

Ферро- и антиферромагнитное упорядочение в $\text{LaMnO}_{3+\delta}$

© А.Н. Пирогов, А.Е. Теплых, В.И. Воронин, А.Е. Карькин, А.М. Балагуров*, В.Ю. Помякушин*, В.В. Сиколенко*, А.Н. Петров**, В.А. Черепанов**, Е.А. Филонова**

Институт физики металлов Уральского отделения Российской академии наук,
620219 Екатеринбург, Россия

* Объединенный институт ядерных исследований,
141980 Дубна, Московская обл., Россия

** Уральский государственный университет,
620083 Екатеринбург, Россия

E-mail: pirogov@orar.e-burg.su

(Поступила в Редакцию 17 июня 1998 г.)

Проведено нейтронографическое исследование кристаллической структуры и магнитного состояния образцов $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ с различной кислородной нестехиометрией при 4.2 К. Показано, что отжиг при пониженном давлении кислорода сопровождается трансформацией магнитной структуры от ферромагнитной с моментами параллельными b -оси к антиферромагнитной с волновым вектором $\mathbf{k} = 0$ и моментами вдоль a -оси (пространственная группа $Pnma$). Из сравнения экспериментально установленных значений моментов ионов Mn с ожидаемыми сделан вывод, что магнитный порядок реализуется не во всем объеме образца. Часть ионов Mn образует магнитные кластеры с размерами $\sim 20 \text{ \AA}$.

1. Исследования магнитной структуры и свойств манганита лантана $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ были начаты в 50-е годы [1–4]. Обнаружение гигантского магнитосопротивления в соединениях $\text{La}_{1-x}\text{B}_x\text{MnO}_{3+\delta}$, где $\text{B}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ вызвало интенсивные исследования манганита $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ в настоящее время [5–7].

Для нестехиометрического манганита $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ характерно наличие вакансий в катионной подрешетке и ионов марганца со смешанной (+3, +4 и, возможно, +2) валентностью [8]. Концентрация вакансий, содержание ионов Mn^{3+} , Mn^{4+} и Mn^{2+} и, соответственно, кислородная нестехиометрия δ определяются внешними термодинамическими условиями. Синтез при относительно низких температурах и атмосферном давлении позволяет получить манганиты с $\delta > 0$, высокая температура (низкое давление кислорода) требуется для синтеза образцов с $\delta < 0$.

При изучении структурного состояния и магнитных свойств $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ обычно рассматривают их зависимость от содержания Mn^{4+} -ионов. Если содержание ионов Mn^{4+} превышает 14%, то реализуются структуры с кубической, ромбоэдрической или орторомбической симметрией [6]. Этим структурам соответствует ферромагнитное упорядочение спинов ионов Mn [4]. Данные о ферромагнитном состоянии манганита $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ получены, в основном, из результатов магнитных измерений. Нейтронографические данные об ориентации и величине магнитного момента иона Mn отсутствуют.

Понижение концентрации ионов Mn^{4+} в $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ сопровождается уменьшением намагниченности и появлением антиферромагнитного упорядочения. В интервале концентраций (10–14)% наблюдаются одновременно ферро- и антиферромагнитные составляющие магнитного момента. Авторы работ [3,9] считают, что это указывает на существование неколлинеарной магнитной структуры.

По мнению же авторов работ [2,4] следует сделать вывод о наличии в образце двух (ферро- и антиферромагнитной) фаз.

При содержании ионов Mn^{4+} менее 10% реализуется антиферромагнитный порядок A -типа [3,7]. Согласно [2,8], антиферромагнитные составы $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ имеют моноклинную структуру, а из работ [3,7,10] следует, что антиферромагнитное состояние наблюдается в манганите с орторомбической структурой. В [8] отмечается сходство дифрактограмм с полученными ранее в [10]. Однако сделанные в [8] и [10] выводы о симметрии кристаллической структуры манганита различны. Пока нет однозначности и в вопросе о волновом векторе \mathbf{k} антиферромагнитной структуры в $\text{LaMnO}_{3+\delta}$: согласно [7], вектор $\mathbf{k} = [000]$, а в соответствии с [9] $\mathbf{k} = 2\pi/b[010]$.

В настоящей работе проведено нейтронографическое исследование кристаллической и магнитной структуры образцов манганита $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ с различной кислородной нестехиометрией.

2. Исходными веществами для синтеза являлись оксиды La_2O_3 (99.99%), Mn_2O_3 (квалификации ЧДА), предварительно прокаленные на воздухе при 1373 и 1023 К соответственно. Синтез образцов A и B проводился в несколько стадий в температурном интервале 1123–1373 К на воздухе с промежуточными перетирами. На последней стадии (1373 К) образцы отжигались в течение 100 часов и закалялись. Порошок $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ был спрессован в таблетки, которые отжигались на воздухе 4 часа при 1573 К с последующим медленным охлаждением до 973 К (образец A), до 1023 К (образец B) и закалкой. Образец C был получен отжигом образца A в течение 6 часов при 1373 К в атмосфере аргона с содержанием кислорода при давлении 310 Па. Затем проводилась закалка в этой же атмосфере.

