

PACS: 62.50.+p, 71.70.Gm, 75.10.Nr, 75.47.Lx

С.В. Труханов¹, Д.П. Козленко², А.В. Труханов¹

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ И МАГНИТНАЯ СТРУКТУРЫ
АНИОН-ДЕФИЦИТНОГО МАНГАНИТА $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_{2.85}$
ПОД ДЕЙСТВИЕМ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ

¹НПЦ НАН Беларуси по материаловедению
ул. П. Бровки, 19, г. Минск, 220072, Беларусь
E-mail: truhanov@ifftp.bas-net.by

²Объединенный институт ядерных исследований
г. Дубна, Россия

Методом нейтронной дифракции исследованы магнитная и кристаллическая структуры манганита $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_{2.85}$ в диапазоне давлений 0–5 GPa и температур 10–300 К. Обнаружено, что при температуре ниже $T_f \sim 50$ К формируется состояние спинового стекла. В отличие от манганитов $\text{Nd}(\text{Sm})_{0.50}\text{Ba}_{0.50}\text{MnO}_3$, в которых влияние высокого давления приводит к подавлению состояния спинового стекла и появлению ферромагнетизма, в $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_{2.85}$ состояние спинового стекла является стабильным под давлением. Проанализированы причины формирования магнитной структуры анион-дефицитного $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_{2.85}$.

Манганиты со структурой типа перовскита $\text{A}_{1-x}\text{A}'_x\text{MnO}_3$ (А – редкоземельный, А' – щелочноземельный ионы) проявляют большое разнообразие физических свойств в зависимости от типа и степени легирования. Ярким фактом является наблюдаемый в манганитах эффект колоссального магнетосопротивления, открывающий широкие перспективы их использования в устройствах хранения информации и датчиках магнитного поля [1,2].

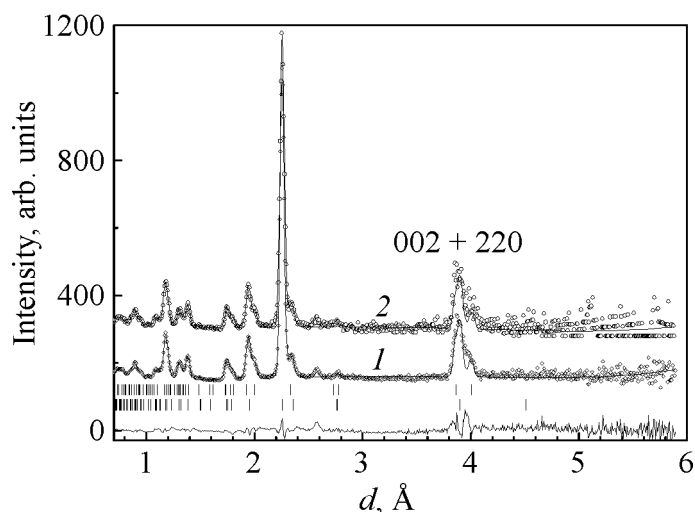
В стехиометрическом $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_3$ с ромбоэдрической кристаллической структурой (пространственная группа $R\bar{3}c$) величина $T_C \approx 370$ К одна из наибольших наблюдаемых в манганитах [3]. Введение кислородных вакансий вызывает существенные изменения в кристаллической структуре и свойствах соединений $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_{3-\delta}$. При $\delta > 0.15$ образуется новая тетрагональная фаза (пространственная группа $I4/mcm$). Исследования магнитных свойств свидетельствуют о подавлении исходного ферромагнитного состояния и возникновении состояния спинового стекла при температуре ниже $T_f \sim 50$ К [4,5].

В манганитах $\text{Nd}(\text{Sm})_{0.50}\text{Ba}_{0.50}\text{MnO}_3$ приложение высокого гидростатического давления до $P \sim 5$ GPa приводит к появлению ферромагнетизма и подавлению состояния спинового стекла [6]. При исследовании магнитных свойств соединения $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_{2.85}$ [7] было установлено, что характерной особенностью состояния спинового стекла является наличие ферромагнитных кластеров, внедренных в антиферромагнитную матрицу. С повышением гидростатического давления в диапазоне до ~ 1 GPa наблюдается рост температуры замерзания магнитных моментов ионов Mn^{3+} в кластерах и температуры магнитного упорядочения с барическими коэффициентами 4.3 и 12.9 K/GPa, при этом объем ферромагнитной части образца увеличивается на 5% [8]. Можно предположить, что приложение достаточно высоких давлений $P > 1$ GPa также может привести к возникновению ферромагнитного состояния в соединениях $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_{3-\delta}$ ($\delta > 0.15$), как это наблюдается в случае $\text{Nd}(\text{Sm})_{0.50}\text{Ba}_{0.50}\text{MnO}_3$.

