

Структура и магнетизм дефектного манганита LaMnO_3

© Ю.Г. Чукалкин, А.Е. Теплых

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

E-mail: chukalkin@uraltc.ru

(Поступила в Редакцию 12 января 2006 г.)

Нейтрон-дифракционными, рентген-дифракционными и магнитными методами изучено структурное и магнитное состояния образцов LaMnO_3 , содержащих различные концентрации антиузельных дефектов, созданных путем облучения быстрыми нейтронами. Установлено, что статические некоррелированные смещения ионов кислорода, вызванные образованием антиузельных дефектов, разрушают ян-теллеровскую моду Q_2 и исходная орторомбическая структура O' -типа превращается в псевдокубическую модификацию O^* . В результате этого косвенный ферромагнитный обмен, обусловленный перекрытием e_g -орбиталей марганцевых и p_σ -орбиталей кислородных ионов, становится трехмерным и исходный антиферромагнетизм A -типа трансформируется в скошенное ферромагнитное состояние. Построена диаграмма магнитного состояния LaMnO_3 в зависимости от концентрации дефектов.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Программы ОФН РАН „Нейтронные исследования структуры вещества и фундаментальных свойств материи“ (проект № 14 УрО РАН/ Договор № 11/05) и Госконтракта ФАНИ № 02.452.12.7012.

PACS: 61.12.Ld, 75.30.Hx

1. Введение

Магнитный диэлектрик LaMnO_3 , являющийся основным соединением для целого ряда перовскитоподобных манганитов с переменной валентностью, интенсивно исследуемых последние 10 лет (см., например, обзоры [1–3]), можно рассматривать как модельный объект, демонстрирующий ярко выраженную взаимосвязь между структурными особенностями и характером магнитного упорядочения. Известно [4], что LaMnO_3 стехиометрического состава имеет орторомбическую структуру O' -типа, в формировании которой участвуют как тилтинговые моды, так и ян-теллеровская (JT) мода Q_2 . Анализ поведения магнитной восприимчивости LaMnO_3 в парамагнитной области показывает, что обменное взаимодействие между ионами Mn^{3+} преимущественно положительно (положительна парамагнитная температура Кюри θ_p), однако при низких температурах это соединение является антиферромагнетиком A -типа [1]. Магнитные моменты ионов Mn^{3+} упорядочены ферромагнитно в a - c -плоскостях орторомбической ячейки (установка $Pnma$), а магнитные моменты соседних плоскостей упорядочены антиферромагнитно. Центральную роль в формировании антиферромагнетизма этого типа играют кооперативные JT-искажения, приводящие к упорядоченному расположению d_{z^2} -орбиталей ионов марганца и в конечном итоге к двумерному характеру ферромагнитных обменных взаимодействий. В научной литературе достаточно давно обсуждается идея о том, что если бы удалось получить стехиометрический LaMnO_3 без кооперативных JT-искажений, то его магнитное состояние было бы, скорее, ферромагнитным, а не антиферромагнитным [1]. Детальные исследования допированных диамагнитными катионами манганитов при замещениях в „лантановой“ ($\text{La}_{1-x}\text{Me}_x^I\text{MnO}_3$,

Me^I — Ca, Sr, Ba [1,5–7]) или „марганцевой“ подрешетках ($\text{LaMn}_{1-y}\text{Me}_y^{\text{II}}\text{O}_3$, Me^{II} — Mg, Zn [8,9]) показали, что при x или $y \sim 0.1$ кооперативный JT-эффект разрушается и манганит становится ферромагнитным. Аналогичные эффекты наблюдались и в нестехиометрических образцах $(\text{LaMn})_{1-\delta}\text{O}_3$ при $\delta > 0.03$ [1]. Необходимо заметить, что при таких способах разрушения JT-моды неизбежно образуются ионы Mn^{4+} и возникает кинетический ферромагнитный обмен $\text{Mn}^{4+}-\text{O}-\text{Mn}^{3+}$, обусловленный делокализацией электрона (дырки), формирующий тип магнитного упорядочения.

Существует и другой способ разрушения кооперативного JT-эффекта, который можно назвать, по-видимому, „дисторсионным“ и который заключается в частичном взаимном разупорядочении „лантановой“ и „марганцевой“ подрешеток при неизменном химическом составе. В термодинамически равновесных фазах данного класса соединений такое разупорядочение невозможно по размерным причинам (см., например, [1]). Поэтому такие структурные дефекты, образующиеся, по-видимому, исключительно при облучении высокоэнергетичными частицами, называют обычно „антиузельными“ дефектами [10]. Этот термин и будет использоваться далее. Разупорядочение катионов с существенно различающимися ионными радиусами неизбежно приводит к значительным некоррелированным смещениям близлежащих ионов, величина которых сопоставима с тилтинговыми и JT-смещениями анионов. Кооперативные структурные последствия существенно зависят от концентрации антиузельных дефектов. При больших концентрациях оксидов [11]. При концентрациях антиузельных дефектов $\sim 10\%$, (т. е. 10% ионов Mn локализованы в несвойственной для них „лантановой“ подрешетке и соответственно 10% ионов La(Ba) — в „марганцевой“ подрешетке), как показывает

пример $\text{La}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{MnO}_3$ [12], в кристалле существует трансляционная симметрия, однако тилтинговые моды разрушаются („плавятся“) и исходная ромбоэдрическая структура трансформируется в кубическую. Предварительные эксперименты [13] показали, что этот метод применим и для LaMnO_3 . Цель настоящей работы — детальное исследование влияния антиузельных дефектов на структурное и магнитное состояния LaMnO_3 и их взаимосвязи.