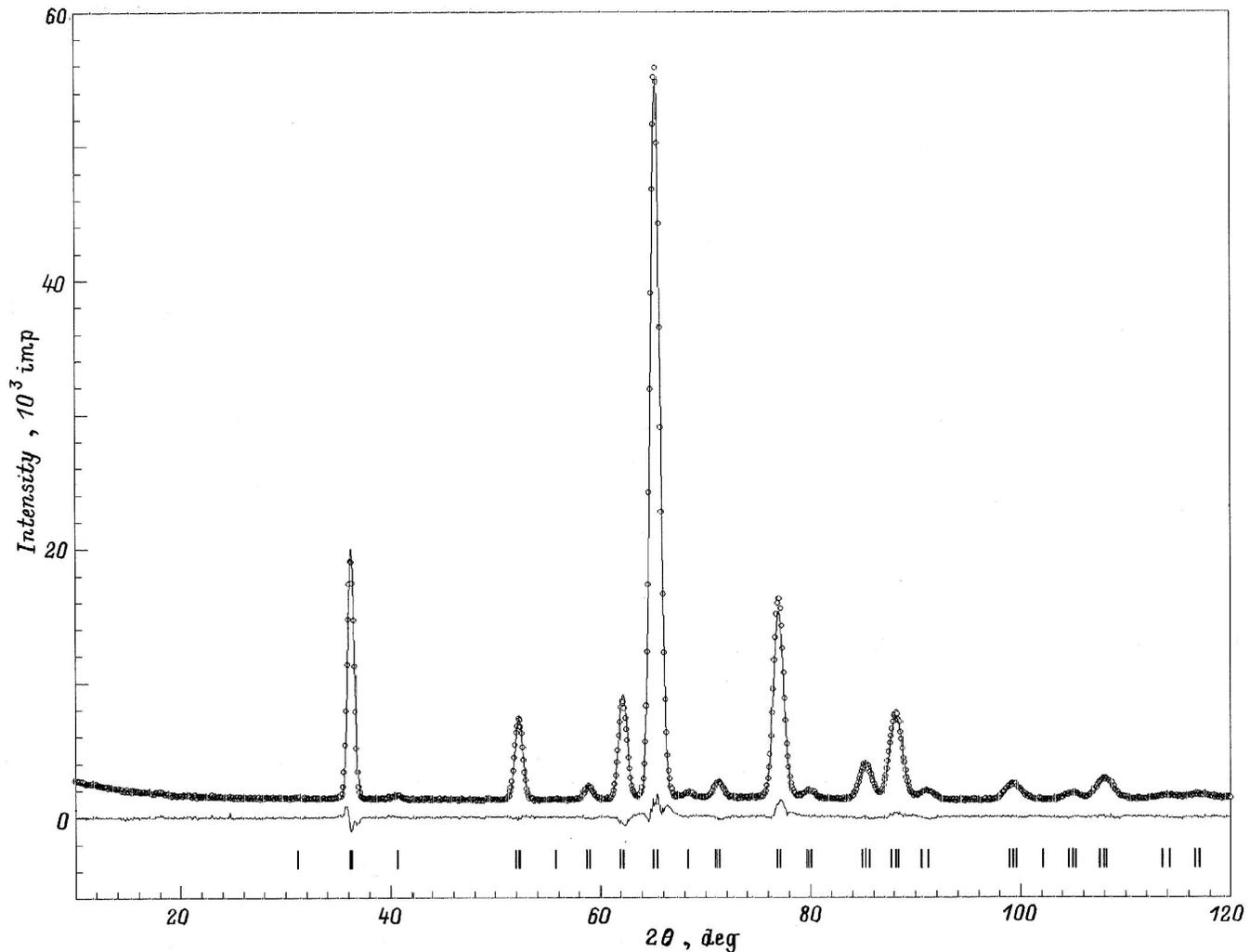


Рис. 1. Нейтронограмма образца А при 4.2 К. Точки — эксперимент, линия — расчет, внизу — разность; штрихи — угловые положения рефлексов.

Нейтронографические измерения были выполнены на дифрактометрах Д-3А (реактор ИВВ-2М, Заречный) и ФДВР (реактор ИБР-2, Дубна). При расчете нейтронограмм использована программа "Fullprot" [11]. Симметричный анализ выполнен с помощью программы "Mody-2" [12]. Температуры магнитного упорядочения образцов А и В определены из данных ac -восприимчивости.

3. На рис. 1–3 приведены полученные на дифрактометре Д-3А нейтронограммы образцов А, В, С при 4.2 К. Из анализа нейтронограмм следовало, что образец А имел орторомбическую решетку с параметрами $a = 5.474(1)$, $b = 7.746(1)$ и $c = 5.515(1)$ Å (пространственная группа $Pnma$). Угловые положения ядерных и магнитных рефлексов совпадали, поэтому вектор магнитной структуры $\mathbf{k} = 0$. Рассмотрение возможных типов магнитного упорядочения с $\mathbf{k} = 0$ в $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ проводилось с помощью симметричного анализа магнитных структур.