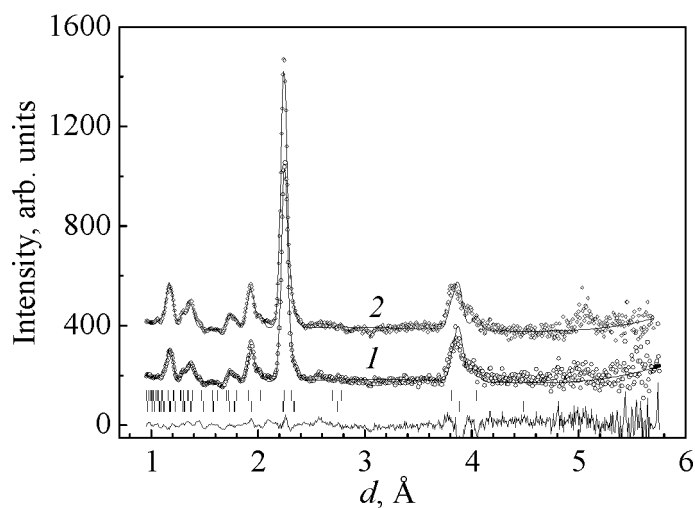
Следует отметить, что в работах [4,7] анализировались результаты измерений только макроскопических физических свойств для анион-дефицитного соединения $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_{2.85}$ – восприимчивости, намагниченности, теплоемкости, электросопротивления. При этом детальное изучение особенностей магнитной структуры на микроскопическом уровне с помощью нейтронной дифракции не проводилось. В настоящей работе представлены результаты исследования влияния высокого гидростатического давления в диапазоне 0–5 GPa на магнитную и кристаллическую структуры анион-дефицитного манганита $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_{2.85}$.

Методика приготовления образца указанного соединения подробно описана в [4]. Величину содержания кислорода определяли термогравиметрическим методом. Эксперименты по нейтронной дифракции проводили на спектрометре ДН-12 [9] импульсного высокопоточного реактора ИБР-2 (ЛНФ им. И.М. Франка, ОИЯИ, Дубна) с использованием камер высокого давления с сапфировыми наковальнями [10] в диапазоне внешних высоких давлений до 4.5 GPa и температур 10–300 K. Объем исследуемых образцов составлял $V \sim 2.5$ mm³. Давление в камере измеряли по сдвигу линии люминесценции рубина с точностью ~ 0.05 GPa. В качестве величины давления на образце использовали значение, усредненное по величинам, определенным в нескольких точках поверхности образца. Градиент распределения давления по поверхности образца не превышал 15%. Для проведения измерений с камерой высокого давления при низких температурах использовали специализированный криостат на базе гелиевого рефрижератора замкнутого цикла. Анализ дифракционных данных производили методом Ритвельда с помощью программ MR1A [11] и FullProf [12].

Участки дифракционных спектров $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_{2.85}$, полученные при нормальном давлении и температурах 290 и 10 K, представлены на рис. 1. Для стехиометрического соединения $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_3$ с ромбоэдрической кристаллической структурой (пространственная группа $R\bar{3}c$) характерной



a



б

Рис. 1. Нейтрон-дифракционные спектры анион-дефицитного соединения $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_{2.85}$, измеренные при $T = 290$ (кривые 1) и 10 К (кривые 2) и обработанные по методу Ритвельда: *a* – при нормальном давлении, *б* – при $P = 5$ ГПа. Паразитный магнитный рефлекс на $d = 5.09$ Å связан с присутствием небольшого количества примеси MnO (~ 3%)

