

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

А.В. Труханов¹, Д.П. Козленко², Т.А. Чан², С.В. Труханов¹,
С.Е. Кичанов², А.Н. Васильев³

ИССЛЕДОВАНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ И МАГНИТНОЙ СТРУКТУР МАНГАНИТА $Pr_{0.7}Ba_{0.3}MnO_3$ ПОД ВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ

¹Научно-практический центр

Национальной академии наук Беларуси по материаловедению
ул. П. Бровки, 19, г. Минск, 220072, Республика Белоруссия

²Объединенный институт ядерных исследований

ул. Ж. Кюри, 6, г. Дубна, 141980, Московская область, Россия

³Кафедра физики низких температур и сверхпроводимости, МГУ им. М.В. Ломоносова
Воробьевы горы, г. Москва, 119899, Россия

Статья поступила в редакцию 12 октября 2012 года

Методом нейтронной дифракции исследованы кристаллическая и магнитная структуры анион-стехиометрического манганита $Pr_{0.70}Ba_{0.30}MnO_3$ в диапазоне давлений 0–5 GPa и температур 10–300 K. Определены барические зависимости параметров и объема элементарной ячейки, межатомных связей Mn–O в орторомбической структуре симметрии $Im\bar{m}a$. При давлении $P = 1.9$ GPa в области низких температур обнаружен магнитный фазовый переход из ферромагнитного (ФМ) состояния ($T_C \sim 197$ K) в антиферромагнитное (АФМ) А-типа ($T_N \sim 153$ K). Ферро- и антиферромагнитная фазы сосуществуют в диапазоне давлений до $P \sim 5.1$ GPa. Рассчитаны барические коэффициенты для ФМ- и АФМ-фаз.

Ключевые слова: манганиты, нейтронная дифракция, высокое давление, магнитные свойства

Манганиты со структурой типа перовскита $A_{1-x}A'_xMnO_3$ (А – редкоземельный, А' – щелочноземельный ионы) проявляют большое разнообразие физических свойств в зависимости от порядкового номера и концентрации замещающих ионов. Корреляция структурных, электронных, магнитных и магнитотранспортных свойств замещенных манганитов вызывает высокую чувствительность к изменению термодинамических параметров (температура и давление), а также к внешним воздействиям (внешние магнитные поля). Ярким фактом является наблюдаемый в манганитах эффект колоссального магнетосопротивления, открывающий широкие перспективы их использования в устройствах хранения информации и датчиках магнитного поля [1,2].

Магнитные свойства замещенных манганитов обусловлены влиянием двух конкурирующих факторов: 1) двойного обмена (связан с выигрышем кинети-

ческой энергии за счет переноса делокализованных e_g -электронов по связям $Mn^{+3}-O-Mn^{+4}$; 2) сверхобмена между магнитными моментами ионов Mn за счет локализованных t_{2g} -электронов [3]. Первый фактор способствует ФМ-упорядочению ионов марганца, второй – АФМ-упорядочению. Двойной обмен является доминирующим взаимодействием не только в празеодим-бариевых манганитах, но также и в стронций- и кальцийзамещенных манганитах лантана и неодима. Известно, что в области замещений $0.2 < x < 0.5$ для $R_{1-x}A_xMnO_3$ (где $R = La, Pr, Nd$; $A = Ba, Sr$) двойной обмен обуславливает переход из парамагнитного диэлектрического состояния в ФМ-металлическое состояние.