Ионы марганца занимают в орторомбической решетке одну позицию — $4a$. Для этой позиции состав магнитного представления с $\mathbf{k} = 0$ имеет следующий вид [13]:

$$d_M = 3\tau_1 + 3\tau_3 + 3\tau_5 + 3\tau_7,$$

где $\tau_1 - \tau_7$ — неприводимые представления группы $Pnma$.

Базисные функции неприводимых представлений (в установке Интернациональных таблиц по кристаллографии), входящих в состав магнитного представления, даны в табл. 1. Видно, что магнитные структуры, описываемые одним неприводимым представлением, являются или коллинеарными ферромагнетиками с одной подрешеткой, или коллинеарными антиферромагнетиками с двумя подрешетками с ориентацией спинов вдоль одной из кристаллографических осей. Смешивая несколько представлений, можно получить неколлинеарные магнетики и структуры со спинами, ориентированными под углом к осям кристалла. Для разных вариантов смешивания неприводимых

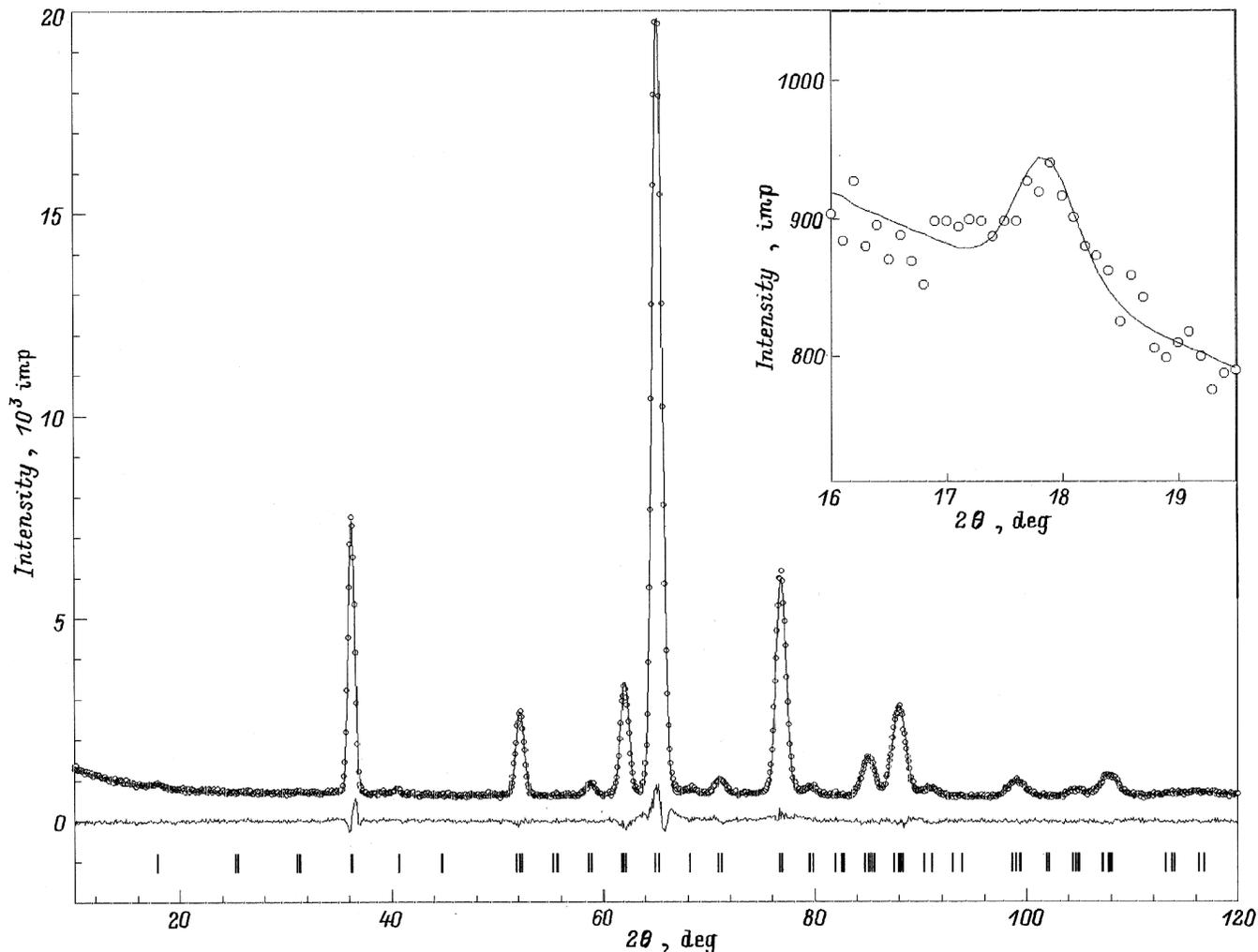


Рис. 2. Нейтронограмма образца *B* при 4.2 К. Обозначения те же, что и на рис. 1. На вставке — фрагмент нейтронограммы с рефлексом (010).

