

## ТОНКАЯ СТРУКТУРА И ИНВЕРСНАЯ ЗАСЕЛЕННОСТЬ В $MnK_{\beta_1}$ -СПЕКТРАХ $Mn_xZn_yFe_zO_4$ ФЕРРИТОВ

З.А.Самойленко, В.С.Абрамов, Н.Н.Ивахненко

Донецкий физико-технический институт Национальной академии наук Украины  
83114 Донецк, Украина

Поступила в редакцию 6 октября 2000 г.

Изучалась электронная структура монокристаллических ферритов  $Mn_xZn_yFe_zO_4$ . Замечена связь особенностей тонкой структуры рентгеновских спектров с характером заселенности квантовых уровней и предложена схема развития электронной структуры при усилении обменного взаимодействия валентных электронов с усложнением химического состава системы. Обнаружена возможность фазового перехода металл – диэлектрик в интервале составов, соответствующих изменениям плотности от  $\rho = 5.097$  (г/см<sup>3</sup>) до  $\rho = 5.125$  (г/см<sup>3</sup>), для которого характерно изменение зарядового состояния марганца.

PACS: 61.46.+w

Одной из актуальных проблем в настоящее время является выяснение природы зарядового и магнитного упорядочения, электронной структуры в ВТСП и магниторезистивных материалах. В качестве перспективной методики для этой цели используются рентгеновские эмиссионные и абсорбционные спектры [1]. Как показали ранние исследования  $Mn_xZn_yFe_zO_4$  ферритов, даже незначительные изменения их химического состава сопровождаются искажениями дальнего порядка кристаллической структуры и ее кластеризацией, что является причиной нелинейных изменений магнитных параметров [2, 3]. Подобно тому, как изменение межатомного взаимодействия исследовалось в работах [4, 5], мы изучали рентгеновские эмиссионные спектры  $MnK_{\beta_1}$ , потому что в наших ферритах ионы Mn играют главную роль в формировании особенностей атомной структуры и магнитного упорядочения. Для анализа этих спектров разработана “струнная модель”, коррелирующая с особенностями тонкой структуры спектров и позволяющая предсказать и выявить инверсионный механизм перезаселенности электронных состояний марганца (инверсии) в процессе изменения химического состава ферритов, См-5 ( $0.50Fe_2O_3 + 0.298MnO + 0.202ZnO$ ), См-6 ( $0.5343Fe_2O_3 + 0.2915MnO + 0.1742ZnO$ ), См-7 ( $0.5897Fe_2O_3 + 0.2377MnO + 0.1706ZnO$ ), См-1 ( $0.6014Fe_2O_3 + 0.1379MnO + 0.2607ZnO$ ), См-3 ( $0.4645Fe_2O_3 + 0.2974MnO + 0.2381ZnO$ ). Образцы записаны и представлены далее на рис.1, 2 в порядке возрастания рентгеновской плотности от  $\rho = 5.030$  (г/см<sup>3</sup>) до  $\rho = 5.140$  (г/см<sup>3</sup>).

Экспериментально наблюдающиеся разновидности тонкой структуры  $MnK_{\beta_1}$ -линии (что проявляется в многообразии ее формы для исследуемых образцов, рис.1) были исследованы при разложении  $\beta_1$ -линии в виде мультиплетов с жестко заданными значениями энергии  $E_1, E_2, \dots, E_6$ . Значения энергий были оценены теоретически и составляли следующие величины (в эВ):  $E_1 = 6493.76$ ;  $E_2 = 6494.67$ ;  $E_3 = 6495.05$ ;  $E_4 = 6495.32$ ;  $E_5 = 6496.83$ ;  $E_6 = 6497.90$ . В экспериментально полученных спектрах измерялись ординаты интенсивностей, соответствующие конкретным значениям энергии  $E_1, E_2, \dots, E_6$ , затем нормировались для каждого образца

