

05,06

Валентное состояние ионов марганца в керамике $\text{La}_{1-\alpha}\text{Bi}_\beta\text{Mn}_{1+\delta}\text{O}_{3\pm\gamma}$

© А.Г. Кочур¹, А.Т. Козаков², А.В. Никольский², К.А. Гуглев², А.В. Павленко², И.А. Вербенко²,
Л.А. Резниченко², С.И. Шевцова²

¹ Ростовский государственный университет путей сообщений,
Ростов-на-Дону, Россия

² Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета,
Ростов-на-Дону, Россия

E-mail: Kozakov_a@mail.ru

(Поступила в Редакцию 3 августа 2012 г.)

Валентное состояние ионов Mn в керамических образцах состава $\text{La}_{1-\alpha}\text{Bi}_\beta\text{Mn}_{1+\delta}\text{O}_{3\pm\gamma}$ (LBMO) изучено с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Показано присутствие в этих соединениях ионов Mn^{3+} и Mn^{4+} . Относительное содержание $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ определялось путем подгонки экспериментальных Mn 2*p*-спектров суперпозицией теоретических спектров Mn^{3+} и Mn^{4+} . Элементный состав образцов определен методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и электроннозондового рентгеноспектрального микроанализа. Установлено, что относительное содержание ионов Mn^{4+} коррелирует с параметром δ , характеризующим отклонение реального элементного состава керамик $\text{La}_{1-\alpha}\text{Bi}_\beta\text{Mn}_{1+\delta}\text{O}_{3\pm\gamma}$ от стехиометрии $\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x\text{MnO}_3$. Работа выполнялась по госбюджетной тематике Научно-исследовательского института физики Южного федерального университета и частично по государственному контракту ГК № 16.513.11.3032.

1. Введение

Начиная с 1995 г., резко возросло число публикаций, посвященных синтезу и исследованию манганитов редкоземельных элементов, обладающих большим изотропным отрицательным магнетосопротивлением [1]. Интерес к этим соединениям вызван современными потребностями микроэлектроники в материалах для производства головок магнитной записи, надежного хранения информации и т.д., функционирующих при комнатных температурах. В этом отношении наиболее перспективными являются редкоземельные манганиты перовскитовой структуры типа $R_{1-x}A_x\text{MnO}_3$ (R — редкоземельный ион, A — двухвалентный элемент, такой как Sr, Ca, Ba) [1,2]. Появление ионов четырехвалентного марганца при допировании материала двухвалентными катионами совпадает с резким уменьшением сопротивления и появлением колоссального магниторезистивного эффекта.

К другому семейству манганитов, также интересных с практической точки зрения, относятся материалы, полученные из LaMnO_3 путем частичного замещения трехвалентного иона лантана также трехвалентным ионом висмута $\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x\text{MnO}_3$ [3,4]. Принято считать, что уникальные свойства этих соединений обусловлены полностью или частично локальными магнитными моментами ионов с 3*d*- (переходные металлы), 4*f*- и 5*f*- (редкоземельные элементы) оболочек и их взаимодействием с коллективизированными электронами внешних оболочек. С этим пониманием связан тот интерес, который проявляется в ряде статей к вопросу о природе явления, валентности марганца и ее роли в уникальности свойств этих материалов.

Учитывая отсутствие единой теории для описания свойств таких материалов, важным и актуальным явля-

ется вопрос об определении валентности ионов марганца в соединениях состава $\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x\text{MnO}_3$. Наши предыдущие исследования на железосодержащих [5] и марганецсодержащих [6] мультиферроиках продемонстрировали возможности определения валентного состояния ионов переходных металлов по Fe 2*p*- и Mn 2*p*-рентгеновским фотоэлектронным спектрам. Целью настоящей работы является исследование валентного состояния ионов марганца и их относительного содержания в керамических соединениях состава $\text{La}_{1-\alpha}\text{Bi}_\beta\text{Mn}_{1+\delta}\text{O}_{3\pm\gamma}$ с помощью рентгеновских фотоэлектронных Mn 2*p*-спектров.