2. Образцы и методики

В качестве исходного материала для приготовления образцов был выбран поликристаллический LaMnO_3 стехиометрического состава, детально исследованный ранее в работе [14] (образец С, согласно номенклатуре [14]). Там же приведены условия синтеза. Из исходного массивного материала для последующих исследований были вырезаны образцы массой ~ 0.3 г. Для получения дефектного состояния образцы облучали быстрыми ($E_{\text{eff}} \geq 1$ MeV) нейтронами при температуре не выше 340 К в герметичных алюминиевых ампулах в водной полости исследовательского ядерного реактора ИВВ-2М. Образцы были облучены следующими флюенсами (Φ) быстрых нейтронов ($\times 10^{19} \text{ cm}^{-2}$): 0.56, 2.2, 4.9, 5.2, 5.5, 12. Исследования структурных и магнитных характеристик проводили примерно через полгода после облучения. Дифракционные исследования образцов до и после облучения были выполнены на нейтронном дифрактометре Д2 (длина волны $\lambda = 1.805 \text{ \AA}$) в интервале температур 4.2–295 К и рентгеновском дифрактометре ДРОН-УМ1 при комнатной температуре с использованием $\text{CuK}\alpha$ -излучения. Уточнение структурных параметров (координаты ионов, коэффициенты заполнения кристаллографических позиций ионами, периоды решетки и пр.) выполнялось методом полнопрофильного анализа Ритвелда [15] с использованием программного пакета „Fullprof“. Магнитные свойства образцов измеряли на вибрационном магнитометре в интервале температур 5–295 К и магнитных полях до 20 кОе.

3. Результаты исследований

Анализ дифракционных данных показал, что в исходном состоянии LaMnO_3 имеет орторомбическую структуру O' -типа с периодами кристаллической решетки $a = 5.655 \text{ \AA}$, $b = 7.717 \text{ \AA}$, $c = 5.536 \text{ \AA}$ и описывается в рамках пространственной группы $Pnma$. В элементарной ячейке, содержащей четыре формульные единицы ($z = 4$), ионы марганца локализованы в $(4b)$ -кристаллографических позициях с координатами $(0, 0, 1/2)$ (установка $(Pnma)_b$), ионы лантана в $(4c)$ -позициях (координаты $(-0.0426(3), 1/4, -0.0065(4))$), а ионы кислорода в двух позициях: $O1$ в $(4c)$ -позициях (координаты $(0.5094(4), 1/4, 0.0704(5))$) и $O2$ в $(8d)$ -позициях $(0.1996(3), 0.0373(2), -0.2284(5))$. Приведенные струк-

турные параметры хорошо согласуются с данными для стехиометрического LaMnO_3 (см., например, [16]).

Облучение быстрыми нейтронами приводит к радикальному изменению дифракционной картины для манганита. Как видно из рис. 1, где в качестве примера приведены фрагменты рентгенограмм облученных образцов, брэгговские рефлексы (220) , (022) и (202) , (040) попарно смещаются по направлению друг к другу и сливаются при больших флюенсах, свидетельствуя тем самым об изменении симметрии кристалла. Количественный анализ нейтронных и рентгеновских дифракционных данных показал, что при облучении происходят следующие структурные изменения.

1) Изменяются периоды кристаллической решетки. Их изменения будут приведены далее.

2) Возрастают факторы Дебая–Валлера $D = \exp[-2B(\sin \theta/\lambda)^2]$, причем наиболее существенно для ионов кислорода. Так, например, для ионов $O2$ ($8d$ -позиции) экспериментально определяемые в изотопном приближении величины B в факторе Дебая–Валлера (так называемые „тепловые“ факторы) возрастают от $1.09(6) \text{ \AA}^2$ ($\Phi = 0$) до $4.8(3) \text{ \AA}^2$ ($\Phi = 1.2 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-2}$).

3) Химический состав образцов (соотношение между катионами и анионами) в пределах экспериментальной точности ($\sim 1\%$) не изменяется при облучении.

4) Происходит относительно небольшое, но четко выраженное взаимное перераспределение ионов La^{3+} и Mn^{3+} по „лантановой“ ($4c$ -позиции) и „марганцевой“ ($4b$ -позиции) подрешеткам, т.е. образуются антиузельные дефекты. Картины нейтронной дифракции для