представлений рассчитывали нейтронограммы, и их сравнивали с нейтронограммой, полученной экспериментально. В случае образца *A* наилучшее согласие ($R_{\text{mag}} = 2.8\%$) между экспериментальной и расчетной нейтронограммами достигается для представления τ_3 . Искомая магнитная структура — коллинеарный ферромагнетик с моментами, ориентированными вдоль оси *b*. Величина магнитного момента иона Mn μ_F равна $3.4(1)\mu_B$. Значения координатных параметров и коэффициенты заполнения позиций приведены в табл. 2. Температура Кюри T_c образца *A* равна (142 ± 5) К.

Нейтронограмма образца *B* (см. рис. 2), в основном, подобна рассмотренной выше, но имеет при 4.2 К дополнительный рефлекс на угле $2\theta \approx 17.7^\circ$. Из расчета нейтронограммы следует, что магнитная и кристаллохимическая ячейки совпадают, следовательно, вектор $\mathbf{k} = 0$. Параметры орторомбической решетки образца *B* близки к полученным нами для образца *A*: $a = 5.479(1)$, $b = 7.764(1)$ и $c = 5.527(1)$ Å. Из сравнения экспери-

ментальной нейтронограммы с рассчитанными для разных вариантов смешивания неприводимых представлений из табл. 1 установлено, что наилучший R_{mag} -фактор (4.3%) достигается при следующих условиях. Магнитная структура описывается суперпозицией повторяющихся представлений $\tau_3 + \tau'_3$. Представление τ'_3 соответствует антиферромагнитному упорядочению вдоль оси *a*, а представление τ_3 — ферромагнитному вдоль оси *b*. Антиферромагнитная составляющая момента μ_{AF} равна $0.35(5)\mu_B$, а ферромагнитная μ_F — $3.2(1)\mu_B$. Магнитный порядок разрушается при 130 ± 5 К.

Нейтронограмма образца *C* (рис. 3) имеет более сложный вид, чем нейтронограммы образцов *A* и *B*. Кроме того, некоторые дифракционные линии не расщеплены, что затрудняет однозначное установление симметрии структуры и вектора \mathbf{k} . Поэтому нами были проведены измерения образца *C* и на установке с высоким разрешением (ФДВР). Полученные на этой установке при 10 и 300 К нейтронограммы представлены на рис. 4.

