

Зарядовое состояние ионов марганца и нестехиометрия монокристаллов $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_y\text{MnO}_{3-\delta}$

В. Р. Галахов¹⁾, Б. А. Гижевский, Л. В. Елохина, Н. Н. Лошкарева, С. В. Наумов, М. Raekers⁺, М. Neumann⁺,
А. М. Балбашов*

Институт физики металлов Уральского отд. РАН, 620990 Екатеринбург, Россия

⁺*Universität Osnabrück — Fachbereich Physik, D-49069 Osnabrück, Germany*

^{*}*Московский энергетический институт, 117935 Москва, Россия*

Поступила в редакцию 23 декабря 2009 г.

По величине обменного расщепления рентгеновских фотоэлектронных Mn 3s-спектров определены зарядовые состояния и эффективные спины ионов марганца в нестехиометрических монокристаллах манганитов $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_y\text{MnO}_{3-\delta}$ ($x = 0, 0.05, 1$). С использованием данных рентгеновского микроанализа катионов установлен химический состав изученных образцов манганитов, включая содержание кислорода. Найдено, что исследованные монокристаллические манганиты обладают значительной дефектностью как по катионной, так и по кислородной подрешеткам. Продемонстрирована эффективность комплексного использования фотоэлектронной 3s-спектроскопии и рентгеновского микроанализа для определения зарядового состояния ионов марганца и нарушений стехиометрии в легированных и дефектных манганитах.

Манганиты с перовскитной структурой $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ ($\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) привлекают к себе внимание разнообразием магнитных и электрических свойств, зависящих как от степени и типа легирования, так и от нарушений стехиометрии. Крайние соединения в этом ряду обладают различным типом проводимости: в LaMnO_3 наблюдается дырочный тип проводимости, в CaMnO_3 носителями заряда являются электроны. Электронный тип проводимости в CaMnO_3 определяется дефицитом кислорода, к которому склонны соединения этого класса [1].

Легирование трехвалентными ионами La увеличивает концентрацию электронов проводимости. Манганиты с электронным характером легирования $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ ($x < 0.5$), в отличие от дырочных манганитов ($x > 0.5$), обладают рядом особенностей [2]. Это позволяет говорить о “несимметричности” электронного и дырочного легирования манганитов. Легирование, нестехиометрия по кислороду и катионам вызывают изменение зарядового (валентного) состояния ионов Mn, что определяющим образом влияет на магнитные, электрические и оптические свойства соединений этого ряда. С ростом легирования La растет концентрация ионов Mn^{3+} , изменяется соотношение сверхобмена и двойного обмена, возникает многофазное магнитное состояние, происходит кроссовер от поляронной к зон-

ной проводимости [2–4]. При этом изменение некоторых параметров, например спонтанного магнитного момента, удельного электросопротивления при низких температурах происходит немонотонным образом. Дополнительным фактором в ряду свойств $\text{CaMnO}_{3-\delta}$ является упорядочение кислородных вакансий [1]. Отметим, что при высокой концентрации кислородных вакансий ($\delta \sim 0.5$) возможно образование новых кристаллических фаз [5]. Все это определяет важность определения зарядового состояния ионов марганца и кислородной нестехиометрии в системе $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_y\text{MnO}_{3-\delta}$.

Зарядовое состояние ионов зависит от химического состава образца. Однако точность химического анализа элементов, входящих в состав манганитов, особенно с учетом ионов различной валентности, недостаточна для получения надежных выводов. Распространенный метод рентгеновского микроанализа позволяет с надлежащей точностью определять концентрацию тяжелых элементов при использовании эталонных образцов. Однако надежность определения концентрации кислорода этим методом с помощью стандартной аппаратуры невысока. Количественный анализ элементов на основе измерения интенсивности рентгеновских фотоэлектронных спектров по точности уступает рентгеноспектральному микроанализу. Для определения концентрации элементов, входящих в состав манганитов $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_y\text{MnO}_{3-\delta}$, мы использовали комплекс спектральных методов: концентрацию