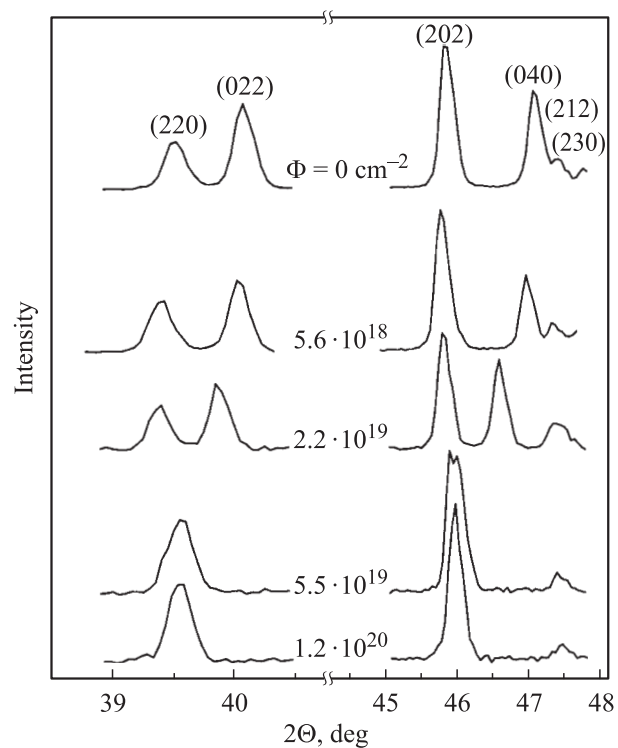


Рис. 1. Фрагменты рентгенограмм образцов LaMnO_3 , облученных различными флюенсами.

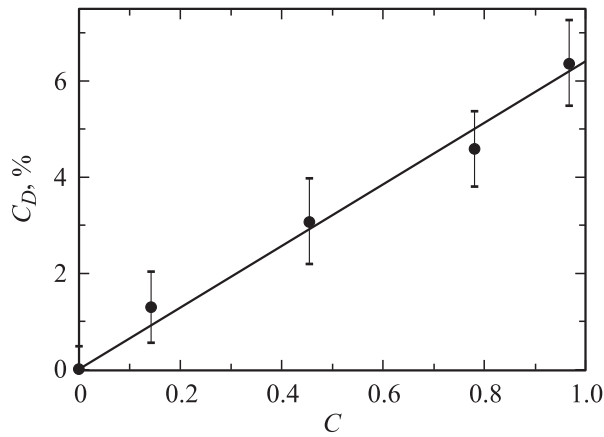


Рис. 2. Зависимость концентрации антиузельных дефектов в LaMnO_3 от доли объема образца, подвергнутого воздействию каскадов атом-атомных смещений.

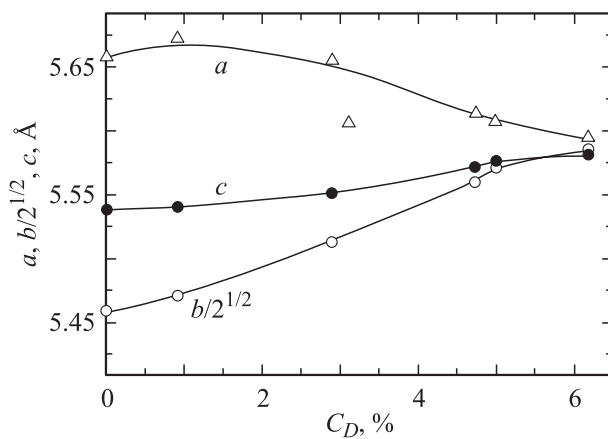


Рис. 3. Зависимости периодов кристаллической решетки LaMnO_3 от концентрации антиузельных дефектов.

LaMnO_3 весьма чувствительны к антиузельным дефектам, так как амплитуды когерентного рассеяния нейтронов ядрами лантана и марганца имеют разные знаки ($b_{\text{La}} = 0.824 \cdot 10^{-12}$ см, $b_{\text{Mn}} = -0.373 \cdot 10^{-12}$ см [17]). Соответствующие расчеты показывают, что образование, например, 1% антиузельных дефектов приводит к уменьшению интенсивностей рефлексов (101), (020), (222) на 6–7%, тогда как как интенсивности рефлексов (202), (040) практически не изменяются.

Экспериментально определенные средние по кристаллу концентрации антиузельных дефектов C_D приведены на рис. 2. Здесь мы приводим C_D не в функции флюенса, а в зависимости от доли объема образца, подвергнутого воздействию каскадов атом-атомных смещений (C), так как именно в каскадах и образуются радиационные повреждения. Величины C рассчитывали по формуле $C = 1 - \exp(-\beta\Phi)$, где $\beta = 2.8 \cdot 10^{-20}$ см² — некоторый кинетический коэффициент, пропорциональный сечению упругого рассеяния быстрых нейтронов катионами и среднему поврежденному объему, приходящемуся на один первично выбитый быстрым нейтроном атом (по-

дробнее см., например, в [10]). Как видно из рис. 2, экспериментальные точки хорошо описываются зависимостью $C_D(\%) = 6.4C$ (сплошная линия на рисунке). Эта зависимость и будет использована далее для определения концентрации дефектов в образцах. Линейный характер $C_D = f(C)$ указывает, что антиузельные дефекты образуются при однократном воздействии каскада атом-атомных смещений на участок кристалла. Последующие воздействия каскадов на этот же участок кристалла не изменяют концентрацию антиузельных дефектов.

Изменения величин периодов кристаллической решетки LaMnO_3 в зависимости от концентрации антиузельных дефектов приведены на рис. 3. Как видно, при $C_D \approx 6\%$ орторомбическая структура O' -типа ($b/2^{1/2} < c < a$) трансформируется в псевдокубическую модификацию орторомбической фазы O^* ($b/2^{1/2} \cong c \cong a$), при этом объем элементарной ячейки возрастает от 241.78(1) до 246.43(3) Å³, т.е. на 1.9%.