2. Синтез и элементный состав керамических образцов

Три керамических образца системы $\text{La}_{1-\alpha}\text{Bi}_\beta\text{Mn}_{1+\delta}\text{O}_{3\pm\gamma}$ (LBMO) были синтезированы методом твердофазных реакций с использованием оксидов Bi_2O_3 , Mn_2O_3 , La_2O_3 высокой степени чистоты (ч, чда) обжигом в две стадии с промежуточным помолом при температурах $T_1 = 1173$ К и $T_2 = 1273$ К и временах выдержки $t_1 = 10$ h и $t_2 = 2$ h соответственно. Спекание керамических заготовок осуществляли по обычной керамической технологии: образцы № 1 и 2 спекали при $T_{\text{сп}} = 1293$ К в течение 2 h, образец № 3 — при 1283 К в течение 2.5 h. Рентгенофазовый анализ показал, что полученные керамические образцы однофазны, беспримесны (в случае $\text{La}_{0.49}\text{Bi}_{0.51}\text{Mn}_{1.09}\text{O}_y$ обнаружены следы примеси, состав которой не уточнен ввиду малого ее количества) и при комнатной температуре имеют структуру, близкие к кубической (вследствие малости искажения кубической решетки во всех случаях точно определить симметрию ячейки не удалось). Элементный

состав образцов определяли двумя методами: рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и электроннозондового рентгеноспектрального микроанализа (ЭЗМА). Данные электроннозондового анализа свидетельствуют, что между зёрнами одной из керамик ($La_{0.49}Bi_{0.51}Mn_{1.09}O_y$) имеется небольшое число (до 5%) включений MnO_2 (см. рис. 1). Элементный состав образцов и параметры их элементарной кубической ячейки приведены в табл. 1.

Из таблицы видно, что оба метода свидетельствуют об избытке в исследуемых образцах марганца, однако по содержанию висмута и лантана данные методов достаточно сильно различаются. Можно назвать несколько причин разницы в определении элементного состава керамик методами РФЭС и рентгеновского микроанализа. Это, в первую очередь, разница в анализируемых толщинах и площадях: в используемом методе РФЭС исследуемая площадь составляла круг диаметром $500\ \mu m$ при глубине анализа до $3\ nm$, а рентгеновский мик-

Таблица 1. Элементный состав образцов LBMO и параметры их элементарной кубической ячейки (a)

Номер образца	Элементный состав		a , Å
	РФЭС	ЭЗМА	
1	$La_{0.41}Bi_{0.39}Mn_{1.3}O_{2.9}$	$La_{0.54}Bi_{0.46}Mn_{1.08}O_y$	3.9028
2	$La_{0.3}Bi_{0.43}Mn_{1.20}O_{3.07}$	$La_{0.49}Bi_{0.51}Mn_{1.09}O_y$	3.9000
3	$La_{0.26}Bi_{0.5}Mn_{1.33}O_{2.91}$	$La_{0.39}Bi_{0.61}Mn_{1.02}O_y$	3.8960

роанализ имеет глубину анализа от 1 до $3\ \mu m$ при площади исследования около $1-3\ \mu m^2$. Поэтому данные микроанализа табл. 1 относятся к телу зёрна, а данные РФЭС охватывают и тело зёрна, и возможные включения постороннего состава, и даже состав межзёрненных границ, в зависимости от того где происходит скол керамики при подготовке поверхности под исследования РФЭС.

На рис. 1 приведены фрагменты изображений поверхности керамики состава $La_{0.49}Bi_{0.51}Mn_{1.09}O_y$, полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа в различных масштабах. Из рис. 1, *a*, полученного с большим увеличением, видно, что на сколе керамики имеются кроме светлых зёрен керамики $La_{0.49}Bi_{0.51}Mn_{1.09}O_y$ темные включения состава MnO_2 , а на снимке с меньшим увеличением (рис. 1, *b*) можно видеть круглую область с диаметром около $200\ \mu m$, отличающуюся по цвету и структуре поверхности и имеющую, очевидно, другую плотность керамики. Поэтому данные РФЭС по составу могут быть разными в зависимости от места съёмки, и они будут отличаться от данных рентгеновского микроанализа. Среди причин, приводящих к различным результатам анализа двумя методами, можно отметить, что в методе ЭЗМА содержание кислорода не измеряется, а в методе РФЭС измеряется. Тем не менее, из табл. 1 видно, что основные тенденции в элементном составе по данным обоих методов при замещении висмута лантаном коррелируют.