¹⁾ e-mail: galakhov@ifmlrs.uran.ru

катионов – лантана, кальция и марганца – определяли с помощью рентгеновского микроанализа, а для нахождения зарядового состояния ионов Mn и содержания кислорода в манганитах был использован эффект расщепления рентгеновских фотоэлектронных Mn 3s-спектров, обусловленный обменным взаимодействием 3s-дырок и 3d-электронов. Этот эффект применительно к оксидам марганца, в том числе к манганитам лантана, подробно изучен нами в работе [6]. В настоящей работе эффект обменного расщепления рентгеновских фотоэлектронных Mn 3s-спектров предлагается использовать для определения зарядового состояния ионов Mn в нестехиометрических монокристаллах $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_y\text{MnO}_{3-\delta}$.

Монокристаллы $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ (по навеске $x = 0, 0.05, 0.1$) были выращены в Московском энергетическом институте методом бестигельной зонной плавки с радиационным нагревом в атмосфере Ar, O_2 или на воздухе. Детали технологии, магнитные, транспортные и оптические свойства кристаллов приведены в [2–4]. Рентгеновские дифракционные измерения показали, что образцы являются однофазными. Параметр псевдокубической решетки увеличивается при легировании от 0.7460 нм ($x = 0$) до 0.7491 нм при $x = 0.1$. В монокристаллах этой серии $\text{CaMnO}_{3-\delta}$ наблюдается упорядочение кислородных вакансий [7, 8]. Для получения стехиометрического поликристаллического образца CaMnO_3 синтезированный порошок дополнительно отжигался в атмосфере кислорода.

Концентрации La, Ca и Mn измерены на рентгеновском микроанализаторе JСХА-733 (JEOL). Рентгеновские фотоэлектронные спектры были получены на спектрометре РН1 5600 si. Возбуждение осуществлялось монохроматизированным Al K α -излучением с энергией фотонов 1486.6 эВ и энергетическим разрешением 0.3–0.4 эВ. Образцы перед съемкой ломались в вакууме $5 \cdot 10^{-10}$ торр.

На рис.1 представлены обзорные фотоэлектронные спектры монокристаллов $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_y\text{MnO}_{3-\delta}$, охватывающие валентные полосы исследуемых соединений, а также некоторые внутренние уровни входящих в их состав элементов: Mn 3p, Ca 3s, Ca 3p, La 5s, La 5p и O 2s. Для сравнения приведен спектр LaMnO_3 . Спектры нормированы на интенсивность Mn 3p-линии. В легированных манганитах $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_y\text{MnO}_{3-\delta}$ сигналы La 5s и La 5p заметны лишь при номинальном содержании лантана $x = 0.1$. Некоторое смещение Mn 3p-линий в сторону больших энергий связи для манганитов $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_y\text{MnO}_{3-\delta}$ по сравнению с LaMnO_3 обусловлено химическим сдви-

