

ИССЛЕДОВАНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ И МАГНИТНОЙ СТРУКТУР МАНГАНИТА $\text{Pr}_{0,7}\text{Ba}_{0,3}\text{MnO}_3$ ПРИ ВЫСОКОМ ДАВЛЕНИИ

*Д. П. Козленко^а, Т. А. Чан^а, С. Е. Кичанов^{а,1}, А. В. Труханов^б,
С. В. Труханов^б, Б. Н. Савенко^а*

^а Объединенный институт ядерных исследований, Дубна

^б НПЦ НАН Белоруссии по материаловедению, Минск

Методом нейтронной дифракции исследованы атомная и магнитная структуры манганита $\text{Pr}_{0,7}\text{Ba}_{0,3}\text{MnO}_3$ при высоких давлениях до 5,1 ГПа в диапазоне температур 10–300 К. При нормальном давлении и температуре $T_C = 200$ К в $\text{Pr}_{0,7}\text{Ba}_{0,3}\text{MnO}_3$ формируется ферромагнитное (ФМ) состояние. При высоких давлениях $P \geq 1,9$ ГПа и $T < T_N \approx 153$ К наблюдается возникновение нового антиферромагнитного (АФМ) состояния А-типа. Воздействие высокого давления приводит к росту T_C с величиной $dT_C/dP \approx 2,4$ К/ГПа. Возможной причиной появления АФМ-фазы А-типа в $\text{Pr}_{0,7}\text{Ba}_{0,3}\text{MnO}_3$ при высоких давлениях может являться анизотропное одноосное сжатие кислородных октаэдров вдоль оси b орторомбической структуры.

The crystal and magnetic structures of manganite $\text{Pr}_{0,7}\text{Ba}_{0,3}\text{MnO}_3$ have been studied by means of neutron diffraction at high pressure up to 5.1 GPa in temperature range 10–300 K. At ambient pressure and temperature $T_C = 200$ K the ferromagnetic (FM) state formed in $\text{Pr}_{0,7}\text{Ba}_{0,3}\text{MnO}_3$. At high pressure $P \geq 1.9$ GPa and $T < T_N \approx 153$ K the contribution of new antiferromagnetic (AFM) phase has been observed. The pressure induced growing of T_C with baric coefficient $dT_C/dP \approx 2.4$ K/GPa has been observed. The possible reason of pressure induced A-type AFM phase appearing in $\text{Pr}_{0,7}\text{Ba}_{0,3}\text{MnO}_3$ is anisotropic compression of oxygen octahedra along b -axis in orthorhombic structure.

PACS: 75.47.Lx

Перовскитоподобные манганиты $\text{A}_{1-x}\text{A}'_x\text{MnO}_3$ (А — редкоземельный, А' — щелочно-земельный элемент) проявляют большое разнообразие физических свойств в зависимости от типа А-, А'-элементов и степени легирования x . Сильная корреляция магнитных, электронных и транспортных свойств манганитов приводит к их высокой чувствительности к внешним воздействиям — изменению температуры, приложению магнитных полей и высокого давления. Ярким примером является эффект колоссального магнетосопротивления, наблюдаемый в манганитах [1].

¹E-mail: ekich@nf.jinr.ru

Магнитные свойства манганитов определяются балансом двух конкурирующих взаимодействий — двойного обмена, связанного с выигрышем в кинетической энергии за счет переноса делокализованных электронов e_g в цепочках $\text{Mn}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Mn}^{4+}$ и способствующего ферромагнитному (ФМ) упорядочению магнитных моментов Mn, и антиферромагнитного (АФМ) сверхобмена между магнитными моментами Mn, сформированными локализованными электронами t_{2g} [1, 2]. В соединениях с относительно большими значениями среднего радиуса катионов $\langle r_A \rangle$: $\text{R}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, $\text{R}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ ($R = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$) при концентрациях $0,2 < x < 0,5$ двойной обмен является доминирующим взаимодействием, что приводит к переходу из парамагнитного диэлектрического в ферромагнитное металлическое состояние при температуре Кюри, примерно равной температуре перехода диэлектрик–металл, $T_C = T_{\text{IM}}$. Максимальное значение T_C (T_{IM}) достигается при уровне допирования $x \sim 0,3-0,35$ и падает с уменьшением $\langle r_A \rangle$ [1, 2].

