

05

Рентгеноэмиссионные исследования эволюции электронной и спиновой структуры Mn в смешанных манганитах $Ln_{1-x}Sr_xMnO_3$ ($Ln = La, Sm$ и Ce)

© А.Е. Совестнов¹, Б.Т. Мелех², В.В. Федоров^{1,3}, Э.В. Фомин¹

¹ Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова РАН, Гатчина, Ленинградская обл., Россия

² Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

³ Санкт-Петербургский государственный политехнический университет, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: asovest@pnpi.spb.ru

(Поступила в Редакцию 19 июля 2011 г.)

В окончательной редакции 30 сентября 2011 г.)

Впервые проведены систематические измерения химического смещения $\Delta E_{K\beta_1}$ и обменного расщепления ΔE_{split} эмиссионной рентгеновской $K\beta_1$ -линии Mn в смешанных манганитах $Ln_{1-x}Sr_xMnO_3$ ($Ln = La, Sm, Ce$). Обнаружено, что $\Delta E_{K\beta_1}$ и ΔE_{split} в диапазоне $x < 0.4-0.5$ практически такие же, как для Mn_2O_3 , а затем относительно быстро уменьшаются до величин, характерных для MnO_2 . Предполагается, что это соответствует модели, в которой области дырочного легирования ($x < 0.5$) основным состоянием системы является смесь конфигураций $Mn^{3+} 3d^4$ и $3d^4L$, причем доля второй конфигурации растет с x . При больших x необходимо учитывать конфигурацию $Mn^{4+} 3d^3$, вклад которой растет со степенью легирования и при $x = 1$ становится определяющим. Во всех случаях состояние марганца является высокоспиновым.

Смешанные манганиты с перовскитной структурой $Ln_{1-x}A_xMnO_3$ (где Ln — редкоземельный атом, а A — щелочно-земельный) уже два десятка лет привлекают пристальное внимание исследователей как с практической, так и с теоретической точки зрения [1,2]. В прикладном плане они перспективны для широкого применения вследствие их уникальной особенности — колоссального отрицательного магнитосопротивления (КМС), которое по величине на порядок больше так называемого гигантского магнитосопротивления в многослойных структурах. В фундаментальном плане манганиты широко исследуются, поскольку присущие им многочисленные фазовые состояния (кристаллографические, магнитные, электрические и т.д.) и последовательность фазовых переходов между ними могут контролируемым образом изменяться с помощью температуры, давления и/или степени легирования.

Несмотря на многочисленные и разнообразные исследования манганитов [1,2], еще имеются нерешенные проблемы. Пожалуй, одним из главных нерешенных вопросов физики манганитов является их строение на микроскопическом (электронном, атомарном) уровне, для исследования которого широко применяются различные виды рентгеноэлектронной спектроскопии: UPS (ультрафиолетовая), BIS (изохроматическая рентгеновская) (см., например, [3]), XPS (рентгеноэлектронная) [4,5], XAS/XANES (рентгеноабсорбционная) [6,7], EELS (потеря энергии электронами) [8] и XES (рентгеноэмиссионная) [9].

В данной работе электронная структура марганца в легированных Sr манганитах La, Sm и Ce исследуется

методом смещения рентгеновских линий, разработанным Сумбаевым (ПИЯФ) [10]. Уникальная особенность этого метода состоит в том, что он позволяет однозначно идентифицировать тип электрона (sp, d, f), принимающего участие в химической связи и обеспечивает точность определения заселенности валентных орбиталей вплоть до 0.01 electron/atom. Результаты, полученные методом смещений рентгеновских линий, в отличие от UPS, BIS и XPS, относятся не к поверхности, а к объему образца и, кроме того, практически не подвержены паразитным эффектам, обусловленным расщеплением в лигандном и/или кристаллическом поле, в отличие от XANES [9,11]. Подробное описание экспериментальной установки — кристалл-дифракционного спектрометра по Иоганну, процедуры измерений и первичной обработки данных опубликованы ранее [12].