Так как исследуемые образцы изготавливались в воздушной среде, то следует ожидать в них нарушения стехиометрии по кислороду [3]. В работе [3] утверждается, что наличие нестехиометрии по кислороду приводит к образованию катионных вакансий и, как следствие, к избытку марганца, который может быть четырехвалентным и располагаться в дефектных узлах кристаллической структуры.

3. Фотоэлектронный эксперимент

Рентгеновские фотоэлектронные спектры с поверхности керамик получены с помощью рентгеновского фотоэлектронного микронзонда Escalab 250. Возбуждение рентгеноэлектронных спектров осуществлялось с помощью монохроматизированного излучения AlK_{α} -линии. Для снятия положительной зарядки на поверхности

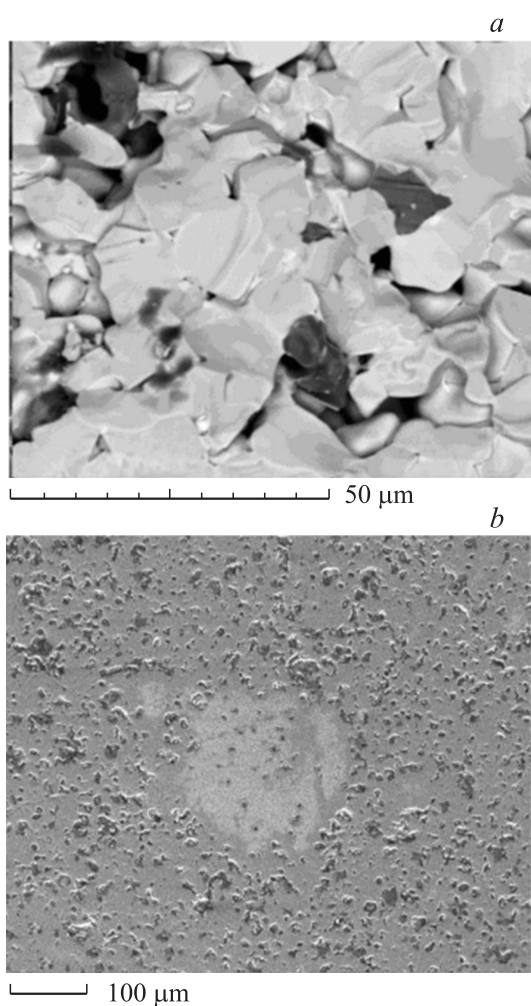


Рис. 1. Фрагменты изображений поверхности керамики состава $La_{0.49}Bi_{0.51}Mn_{1.09}O_y$, полученные в отраженных (*a*) и вторичных (*b*) электронах с помощью сканирующего электронного микроскопа.

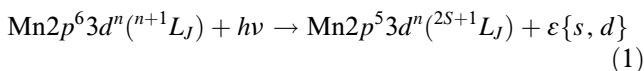
образца использовалось ее облучение потоком медленных электронов. Свободная от загрязнений поверхность создавалась скрайбированием образца алмазным надфилем в вакууме в камере подготовки при давлении порядка $1 \cdot 10^{-6}$ Па. Контроль состояния поверхности осуществляли по форме $Vi\ 4f$ -, $La\ 4d$ - и $O\ 1s$ -рентгено-электронных линий. Содержание углерода на исследуемых поверхностях всех образцов было исчезающе малым: $C\ 1s$ -рентгеноэлектронная линия едва превышала уровень фона.