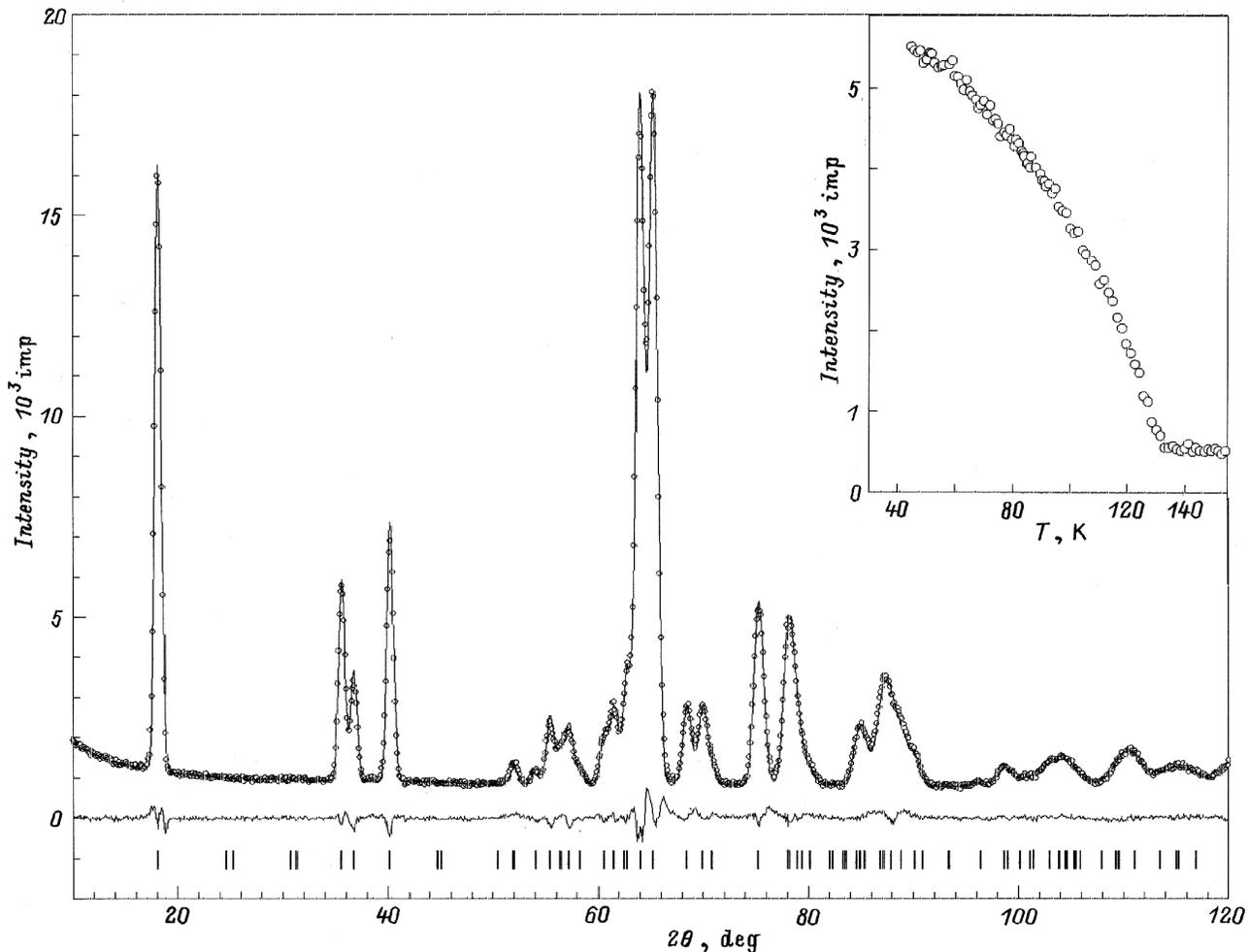


Рис. 3. Нейтронограмма образца *C* при 4.2 К. Обозначения те же, что и на рис. 1. На вставке температурная зависимость пиковой интенсивности рефлекса (010).

Анализ нейтронограммы при 300 К показывает, что все дифракционные линии индексируются на основе орторомбической ячейки. При 10 К образец имеет орторомбическую кристаллохимическую ячейку и совпадающую с ней по размерам магнитную. Параметры решетки образца *C* имеют следующие значения: $a = 5.669(1)$, $b = 7.671(1)$ и $c = 5.523(1)$ Å. Вектор магнитной структуры $\mathbf{k} = 0$. Минимальное значение R_{mag} -фактора, равное 3.5%, достигается для описания магнитного упорядочения как одним представлением τ_3' , так и суммой $\tau_3 + \tau_3'$. При этом составляющая μ_{AF} равна $3.4(1)\mu_B$, а составляющая μ_F — $0.2(2)\mu_B$. Поэтому в пределах погрешности эксперимента можно считать, что искомая магнитная структура — коллинеарный антиферромагнетик с моментами, ориентированными вдоль оси a и $\mu_{AF} = 3.4(1)\mu_B$.

Для определения температуры Нееля T_N образца *C* были проведены измерения пиковой интенсивности $I_{(010)}$ магнитного рефлекса (010). Полученная температурная зависимость интенсивности $I_{(010)}$ приведена на вставке рис. 1. Видно, что рефлекс исчезает при температуре $T_N = 135 \pm 5$ К.

4. Полученные нами значения структурных параметров (табл. 2) для трех образцов $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ удовлетворительно согласуются с имеющимися в литературе [3,5,7]. Используя данные табл. 2 о коэффициентах заполнения n , можно оценить концентрацию ионов Mn^{4+} и величину нестехиометрии δ в образцах, исследованных в настоящей работе. В образцах *A* и *B* не полностью заполнена подрешетка La: $n = 0.96$. Следовательно, содержание ионов Mn^{4+} составляет $12 \pm 3\%$, а величина δ равна 0.06 ± 0.01 . Если учесть различие в магнитном упорядочении образцов *A* и *B*, то можно сделать вывод о том, что в $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ переход от ферромагнитного состояния к состоянию с ферро- и антиферромагнитными составляющими момента происходит при концентрации ионов Mn^{4+} , равной $12 \pm 3\%$. В пределах погрешности измерений это согласуется с диаграммой магнитного состояния $\text{LaMnO}_{3+\delta}$, построенной в [4], где концентрация ионов Mn^{4+} была определена методом химического анализа.

В образце *C* не полностью заполнены подрешетки La и O2 ($n = 0.99$ и 1.99 соответственно). Получаем, что