В наших исследованиях решаются две задачи (см. [12]). Одна состоит в точном измерении смещения (отличия энергии) рентгеновской K -линий Mn в исследуемом соединении относительно той же линии в реперном соединении с известной электронной структурой (в настоящей работе $Mn_2^{3+}O_3$, как и в [12]). Обычная точность таких измерений $\sim 3-5$ meV, что соответствует $\sim 10^{-3}$ от естественной ширины рентгеновской линии или $\sim 0.01-0.02$ $3d$ -electron/atom. Другой задачей является определение расщепления $K\beta_1, K\beta_2$ -линий, обусловленного, согласно [13], $3p, 3d$ -обменным взаимодействием. При этом величина обменного расщепления описывается формулой $\Delta E_{split} = (2S + 1)G(3p, 3d)$, где S — полный спин $3d$ -электронов Mn в основном состоянии, а $G(3p, 3d)$

определяется величиной обменного взаимодействия. Хотя расщепления ΔE_{split} , вычисленные в [13] по этой формуле для соединений Sr примерно вдвое больше экспериментальных, можно надеяться (см. [4]), что такие измерения дают полезную оценку эволюции спинового магнитного момента для легированных манганитов.

В качестве основных объектов исследования выбраны Sr-легированные манганиты La, Sm и Ce, которые исследовались в нашей предыдущей работе [14] на $K_{\alpha 1,2}$ -линии марганца. Выбор обусловлен тем, что $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ — „классический“ манганит с относительно высокотемпературным КМС; $\text{Sm}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, наоборот, имеет относительно низкотемпературное КМС. Интерес к системе $\text{Ce}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, обусловлен наличием в ней двух конкурирующих центров (причем в разных подрешетках), способных реагировать на изменение концентрации стронция (Mn и Ce), что впервые экспериментально показано в нашей предыдущей работе [14].

Результаты исследований приведены на рис. 1 и 2.

На рис. 1 приведены зависимости смещений (сдвигов) рентгеновских $K_{\beta 1}$ -линии Mn от степени легирования манганитов стронцием. Из рисунка видно, что зависимость $\Delta E_{K_{\beta 1}}(x)$ явно отклоняется от линейной: в диапазоне $x \approx 0-0.4$ сдвиг почти постоянен. Наблюдаемая зависимость $\Delta E_{K_{\beta 1}}(x)$ очень похожа на аналогичную зависимость $\Delta E_{K_{\alpha 1}}(x)$ для тех же манганитов, полученную в [14]. Также легирование LnMnO_3 сопровождается

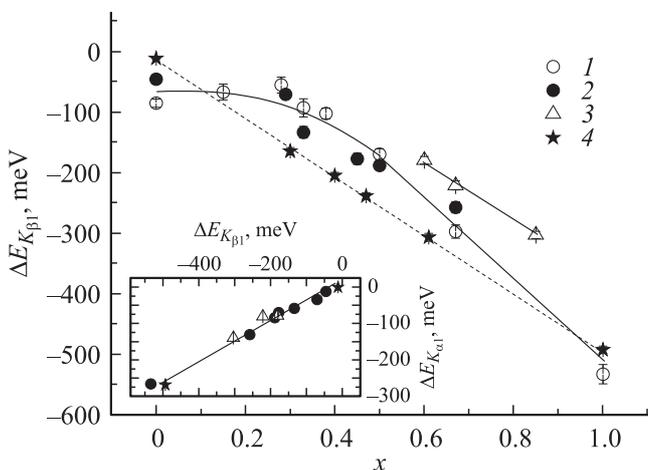


Рис. 1. Зависимость сдвига рентгеновской $K_{\beta 1}$ -линии $\Delta E_{K_{\beta 1}}$ марганца от состава смешанных манганитов и/или смеси окислов марганца. 1 — $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, 2 — $\text{Sm}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, 3 — $\text{Ce}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, 4 — $(1-x)\text{Mn}_2\text{O}_3 + x\text{MnO}_2$. Видно, что данные для $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ и $\text{Sm}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ близки, тогда как для $\text{Ce}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ они явно иные, что обусловлено отличием валентности церия от трех (см. [14]). На вставке — корреляции между $\Delta E_{K_{\alpha 1}}$ и $\Delta E_{K_{\beta 1}}$ марганца по данным для манганитов $\text{Sm}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ и $\text{Ce}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ и смеси окислов Mn_2O_3 и MnO_2 (сдвиги $\Delta E_{K_{\alpha 1}}$ взяты из работы [14]). В этом случае данные для манганитов Ce практически такие же, как для манганитов La и Sm. Обозначения те же, что на основном рисунке.