4. Метод расчета

$Mn\ 2p$ -фотоэлектронные спектры рассчитаны в приближении изолированного иона, при котором атомы двух-, трех- и четырехвалентного марганца в соединениях считаются находящимися в конфигурациях $3d^5$, $3d^4$ и $3d^3$ соответственно. Структура $Mn\ 2p$ -фотоэлектронных спектров легко объясняется качественно в одноэлектронном приближении и отражает, грубо говоря, спин-дублетное расщепление $Mn\ 2p$ -уровня на компоненты $Mn\ 2p_{3/2}$ и $Mn\ 2p_{1/2}$. Однако, в связи с $2p$ - $3d$ -взаимодействием, $Mn\ 2p_{3/2}$ и $Mn\ 2p_{1/2}$ компоненты не являются одиночными пиками, а представляют собой группы близко лежащих компонент мультиплета со сложной структурой, зависящей от количества неспаренных $3d$ -электронов.

Влияние многоэлектронных возбуждений на $Mn\ 2p$ -спектры проявляется сравнительно слабо: структура мультиплетов остается такой же, как в одноэлектронном случае, в то время как наблюдается сжатие спектра по протяженности благодаря взаимодействию с высоко лежащими возбужденными состояниями. Этот эффект легко учесть масштабированием интегралов электростатического взаимодействия при расчете мультиплетных структур [5,6].

При расчете $Mn\ 2p$ -рентгеновских фотоэлектронных спектров сечение фотоионизации процесса



и мультиплетные структуры начального и конечного состояний фотопоглощения рассчитаны в приближении промежуточной связи методами, описанными в [5,6]. Было установлено, что матричные элементы дипольных переходов $\langle 2p|r|\varepsilon s \rangle$, $\langle 2p|r|\varepsilon d \rangle$ слабо меняются в энергетической области, представляющей интерес для расчета, поэтому они приняты постоянными при расчете сечений ионизации.

Мультиплетная структура начального и конечного состояний переходов (1) рассчитывались с масштабированными интегралами взаимодействия. Фактор масштабирования для $F^{2.4}(3d3d)$ - и $G^{1.3}(2p3d)$ -интегралов был выбран равным 0.67. Он не подгонялся, и его величина является типичной для мультиплетов переходных элементов. При расчете всех интегралов электрон-электронных взаимодействий и матричных элементов

Таблица 2. Относительная концентрация ионов Mn^{3+} и Mn^{4+} в керамиках LBMO

Соединение	Mn^{3+}	Mn^{4+}
$La_{0.41}Bi_{0.39}Mn_{1.30}O_{2.90}$	0.55	0.45
$La_{0.3}Bi_{0.43}Mn_{1.20}O_{3.07}$	0.64	0.36
$La_{0.26}Bi_{0.5}Mn_{1.33}O_{2.91}$	0.57	0.43

переходов использованы радиальные атомные орбитали, согласованные в соответствующих электронных конфигурациях методом Паули–Фока. Заметим, что при оптимизации атомных орбиталей в различных конфигурациях мы сохраняли $4s^2$ -электроны. Дополнительная $4s^2$ -подоболочка, с одной стороны, не влияет на характер расщепления, с другой стороны, она моделирует в некоторой степени экранировку ядра электронной плотностью лигандов.

Термы основного состояния ионов Mn^{3+} и Mn^{4+} расщеплены за счет спин-орбитального взаимодействия в $3d$ -подоболочке на подуровни с различными значениями полного момента J . Это расщепление соизмеримо с энергией термических возбуждений, поэтому J -компоненты низших термов заселяются по-разному в зависимости от температуры. $Mn\ 2p$ -спектры рассчитаны для температуры 296 К, при которой были получены соответствующие экспериментальные спектры. Следует отметить, что без учета температурного эффекта нам не удалось адекватно описать экспериментальные спектры.