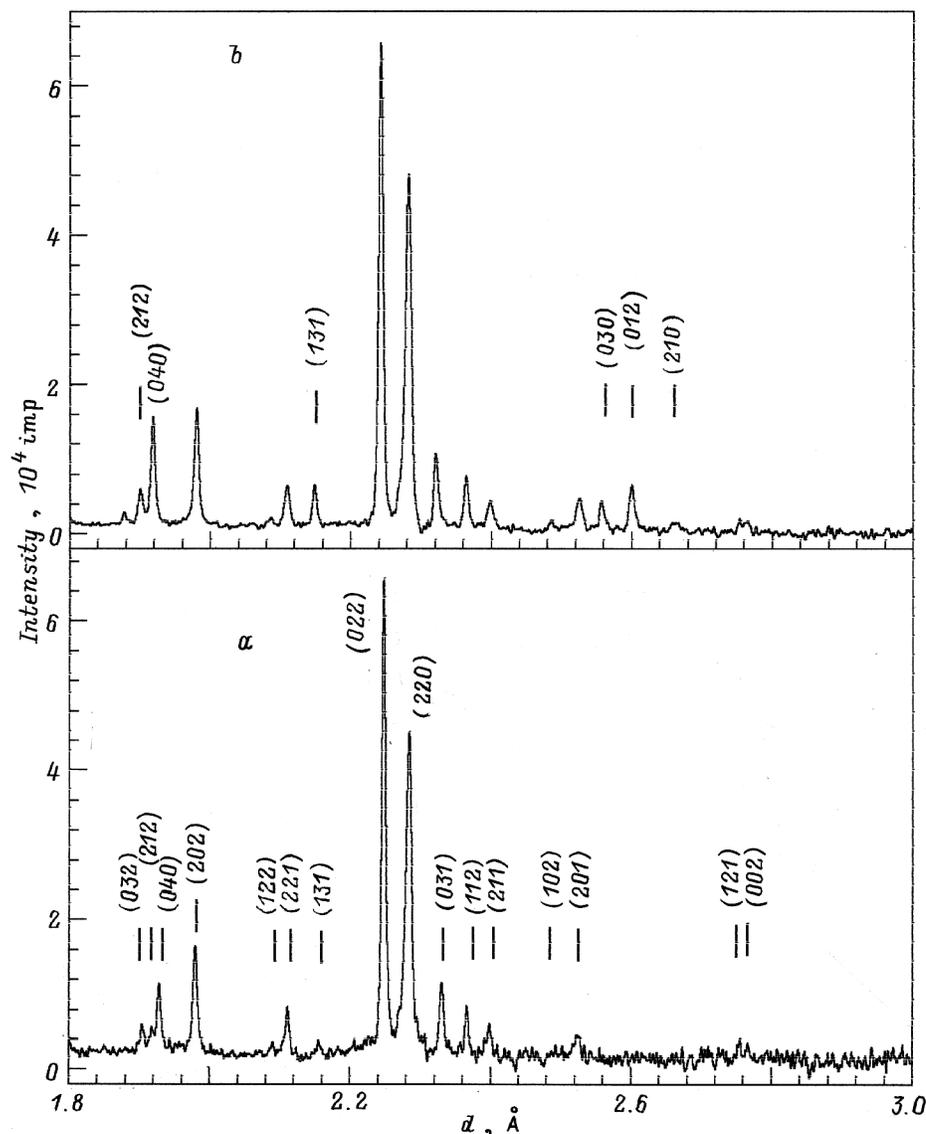


Рис. 4. Нейтронограммы образца *C* при 300 (*a*) и 4.2 К (*b*). В скобках приведены индексы ядерных (*a*) и магнитных (*b*) рефлексов.

образец *C* содержит $1 \pm 3\%$ ионов Mn^{4+} , а нестехиометрия $\delta = 0.005 \pm 0.010$. Сравнение этих величин с аналогичными для образца *A* указывает на уменьшение концентрации ионов Mn^{4+} и нестехиометрии δ в результате отжига образца при пониженном давлении кислорода.

Отжиг сопровождался также и трансформацией ферромагнитной структуры в антиферромагнитную. Это обусловлено несколькими причинами. Для $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ обычно рассматривают три типа обменных взаимодействий. Наибольшим по величине является взаимодействие $\text{Mn}^{4+}-\text{Mn}^{3+}$. Оно осуществляется "двойным обменом" электрона между ионами Mn^{3+} и Mn^{4+} и устанавливает ферромагнитное упорядочение их спинов [4]. Обменное взаимодействие $\text{Mn}^{3+}-\text{Mn}^{3+}$ может быть как ферро-, так и антиферромагнитным. Ферромагнитное

взаимодействие осуществляется через p_σ -орбитали кислородных и e_g -орбитали марганцевых ионов, а антиферромагнитное через p_π - и t_{2g} -орбитали. Считается [5], что ферромагнитный обмен ослабевает при уменьшении значений таких параметров, как угол связи $\text{Mn}-\text{O}-\text{Mn}$ φ , коэффициент e_g-p_σ -ковалентного смешивания и т.д. Из наших данных также следует, что угол φ больше в ферромагнитном состоянии ($\varphi = 158^\circ$), чем в антиферромагнитном ($\varphi = 156^\circ$). Согласно [5], коэффициент e_g-p_σ -смешивания понижается при уменьшении нестехиометрии δ . Таким образом, происходящая при отжиге трансформация ферромагнитной структуры (образец *A*) в антиферромагнитную (образец *C*) обусловлена тем, что вклады ферромагнитных взаимодействий $\text{Mn}^{3+}-\text{Mn}^{3+}$ и $\text{Mn}^{3+}-\text{Mn}^{4+}$ понижаются и антиферромагнитный обмен $\text{Mn}^{3+}-\text{Mn}^{3+}$ становится определяющим.