Как уже отмечалось, LaMnO_3 стехиометрического состава при низких температурах является антиферромагнетиком А-типа. На картинах нейтронной дифракции, измеренной при 4.2 К, отчетливо выявляются антиферромагнитные рефлексы, наиболее сильными из которых является (010) (см., например, рис. 3 в [14]). Вместе с тем, в результате взаимодействия Дзялошинского–Мория в LaMnO_3 существует и слабый ферромагнитный момент M_F [1]. Как следует из магнитных измерений на монокристаллах [1,18], $M_F = (0.18-0.28)\mu_B/\text{Mn}$ и направлен вдоль оси **b** орторомбической ячейки. Для исследуемого исходного образца величина M_F , полученная путем экстраполяции зависимости $M(H)$ при 5 К на нулевое поле, равна $0.31\mu_B/\text{Mn}$, а антиферромагнитная компонента (M_{AF}), рассчитанная из нейтрондифракционных данных при 4.2 К, равна $3.4(1)\mu_B/\text{Mn}$. Как показали температурные измерения, обе компоненты исчезают практически при одной и той же температуре. Температура Кюри (T_C), определенная из магнитных измерений по исчезновению M_F , составляла 132(2) К и в пределах экспериментальной точности совпала с температурой Нееля $T_N = 135(5)$ К, определенной для этого же образца методом дифракции нейтронов по исчезновению антиферромагнитного рефлекса (010) [14]. Таким образом, в LaMnO_3 фактически реализуется скошенный антиферромагнетизм (CAF).

Как следует из рис. 4, введение дефектов приводит к значительно увеличению низкотемпературной намагниченности LaMnO_3 при одновременном уменьшении температуры Кюри (рис. 5). В образцах, содержащих 0.9 и 2.9% антиузельных дефектов, как показывают нейтрондифракционные данные при 4.2 К, сохраняется дальний антиферромагнитный порядок, разрушающийся (как и в исходном образце) при $T_N \cong T_C$. Таким образом, в этом концентрационном интервале сохраняется скошенный антиферромагнетизм, но по мере роста C_D ферромагнитная компонента увеличивается, а антиферромагнитная уменьшается. Так, например, для образца даже с относительно небольшой концентрацией $C_D = 0.9\%$

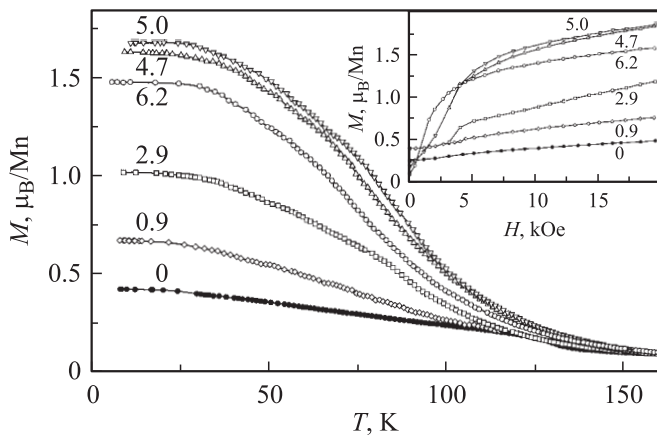


Рис. 4. Температурные зависимости намагниченности в магнитном поле 11.5 kOe образцов LaMnO_3 с различной концентрацией антиузельных дефектов. Цифры у кривых — концентрация дефектов (в %). На вставке — изотермы ($T = 5\text{ K}$) намагничивания образцов.

ферромагнитная компонента $M_F = 0.50\mu_B/\text{Mn}$, а антиферромагнитная $M_{AF} = 3.0(1)\mu_B/\text{Mn}$ (напомним, что для исходного образца ($C_D = 0$) $M_F = 0.31\mu_B/\text{Mn}$ и $M_{AF} = 3.4(1)\mu_B/\text{Mn}$).

В образцах LaMnO_3 с концентрацией дефектов 4.7% и больше дальний антиферромагнитный порядок отсутствует. Величина спонтанной намагниченности образца с $C_D = 5\%$ (образец с наибольшей намагниченностью), определенная путем экстраполяции высокополевой части $M(H)$ на нулевое поле, существенно ниже намагниченности для ферромагнитно упорядоченных ионов Mn^{3+} ($4\mu_B/\text{Mn}$) и равна $1.38\mu_B/\text{Mn}$. Обращает на себя внимание сильная ненасыщаемость намагниченности образцов LaMnO_3 в области высоких магнитных полей (вставка на рис. 4), характерная для неколлинеарных магнитных структур. Мы не обнаружили для образцов с $C_D \geq 4.7\%$ каких-либо дифракционных эффектов, свидетельствующих в пользу упорядоченного расположения перпендикулярных проекций спинов при 4.2 K. В такой ситуации наиболее физически обоснованной является статистическая концепция локальных спиновых отклонений. Резюмируя изложенные выше экспериментальные данные, можно полагать, что магнитное состояние образцов LaMnO_3 в обсуждаемом концентрационном интервале ($C_D \geq 4.7\%$) — неколлинеарный (скошенный) ферромагнетик (CF).