Недавние исследования показали, что воздействие высокого давления приводит к значительным изменениям физических свойств замещенных манганитов. Причем характер этих изменений сильно зависит от симметрии кристаллической структуры [4–8]. Например, в манганитах $Nd(Sm)_{0.50}Ba_{0.50}MnO_3$ приложение высокого гидростатического давления до $P \sim 5$ GPa вызывает появление ферромагнетизма и подавление состояния спинового стекла [9]. При исследовании магнитных свойств анион-дефицитного твердого раствора $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_{2.85}$ [10] было установлено, что с увеличением гидростатического давления в диапазоне до ~ 1 GPa наблюдается повышение температуры замерзания магнитных моментов ионов Mn^{3+} в кластерах и температуры магнитного упорядочения с барическими коэффициентами 4.3 и 12.9 K/GPa. А в соединениях $La_{0.75}Ca_{0.25}MnO_3$ и $Pr_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ с орторомбической кристаллической структурой (SG: *Pnma*) при воздействии давлений свыше 2 GPa отмечено подавление исходного ФМ-состояния и появление АФМ-упорядочения *A*-типа [4,5], причем эти две фазы (ФМ и АФМ) сосуществуют в интервале давлений до 5 GPa, а температура Кюри демонстрирует аномальный рост с барическим коэффициентом 12 K/GPa для состава $La_{0.75}Ca_{0.25}MnO_3$ [4]. В то же время для состава $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ с ромбоэдрической структурой (SG: *R3c*) ФМ-состояние остается стабильным в диапазоне давлений до 8 GPa, а температура Кюри растет со значительно меньшим барическим коэффициентом (~ 4 K/GPa) [8].

Можно предположить, что приложение достаточно высоких давлений $P > 1$ GPa также может привести к изменениям магнитной структуры с возникновением АФМ-фазы, как это наблюдается в случае $La_{0.75}Ca_{0.25}MnO_3$.

Методика приготовления поликристаллических образцов $Pr_{0.7}Ba_{0.3}MnO_3$ методом твердофазных реакций подробно описана в [11]. Эксперименты по нейтронной дифракции проводили на спектрометре ДН-12 [12] импульсного высокопоточного реактора ИБР-2 (ЛНФ им. И.М. Франка, ОИЯИ, Дубна) с использованием камер высокого давления с сапфировыми наковальнями [13] в диапазоне внешних высоких давлений до 5 GPa и температур 10–300 К. Объем исследуемых образцов составлял $V \sim 2.5$ mm³. Дифракционные спектры измеряли при углах рассеяния $2\theta = 90$ и 45° , для которых разрешение дифрактометра на длине волны 2 Å составляло $\Delta d/d = 0.02$ и 0.025 соответ-

ственно. 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 MRIA [14] и FullProf [15].

Нейтронные дифракционные спектры $\text{Pr}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$, полученные при различных давлениях и температурах, показаны на рис. 1. При нормальном давлении и температурах ниже $T_C \sim 197$ К наблюдается увеличение интенсивности дифракционных пиков (200)/(002)/(121) и (101)/(020), расположенных на межплоскостных расстояниях $d \sim 2.78$ и ~ 3.91 Å (что указывает на формирование основного ФМ-состояния). Магнитный момент иона марганца (при 10 К) составляет $\sim 3.6(1)\mu_B$. При повышении давления происходит анизотропное сжатие кислородных октаэдров вдоль оси b .