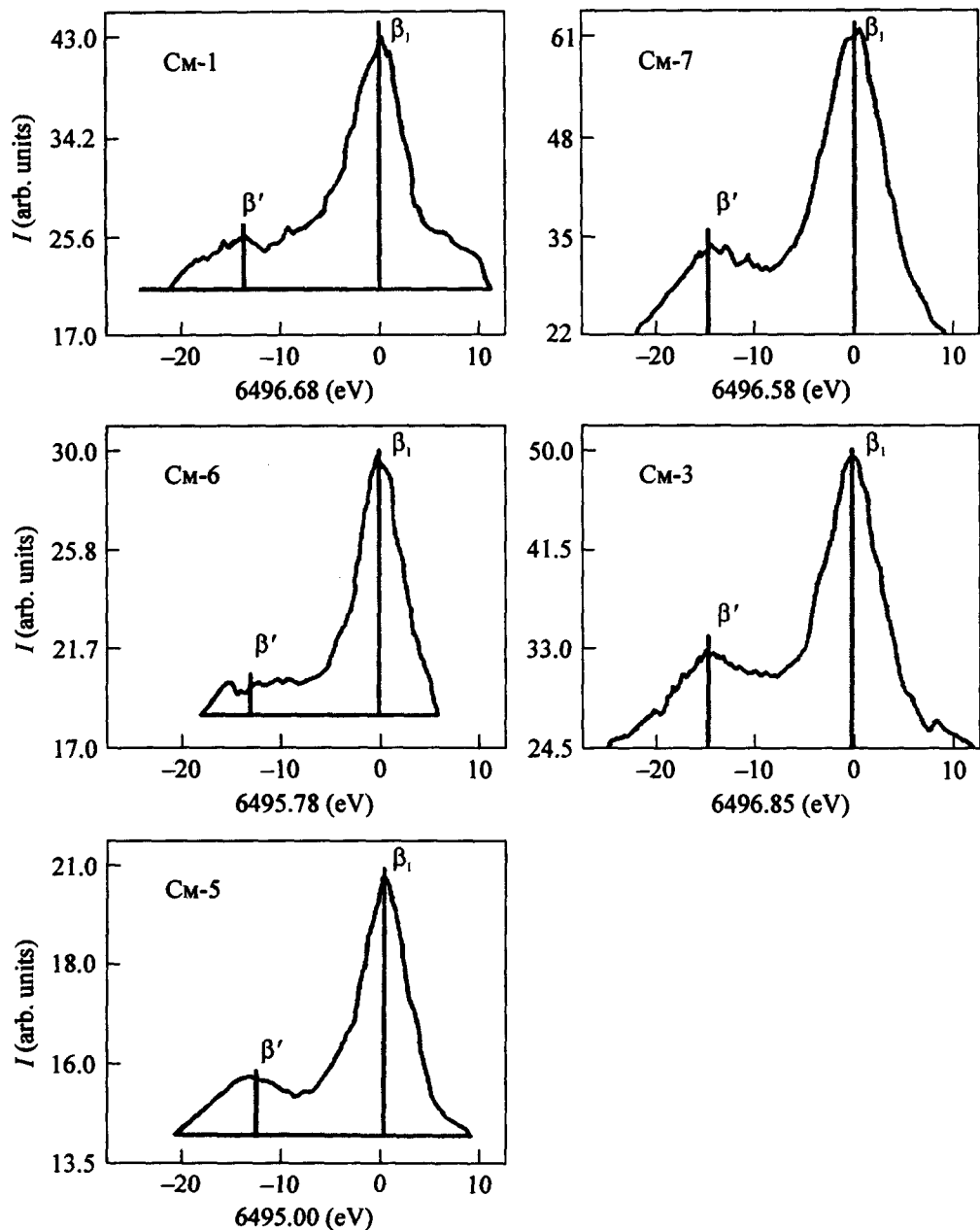


Рис.1. Рентгеновские спектры  $MnK_{\beta_1}$  для образцов  $Mn_2Zn_yFe_zO_4$  (точка 0 соответствует центру тяжести линии)

отдельно, при этом максимальное значение интенсивностей принималось за единицу, а остальные оценивались по соответствующим пропорциям. Результаты проведенных исследований эволюции формы  $MnK_{\beta_1}$ -линии для образцов представлены на рис.2 и характеризуют разновидности заселенностей энергетических состояний при изменении химического состава  $Mn_2Zn_yFe_zO_4$  ферритов.