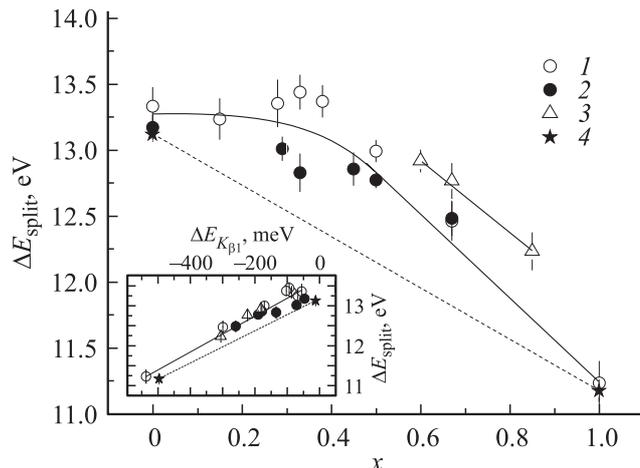


Рис. 2. Зависимость расщепления $K_{\beta 1} - K_{\beta 1'}$ -линий марганца ΔE_{split} от состава смешанных манганитов и/или смеси окислов марганца. 1 — $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, 2 — $\text{Sm}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, 3 — $\text{Ce}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, 4 — $(1-x)\text{Mn}_2\text{O}_3 + x\text{MnO}_2$. На вставке — корреляции между ΔE_{split} и $\Delta E_{K_{\beta 1}}$ марганца по данным для манганитов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, $\text{Sm}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, $\text{Ce}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ и смеси окислов Mn_2O_3 и MnO_2 . Обозначения те же, что на основном рисунке. Ход кривых для манганитов La, Sm и Ce на основном рисунке и вставке подобен приведенному на рис. 1.

ся отрицательным сдвигом K_{β} -линии Mn (относительно трехвалентного Mn_2O_3), что означает уменьшение заселенности $3d$ -состояний Mn, т.е. увеличение его валентности. В пределе $x = 1$ сдвиг $\Delta E_{K_{\beta 1}}$ Mn для SrMnO_3 (как и в случае $K_{\alpha 1}$) практически такой же, как для четырехвалентного Mn в MnO_2 . Для SmMnO_3 и LaMnO_3 также наблюдаются ненулевые сдвиги $\Delta E_{K_{\beta 1}}$, что, по-видимому, объясняется избытком кислорода (точнее, вакансиями в подрешетках La и/или Mn). Как и для SmMnO_3 в [14], дополнительный отжиг LaMnO_3 на воздухе при $T = 850^\circ\text{C}$ приводит к увеличению $\Delta E_{K_{\beta 1}}$ от -85 ± 7 до -123 ± 16 meV. Аналогичность результатов настоящих измерений на $K_{\beta 1}$ -линии Mn и предыдущих (на $K_{\alpha 1}$ -линии) [14] подтверждается корреляцией между $\Delta E_{K_{\beta 1}}(x)$ и $\Delta E_{K_{\alpha 1}}(x)$, приведенной на вставке к рис. 1. Отметим, что сдвиги $\Delta E_{K_{\beta 1}}(x)$ Mn для Sr-легированных манганитов La и Sm для одних и тех же x близки, тогда как $\Delta E_{K_{\beta 1}}(x)$ Mn для $\text{Ce}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ систематически меньше (по абсолютной величине), что и следовало ожидать, поскольку, как показано нами в [14], в этой системе кроме марганца недостаток валентности компенсирует (восполняет) и церий.

Качественно такая же зависимость от степени легирования манганита обнаружена нами и для расщепления рентгеновских $K_{\beta 1}$ - и $K_{\beta 1'}$ -линий (ΔE_{split}) Mn (рис. 2). Из этого рисунка видно, что наблюдаемые расщепления ΔE_{split} в $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, как и сдвиги $\Delta E_{K_{\beta 1}}$, лежат в диапазоне между величинами, отвечающими Mn_2O_3 и MnO_2 , с которыми практически совпадают ΔE_{split} для LaMnO_3 (SmMnO_3) и SrMnO_3 , т.е. для $x = 0$ и 1

соответственно. В промежуточной области значения ΔE_{split} также отклоняются от прямой для Mn_2O_3 и MnO_2 в сторону больших расщеплений (т.е. в сторону больших спиновых магнитных моментов, согласно [13]). Из этого, очевидно, следует, что во всех исследованных нами манганитах, так же как и в окислах, марганец находится в высокоспиновом состоянии. Интересно отметить (см. вставку на рис. 2), что зависимость между $\Delta E_{K_{\beta 1}}(x)$ и $\Delta E_{\text{split}}(x)$ для исследованных манганитов представляет собой прямую, которая явно отличается от прямой для Mn_2O_3 – MnO_2 , но практически параллельна ей.