Таблица 1. Базисные функции магнитного представления с $k = 0$ для позиции $4a$ группы $Pnma$

| Представление | Атомы | | | |
|---------------|-----------|-------------|-----------------|---------------|
| | (0, 0, 0) | (0, 1/2, 0) | (1/2, 1/2, 1/2) | (1/2, 0, 1/2) |
| τ_1 | 0 1 0 | 0 1 0 | 0 -1 0 | 0 -1 0 |
| τ_1' | 1 0 0 | -1 0 0 | 1 0 0 | -1 0 0 |
| τ_1'' | 0 0 1 | 0 0 -1 | 0 0 -1 | 0 0 1 |
| τ_3 | 0 1 0 | 0 1 0 | 0 1 0 | 0 1 0 |
| τ_3' | 1 0 0 | -1 0 0 | -1 0 0 | 1 0 0 |
| τ_3'' | 0 0 1 | 0 0 -1 | 0 0 1 | 0 0 -1 |
| τ_5 | 0 1 0 | 0 -1 0 | 0 -1 0 | 0 1 0 |
| τ_5' | 1 0 0 | 1 0 0 | 1 0 0 | 1 0 0 |
| τ_5'' | 0 0 1 | 0 0 1 | 0 0 -1 | 0 0 -1 |
| τ_7 | 0 1 0 | 0 -1 0 | 0 1 0 | 0 -1 0 |
| τ_7' | 1 0 0 | 1 0 0 | -1 0 0 | -1 0 0 |
| τ_7'' | 0 0 1 | 0 0 1 | 0 0 1 | 0 0 1 |

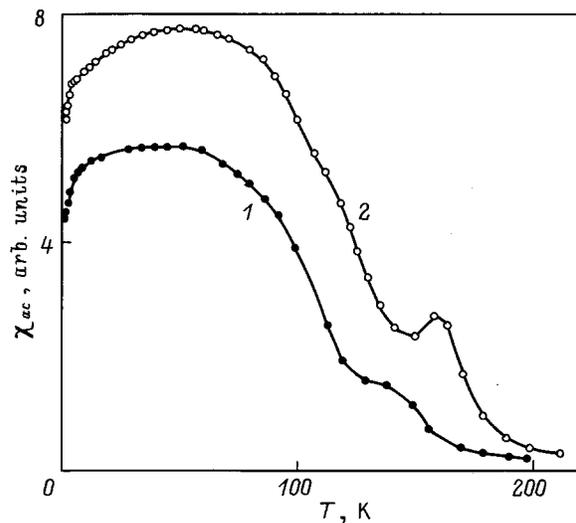
Таблица 2. Структурные параметры образцов $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ при 4.2 К и факторы соответствия между экспериментальными и расчетными интенсивностями ядерных (R_N) и магнитных (R_{mag}) рефлексов

| Атом | | Образец | | |
|---------------------|---|-----------|-----------|-----------|
| | | A | B | C |
| La | x | 0.021(1) | 0.018(1) | 0.0455(5) |
| | z | 0.495(1) | 0.497(1) | 0.4926(5) |
| | n | 0.96(1) | 0.96(1) | 0.99(2) |
| O1 | x | 0.488(1) | 0.489(1) | 0.4903(6) |
| | z | 0.566(1) | 0.565(2) | 0.5713(7) |
| | n | 1.0 | 1.0 | 1.0 |
| O2 | x | 0.277(1) | 0.275(1) | 0.3010(4) |
| | y | 0.0362(7) | 0.0358(7) | 0.0386(3) |
| | z | 0.230(1) | 0.233(1) | 0.2248(5) |
| | n | 2.0 | 2.0 | 1.99(5) |
| $R_N, \%$ | | 6.2 | 6.6 | 3.4 |
| $R_{\text{mag}} \%$ | | 2.8 | 4.3 | 3.5 |

Наши нейтронографические данные о магнитной структуре образца *B* допускают двойную трактовку. Можно рассматривать магнитную структуру как неколлинеарную с μ_F - и μ_{AF} -составляющими момента — скошенный антиферромагнетик [8]. Другая возможность состоит в том, что имеет место двухфазное (ферро- и антиферромагнитное) состояние. Однозначный выбор удастся сделать, по нашему мнению, если принять во внимание результаты симметричного анализа магнитных структур в образце *B*. Описывающие его магнитное состояние повторяющиеся представления τ_3 и τ_3' принадлежат одному неприводимому представлению τ_3 , и, следовательно, им соответствует один обменный мультиплет. Тогда основному состоянию магнетика будет соответствовать структура с моментами, имеющими τ_3 -фер-

ромагнитную и τ_3' -антиферромагнитную составляющие. Поэтому следует сделать вывод о том, что образец *B* имеет неколлинеарную магнитную структуру. Она обеспечивает симметричную связь при трансформации ферромагнитной структуры в антиферромагнитную.