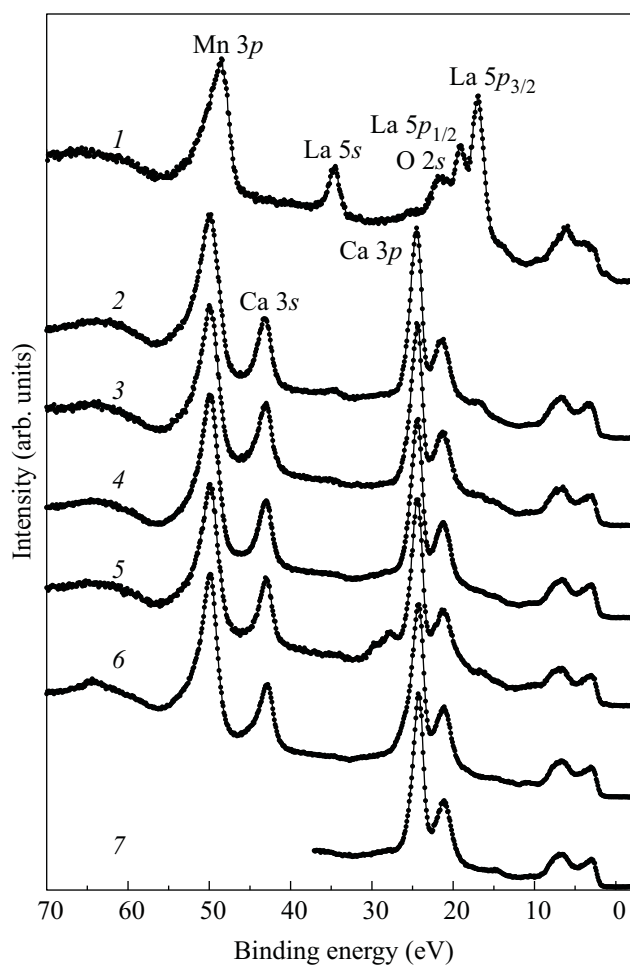


Рис.1. Обзорные рентгеновские фотоэлектронные спектры некоторых манганитов: 1 – $\text{LaMnO}_{3+\delta}$; 2 – $\text{Ca}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{MnO}_{3-\delta}$ (выращен на воздухе); 3 – $\text{Ca}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{MnO}_{3-\delta}$ (выращен в аргоне); 4 – $\text{Ca}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{MnO}_{3-\delta}$ (выращен в кислороде); 5 – $\text{Ca}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{MnO}_{3-\delta}$ (выращен на воздухе); 6 – $\text{CaMnO}_{3-\delta}$ (выращен на воздухе); 7 – CaMnO_3 . Состав образцов приведен по исходной закладке

гом за счет изменения зарядового состояния ионов марганца.

На рис.2 приведены Mn 3s-спектры манганитов $\text{LaMnO}_{3+\delta}$, $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_y\text{MnO}_{3-\delta}$, стехиометрического манганита CaMnO_3 . Каждый спектр разложен на две кривые, представляющие собой среднее между гауссианом и лоренцианом, показан фон, обусловленный неупругим рассеянием фотоэлектронов, рассчитанный по методу Ширли [9]. Взаимодействие между дыркой на 3s-оболочке и 3d-электронами после фотоэмиссионного процесса ведет к формированию мультиплета для четырехвалентных ионов марганца 3F – 5F , а для Mn^{3+} -ионов — 4D и 6D .