особенностью спектра является наличие одного дифракционного пика (012) (в гексагональной установке) в области $d \sim 3.9$ Å [13]. Наблюдаемое расщепление дифракционного пика в этой области межплоскостных расстояний в случае $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_{2.85}$ (рис. 1) свидетельствует о появлении новой фазы с более низкой симметрией. С помощью полнопрофильного анализа по методу Ритвельда с использованием компьютерной программы FullProf было установлено, что в исследуемом анион-дефицитном образце $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_{2.85}$ сосуществуют две перовскитные фазы с различной симметрией кристаллической решетки – ромбоэдрической (45%, пространственная группа $R\bar{3}c$) и тетрагональной (55%, пространственная группа $I4/mcm$). Кристаллоструктурное фазовое расслоение для образца с близким содержанием кислорода также наблюдалось ранее в работе [5]. Это явление связано с кластеризацией вакансий кислорода. Значения параметров элементарной ячейки $a_r = 5.526(3)$ Å, $c_r = 13.514(6)$ Å для ромбоэдрической фазы (в гексагональной установке) и

$a_t = 5.460(3) \text{ \AA}$, $c_t = 8.009(6) \text{ \AA}$ для тетрагональной, полученные при комнатной температуре, согласуются с результатами предыдущей работы [5].

С понижением температуры при $T < T_f \sim 5 \text{ K}$ не наблюдали появления ни дополнительного вклада в интенсивность ядерных пиков, характерного для ферромагнетизма, ни новых рефлексов, свойственных антиферромагнетизму (рис. 1,а). Такое поведение согласуется с формированием состояния спинового стекла без дальнего магнитного порядка. Перераспределения интенсивностей между ядерными рефлексами также не наблюдали, что свидетельствует о стабильности соотношения объемов ромбоэдрической и тетрагональной фаз.

В кристаллической структуре ромбоэдрической фазы атомы кислорода занимают позиции одного типа 18(e) ($x, 0, 0.25$) (в гексагональной установке) с $x \sim 0.456$, следствием чего являются изотропность кислородных октаэдров MnO_6 с одинаковыми длинами валентных связей Mn-O и углов Mn-O-Mn , а также отсутствие орбитального упорядочения. В этом случае сверхобменные взаимодействия $\text{Mn}^{3+}\text{-O}^{2-}\text{-Mn}^{3+}$ для октаэдрической координации являются ферромагнитными, а для пентаэдрической, вблизи кислородных вакансий – антиферромагнитными. Конкуренция данных взаимодействий и приводит к формированию состояния спинового стекла [14], также этому способствует и кристаллоструктурное фазовое расслоение.

Участки дифракционных спектров, полученные при высоком давлении $P = 5 \text{ GPa}$ и температурах 290 и 10 K, представлены на рис. 1,б. Во всем исследуемом интервале температур наблюдается характерное кристаллоструктурное фазовое расслоение, при этом соотношение объемов ромбоэдрической и тетрагональной фаз почти не изменяется. Параметры элементарной ячейки уменьшаются под давлением почти линейно (рис. 2). Рассчитанные коэффициенты линейной сжимаемости $k_i = -(1/a_{i0})(da_i/dP)_T$ при комнатной температуре составили $k_{ar} = 0.0029$, $k_{cr} = 0.0015 \text{ GPa}^{-1}$ для ромбоэдрической фазы и $k_{at} = 0.0027$, $k_{ct} = 0.0025 \text{ GPa}^{-1}$ для тетрагональной. Модуль всестороннего сжатия $B_0 = -V(dP/dV)_T$ и его производная по давлению $B' = (dB_0/dP)_T$, полученные из анализа барической зависимости объема элементарной ячейки с помощью уравнения Берча–Мурнагана [15], составили

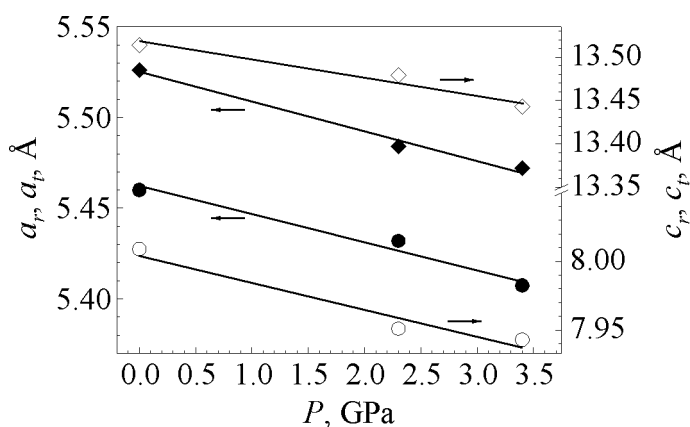


Рис. 2. Барические зависимости параметров элементарной ячейки ромбоэдрической ($\blacklozenge - a_r$, $\diamond - c_r$) и тетрагональной ($\bullet - a_t$, $\circ - c_t$) фаз анион-дефицитного соединения $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_{2.85}$ при комнатной температуре и их линейная интерполяция

$B_0 = 128$ GPa, $B' = 4$ для ромбоэдрической фазы и $B_0 = 122$ GPa, $B' = 4$ – для тетрагональной. Данные значения B_0 заметно меньше величины 167 GPa для стехиометрического $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_3$ [13].