В исследованных нами образцах $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ средний магнитный момент иона Mn составлял $\sim 3.4 \mu_B$. Такое же значение среднего момента было получено для $\text{LaMnO}_{3.13}$ в [14]. Если исходить из локальных моментов ионов Mn^{4+} и Mn^{3+} и их концентрации в образцах, то можно ожидать величину среднего момента, равную 3.9–4.0 μ_B . Значение 3.9 μ_B было получено экспериментально, например, в [7]. Очевидно, в нашем случае не все ионы Mn участвуют в формировании дальнего магнитного порядка. Следуя [4,5], можно предположить, что в ферромагнитных $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ часть ионов Mn образует магнитные кластеры. Причинами образования кластеров являются локализация ионов Mn^{4+} около катионных вакансий и наличие взаимодействия Mn^{4+} – Mn^{3+} через "двойной обмен". Поскольку концентрация вакансий и, следовательно, кластеров невелика последние не взаимодействуют между собой, и "двойной обмен" имеет место в основном в кластерах. В матрице дальний магнитный порядок формируется главным образом за счет обмена Mn^{3+} – Mn^{3+} более слабого, чем взаимодействие Mn^{4+} – Mn^{3+} . С ростом температуры дальний порядок разрушится в матрице раньше, чем ближний в кластерах. Это приводит к аномалии вблизи T_c на кривых температурной зависимости намагниченности, измеренной в малых полях [4]. Мы наблюдали подобную аномалию на кривой *ac*-восприимчивости. Как видно из рис. 5, в образце *B* существуют две температуры магнитного разупорядочения. Это проявляется еще более отчетливо, если повысить концентрацию ионов Mn^{4+} , частично заместив лантан барием.

**Рис. 5.** Температурная зависимость *ac*-восприимчивости образца *B* (1) и $\text{La}_{0.95}\text{Ba}_{0.05}\text{MnO}_3$ (2).

Размер кластеров можно оценить, используя полученную в [15] зависимость величины магнитного момента кластера от концентрации вакансий в подрешетке La. При значении концентрации 0.04 (образцы A и B) размер кластера составляет $\sim 20 \text{ \AA}$.

Результаты, полученные ранее и в настоящей работе, позволяют сделать следующие выводы. Орторомбический манганит $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ имеет в зависимости от состава ферромагнитную, антиферромагнитную или неколлинеарную структуры с волновым вектором $\mathbf{k} = 0$.

Дальний магнитный порядок в $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ формируется в основном за счет обменного взаимодействия $\text{Mn}^{3+}-\text{Mn}^{3+}$. "Двойной обмен" между ионами Mn^{4+} и Mn^{3+} может приводить к образованию ферромагнитных кластеров размером $\sim 20 \text{ \AA}$. Наличие кластеров обуславливает пониженные значения среднего магнитного момента ионов Mn.

Авторы искренне признательны В.Е. Найшу за обсуждение работы и полезные замечания.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ № 97-02-17315 и 97-03-33632 и программы ГНТП "Актуальные направления в физике конденсированных сред", направление "Нейтронные исследования" (проекты № 96/104 и 96/305).

Список литературы

- [1] G.H. Jonker, J.H. Santen. *Physica* **16**, 337 (1950).
- [2] E.O. Wollan, W.C. Koehler. *Phys. Rev.* **100**, 2, 545 (1955).
- [3] J.B. Elemans, B. Van Laar, K.R. Vander Veen, B.O. Loopstra. *J. Sol. Stat. Chem.* **3**, 238 (1971).
- [4] V.I. Pavlov, A.K. Bogush, L.V. Balyko. *Cryst. Res. Technol.* **19**, 2, 237 (1984).
- [5] J. Topfer, J.B. Goodenough. *Chem. Mater.* **9**, 6 (1997).
- [6] R. Mahendiran, S.K. Tiwary, A.K. Raychaundhuri, T.V. Ramakrishnan. *Phys. Rev.* **B53**, 6, 3348 (1996).
- [7] F. Moussa, M. Hennion, J. Rodriguez-Carvajal, H. Moudden, L. Pinsard, A. Revcolevschi. *Phys. Rev.* **B54**, 21, 15 149 (1996).
- [8] H. Kawano, R. Kajimoto, M. Kubota, H. Yoshizawa. *Phys. Rev.* **B53**, 5, 2202 (1996).
- [9] J.P. Mitchell, D.N. Argyriou, C.D. Potter, D.G. Hinks, J.D. Jorgensen, S.D. Bader. *Phys. Rev.* **B54**, 9, 6172 (1996).
- [10] Y. Takeda, S. Nakai, R. Kanno, N. Imanishi, Q. Shen, O. Yamamoto. *Mater. Res. Bull.* **26**, 153 (1991).
- [11] J. Rodriguez-Carvajal. *Physica* **B192**, 55 (1993).
- [12] P. Czapnik, W. Sikora. *Programm Mody 2-74. IFIT J AGH. Krasow* (1992).
- [13] Ю.А. Изюмов, В.Е. Найш, Р.П. Озеров. *Нейтроннография магнетоков. Атомиздат, М.* (1981). 311 с.
- [14] I.O. Troyanchuk, H. Szymczak, N.V. Kasper, A. Nabialek. *J. Sol. Stat. Chem.* **130**, 171 (1997).
- [15] J.Z. Sun, L. Krusin-Elbaum, A. Gupta, G. Xiao, S.S. Parkin. *Appl. Phys. Lett.* **69**, 7, 1002 (1996).