Магнитные измерения показали, что для образцов этого концентрационного интервала в относительно небольших магнитных полях наблюдаются низкотемпературные аномалии намагниченности, характерные для так называемого „возвратного“ перехода в состояние спинового стекла (SG). При некоторой температуре $T_f \approx 56 - 46\text{ K}$ (в зависимости от C_D) наблюдается отчетливо выраженный максимум намагниченности, который заметно размывается по мере увеличения магнитного поля, а его местоположение смещается в область

более низких температур. В магнитных полях $> 2\text{ kOe}$ максимум практически отсутствует. При температурах ниже T_f возникает значительная необратимость ряда магнитных свойств. В частности, при $T < T_f$ отличаются намагниченности образца, охлажденного от комнатной температуры в магнитном поле и без магнитного поля. Такие эффекты обычно истолковывают как одно из экспериментальных проявлений неэргодичности, характерной для магнитного состояния „спиновое стекло“ с температурой „замерзания“ T_f . На рис. 5 для иллюстрации изложено выше материала приведены температурные зависимости намагниченности для образца, содержащего 6.2% антиузельных дефектов. Стрелками указаны местоположения температуры замерзания T_f и температуры Кюри T_C , определенной путем построения графиков Белова–Аррота.

На рис. 6 приведена диаграмма магнитного состояния LaMnO_3 в зависимости от концентрации антиузельных дефектов, построенная на основе изложенных выше экспериментальных фактов.

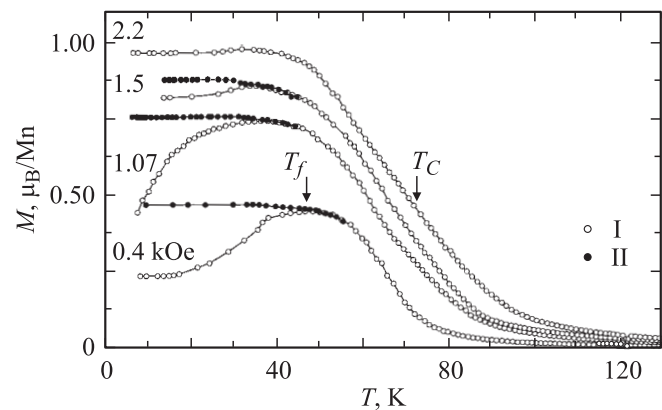


Рис. 5. Температурные зависимости намагниченности образца LaMnO_3 с $C_D = 6.2\%$, измеренные в различных магнитных полях. Цифры у кривых — величины магнитного поля (в kOe). I — охлаждение без магнитного поля; II — охлаждение в магнитном поле, равном полю измерений.

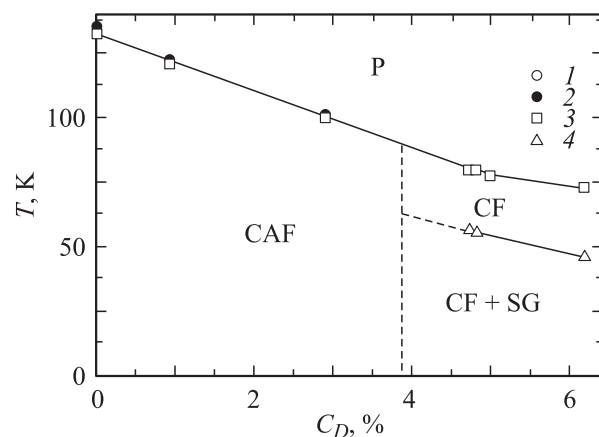


Рис. 6. Диаграмма магнитного состояния дефектного LaMnO_3 : 1, 2 — T_N , 3 — T_C , 4 — T_f , 1, 3, 4 — данные магнитных измерений, 2 — данные нейтронной дифракции.

Магнитные измерения показывают, что при $T > 150$ К магнитная восприимчивость (χ) всех образцов LaMnO_3 подчиняется закону Кюри–Вейсса для парамагнетиков $\chi = C_C / (T - \theta_p)$ (C_C — постоянная Кюри, θ_p — парамагнитная температура Кюри). Магнитный момент иона марганца, рассчитанный из постоянной Кюри (для гидромагнитного отношения $g = 2$), практически не зависит от концентрации дефектов и в пределах экспериментальной точности ($\pm 0.1 \mu_B$) равен чисто спиновому значению для Mn^{3+} $4.0 \mu_B$. Этот факт дает основания полагать, что валентное состояние иона марганца практически не изменяется при введении в LaMnO_3 антиузельных дефектов. Парамагнитная температура Кюри возрастает от 89(2) К для исходного образца до 114(2) К ($C_D = 5\%$) [13], свидетельствуя тем самым об относительном увеличении роли положительных обменных взаимодействий.

4. Обсуждение результатов

В формировании исходной кристаллической структуры LaMnO_3 участвуют как тилтинговые моды (φ , ψ), так и JT-мода Q_2 . Анализ [4] показывает, что орторомбическую структуру O' -типа условно можно записать в виде: $O' = \varphi\psi + Q_2^2$, где ψ — тилтинг, φ — антидилтинг. В результате JT-эффекта кислородные октаэдры, в центрах которых находятся ионы Mn^{3+} , значительно искажены. В частности, для моды Q_2 в октаэдре появляется три неэквивалентных расстояния Mn–O, обозначаемых обычно l , m и s (рис. 7, *a*). На рис. 8, *a* приведены расстояния Mn–O, рассчитанные из периодов кристаллической решетки (рис. 3) по формулам, приведенным, например, в [19], а на рис. 8, *b* — эти же расстояния, рассчитанные на основе координат ионов кислорода, экспериментально определенных методом дифракции нейтронов. Небольшое различие расстояний при одинаковых C_D , рассчитанных по разным методикам, обусловлено тем, что при расчете из периодов решетки тилтинговые смещения ионов кислорода фактически не учитываются [19]. Из рис. 8 видно, что при $C_D \cong 6\%$