Исследования последних лет показали, что воздействие внешнего высокого давления приводит к значительным изменениям физических свойств манганитов. Установлено [3, 4], что приложение высокого давления значительно изменяет точку фазового перехода T_C (T_{IM}) с максимальной величиной коэффициента $dT_C/dP \sim 43$ К/ГПа для барий-допированных манганитов $\text{Pr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ [3]. Следует отметить, что эти экспериментальные данные по барий-допированным манганитам получены с помощью исследований их макросвойств (сопротивления, намагниченности и т.п.), в то время как прямые исследования изменений в кристаллической структуре и связанных с ними изменений в магнитной подсистеме этого класса манганитов практически не проводились.

Настоящая работа посвящена исследованию влияния внешнего давления на атомную и магнитную структуры манганита $\text{Pr}_{0,7}\text{Ba}_{0,3}\text{MnO}_3$ в области низких температур методом нейтронной дифракции и изучению взаимосвязи между наблюдаемыми структурными изменениями и изменениями магнитных свойств.

Кристаллические образцы $\text{Pr}_{0,7}\text{Ba}_{0,3}\text{MnO}_3$ были приготовлены стандартным методом твердофазной реакции [5]. Стехиометрические смеси порошков Pr_6O_{11} , Mn_2O_3 и карбоната Ba_2CO_3 отжигались на воздухе при температуре 1000 К в течение 2 ч. Окончательный синтез был проведен на воздухе при $T = 1550$ °С в течение 2 ч с промежуточным дроблением и прессованием в таблетки.

Эксперименты по нейтронной дифракции проводились на спектрометре ДН-12 [6] импульсного высокопоточного реактора ИБР-2 (ЛНФ им. И. М. Франка, ОИЯИ, Дубна) с использованием камер высокого давления с сапфировыми наковальнями [7] в диапазоне внешних высоких давлений до 4,5 ГПа и температур 10–300 К. Анализ дифракционных данных производился методом Ритвельда с помощью программы FullProf [8].

Участки нейтронных дифракционных спектров $\text{Pr}_{0,7}\text{Ba}_{0,3}\text{MnO}_3$, полученных при различных давлениях и температурах, представлены на рис. 1. Во всем исследуемом интервале давлений 0–5,1 ГПа и температур 10–300 К атомная структура этого соединения сохраняет исходную орторомбическую симметрию с пространственной группой Imma . Полученные зависимости параметров элементарной ячейки от давления представлены на рис. 2, а. Рассчитанные линейные сжимаемости $k_i = -(1/a_{i0})(da_i/dP)_T$ (для $a_i = a, b, c$) параметров элементарной ячейки при $T = 295$ К ($k_a = 0,0011$, $k_b = 0,0026$, $k_c = 0,0019$ ГПа⁻¹) близки к величинам, полученным для других манганитов [4].