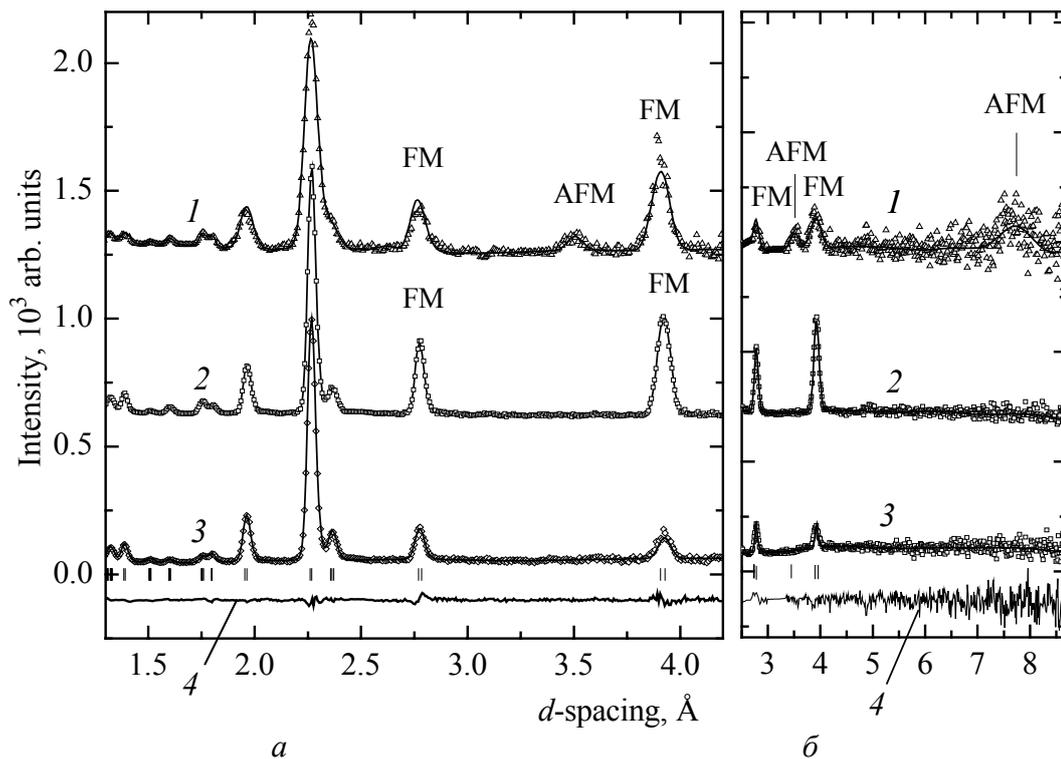


Рис. 1. Участки дифракционных спектров $\text{Pr}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$, обработанных по методу Ритвельда для углов рассеяния $2\theta = 90^\circ$ (а) и 45.5° (б): 1 – $P = 5.1$ GPa, $T = 10$ К; 2 – $P = 0$, $T = 10$ К; 3 – $P = 0$, $T = 300$ К. Показаны экспериментальные точки, вычисленный профиль и разностная кривая (4) (для $P = 0$, $T = 300$ К). Вертикальными штрихами указаны рассчитанные положения структурных дифракционных пиков. Наиболее интенсивные АФМ-пики и пики с ФМ-вкладом помечены символами «AFM» и «FM» соответственно

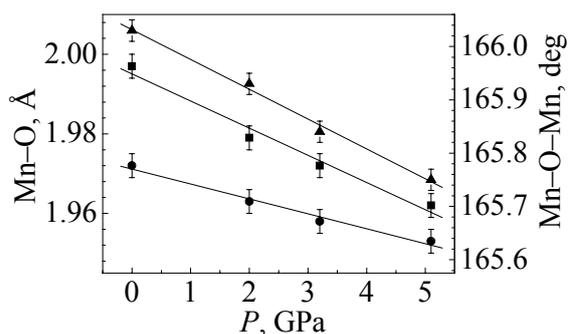


Рис. 2. Зависимость длин связей Mn–O1 (–■–), Mn–O2 (–●–) и угла $\langle \text{Mn–O–Mn} \rangle$ (–▲–) от давления в $\text{Pr}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$ при комнатной температуре и их линейная интерполяция