При использовании других рентгеноэлектронных спектроскопических методов также наблюдаются подобные нелинейные (слабые при малых x) зависимости от степени легирования манганита параметров, связанных с электронной структурой Mn (валентностью): четырехвалентного вклада в K_{β} -спектр XES Mn в $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x \leq 0.3$) [9], энергии K -края поглощения Mn в $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x < 0.2$) [7], энергии связи $2p_{3/2}$, $3s$ - и $3p$ -уровней согласно XPS [4], а также расщепления фотоэлектронного $3s$ -пика ΔE_{split} ($x < 0.3$) [15]. В количественном отношении $\Delta E_{\text{split}}(K_{\beta} - K_{\beta'})$ примерно в 2.5 раза больше, чем $\Delta E_{\text{split}}(3s)$. Согласно работе [16], в $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ спиновый магнитный момент сначала слегка растет с x , достигает максимума при $x \approx 0.4$ и только затем падает, что похоже на зависимости от x величин $\Delta E_{\text{split}}(K_{\beta} - K_{\beta'})$, полученных в настоящей работе, и $\Delta E_{\text{split}}(3s)$ [15], что и должно быть согласно [13].

Важной общей особенностью зависимостей от концентрации x сдвигов $\Delta E_{K_{\beta 1}}$, расщепления $\Delta E_{\text{split}}(K_{\beta} - K_{\beta'})$ (рис. 1 и 2), $\Delta E_{\text{split}}(3s)$ в фотоэлектронных $3s$ -спектрах [15] и других характеристик, измеренных в [4,7,9], является слабое изменение этих величин в диапазоне $x \leq 0.3$ – 0.5 и сильное далее. С позиций квантовой химии это означает, что в диапазоне $x < 0.3$ – 0.5 валентность марганца практически равна трем (Mn^{3+}), а затем относительно быстро увеличивается до четырех (Mn^{4+}) при $x = 1$. Такой вывод явно противоречит ионной модели смешанных манганитов [17], предполагающей локализацию вносимых стронцием дырок на атомах марганца, что должно приводить к „механической“ смеси валентных (электронных) состояний $3d^4(\text{Mn}^{3+})$ и $3d^3(\text{Mn}^{4+})$, с долями $(1-x)$ и x соответственно во всем диапазоне. Однако приведенный выше набор спектроскопических данных можно объяснить в рамках альтернативных представлений [6,15,18] тем, что до $x \approx 0.4$ – 0.5 в $\text{Ln}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$, вносимые Sr (Ca и т.п.) дырки локализуются на кислороде. Тогда основным состоянием системы будет смесь трехвалентных электронных конфигураций марганца $3d^4$ и $3d^4\bar{L}$ (где \bar{L} — дырка в $2p$ -состояниях кислорода), причем вклад второй конфигурации будет расти с x . Конфигурациям $3d^4$ и $3d^4\bar{L}$ отвечают несколько разные энергии внутренних уровней, но в случае рентгеновской линии, имеющей разностный характер, эффект от этого будет незначительным. При дальнейшем легировании ($x > 0.3$ – 0.5) как $\Delta E_{K_{\beta 1}}$, так ΔE_{split} , а также другие упомянутые выше

параметры относительно быстро стремятся к величинам, характерным для SrMnO_3 , что предполагает участие в формировании основного состояния системы еще и Mn^{4+} конфигураций $3d^3$ (и, возможно, $3d^3\bar{L}$), вклад которого будет расти с ростом легирования. В пределе $x = 1$ основное состояние записывается (в общем случае) как смесь конфигураций $3d^4$ и $3d^4\bar{L}$. Экспериментальным основанием для такой модели являются прежде всего спектры XANES для K -края кислорода (переход из $1s$ в незаселенные $2p$ -состояния) (см., например, [6,18]), а также интенсивный пик $2p$ -кислорода в BIS [3].