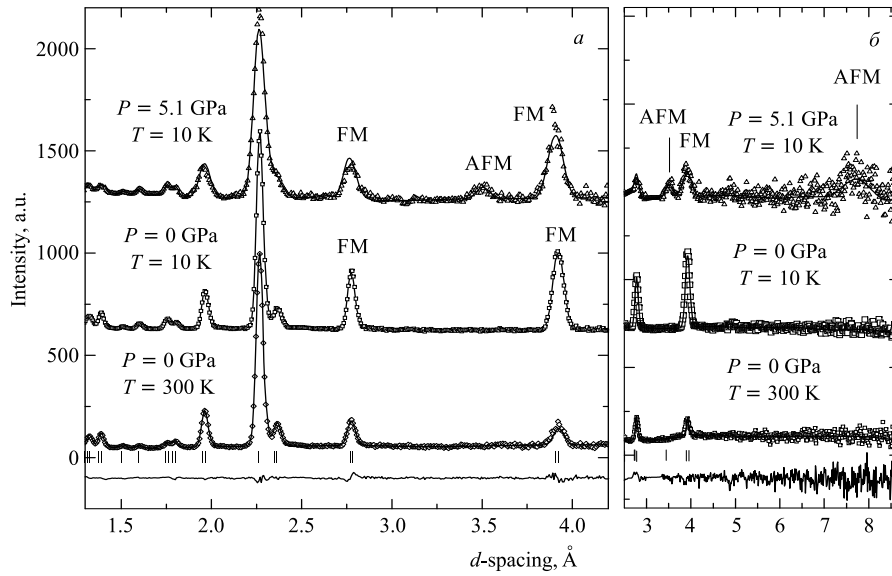


Рис. 1. Дифракционные спектры $\text{Pr}_{0,7}\text{Va}_{0,3}\text{MnO}_3$, измеренные при $P = 0$ и $5,1$ ГПа, $T = 10$ и 300 К для углов рассеяния $2\theta = 90^\circ$ (а) и $2\theta = 45,5^\circ$ (б), обработанные по методу Ритвельда. Показаны экспериментальные точки, расчетный профиль и разностная кривая (для $P = 5,1$ ГПа, $T = 300$ К). Вертикальными штрихами указаны рассчитанные положения структурных дифракционных пиков. Наиболее интенсивные пики АФМ и пики с ФМ-вкладом помечены «AFM» и «FM» соответственно

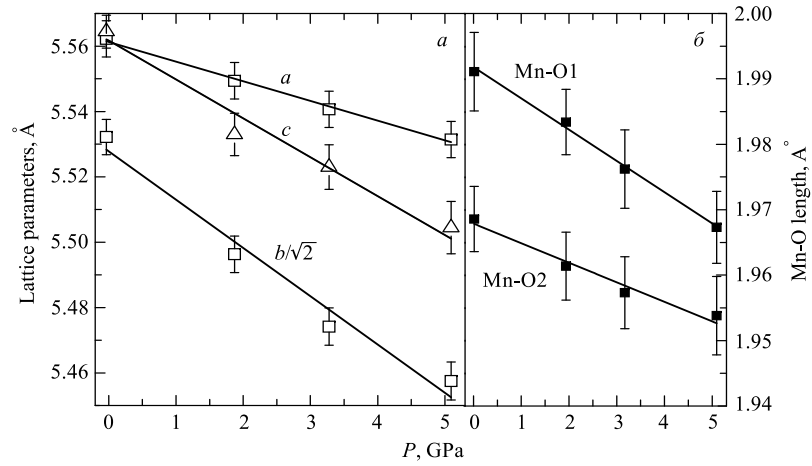


Рис. 2. а) Зависимость параметров элементарной ячейки $\text{Pr}_{0,7}\text{Va}_{0,3}\text{MnO}_3$ от давления и их линейная интерполяция. б) Зависимость длин связей Mn-O1 и Mn-O2 в $\text{Pr}_{0,7}\text{Va}_{0,3}\text{MnO}_3$ от давления и их линейная интерполяция

Кислородные октаэдры MnO_6 содержат две пары неэквивалентных связей Mn-O — Mn-O1, направленную вдоль оси b , и Mn-O2, расположенную в плоскости ac . С увеличением давления наблюдается анизотропное сжатие связей Mn-O (рис. 2, б), приводящее к одноосному сжатию кислородных октаэдров вдоль оси b . Коэффициент линейной сжимаемости длин связей $k_i = -(1/l_{\text{Mn-O}_i})(dl_{\text{Mn-O}_i}/dP)_T$ ($i = 1, 2$) при $T = 300$ К имеет максимальное значение для связи Mn-O1, $k_1 = 0,0023$ ГПа $^{-1}$, а соответствующие величины для связей Mn-O2 несколько меньше, $k_2 = 0,0014$ ГПа $^{-1}$.

