекта Яна—Теллера [6].

1. Методика эксперимента

Образцы $\text{Ca}(\text{Mn}_{3-x}\text{Cu}_x)\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ ($x \leq 1.3$) получены на воздухе при температуре 750—850 °С. Образцы с $2.8 \geq x \geq 1.3$ получены твердофазным синтезом при высоком давлении и температуре. Рентгенофазовый анализ, выполненный в FeK_α -излучении не выявил наличия посторонних фаз. Инфракрасные спектры поглощения получены методом КВг или CsI таблеток. Электропроводность измерялась четырехзондовым методом. Спектры ЯМР записаны на автоматическом спектрометре спинового эха при температурах 1.8, 4.2 и 77 К. Нейтронограммы получены на дифрактометре, смонтированном на одном из горизонтальных каналов реактора ИВВ-2М. Дифференциальная магнитная восприимчивость измерялась мостом взаимной индукции, намагниченность — на вибрационном магнитометре.

Рентгенографические исследования $\text{CaMn}_3(\text{Mn}^{3+}\text{Mn}^{4+})\text{O}_{12}$ показали, что при повышении температуры до 450 ± 3 К набор рефлексов (hkl) ромбоэдрической фазы переходит в набор рефлексов кубической фазы. Скачка объема элементарной ячейки и выделения скрытой теплоты превращения не наблюдалось, что характерно для фазовых переходов II рода. Ромбоэдрические искажения элементарной ячейки состава $x=0.2$ снимаются при $T=360 \pm 10$ К. Состав $x=0.3$ вплоть до 100 К является кубическим. Термогравиметрический анализ показал, что вес образцов при нагревании до 900°C практически не меняется (температура разложения образцов на воздухе $\approx 930^\circ\text{C}$). Это может являться следствием малой степени дефектности по кислороду. Величина ромбоэдрических искажений очень слабо зависит от условий получения образцов и скорости охлаждения после синтеза.

3. Оптические свойства

Известно [7], что инфракрасная спектроскопия решеточных колебаний является методом, чувствительным к ближнему порядку, и используется для исследования локальных искажений кристаллической структуры. По методике [7] получен набор оптических колебательных мод для перовскитов с химической формулой $\text{AC}_3\text{B}_4\text{O}_{12}$ (пространственная группа $\mathcal{I}m\bar{3}$)

$$\Gamma = 2A_g + 2E_g + 2E_u + 4F_g + 11F_u.$$

Из них активными в ИК поглощении являются $11F_u$ и в комбинационном рассеянии $2A_g + 2E_g + 4F_g$. Для пространственной группы $R\bar{3}$

$$\Gamma = 6A_g + 6E_g + 13A_u + 13E_u.$$

Активные в ИК поглощении $13A_u + 13E_u$ и в комбинационном рассеянии

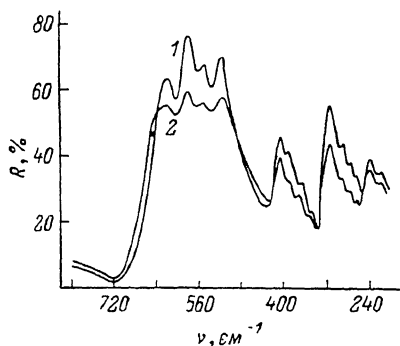


Рис. 1. ИК спектры отражения составов $x=0$ (1) и 0.4 (2).

$6A_g + 6E_g$. Следовательно, количество колебаний активных в ИК поглощении при переходе от $R\bar{3}$ к $\mathcal{I}m\bar{3}$ должно уменьшиться с 26 до 11, если локальные искажения октаэдров MnO_6 отсутствуют. Хорошо известно [7], что колебания связей В—О в октаэдрах VO_6 перовскитов характеризуются самой высокой частотой и соответствующие колебательные моды находятся обычно выше 400 см^{-1} . На рис. 1 представлены ИК спектры отражения составов $x=0$ и 0.4 , полученные при комнатной температуре. В обоих составах в области от 200 до 700 см^{-1} наблюдалось 14 колебательных мод. Это возможно в случае наличия в составе $x=0.4$ статических локальных ян-теллеровских искажений, которые усреднены таким образом, что кооперативного дальнего упорядочения их не наблюдается. В этом случае дальний порядок в расположении ионов Mn^{3+} и Mn^{4+} в $x=0$ переходит в ближний в $x=0.4$. С увеличением концентрации меди до $x=2.0$ и более особенности в ИК спектрах поглощения и отражения становятся очень слабозаметными. В спектре отражения состава $x=2.3$ в области энергий, близких к 1 эВ, наблюдался минимум. Обычно подобный минимум связывают с взаимодействием света с плазмой носителей тока.