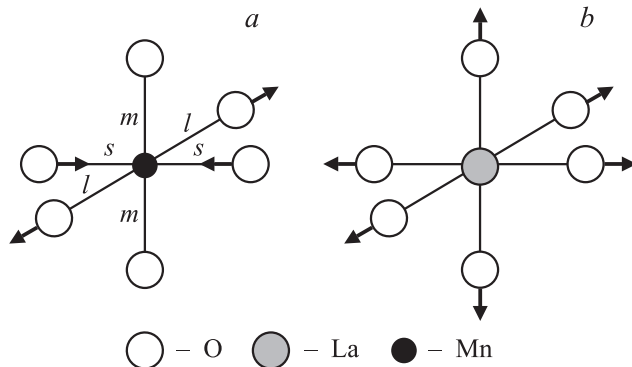


Рис. 7. Локальные атомные конфигурации и смещения ионов кислорода в LaMnO_3 для JT-моды Q_2 (*a*) и антиузельного дефекта (*b*).

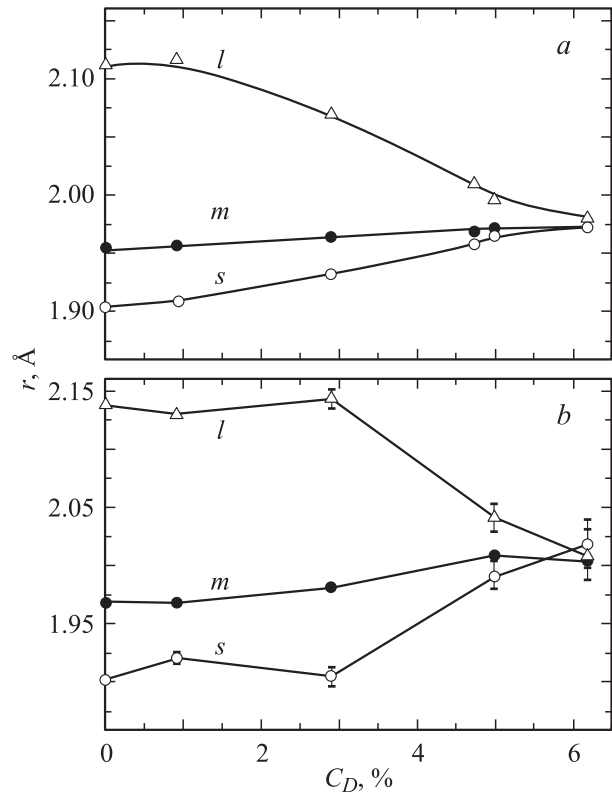


Рис. 8. Зависимости межионных расстояний Mn–O в LaMnO_3 от концентрации антиузельных дефектов. *a* — расчет из периодов кристаллической решетки; *b* — расчет из координат ионов, определенных методом дифракции нейтронов.

расстояния Mn–O в октаэдре становятся практически одинаковыми. Иными словами, JT-мода Q_2 в LaMnO_3 при определенной концентрации антиузельных дефектов разрушается.

Возникает естественный вопрос: каким образом антиузельные дефекты разрушают JT-моду. По нашему мнению, реализуется следующая ситуация. Образование антиузельных дефектов, т.е. взаимное замещение катионов с существенно различающимися ионными радиусами ($r_{\text{Mn}^{3+}} = 0.645$, $r_{\text{La}^{3+}} = 1.36$ и $r_{\text{O}^{2-}} = 1.40$ Å [1]) неизбежно должно привести к значительным смещениям ближайших анионов. На рис. 7, *b* в качестве примера изображены локальная атомная конфигурация и направления смещений ионов кислорода при локализации иона лантана в центре октаэдра. Исходя из ионных радиусов, нетрудно оценить в приближении твердых сфер, что смещения ионов кислорода от центра октаэдра в этом случае должны составлять ~ 0.7 Å. При локализации иона марганца на месте иона лантана, т.е. в искаженном двенадцатикратном окружении ионами кислорода (расстояния La–O для исходного кристалла варьируются от 2.432(4) до 3.324(2) Å), ионы O^{2-} должны смещаться к центру координационного многогранника. Очевидно, что для компенсации напряжений, возникающих при таких значительных смещениях близлежащих к антиузельному дефекту анионов, неизбежно должна