При температуре ниже $T_C = 200$ К наблюдалось увеличение интенсивности дифракционных пиков (200)/(002)/(121) и (101)/(020) (рис. 1, а), указывающее на формирование ФМ-состояния в $\text{Pr}_{0,7}\text{Ba}_{0,3}\text{MnO}_3$. Величина упорядоченного магнитного момента марганца составляет $\mu_{\text{FM}} = 3,6(1)$ μ_B при $T = 10$ К. С увеличением давления наблюдается почти линейное возрастание T_C с величиной $dT_C/dP \approx 2,4$ К/ГПа, а магнитный момент марганца составляет $\mu_{\text{FM}} = 2,4(5)$ μ_B при давлении $P = 5,1$ ГПа и низкой температуре.

При высоком давлении $P = 1,9$ ГПа с понижением температуры наблюдалось появление новых магнитных рефлексов на $d_{hkl} \sim 7,71$ и $3,51$ Å (рис. 1, а, б). Анализ экспериментальных данных показал, что новые магнитные пики соответствуют появлению АФМ-фазы с упорядочением А-типа [9]. Магнитные моменты Mn в такой АФМ-структуре лежат в плоскостях ac , они ориентированы параллельно друг другу в пределах этих плоскостей и меняют направление на противоположное в соседних плоскостях, перпендикулярных оси b орторомбической структуры. С увеличением давления наблюдалось возрастание интенсивности АФМ-рефлексов и уменьшение ФМ-вклада в ядерные рефлексы, что свидетельствовало об увеличении объемной доли АФМ-фазы. Рассчитанное значение упорядоченного магнитного момента марганца в этой АФМ-фазе составляет $\mu_{\text{AFM}} = 1,8(1)$ μ_B при $T = 10$ К и $P = 1,9$ ГПа. Расчетная температура Нееля для этих условий составляет $T_N = 153(1)$ К.

Возможной причиной появления АФМ-фазы А-типа в $\text{Pr}_{0,7}\text{Ba}_{0,3}\text{MnO}_3$ при высоких давлениях может являться анизотропное одноосное сжатие кислородных октаэдров вдоль оси b орторомбической структуры (рис. 2, б). В этом случае происходит преимущественное заселение орбиталей $d(x^2 - z^2) e_g$ ионов Mn, которое приводит к уменьшению обменного интеграла между ближайшими соседями в направлении одноосного сжатия, что создает предпочтительные условия для формирования АФМ-состояния А-типа [9].

Работа выполнена при поддержке гранта МД-696.2010.2, гранта РФФИ № 09-02-00311-а и госконтракта № 02.740.11.0542.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Dagotto E., Hotta T., Moreo A. // Phys. Rep. 2001. V. 344, No. 1.
2. Zener C. // Phys. Rev. 1951. V. 82. P. 403.
3. Trukhanov S. V. et al. // J. Magn. Magn. Mater. 2001. V. 237. P. 276.
4. Kozlenko D. P., Savenko B. N. // J. Phys.: Condens. Matter. 2004. V. 16. P. 9031.
5. Jirak Z. et al. // J. Magn. Magn. Mater. 1985. V. 53. P. 153.

6. *Aksenov V. L. et al. // Physica B. 1999. V. 265. P. 258.*
7. *Глазков В. П., Гончаренко И. Н. // Физика и техника высоких давлений. 1991. Вып. 56, № 1.*
8. *Rodriguez-Carvajal J. // Physica B. 1993. V. 192. P. 55.*
9. *Fang Z., Solovyev I. V., Terakura K. // Phys. Rev. Lett. 2000. V. 84. P. 3169.*