Спектры с различным относительным содержанием Mn^{3+}/Mn^{4+} ионов рассчитывались по формуле

$$Spct(x) = xSpct(Mn^{3+}) + (1 - x)Spct(Mn^{4+}), \quad (2)$$

где $Spct(Mn^{3+})$ и $Spct(Mn^{4+})$ являются теоретическими спектрами, а

$$x = \frac{n(Mn^{3+})}{n(Mn^{3+}) + n(Mn^{4+})} \quad (3)$$

относительное содержание ионов Mn^{3+} , и n -концентрация ионов.

5. Результаты и обсуждение

На рис. 2 представлены $Mn\ 2p$ -спектры LBMO керамики с отрезанным фоном в сравнении с расчетными спектрами. Как видно из рис. 2, наблюдаются значительные вариации в профиле $2p_{3/2}$ компонент. Это означает, что относительное содержание Mn^{3+}/Mn^{4+} -ионов изменяется также значительно. В табл. 2 приведены относительные содержания ионов Mn^{3+} и Mn^{4+} , полученные подгонкой (2) к экспериментальным спектрам путем варьирования x (3). Содержание ионов Mn^{4+} значительно превышает их возможное содержание, если бы они возникали только за счет обнаруженных методом

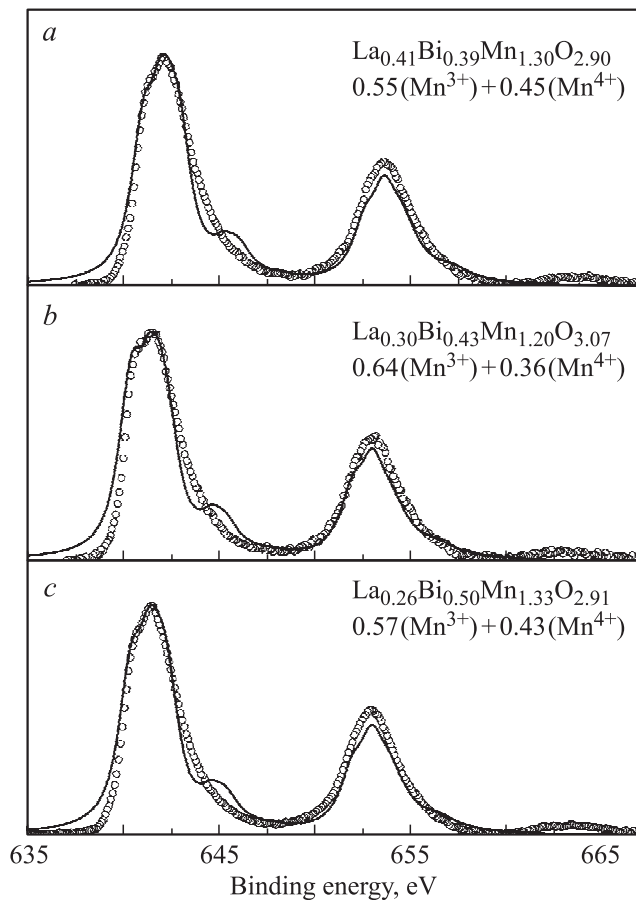


Рис. 2. Экспериментальные $Mn\ 2p$ -спектры LBMО керамик (кружки) и результаты подгонки по формуле (2) суперпозицией расчетных $Mn\ 2p$ -фотоэлектронных спектров Mn^{3+} и Mn^{4+} ионов (линии). (В табл. 2 приведены данные по содержанию в образцах ионов Mn^{3+} по результатам наилучшей подгонки).