На рис. 2 представлены данные по длинам связей Mn–O1 и Mn–O2, а также по изменению валентного угла Mn–O–Mn при различных давлениях. Это подтверждается различными значениями коэффициентов линейной сжимаемости $k_i = -(1/l_{\text{Mn-O}i})(dl_{\text{Mn-O}i}/dP)_T$ ($i = 1, 2$) для связи Mn–O1 ($k_{\text{Mn-O1}} \sim 0.0035 \text{ GPa}^{-1}$) по сравнению с Mn–O2 ($k_{\text{Mn-O2}} \sim 0.0019 \text{ GPa}^{-1}$). Среднее значение валентного угла Mn–O–Mn уменьшается от 166.0 до 165.7° (рис. 2). При давлении 1.9 GPa и температуре ниже 190 K также наблюдается вклад в интенсивность дифракционных пиков (200)/(002)/(121) и (101)/(020), соответствующих формированию ФМ-фазы. Кроме того, при температурах ниже $T \sim 153 \text{ K}$ обнаружено появление новых магнитных рефлексов (010) и (111) на межплоскостных расстояниях $d \sim 7.50$ и $\sim 3.44 \text{ \AA}$ (см. рис. 1), что соответствует появлению новой АФМ-фазы с упорядочением A -типа, которая сосуществует с ФМ-фазой. Магнитные моменты марганца АФМ-фазы расположены в плоскостях ac . Они ориентированы параллельно друг другу в пределах этих плоскостей и изменяют свое направление на противоположное в соседних плоскостях, перпендикулярных плоскости b орторомбической структуры. Температурные зависимости значений магнитных моментов ионов марганца для АФМ- и ФМ-фаз при разных давлениях приведены на рис. 3. Значения магнитного момента Mn при $T = 10 \text{ K}$ составляют $\sim 3.2(1)\mu_B$ (для ФМ-фазы) и $\sim 1.8(1)\mu_B$ (для АФМ-фазы). При увеличении давления до 5.1 GPa магнитный момент ионов марганца ФМ-фазы снижается до $\sim 2.7(1)\mu_B$, а для АФМ-фазы увеличивается до $\sim 2.5(1)\mu_B$. Качественное различие температурных зависимостей магнитных моментов подтверждает предположение о наличии объемных областей ФМ- и АФМ-фаз под давлением и позволяет исключить альтернативную модель скошенного АФМ-состояния в $\text{Pr}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$. С повышением давления происходит снижение температуры Кюри от 197 K ($P = 0$) до 185 K ($P = 5.1 \text{ GPa}$) с отрицательным барическим коэффициентом $dT_C/dP = -2.3 \text{ K/GPa}$. При этом температура Нееля увеличивается от 153 K ($P = 1.9 \text{ GPa}$) до 179 K ($P = 5.1 \text{ GPa}$) с положительным барическим коэффициентом $dT_N/dP = 8 \text{ K/GPa}$. Отрицательный барический коэффициент для ФМ-фазы скорее всего обусловлен снижением угла Mn–O–Mn и, как следствие, уменьшением зоны носителей заряда.

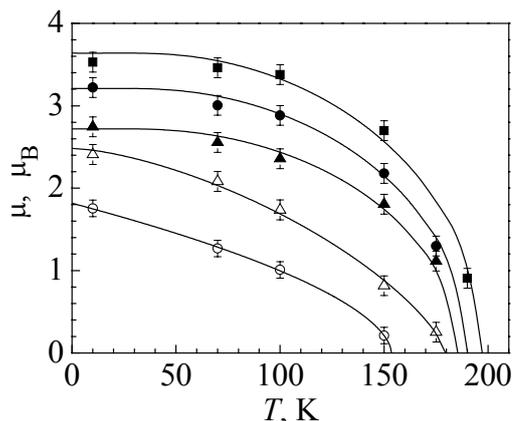


Рис. 3. Температурная зависимость магнитного момента марганца для ФМ-фазы и АФМ-фазы *A*-типа при различных давлениях, GPa: 5.1 (▲ – ФМ, △ – АФМ), 1.9 (● – ФМ, ○ – АФМ), 0 (■ – ФМ)

Результаты данных исследований показывают, что воздействие высокого давления на $\text{Pr}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$ подавляет исходное ФМ-состояние и ведет к появлению АФМ-состояния *A*-типа, обусловленного анизотропным сжатием кислородных октаэдров. Температура Кюри уменьшается с отрицательным барическим коэффициентом ($dT_C/dP = -2.3 \text{ K/GPa}$), а температура Нееля увеличивается с положительным барическим коэффициентом ($dT_N/dP = 8 \text{ K/GPa}$). Наблюдаемое поведение T_C резко отличается от поведения других манганитов (например, $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ и $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{MnO}_3$) с орторомбической (*Pnma*) и ромбоэдрической (*R3c*) структурами, где при воздействии высоких давлений отмечен рост температуры Кюри с большими значениями барических коэффициентов.

Настоящая работа была частично поддержана РФФИ (гранты № 10-02-90908 и № 12-02-90904).