Длины связей Mn–O также почти линейно уменьшаются под давлением, их коэффициенты линейной сжимаемости составляют $k_{\text{Mn-O}} = 0.0026 \text{ GPa}^{-1}$ ($l_{\text{Mn-O}} = 1.967(5) \text{ \AA}$ при $P = 0$) для ромбоэдрической фазы и $k_{\text{Mn-O1}} = 0.0025$, $k_{\text{Mn-O2}} = 0.0041 \text{ GPa}^{-1}$ ($l_{\text{Mn-O1}} = 2.002(5) \text{ \AA}$, $l_{\text{Mn-O2}} = 1.956(5) \text{ \AA}$ при $P = 0$) – для тетрагональной. Данные значения несколько больше величины $k_{\text{Mn-O}} = 0.0020 \text{ GPa}^{-1}$ для стехиометрического $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_3$ [13]. С повышением давления валентный угол Mn–O–Mn в ромбоэдрической фазе увеличивается с 166° (0 GPa) до 166.5° (3.5 GPa), а в тетрагональной фазе Mn–O2–Mn – с 161.6° (0 GPa) до 164.5° (3.5 GPa); значение угла Mn–O1–Mn составляет 180° [16].

С понижением температуры до 10 K в диапазоне давлений 0–5 GPa не наблюдалось дополнительного вклада в интенсивность ядерных пиков, характерного для ферромагнетизма (см. рис. 1,б). Появления новых рефлексов, свойственных антиферромагнетизму, также не обнаружено. Это свидетельствует о стабильности состояния спинового стекла в $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_{2.85}$ в исследуемом диапазоне давлений и температур.

Можно предположить, что формирование ферромагнитного состояния под давлением в манганитах с исходным состоянием спинового стекла происходит путем укрупнения и объединения ферромагнитных кластеров, внедренных в антиферромагнитную матрицу. В отличие от стехиометрических манганитов, в анион-дефицитных существуют принципиальные ограничения на характерный размер кластеров, поскольку вблизи кислородных вакансий магнитное взаимодействие между соседними кластерами очень мало из-за большого расстояния между ионами Mn $\sim 3.9 \text{ \AA}$ и очень слабого прямого обменного взаимодействия. Концентрация вакансий $\delta \sim 0.15$ приводит к заметной вероятности их обнаружения уже в 1–2 координационных сферах, содержащих 6 и 16 ионов кислорода соответственно. Таким образом, в случае изотропного распределения кислородных вакансий, имеющего место в ромбоэдрической фазе $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_{2.85}$, можно оценить характерный размер ферромагнитного кластера порядка 1–2 расстояний Mn–O–Mn, т.е. $\sim 4\text{--}8 \text{ \AA}$. Эта оценка сопоставима со значением размера ферромагнитных кластеров $\sim 10 \text{ \AA}$, полученным из магнитных измерений в $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_{2.85}$ [7]. Под давлением до 1 GPa наблюдался некоторый рост объемной доли ферромагнитных кластеров, что, по-видимому, связано с усилением ферромагнитных сверхобменных взаимодействий и увеличением размеров ферромагнитных кластеров до предельно допустимого максимального значения, определяемого локальной геометрией распределения вакансий кислорода [17].