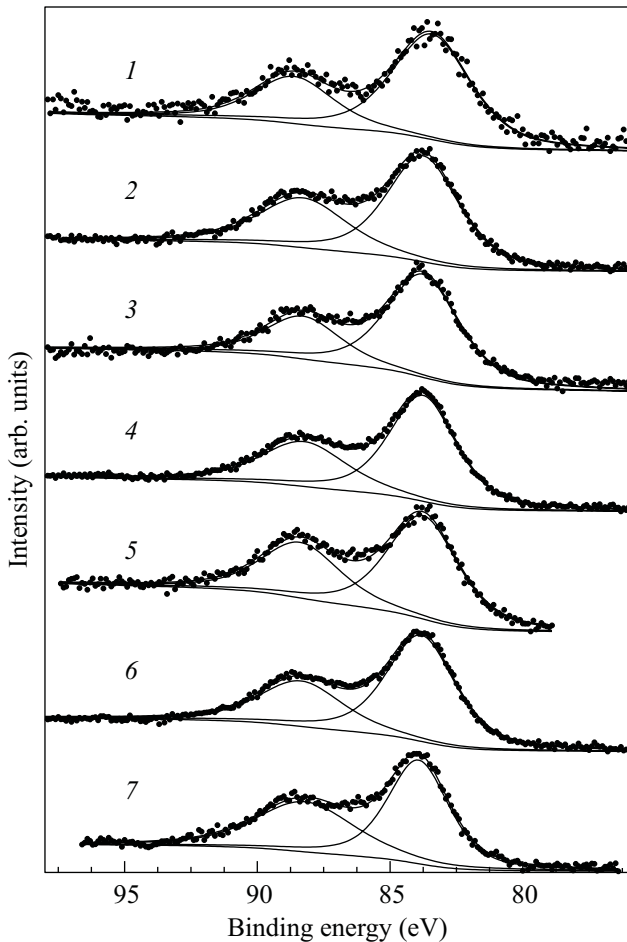


Рис. 2. Рентгеновские фотоэлектронные Mn 3s-спектры: 1 – $\text{LaMnO}_{3+\delta}$; 2 – $\text{Ca}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{MnO}_{3-\delta}$ (выращен на воздухе); 3 – $\text{Ca}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{MnO}_{3-\delta}$ (выращен в аргоне); 4 – $\text{Ca}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{MnO}_{3-\delta}$ (выращен в кислороде); 5 – $\text{Ca}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{MnO}_{3-\delta}$ (выращен на воздухе); 6 – $\text{CaMnO}_{3-\delta}$ (выращен на воздухе); 7 – CaMnO_3 . Каждый спектр разложен на две составляющие, показан фон, обусловленный неупругим рассеянием фотоэлектронов

Величина обменного расщепления ΔE_{3s} в соответствии с теоремой Ван Флека [10] определяется формулой

$$\Delta E_{3s} = \frac{1}{2l+1} (2S+1) G^2(3s, 3d), \quad (1)$$

где S – полный спин $3d$ -электронов в основном состоянии, l – орбитальное квантовое число (для $3d$ -элементов $l = 2$), а $G^2(3s, 3d)$ – слэтеровский интеграл. Рассчитанная по этой формуле величина спектрального расщепления примерно вдвое больше, чем экспериментально измеренная. Этот факт объясняется внутриатомными корреляциями между $3p$ - и $3s$ -электронами [11, 12]. Следует отметить, что

в дополнение к процессам обменного взаимодействия, важную роль в формировании $3s$ -спектров играют эффекты зарядового переноса, имеющие большое значение для соединений переходных элементов конца периода. Для соединений переходных элементов начала и середины периода (в том числе для соединений марганца) эффекты обменного расщепления преобладают над эффектами зарядового переноса, и $3s$ -расщепление отображает локальный момент $3d$ -элементов [13, 14]. Следует отметить, что эффекты гибридизации уменьшают величину $3s$ -расщепления [15, 16].

В манганитах $\text{R}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ (R – редкоземельный элемент, $A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ и т.п.) вследствие замещения ионов R^{3+} ионами A^{2+} должны сосуществовать ионы Mn^{3+} и Mn^{4+} . В этом случае для простой ионной модели $3s$ -спектры должны быть представлены либо двумя дублетами, сформированными спектрами от Mn^{3+} ($S = 2$) и Mn^{4+} ($S = 3/2$), либо же соответствовать эффективной величине спина $3d$ -валентных электронов S_v . В обоих случаях величина расщепления должна отображать зарядовое состояние ионов марганца. Следует отметить, что Mn 3s-спектры легированных манганитов лантана $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ не могут быть представлены суммой спектров базовых соединений $\text{LaMn}^{3+}\text{O}_3$ и $\text{SrMn}^{4+}\text{O}_3$ [6]. Это означает, что $3s$ -спектры в манганитах должны быть чувствительны к изменению заселенности $3d$ -состояний и характеризоваться эффективной величиной спина S_v .

Величина слэтеровского интеграла $G^2(3s, 3d)$ слабо зависит от рода и зарядового состояния элементов [17]. Простая экстраполяция результатов, полученных из спектров двух- и трехвалентных ионов марганца, не подходит для оценки зарядового состояния ионов марганца в зарядовом состоянии, близком к $4+$, поскольку зависимость ΔE_{3s} от величины формальной валентности марганца, согласно [6], немонотонна. В качестве “реперной” величины расщепления мы использовали значение ΔE_{3s} , полученное для практически стехиометричного поликристаллического CaMnO_3 : 4.32 ± 0.08 эВ. Полагая для этого соединения $S_v = 3/2$ и используя формулу (1), мы оценили значения эффективных спинов и спиновых магнитных моментов для остальных нестехиометрических манганитов. Принимая для ионов марганца со спинами $3/2$ и 2 заряды q , равные, соответственно, $4+$ и $3+$, и линейную зависимость заряда от спина, мы оценили по найденным значениям спина S_v заряды для всех изученных в работе манганитов. Результаты приведены в табл. 1.