4. Электрические свойства

При кристаллоструктурном переходе в $\text{CaMn}_3(\text{Mn}^{3+}\text{Mn}^{4+})\text{O}_{12}$ наблюдался резкий излом в зависимости сопротивления от температуры (рис. 2). Высокотемпературная фаза характеризуется относительно высоким удель-

ным сопротивлением ~ 0.1 Ом·см и полупроводниковой зависимостью $\rho(T)$ с энергией активации, близкой к нулю. Замещение Mn^{3+} на Cu^{2+} приводит к постепенному уменьшению сопротивления с 10^8 ($x=0$) до $\sim 10^{-2}$ Ом·см ($x=2.0$) при 77 К (рис. 3). В районе температуры Кюри образца $x=2.3$ наблюдался максимум сопротивления, что, вероятно, обусловлено рассеянием носителей тока на флуктуациях магнитного порядка. Оптические и электрические свойства образцов ($2 \leq x \leq 2.6$) напоминают свойства оксидов с промежуточной валентностью. Прямым методом наблюдения промежуточной валентности является ЯМР спектроскопия. Известно [8], что в ферримагнитных оксидах сигналы от ионов Mn^{3+} и Mn^{4+} находятся в интервале частот от 240 до 550 МГц. В случае возникновения

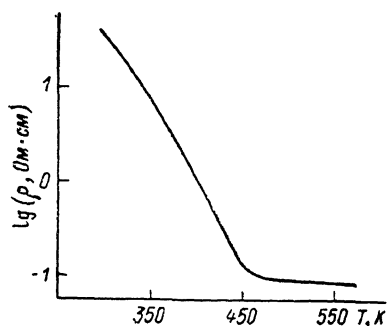


Рис. 2. Зависимость удельного сопротивления $CaMn_3(Mn^{3+}Mn^{4+})O_{12}$ от температуры.

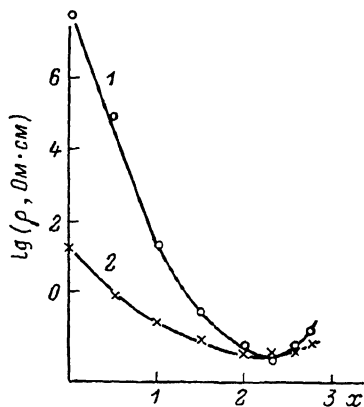


Рис. 3. Зависимость удельного сопротивления $Ca(Mn_{3-x}Cu_x)Mn_4O_{12}$ от состава при 77 (1) и 293 К (2).

состояния промежуточной валентности сигналы от ионов Mn^{3+} и Mn^{4+} сливаются в один. В составах $1.3 \leq x \leq 2.6$ в интервале частот от 240 до 650 МГц наблюдался один узкий большой интенсивности сигнал при 310 МГц, частота которого практически не зависела от состава. Измерение интенсивности и формы сигнала в зависимости от температуры и условий возбуждения указывает на принадлежность этого сигнала ионам Mn^{4+} , а не быстрорелаксирующим Mn^{3+} . Поэтому можно заключить, что промежуточной валентности в этих соединениях не образуется.

5. Магнитные свойства

На рис. 4 представлены результаты измерения температурных зависимостей магнитной восприимчивости и остаточной намагниченности образцов $x=0, 0.2$ и 0.6 . При 40 К во всех образцах наблюдался максимум восприимчивости. Остаточной намагниченности в образце $x=0$ не наблюдалось. На нейтронограмме образца $x=0$, полученной при 4.2 К, присутствует ряд рефлексов магнитной природы, так как выше 40 К они отсутствуют. На основании приведенных фактов можно утверждать, что $CaMn_3(Mn^{3+}Mn^{4+})O_{12}$ является антиферромагнетиком с температурой Нелля 40 К. В образце $x=0.6$ когерентного магнитного рассеяния нейтронов не обнаружено. При 40 К излома остаточной намагниченности не наблюдалось. Максимумы мнимой и действительной частей дифференциальной восприимчивости размыты по температуре. Совокупность отмеченных фактов указывает на отсутствие фазового перехода при 40 К. Ниже $T=15$ К остаточная намагниченность резко зависит от температуры, тогда как статическая намагниченность, измеренная при охлаждении образца, остается постоянной (рис. 5). Такое поведение свойственно спиновым стеклам. Аномалии магнитной восприимчивости при 40 К наблюдались во всех образцах состава $0 \leq x \leq 1.0$. Результаты магнитных измерений можно

объяснить в том случае, если предположить, что обменные взаимодействия между ионами марганца после снятия кооперативного эффекта Яна—Теллера остаются антиферромагнитными. Согласно Гудинафу [6], это возможно в случае локального эффекта Яна—Теллера. При замещении марганца на медь образуются ферромагнитные кластеры, так как между медью и марганцем существует сильное антиферромагнитное обменное взаимодействие [3]. Магнитные моменты этих кластеров ниже 40 К блокируются в результате фрустрации обменных связей медь—марганец и марганец—марганец. Ниже 6 К ($x=0.2$) и 15 К ($x=0.6$) ферромагнитные кластеры взаимодействуют между собой и блокировка кластеров приобретает черты кооперативного явления. То, что температура максимума вос-