1. R. von Helmholt, J. Wecker, B. Holzapfel, L. Schultz, and K. Samwer, Phys. Rev. Lett. **71**, 2331 (1993).
2. M.V. Salamon, M. Jaime, Rev. Mod. Phys. **73**, 583 (2001).
3. E. Dagotto, T. Hotta, and A. Moreo, Phys. Rep. **344**, 1 (2001).
4. Д.П. Козленко, С.Е. Кичанов, В.И. Воронин, Б.Н. Савенко, В.П. Глазков, Е.А. Киселева, Н.В. Проскурнина, Письма в ЖЭТФ **82**, 501 (2005).
5. Д.П. Козленко, Т.А. Чан, С.Е. Кичанов, Z. Jirák, L.S. Dubrovinsky, Б.Н. Савенко, Письма в ЖЭТФ **92**, 654 (2010).
6. Д.П. Козленко, Б.Н. Савенко, ЭЧАЯ **37**, вып. 7, 5 (2006).
7. A. Congeduti, P. Postorino, E. Caramagno, M. Nardone, A. Kumar, and D.D. Sarma, Phys. Rev. Lett. **86**, 1251 (2001).
8. D.P. Kozlenko, I.N. Goncharenko, B.N. Savenko, V.I. Voronin, J. Phys.: Condens. Matter **16**, 6755 (2004).
9. С.В. Труханов, И.О. Троянчук, А.В. Труханов, И.А. Бобриков, В.Г. Симкин, А.М. Балагуров, Письма в ЖЭТФ **84**, 310 (2006).
10. N. Takeshita, C. Terakura, D. Akahoshi, Y. Tokura, H. Takagi, Phys. Rev. **B69**, 180405 (2004).

11. С.В. Труханов, В.А. Хомченко, Л.С. Лобановский, М.В. Бушинский, Д.В. Карпинский, В.В. Федотова, И.О. Троянчук, А.В. Труханов, С.Г. Степин, Р. Шимчак, К.Е. Ботез, А. Адайр, ЖЭТФ **130**, 457 (2006).
12. С.В. Труханов, Д.П. Козленко, А.В. Труханов, ФТВД **19**, № 2, 25 (2009).
13. V.L. Aksenov, A.M. Balagurov, V.P. Glazkov, D.P. Kozlenko, I.V. Naumov, B.N. Savenko, D.V. Sheptyakov, V.A. Somenkov, A.P. Bulkin, V.A. Kudryashev, V.A. Trounov, Physica **B265**, 258 (1999).
14. В.П. Глазков, И.Н. Гончаренко, ФТВД **1**, № 1, 56 (1991).
15. V.B. Zloказov and V.V. Chernyshev, J. Appl. Cryst. **25**, 447 (1992).

A.V. Труханов, Д.П. Козленко, Т.А. Чан, С.В. Труханов, С.С. Кичанов, А.Н. Васильев

ДОСЛІДЖЕННЯ КРИСТАЛІЧНОЇ ТА МАГНІТНОЇ СТРУКТУРИ МАНГАНІТУ $\text{Pr}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$ ПІД ВИСОКИМ ТИСКОМ

Методом нейтронної дифракції досліджено кристалічну та магнітну структури аніон-стехіометричного манганіту $\text{Pr}_{0.70}\text{Ba}_{0.30}\text{MnO}_3$ в діапазоні тиску 0–5 GPa і температур 10–300 К. Визначено баричні залежності параметрів й об'єму елементарної комірки, міжатомних зв'язків Mn–O в орторомбічній структурі симетрії *Imma*. При тиску $P = 1.9$ GPa в області низьких температур виявлено магнітний фазовий перехід із феромагнітного (ФМ) стану ($T_C \sim 197$ К) в антиферомагнітний (АФМ) *A*-типу ($T_N \sim 153$ К). Феро- й антиферомагнітні фази співіснують у діапазоні тиску до $P \sim 5.1$ GPa. Розраховано баричні коефіцієнти для ФМ- і АФМ-фаз.