Известно, что содержание кислорода в образцах $\text{CaMnO}_{3-\delta}$ может меняться в широких пределах [1].

Таблица 1

Величина $3s$ -расщепления (ΔE_{3s}), эффективный спин $3d$ -электронов (S_v), оцененный спиновый магнитный момент (m) и зарядовое состояние иона марганца (q) в манганитах $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_y\text{MnO}_{3-\delta}$

Состав по навеске	Атмосфера роста монокристаллов	ΔE_{3s}	S_v	m	q
		± 0.08 эВ	± 0.07	± 0.14 μ_B	
$\text{LaMnO}_{3+\delta}$	воздух	5.20	1.95	3.9	3.10+
$\text{Ca}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{MnO}_{3-\delta}$	воздух	4.54	1.60	3.2	3.80+
$\text{Ca}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{MnO}_{3-\delta}$	аргон	4.53	1.595	3.2	3.81+
$\text{Ca}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{MnO}_{3-\delta}$	кислород	4.50	1.58	3.2	3.83+
$\text{Ca}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{MnO}_{3-\delta}$	воздух	4.63	1.64	3.3	3.72+
$\text{CaMnO}_{3-\delta}$	воздух	4.52	1.59	3.2	3.82+
CaMnO_3	—	4.32	1.50	3.0	4.00+

Таблица 2

Состав манганитов $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_y\text{MnO}_{3-\delta}$

Состав по навеске	Атмосфера роста монокристаллов	Весовые %			Индексы в формуле			
		Ca	La	Mn	Ca	La	Mn	O
$\text{Ca}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{MnO}_{3-\delta}$	воздух	23.0	7.0	38.4	0.82	0.07	1	2.76
$\text{Ca}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{MnO}_{3-\delta}$	аргон	24.7	5.3	40.0	0.85	0.05	1	2.83
$\text{Ca}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{MnO}_{3-\delta}$	кислород	24.7	4.0	40.0	0.85	0.04	1	2.82
$\text{Ca}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{MnO}_{3-\delta}$	воздух	24.4	3.9	40.7	0.83	0.04	1	2.68
$\text{CaMnO}_{3-\delta}$	воздух	26.5	—	42.6	0.85	—	1	2.76

В сильно дефектных соединениях (фазы переменного состава) вместе с дефицитом по кислороду возможны также вакансии катионов [18]. В работе [3] при анализе магнитных свойств монокристаллов $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{MnO}_{3-\delta}$, в частности, обращается внимание на малые значения эффективного магнитного момента ионов Mn по сравнению с теоретическим, соответствующим химической формуле с учетом кислородных вакансий. Исходя из этого факта, делается предположение о возможном дефиците марганца. Поэтому представляется интересным выяснить дефектность катионных подрешеток.

Соотношение катионов Ca/Mn определялось с помощью рентгеновского микроанализа путем сравнения с эталонными образцами. В качестве эталонов использовались монокристаллы LaMnO_3 и $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ с достаточно хорошо известными составами. Результаты для образцов $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_y\text{MnO}_{3-\delta}$ сведены в табл. 2. Отметим, что панорамная съемка выявила бимодальное распределение La в образце $\text{Ca}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{MnO}_{3-\delta}$, синтезированном в кислороде. Выделяются микрообласти размером примерно 15–30 мкм со следующими относительными концентрациями Ca/La/Mn: 24.6/4.7/40.8 вес.% и 25.5/1.5/41.5 вес.%. Такое распределение La, возможно, связано с технологическими причина-

ми. Заметим, что сегрегация примесей довольно часто наблюдается в полупроводниках. Однако эти вопросы выходят за рамки настоящей статьи и обсуждаться не будут. Средняя концентрация катионов в этом образце определена измерением рентгеновских сигналов при широком электронном пучке и приведена в табл. 2.