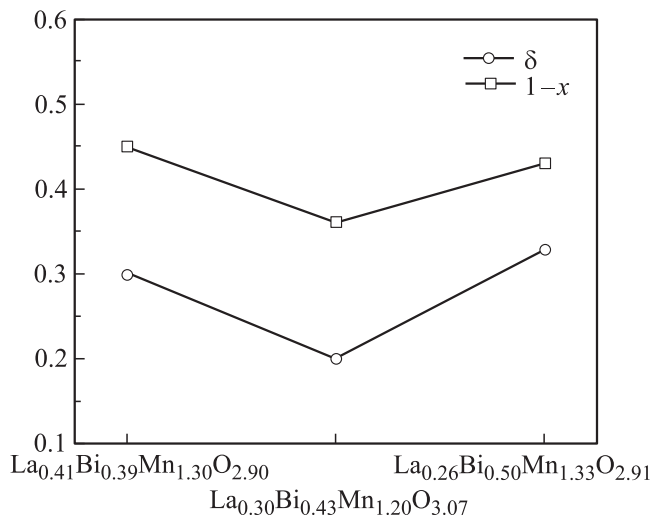


Рис. 3. Зависимость относительной доли $(1-x)$ (см. (3)) ионов Mn^{4+} от δ в керамиках $La_{1-\alpha}Bi_{\beta}Mn_{1+\delta}O_{3\pm\gamma}$.

рентгеноспектрального микроанализа включений MnO_2 . Анализ показывает, что в исследуемых объектах также существует корреляция между содержанием Mn^{4+} и величиной δ , что продемонстрировано на рис. 3.

Известно, что даже в одном из крайних соединений $La_xMnO_{3+\delta}$ нарушение стехиометрии приводит к появлению ионов Mn^{4+} [7]. При этом кристаллическая структура искажается, и параметры ячейки изменяются. Синтез на воздухе, как правило, приводит к формированию нестехиометрического $La_xMnO_{3+\delta}$ с катионными вакансиями [2].

Соединения LBMО являются промежуточными между $LaMnO_3$ и $BiMnO_3$. В условиях синтеза при атмосферном давлении, несмотря на очень близкие ионные радиусы и одинаковые валентности, Bi^{3+} не может полностью заместить La^{3+} [2]. Кроме того, висмут очень летуч, что приводит к появлению дополнительных катионных вакансий [2].

Позиции, которые занимают ионы Mn^{4+} , являются предметом дискуссий. Некоторые авторы считают, что Mn^{4+} располагается в катионных вакансиях решетки, появившихся из-за нестехиометрии (избыток кислорода) [1], другие ставят под сомнение эту точку зрения.

Этот краткий анализ показывает, что появление Mn^{4+} в LBMО связано, в первую очередь, с искажением кристаллической структуры. Это подтверждается установленной в данной работе корреляцией между отклонением от стехиометрии содержания Mn и количеством ионов Mn^{4+} в керамиках LBMО.

6. Заключение

В керамике LBMО наряду с ионами Mn^{3+} обнаружено наличие ионов Mn^{4+} . Относительное содержание ионов Mn^{3+}/Mn^{4+} определено путем подгонки экспериментальных $Mn\ 2p$ -спектров суперпозицией теоретических спектров. Экспериментальные результаты адекватно описываются теорией только при учете влияния температуры на структуру $Mn\ 2p$ -спектров.

Список литературы

- [1] Е. Л. Нараев. УФН **39**, 781 (1996).
- [2] Y.D. Zhao, J. Park, R.-J. Jung, H.-J. Noh, S.-J. Oh. J. Magn. Mater. **280**, 404 (2004).
- [3] O. Troyanchuk, O.S. Mantyskaja, H. Szymczak, M.Yu. Svedun. Low Temp. Phys. **28**, 569 (2002).
- [4] Y.Q. Lin, Y.J. Wu, S.P. Gu, X.M. Chen. Ferroelectrics **388**, 133 (2009).
- [5] A.T. Kozakov, A.G. Kochur, K.A. Googlev, A.V. Nikolsky, I.P. Raevski, V.G. Smotrakov, V.V. Yermkin. J. Electron Spectr. Relat. Phenom. **184**, 16 (2011).
- [6] A.T. Kozakov, A.G. Kochur, K.A. Googlev, A.V. Nikolsky, V.G. Smotrakov, V.V. Eremkin. J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **184**, 508 (2011).
- [7] Т.Н. Тарасенко, А.С. Мазур, А.И. Линник, В.Т. Довгий, Г.И. Маковецкий, К.И. Янушкевич. ФТТ **53**, 899 (2011).