1. *M.B. Salamon, M. Jaime*, Rev. Mod. Phys. **73**, 583 (2001).
2. *С.М. Дунаевский*, ФТТ **46**, 193 (2004).
3. *A. Urushibara, Y. Moritomo, T. Arima, A. Asamitsu, G. Kido, Y. Tokura*, Phys. Rev. **B51**, 14103 (1995).
4. *С.В. Труханов*, ЖЭТФ **127**, 107 (2005).
5. *С.В. Труханов, И.О. Троянчук, А.В. Труханов, И.А. Бобриков, В.Г. Симкин, А.М. Балагуров*, Письма в ЖЭТФ **84**, 310 (2006).
6. *N. Takeshita, C. Terakura, D. Akahoshi, Y. Tokura, H. Takagi*, Phys. Rev. **B69**, 180405 (2004).
7. *С.В. Труханов, И.О. Троянчук, А.В. Труханов, И.М. Фита, А.Н. Васильев, А. Maignan, H. Szymczak*, Письма в ЖЭТФ **84**, 36 (2006).
8. *С.В. Труханов, В.В. Федотова, И.О. Троянчук, А.В. Труханов, И.М. Фита, H. Szymczak*, ФТВД **16**, № 4, 103 (2006).
9. *V.L. Aksenov, A.M. Balagurov, V.P. Glazkov, D.P. Kozlenko, I.V. Naumov, B.N. Savenko, D.V. Sheptyakov, V.A. Somenkov et al.*, Physica **B265**, 258 (1999).
10. *В.П. Глазков, И.Н. Гончаренко*, ФТВД **1**, № 1, 56 (1991).
11. *V.B. Zloказov, V.V. Chernyshev*, J. Appl. Cryst. **25**, 447 (1992).
12. *J. Rodriguez-Carvajal*, Physica **B192**, 55 (1993).
13. *D.P. Kozlenko, I.N. Goncharenko, B.N. Savenko, V.I. Voronin*, J. Phys.: Condens. Matter **16**, 6755 (2004).
14. *С.В. Труханов, М.В. Бушинский, И.О. Троянчук, Г. Шимчак*, ЖЭТФ **126**, 874 (2004).
15. *F.J. Birch*, J. Geophys. Res. **91**, 4949 (1986).
16. *Д.П. Козленко, С.В. Труханов, Е.В. Лукин, И.О. Троянчук, Б.Н. Савенко, В.П. Глазков*, Письма в ЖЭТФ **85**, 123 (2007).
17. *D.P. Kozlenko, S.V. Trukhanov, E.V. Lukin, I.O. Troyanchuk, B.N. Savenko*, The Eur. Phys. J. **B58**, 361 (2007).

С.В. Труханов, Д.П. Козленко, А.В. Труханов

КРИСТАЛІЧНА І МАГНІТНА СТРУКТУРИ АНІОН-ДЕФІЦИТНОГО МАНГАНІТУ $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_{2.85}$ ПІД ДІЄЮ ВИСОКОГО ТИСКУ

Методом нейтронної дифракції досліджено магнітну і кристалічну структури манганіту $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_{2.85}$ в діапазоні тиску 0–5 GPa і температур 10–300 К. Виявлено, що при температурі нижче $T_f \sim 50$ К формується стан спінового скла. На відміну від манганітів $\text{Nd}(\text{Sm})_{0.50}\text{Ba}_{0.50}\text{MnO}_3$, в яких вплив високого тиску призводить до пригнічення стану спінового скла і появи феромагнетизму, в $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_{2.85}$ стан спінового скла є стабільним під тиском. Проаналізовано причини формування магнітної структури аніон-дефіцитного $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_{2.85}$.

S.V. Trukhanov, D.P. Kozlenko, A.V. Trukhanov

CRYSTALLINE AND MAGNETIC STRUCTURES OF ANION-DEFICIENT MANGANITE $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_{2.85}$ INFLUENCED BY HIGH PRESSURE

Magnetic and crystalline structures of manganite $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_{2.85}$ have been studied by the neutron diffraction method in the 0–5 GPa pressure and 10–300 K temperature range. It has been determined that a spin-glass state is formed at a temperature below $T_f \sim 50$ K. In contrast to manganites $\text{Nd}(\text{Sm})_{0.50}\text{Ba}_{0.50}\text{MnO}_3$ where the application of high pressure results in suppression of spin-glass state and origination of ferromagnetism, in $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_{2.85}$ the spin-glass state is stable under pressure. Reasons for what the magnetic structure of anion-deficient $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_{2.85}$ is formed have been analysed.

Fig. 1. Neutron diffraction spectra of anion-deficient compound $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_{2.85}$ measured for $T = 290$ (curve 1) and 10 K (curve 2) and processed by the Rotweld method: a – normal pressure, b – for $P = 5$ GPa. The parasitic magnetic reflex at $d = 5.09$ Å is due to the presence of MnO impurity in a low amount ($\sim 3\%$)

Fig. 2. Pressure dependences of unit-cell parameters for rhombohedral ($\blacklozenge - a_r, \diamond - c_r$) and tetragonal ($\bullet - a_t, \circ - c_t$) phases of anion-deficient $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_{2.85}$ at room temperature and their linear interpolation