Известная величина среднего заряда ионов Mn, а также соотношение катионов позволяют вычислить, исходя из электронейтральности, содержание кислорода в химической формуле. Рассчитанный таким образом состав элементов (как катионов, так и анионов) для манганитов дан в табл. 2. Можно видеть, что состав этих образцов значительно отличается от заложенного по навеске. В работе [8] методами нейтронографии путем анализа сверхструктуры, образованной кислородными вакансиями, установлено содержание кислорода в монокристалле, исследованном в настоящей работе: $\text{CaMnO}_{2.75}$. Эти данные находятся в полном согласии с нашими результатами. Дефектность катионных подрешеток в [8] не обсуждается.

В целом, можно утверждать, что рентгеновская фотоэлектронная Mn $3s$ -спектроскопия является эффективным методом определения зарядового состояния ионов Mn в манганитах. В сочетании с рентгеновским микроанализом этот метод позволяет опре-

делять кислородную нестехиометрию. При анализе свойств системы $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_y\text{MnO}_{3-\delta}$ необходимо учитывать дефектность как по анионной, так и по катионным подрешеткам.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты # 07-02-00540, # 08-03-99071) и проекта “Ведущие научные школы Российской Федерации” (грант НШ-3572.2010.2).

1. K. R. Poeppelmeier, M. E. Leonowicz, J. M. Longo, J. Solid State Chem. **44**, 89 (1982).
2. Н. Н. Лошкарева, А. В. Королев, Н. И. Солин и др., ЖЭТФ **129**, 283 (2006).
3. Н. Н. Лошкарева, А. В. Королев, Т. И. Арбузова и др., ФММ **103**, 261 (2007).
4. Н. Н. Лошкарева, Е. В. Мостовщикова, Н. И. Солин и др., Письма в ЖЭТФ **86**, 432 (2007).
5. L. Suescun, B. Dabrowski, J. Mais et al., Chem. Mater. **20**, 1636 (2008).
6. V. R. Galakhov, M. Demeter, S. Bartkowski et al., Phys. Rev. B **65**, 113102 (2002).
7. С. Ф. Дубинин, Н. Н. Лошкарева, С. Г. Теплоухов и др., ФТТ **47**, 1226 (2005).
8. С. Ф. Дубинин, Н. Н. Лошкарева, С. Г. Теплоухов и др., ФТТ **48**, 1440 (2006).
9. D. A. Shirley, Phys. Rev. B **5**, 4709 (1972).
10. J. N. van Vleck, Phys. Rev. **45**, 405 (1934).
11. P. S. Bagus, A. J. Freeman, and F. Sasaki, Phys. Rev. Lett. **30**, 850 (1973).
12. E.-K. Viinikka and Y. Öhrn, Phys. Rev. B **11**, 4168 (1975).
13. S.-J. Oh, G.-H. Gweon, and J.-G. Park, Phys. Rev. Lett. **68**, 2850 (1992).
14. G.-H. Gweon, J.-G. Park, and S.-J. Oh, Phys. Rev. B **48**, 7825 (1993).
15. K. Okada and A. Kotani, J. Phys. Soc. Japan **61**, 4619 (1992).
16. K. Okada, A. Kotani, and B. Thole, J. Electr. Spectrosc. Relat. Phen. **58**, 325 (1992).
17. V. R. Galakhov, S. Uhlenbrock, S. Bartkowski et al., <http://xxx.lanl.gov/abs/cond-mat-9903354>.
18. А. И. Гусев, *Нестехиометрия, беспорядок, ближний и дальний порядок в твердом теле* М.: Физматгиз, 2007.