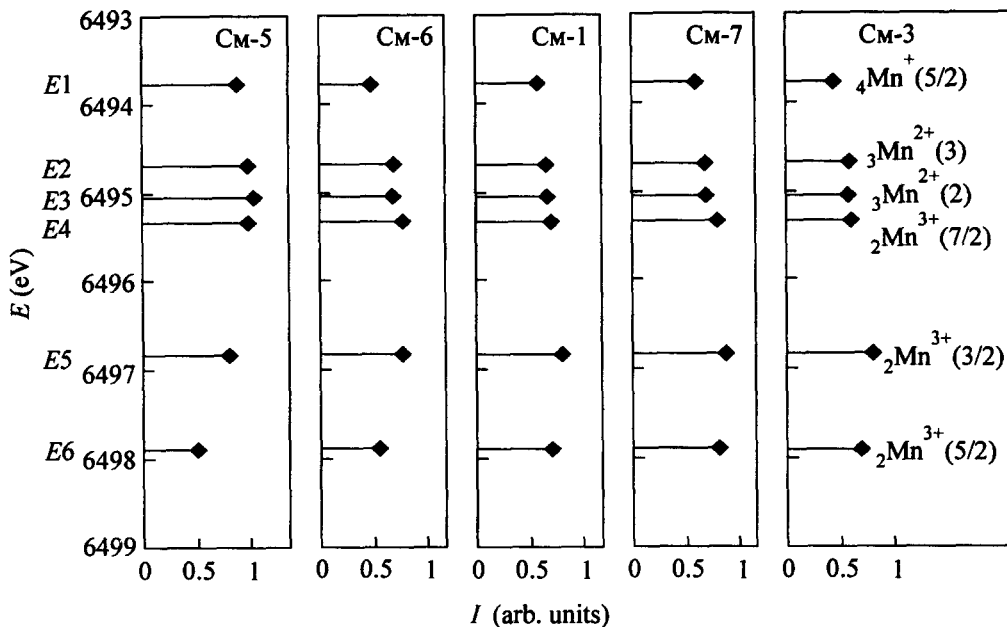


Рис.2. Распределение интенсивности  $MnK\beta_1$  для дискретных значений энергии мультиплета

В то же время, представленные зависимости интенсивностей  $I(E)$  при переходе от СМ-5 к СМ-3 показывают изменение характера преимущественной заселенности от энергетических состояний  $E_3, E_4$  (для образца СМ-5) к  $E_5$  (СМ-3). При этом в образцах СМ-6, СМ-1 и СМ-7 наблюдается переход, сопровождающийся постепенным ослаблением интенсивности в низкоэнергетической группе спектра  $E_1, E_2, E_3, E_4$  и усилением ее в высокоэнергетической группе  $E_5, E_6$ . Данный результат экспериментально доказывает инверсию в перераспределении заселенностей К-состояний Mn и подтверждает факт возможного фазового перехода металл  $\rightarrow$  диэлектрик.

Согласно нашим представлениям на основе микроскопической модели,  $\beta_1$ -линия состоит из мультиплета с энергиями  $E_1, E_2, \dots, E_6$ . За энергетическое положение мультиплетной линии  $\beta_1$  в рамках этой "струнной модели" отвечает основная мода  ${}_3Mn^0 - {}_dMn - {}_3Mn^0$  и мягкие колебательные моды комплексов типа  ${}_2O^- - {}_4Mn^+$ . Магнитные ионы  ${}_3Mn^0$  (электронная конфигурация  $3d^6 4\bar{s}$ ; спиновый  $S = 3/2$ , орбитальный  $L = 2$ , угловой  $J = 7/2$  моменты электронной оболочки; спиновый момент ядра  $I = 5/2$ ) находятся в квантовом состоянии  $|F; m\rangle = |1; \pm 1\rangle$  и обменно связаны через промежуточный ион  ${}_dMn$  (например, диамагнитный  ${}_4Mn^+$  с электронной конфигурацией  $3d^4 4s^2, S = L = 2, J = 0$ ) в квазиодномерную цепочку, образуя своеобразную "струну" с энергией основной моды  $E_0 = 6512.94$  эВ. При этом ионы  ${}_3Mn^0$  можно рассматривать как составные с остовом  ${}_1Mn^+$  ( $3d^6$ ) и дополнительным локализованным  $4\bar{s}$ -электроном (запись вида  $\bar{s}$  означает, что вклад спинового момента  $4\bar{s}$ -электрона противоположен полному моменту конфигурации  $3d^6$ ). Учет вклада спинового момента ядра  ${}^{55}Mn$  видоизменяет магнитные состояния ионов  ${}_3Mn^0$  таким образом, что полный угловой момент электронной оболочки  $J$  складывается с ядерным моментом, образуя полный угловой момент иона с квантовым числом  $F$  (в нашем случае  $F = 1$ ). Кристаллографические направления образуемых валентных