Ключові слова: манганіти, нейтронна дифракція, високий тиск, магнітні властивості

A.V. Trukhanov, D.P. Kozlenko, T.A. Chan, S.V. Trukhanov, S.E. Kichanov, A.N. Vasiliev

THE CRYSTAL AND MAGNETIC STRUCTURE INVESTIGATION OF THE $\text{Pr}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$ MANGANITE UNDER HIGH PRESSURE

The recent studies have shown that in manganites $\text{Nd}(\text{Sm})_{0.50}\text{Ba}_{0.50}\text{MnO}_3$, application of high hydrostatic pressure up to $P \sim 5$ GPa results in ferromagnetism and suppresses spin glass state. It can be assumed that the application of high pressures $P > 1$ GPa to $\text{Pr}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$ can also cause changes in the magnetic structure with emergence of the antiferromagnetic (AFM) phase, as is observed in the case of $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{MnO}_3$.

At normal pressure and temperatures below $T \sim 197$ K, the increase in the intensity of the (200)/(002)/(121) and (101)/(020) diffraction peaks located at $d \sim 2.78$ and ~ 3.91 Å is observed, which indicates formation of the main ferromagnetic state. The magnetic moment of the manganese ion at 10 K is $\sim 3.6(1)\mu_B$. When the pressure rises, anisotropic compression of the oxygen octahedra along *b* axis occurs. The mean value of the Mn–O–Mn bond angle decreases from 166.0 to 165.7°. At temperatures below $T = 153$ K, the emergence of new (010) and (111) magnetic reflections at $d \sim 7.50$ and ~ 3.44 Å is detected, which corresponds to appearance of a new AFM-phase with the *A*-type ordering, which coexists with the FM-phase. The magnetic moments of the manganese of

AFM-phase are in the *ac* planes. They are oriented parallel to each other within these planes and change its direction on the opposite one in the neighbor planes perpendicular to the *b* plane of the orthorhombic structure. The values of the magnetic moment of Mn at $T = 10$ K are $\sim 3.2(1)\mu_B$ (for FM-phase) and $\sim 1.8(1)\mu_B$ (for the AFM-phase). With increasing pressure, the reduction of the Curie temperature from 197 K ($P = 0$) to 185 K ($P = 5.1$ GPa) occurs with negative $dT_C/dP = -2.3$ K/GPa pressure coefficient. In this case, the Neel temperature increases from 153 K ($P = 1.9$ GPa) to 179 K ($P = 5.1$ GPa) with positive $dT_N/dP = 8$ K/GPa pressure coefficient. The negative pressure coefficient for the FM-phase is likely determined by the reduction of Mn–O–Mn angle and consequently by decrease of the zone of charge carriers.

The results of these studies demonstrate, that high-pressure effect on $\text{Pr}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$ suppresses the initial FM state and generates the AFM state of *A*-type, which is due to the anisotropic compression of the oxygen octahedra. The observed behavior of T_C is very different from that of other manganites, such as $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ and $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{MnO}_3$ with orthorhombic (*Pnma*) and rhombohedral (*R3c*) structures where the increase of the Curie temperature with large pressure coefficients is detected at high pressure effect.

Keywords: manganites, neutron diffraction, high pressure, magnetic properties

Fig. 1. Parts of the $\text{Pr}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$ diffraction spectrum for the dispersion angles $2\theta = 90^\circ$ (*a*) and 45.5° (*b*), processed by Rietveld method: 1 – $P = 5.1$ GPa, $T = 10$ K; 2 – $P = 0$, $T = 10$ K; 3 – $P = 0$, $T = 300$ K. Experimental points, calculated profile and differential curve (4) (for $P = 0$, $T = 300$ K) are shown. Calculated positions of the structural diffraction peaks are indicated by the vertical streaks. The most intensive AFM peaks and peaks with FM contribution are marked by «AFM» and «FM» symbols, respectively

Fig. 2. Pressure dependences of Mn–O1 (–■–), Mn–O2 (–●–) bond length and $\langle\text{Mn–O–Mn}\rangle$ bond angle (–▲–) in $\text{Pr}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$ at room temperature and their linear interpolation

Fig. 3. Temperature dependence of manganese magnetic moment for the FM and *A*-type AFM phase at varied pressure, GPa: 5.1 (▲ – FM, Δ – AFM), 1.9 (● – FM, ○ – AFM), 0 (■ – FM)