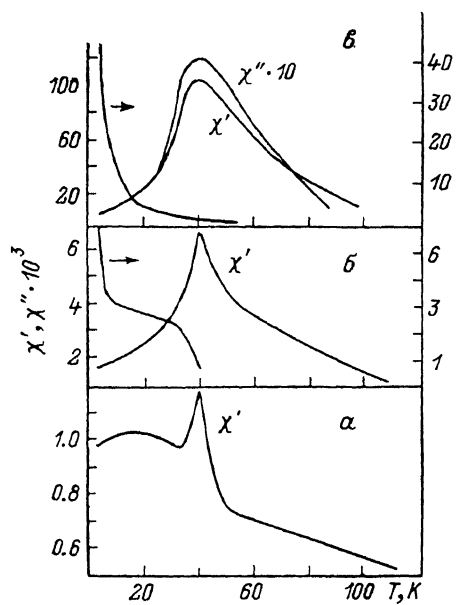


Рис. 4. Дифференциальная магнитная восприимчивость (действительная часть χ' , мнимая χ'') на частоте 10 кГц и остаточная намагниченность σ_r (3) составов $x=0$ (а), 0.2 (б), 0.4 (в) в зависимости от температуры.

температура максимума вос-

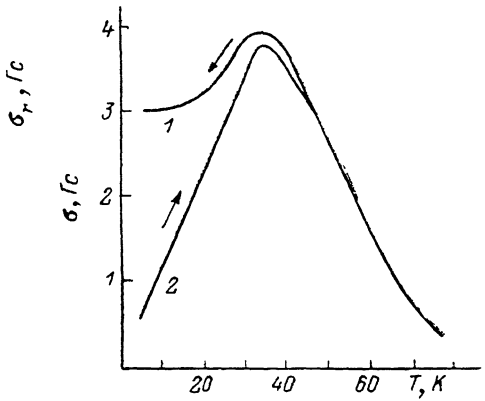


Рис. 5. Статическая намагниченность $x=0.6$, измеренная в поле 12 Э при охлаждении (1) и отогреве (2).

приимчивости в образце $x=0.6$ остается равной 40 К, можно объяснить тем, что в этом образце имеются кластеры достаточно больших размеров со структурой обменных связей, аналогичной $\text{CaMn}_3(\text{Mn}^{3+}\text{Mn}^{4+})\text{O}_{12}$.

Магнитные, электрические и оптические свойства $\text{Ca}(\text{Mn}_{3-x}\text{Cu}_x)\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ резко отличаются от свойств перовскитов $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$, где при аналогичном отношении $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ эффект Яна—Теллера является динамическим, обменные взаимодействия между ионами марганца ферромагнитны и обнаружено состояние промежуточной валентности [9]. На наш взгляд, такое отличие в основном обусловлено меньшей степенью гибридизации 3d-орбиталей марганца с 2p-орбитальными кислорода по сравнению с $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$. Действительно, в $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ угол $\text{Mn}-\text{O}-\text{Mn}$ равен 165° , а в $\text{Ca}(\text{Mn}_{3-x}\text{Cu}_x)\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ — 140° . Чем больше угол $\text{Mn}-\text{O}-\text{Mn}$, тем больше степень гибридизации орбиталей кислорода и марганца [6].

В заключение авторы выражают благодарность А. А. Шемякову и В. К. Прокопенко за проведение ЯМР исследований и В. В. Келареву за нейтронграфические исследования.

Л и т е р а т у р а

[1] Collomb A., Sawaras D., Chenavas J., Harezio M. // J. Magn. Magn. Mater. 1978. V. 7. N 1. P. 1—8.
 [2] Коршиков Ф. П., Троянчук И. О., Башкиров Л. А. и др. // ФТТ. 1987. Т. 29. № 1. С. 210—213.
 [3] Troyanchuk I. O., Bashkirov L. A., Balyko L. V. et al. // Phys. St. Sol. (a). 1985. V. 89. N 2. P. 601—609.

- [4] Troyanchuk I. O., Balyko L. V., Bashkirov L. A. // Cryst. Res. Technol. 1986. V. 21. N 6. P. 705—710.
- [5] Bochu B., Buevor J. L., Chenavas J. et al. // Sol. St. Comm. 1980. V. 36. N 2. P. 133—138.
- [6] Гудинаф Д. Магнетизм и химическая связь. М., 1968. 325 с.
- [7] Farmer V. C. The Infrared Spectra of Minerals. London: Mineralogical Soc., 1974. 525 p.
- [8] Kubo T., Yasuoka H., Hirai A. // J. Phys. Soc. Jap. 1966. V. 21. N 3. P. 812—824.
- [9] Matsumoto G. // J. Phys. Soc. Jap. 1970. V. 29. N 2. P. 606—618.

Институт физики твердого тела
и полупроводников АН БССР
Минск

Поступило в Редакцию
11 июля 1988 г.
В окончательной редакции
28 сентября 1988 г.