связей описываются параметром  $m = 3 \cos^2 \theta - 1$ , где  $\theta$  – угол между осью  $z$  и локальной осью симметрии (для нашей цепочки  $m = \pm 1$ ). Если  $m = -1$ , то  $\cos^2 \theta = 0$ ,  $\theta = 90^\circ$ , что соответствует плоскостям ( $hk0$ ).

Мягкие колебательные моды описываются параметром порядка  $2\Delta$  и являются нормальными модами цепочек из комплексов типа  ${}_2\text{O}^- - {}_4\text{Mn}^+$  (обменно связанных через промежуточные ионы  ${}_d\text{Mn}$ ) в квантовых состояниях  $|F; m\rangle = |5; \pm 0.5\rangle$ , то есть цепочек типа  $[{}_2\text{O}^- - {}_4\text{Mn}^+] - {}_d\text{Mn} - [{}_2\text{O}^- - {}_4\text{Mn}^+]$ . Полный заряд обсуждаемого комплекса равен нулю. Промежуточный ион, входящий в цепочки мягких мод  ${}_d\text{Mn}$ , соответствует ионам  ${}_4\text{Mn}^+(5/2)$ ,  ${}_3\text{Mn}^{2+}(3)$ ,  ${}_3\text{Mn}^{2+}(2)$ ,  ${}_2\text{Mn}^{3+}(7/2)$ ,  ${}_2\text{Mn}^{3+}(3/2)$ ,  ${}_2\text{Mn}^{3+}(5/2)$ . В скобках указаны квантовые состояния  $F$  промежуточного иона. Ионы марганца расписаны в порядке принадлежности к дискретным энергиям  $E_1, E_2, \dots, E_6$ , расчет которых выполнен по формуле  $E_i = (E_0^2 - 4\Delta_i^2)^{1/2}$ , где  $i = 1, 2, \dots, 6$ . Основные электронные конфигурации, валентные и магнитные состояния ионов марганца, кислорода и комплексов на их основе приведены в работах [6, 7].

Конденсация ( $2\Delta_i \neq 0$ ) указанных мягких мод и связывание их с основной модой сопровождаются образованием квазидвумерных структур с соответствующими энергиями  $E_1, E_2, \dots, E_6$ . Эти структуры описывают особенности потенциального рельефа  $\beta_1$ -линии (тонкой структуры).