появиться своеобразная волна последующих смещений ионов, распространяющаяся, как минимум, на несколько координационных сфер. На наш взгляд, расчет величин смещений ионов в их распределение в зависимости от расстояния до дефекта — предмет машинного моделирования. Мы же, исходя из дифракционного моделирования, можем оценить реальные средние по кристаллу смещения ионов при различных концентрациях антиузельных дефектов и сопоставить их с коррелированными смещениями ионов кислорода в результате кооперативного JT-эффекта. В качестве характеристики последних выберем разность $\Delta = l - m$. Величина B в факторе Дебая–Валлера, определяемая из эксперимента, характеризует среднестатистические тепловые и статические смещения из положения равновесия. Сопоставление картин нейтронной дифракции для дефектных образцов, измеренных при 4.2 и 300 К, показывает, что величина B лишь незначительно (на $\sim 0.3 \text{ \AA}^2$) уменьшается при понижении температуры. Таким образом, можно полагать, что возникающие в дефектных образцах смещения носят преимущественно статический характер. Поскольку $B = 8\pi^2 \langle u^2 \rangle$ [20], из этих данных можно рассчитать среднеквадратичные некоррелированные смещения ионов $\langle u^2 \rangle$. На рис. 9 приведены зависимости величин обоих типов смещений для ионов кислорода O2 (т.е. для тех, которые смещаются для JT-моды O_2 (рис. 7, а)) от концентрации антиузельных дефектов. Видно, что при $C_D > 3\%$ резкое увеличение некоррелированных смещений сопровождается не менее резким уменьшением коррелированных JT-смещений. При $C_D \cong 6\%$ смещение $\langle u^2 \rangle^{1/2}$ достигает $\sim 0.25 \text{ \AA}$. Естественно, что возникновение статических смещений такой величины, носящих статистический характер, неизбежно должно приводить к разрушению JT-кооперативного упорядочения исходных структурных искажений. При таком дисторсионном способе воздействия разрушается только кооперативный характер JT-искажений. JT-эффект в такой ситуации приводит, по-видимому, к локальным статическим (квазистатическим) искажениям, ориентация которых меняется от октаэдра к октаэдру. Иными словами, правильный узор в расположении коротких и длинных осей октаэдов, существующий в исходном LaMnO_3 (см., например, рис. 6, б в [4]), сменяется хаотическим их расположением. Произвольная ориентация осей октаэдров в дефектном марганите должна вносить дополнительный вклад в дебай-валлеровский фактор ионов O2. Действительно эксперимент показывает, что для образца с $C_D \cong 6\%$ величина B для ионов O2 равна $4.8(3) \text{ \AA}^2$, т.е. заметно больше, чем соответствующие величины для ионов O1, лантана и марганца ($3.7(5)$, $3.3(2)$ и $3.2(3) \text{ \AA}^2$ соответственно).

Обсудим магнитное состояние исследованных образцов. За магнитное упорядочение в диэлектрике LaMnO_3 ответственно косвенное обменное взаимодействие $\text{Mn}^{3+}-\text{O}-\text{Mn}^{3+}$. Косвенный обмен $\text{Mn}^{3+}-\text{O}-\text{Mn}^{3+}$ может быть как отрицательным, так и положительным в зависимости от того, какие именно орбитали катионов и анионов перекрываются. При перекрытии e_g -орбиталей

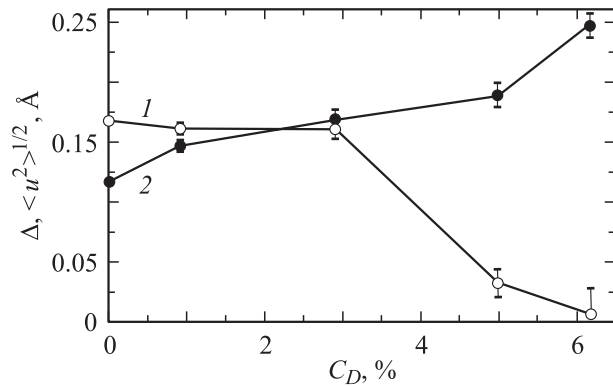


Рис. 9. Зависимости смещений ионов кислорода O2 в LaMnO_3 от концентрации антиузельных дефектов: 1 — статических коррелированных Δ ; 2 — статических некоррелированных $\langle u^2 \rangle^{1/2}$.

марганцевых и p_σ -орбиталей кислородных ионов обмен ферромагнитен, а при перекрытии t_{2g} - и p_π -орбиталей соответствующих ионов антиферромагнитен (см., например, [1,14,21]). В кристаллическом поле октаэдрической симметрии ион Mn^{3+} имеет электронную конфигурацию $t_{2g}^3 e_g^1$. JT-эффект приводит к появлению некубической компоненты кристаллического поля, тем самым снимая вырождение e_g -орбиталей и расщепляя их на занятую электроном d_{z^2} - и свободную $d_{x^2-y^2}$ -орбиты. Кооперативный характер JT-эффекта приводит к своеобразному упорядочению d_{z^2} -орбиталей [5]. В результате обменное взаимодействие ферромагнитно для перекрывающихся d_{z^2} -орбиталей в плоскости $a-c$ и антиферромагнитно вдоль перпендикулярных осей [22]. Такое сочетание косвенных обменных взаимодействий и обуславливает в исходном орбитально упорядоченном $\text{La}^{3+}\text{Mn}^{3+}\text{O}_3^{2-}$ антиферромагнетизм А-типа, где ионы Mn^{3+} упорядочены ферромагнитно в плоскостях $a-c$ орторомбической ячейки и направлены вдоль оси a , а магнитные моменты соседних плоскостей упорядочены антиферромагнитно.

Антиузельные дефекты разрушают кооперативный JT-эффект, нарушая тем самым тонкий баланс ферро- и антиферромагнитных взаимодействий, существующий в исходном кристалле. Косвенный ферромагнитный обмен становится трехмерным, конкурируя с антиферромагнитным обменом. Второе существенное следствие образования антиузельных дефектов — возникновение межподрешеточного (между ионами марганца в „законных“ $(4b)$ -позициях и внедренных в $(4c)$ -позиции) косвенного обменного взаимодействия $\text{Mn}-\text{O}-\text{Mn}$ с углом связи, близким к 90° , конкурирующего с внутривидрешеточным косвенным обменом. Хаотический характер разнообразных обменных взаимодействий, неизбежные фрустрации отрицательных обменных связей и флуктуации обменных взаимодействий в дефектном структурном состоянии LaMnO_3 в общем случае должны приводить к вырождению основного магнитного состояния и реализации магнитного состояния типа спиновое стекло.