Таким образом, существенно нелинейные зависимости $\Delta E_{K_{\beta 1}}$ и ΔE_{split} марганца от степени легирования наших образцов $\text{Ln}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ с позиций квантовой химии означают, что в диапазоне $x < 0.4$ – 0.5 валентность марганца практически равна трем (Mn^{3+}), а затем относительно быстро увеличивается до четырех (Mn^{4+}) при $x = 1$. Это невозможно объяснить в рамках ионной модели, предполагающей локализацию вносимых стронцием дырок на атомах марганца, т.е. образование ионов Mn^{4+} с концентрацией x . Однако наши данные можно объяснить с позиций модели [18], которая предполагает, что вносимые дырки локализуются на атомах кислорода в области дырочного легирования ($x < 0.4$ – 0.5) и на атомах марганца (при больших x , т.е. в области электронного легирования). При этом марганец остается в высокоспиновом состоянии во всей области.

Авторы благодарят А.В. Тюниса и Ю.П. Черненкова за интерес к работе и полезные дискуссии, А.А. Петрунина — за помощь в измерениях.

Список литературы

- [1] Colossal magnetoresistive oxides / Ed. Y. Tokura. Gordon and Breach (2000). 358 p.
- [2] J.M.D. Coey, M. Viret. Adv. Phys. **48**, 2, 167 (1999).
- [3] A. Chainani, M. Mathew, D.D. Sarma. Phys. Rev. B. **47**, 23, 15 397 (1993).
- [4] T. Saitoh, A.E. Bocquet, T. Mizokawa, H. Namatame, A. Fujimori, M. Abbate, Y. Takeda, M. Takano. Phys. Rev. B **51**, 20, 13 942 (1995).
- [5] N. Mannella, A. Rosenhahn, C.H. Booth, S. Marchesini, B.S. Mun, S.-H. Yang, K. Ibrahim, Y. Tomioka, C.S.Fadley. Phys. Rev. Lett. **92**, 16, 166 401 (2004).
- [6] M. Abbate, F.M.F. de Groot, J.C. Fuggle, A. Fujimori, O. Strebel, F. Lopez, M. Domke, G. Kaindl, G.A. Sawatzky, M. Takano, Y. Takeda, H. Eisaki, S. Uchida. // Phys. Rev. B **46**, 8, 4511 (1992).
- [7] M. Croft, D. Sills, M. Greenblatt, C. Lee, S.-W. Cheong, V. Ramanujachary, D. Tran. Phys. Rev. B **55**, 14, 8726 (1997).
- [8] M. Varela, M.P. Oxley, W. Luo, J. Tao, M. Watanabe, A.R. Lupini, S.T. Pantelides, S.J. Pennycook. Phys. Rev. B **79**, 8, 085 117 (2009).
- [9] T.A. Tyson, Q. Qian, C.-C. Kao, J.-P. Rueff, F.M.F. de Groot, M. Croft, S.-W. Cheong, M. Greenblatt, M.A. Subramanian. Phys. Rev. B **60**, 7, 4665 (1999).

- [10] О.И. Сумбаев. УФН **124**, 2, 281 (1978).
- [11] P. Glatzel, G. Smolentsev, G. Bunker. J. Phys.: Conf. Ser. **190**, 1, 012046 (2009).
- [12] А.А. Петрунин, А.Е. Совестнов, А.В. Тюнис, Э.В. Фомин. Письма в ЖТФ **35**, 2, 42 (2009).
- [13] K. Tsutsumi, H. Nakamori. J. Phys. Soc. Jap. **25**, 5, 1418 (1968).
- [14] А.Е. Совестнов, А.В. Тюнис, Э.В. Фомин, А.А. Петрунин, Б.Т. Мелех, А.И. Курбаков. Письма в ЖТФ **35**, 1, 55 (2009).
- [15] V.R. Galakhov, M.C. Falub, K. Kuepper, M. Neumann. J. Struct. Chem. **49** (Suppl.), S54 (2008).
- [16] T. Koide, H. Miyauchi, J. Okamoto, T. Shidara, T. Sekine, T. Saitoh, A. Fujimori, H. Fukutani, M. Takano, Y. Takeda. Phys. Rev. Lett. **87**, 24, 246404 (2001).
- [17] J.-H. Park, C.T. Chen, S.-W. Cheong, W. Bao, G. Meigs, V. Chakarian, Y.U. Idzerda. Phys. Rev. Lett. **76**, 22, 4215 (1996).
- [18] H.L. Ju, H.-C. Sohn, M. Krishnan Kannan. Phys. Rev. Lett. **79**, 17, 3230 (1997).