Проанализируем экспериментальные спектры на основе предложенной модели. Как видно, цепочка основной моды и комплексы цепочек мягкой моды  ${}_2\text{O}^- - {}_4\text{Mn}^+$  содержат одинаковый диамагнитный ион марганца. Поэтому неэквивалентность взаимодействий (тонкая структура) обусловлена исключительно разными промежуточными ионами марганца мягкой моды. Рассматривая наши спектры рис.2, мы видим, что при увеличении энергии от  $E_1$  к  $E_6$  для наших спектров вариации интенсивностей мультиплетов обусловлены вкладом ионов марганца, различающихся зарядовым и квантовым состоянием от  ${}_4\text{Mn}^+(5/2)$  до  ${}_3\text{Mn}^{2+}(3)$  и далее к  ${}_2\text{Mn}^{3+}(5/2)$ , в направлении увеличения степени ионизации ионов марганца. В системах См-5 и См-6 основной вклад в заселенность уровней  $E_1, E_2, E_3$  и  $E_4$  вносит мягкая мода с промежуточными ионами марганца:  ${}_4\text{Mn}^+(5/2)$ ,  ${}_3\text{Mn}^{2+}(3)$ ,  ${}_3\text{Mn}^{2+}(2)$ ,  ${}_2\text{Mn}^{3+}(7/2)$ , что способствует анизотропному усилению интенсивностей в вершине  $\beta_1$  в виде острого максимума в спектре образца См-6 (рис.1). Размытость пика  $\beta'$  для образца См-6 свидетельствует о неустойчивости электронной подсистемы и решетки в виде беспорядочных флуктуаций в структуре и соответствует ее критическому состоянию при концентрационном фазовом переходе. Для других образцов форма  $\beta'$  более четкая. При изменении состава образцов в См-1 и См-7 самая большая заселенность у уровней  $E_4, E_5$  осуществляется ионами  ${}_2\text{Mn}^{3+}(7/2)$ ,  ${}_2\text{Mn}^{3+}(3/2)$ , что проявляется в изменении асимметрии вершины  $\beta_1$  в виде острого максимума, соответствующего положению со стороны энергий  $E_4, E_5$  (рис.1). Кроме того, для спектра См-1 характерно расщепление кривой  $\beta_1$  с пиками на ее склонах, положение которых соответствует энергиям  $E_1$  и  $E_6$ . Это свидетельствует о локализации заселенностей этих уровней, их слабом перекрытии. В то же время в крайних образцах (См-5 и См-3) преобладает обменное взаимодействие между уровнями, что проявляется в гладкой форме линии  $\beta_1$  (рис.1). Экспериментально установлено смещение центра тяжести линии  $\beta_1$  в сторону высоких энергий (рис.1), усиливающееся при переходе от спектра образца См-5 к См-3, что коррелирует с теоретически предсказанными положениями

доминирующих энергетических состояний из ряда  $E_1, E_2, \dots, E_6$  и свидетельствует об усилении степени ионизации марганца в указанном направлении.

Изложенные выше факты доказывают, что в образцах  $Mn_xZn_yFe_zO_4$  заселенности различных уровней связаны с конкретным типом промежуточного иона  $dMn$  (определяющего глубину потенциальной "ямы"). Так, для образца См-5 характерно практически нормальное (равновесное) распределение заселенностей по уровням (большую заселенность имеют ямы с большей глубиной, то есть с меньшей энергией). Начиная же с образца См-1 к См-3, возникает инверсия заселенностей уровней (большую заселенность имеют ямы с меньшей глубиной, то есть с большей энергией). Возникает неравновесное метастабильное состояние.

Разные промежуточные ионы занимают разные кристаллографические положения в структуре ферритов. Неэквивалентность заселенностей энергетических уровней вызывает локальную искаженность кристаллической решетки, ведущую за собой локальное мезоскопического масштаба нарушение дальнего порядка в твердом растворе с появлением кластеризованной структуры кристаллов, и является причиной появления слабого ферромагнетизма типа Дзялошинского – Мория.

- 
1. Г.М.Элиашберг, в кн. *Физические свойства высокотемпературных сверхпроводников*, под ред. Д.М.Гинзберга, М.: Мир, 1990, стр. 505.
  2. В.И.Архаров, З.А.Самойленко, В.В.Пашенко и др., *Неорганические материалы* **29**, 827 (1993).
  3. В.В.Пашенко, А.М.Нестеров, В.И.Архаров и др., *Доклады Академии наук СССР* **318**, 371 (1991).
  4. А.Т.Шуваев, *Изв. АН СССР, сер. физ.* **25**, 986 (1991).
  5. В.Д.Окунев, З.А.Самойленко, *Письма в ЖЭТФ* **53**, 42 (1990).
  6. V.S.Abramov, V.P.Pashenko, S.I.Khartsev et al., *Functional Materials* **6**, 64 (1999).
  7. В.И.Абрамов, А.И.Линник, *ФТВД* **8**, 90 (1998).