Как показывает опыт, фактически при концентрациях антиузельных дефектов $\sim 4 - 6\%$ реализуется ферромагнитное состояние (рис. 6), свидетельствуя тем самым о преобладании ферромагнитного обмена. Существование конкурирующих обменных взаимодействий проявляется в локальных отклонениях спинов от коллинеарности и появлении низкотемпературных аномалий намагниченности, характерных для SG-состояния. Появление низкотемпературных аномалий обусловлено, по-видимому, сосуществованием взаимодействующих ферро- и антиферромагнитных кластеров. Можно полагать, что при дальнейшем увеличении концентрации антиузельных дефектов будет усиливаться влияние междоузельного обмена и, в конечном итоге, видимо, реализуется спин-стекольное магнитное состояние. Тенденцию к этому можно усмотреть и из эксперимента. Так, например, как видно из рис. 4, намагниченность образца LaMnO_3 , содержащего 6.2% антиузельных дефектов, заметно ниже намагниченности манганита с $C_D = 5.0\%$.

Подводя итог, можно утверждать следующее. Ферромагнитный косвенный обмен, существующий в исходном LaMnO_3 в „скрытом“ состоянии, становится явным в манганите с разрушенной JT-модой, т. е. возникает ферромагнетизм. Для объяснения существования ферромагнетизма в таких образцах LaMnO_3 нет необходимости прибегать к концепции кинетического двойного обмена, так как нет разновалентных ионов марганца.

Авторы благодарят А.Н. Пирогова за любезно предоставленный для исследований образец стехиометрического LaMnO_3 , а С.Ф. Дубинина за полезные дискуссии.

Список литературы

- [1] J.M.D. Coey, M. Viret, S. von Molnar. *Adv. Phys.* **48**, 167 (1999).
- [2] Ю.А. Изюмов, Ю.Н. Скрябин. *УФН* **171**, 121 (2001).
- [3] С.М. Дунаевский. *ФТТ* **46**, 193 (2004).
- [4] В.Е. Найш. *ФММ* **85**, 5 (1998).
- [5] В.Е. Найш. *ФММ* **92**, 16 (2001).
- [6] В.С. Гавико, А.В. Королев, В.Е. Архипов, Н.Г. Бебенин, Я.М. Муковский. *ФТТ* **47**, 1255 (2005).
- [7] J. Blasco, J. Garsia, G. Subias, V.C. Sanchez. *Phys. Rev. B* **70**, 094426 (2004).
- [8] B. Dabrowski, K. Rogacki, X. Xiong, P.W. Klamut, R. Dybrinski, J. Shaffer, A.D. Jorgensen. *Phys. Rev. B* **58**, 5716 (1998).
- [9] V.P.S. Awana, E. Schmitt, E. Gmelin, A. Gupta, A. Sedky, V. Narlicar, O.F. de Lima, C.A. Cardoso, S.K. Malik, W.B. Yetton. *J. Appl. Phys.* **87**, 5034 (2000).
- [10] B.N. Goshchitskii, V.E. Arkhipov, Yu.G. Chukalkin. *Sov. Sci. Rev. A Phys.* **8**, 519 (1987).
- [11] Yu.G. Chukalkin, B.N. Goshchitskii. *Phys. Stat. Sol. (a)* **200**, 2, R9 (2003).
- [12] Ю.Г. Чукалкин, А.Е. Теплых, В.И. Воронин, А.Е. Карькин, И.Ф. Бергер, Б.Н. Гошицкий. *ФММ* **99**, 45 (2005).
- [13] Yu. Chukalkin, A. Teplykh, B. Goshchitskii. *Phys. Stat. Sol. (b)* **242**, R70 (2005).

- [14] 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. *ФТТ* **41**, 103 (1999).
- [15] H.M. Rietveld. *J. Appl. Cryst.* **2**, 65 (1969).
- [16] Q. Huang, A. Santoro, J.W. Lynn, R.W. Erwin, J.A. Borchers, J.L. Peng, R.L. Greene. *Phys. Rev. B* **55**, 14987 (1997).
- [17] Ю.З. Нозик, Р.П. Озеров, К. Хенниг. *Нейтроны и твердое тело. Т. 1. Структурная нейтронография. Атомиздат, М.* (1979). 343 с.
- [18] A.V. Korolyov, V.E. Arkhipov, V.S. Gavilo, M.I. Kurkin, T.P. Lapina, Ya.M. Mukovskii, J. Magn. Magn. Mater. **272-276**, 98 (2004).
- [19] В.С. Гавико, В.Е. Архипов, А.В. Королев, В.Е. Найш, Я.М. Муковский. *ФТТ* **41**, 1064 (1999).
- [20] М.А. Порай-Кошиц. *Практический курс рентгеноструктурного анализа, Т. 2. Изд-во МГУ, М.* (1960). 632 с.
- [21] С. Крупичка. *Физика ферритов и родственных им магнитных окислов, т. 1. Мир, М.* (1976). 353 с.
- [22] Д. Гуденаф. *Магнетизм и химическая связь. Металлургия, М.* (1968). 325 с.