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

С.В. Труханов¹, А.В. Труханов¹, Д.П. Козленко², А.Н. Васильев³

ВЛИЯНИЕ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ НА КРИСТАЛЛИЧЕСКУЮ И МАГНИТНУЮ СТРУКТУРЫ АНИОН-ДЕФИЦИТНОГО МАНГАНИТА La_{0.70}Sr_{0.30}MnO_{2.80}

¹Научно-практический центр НАНБ по материаловедению ул. П. Бровки, 19, г. Минск, 220072, Республика Беларусь E-mail: truhanov@ifttp.bas-net.by

²Объединенный институт ядерных исследований ул. Ж. Кюри, 6, г. Дубна, Московская область, 141980, Россия

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

Методом нейтронной дифракции исследованы магнитная и кристаллическая структуры анион-дефицитного манганита $La_{0.70}Sr_{0.30}MnO_{2.80}$ в диапазоне давлений 0–5 GPa и температур 10–300 К. При температуре ниже $T_f \sim 50$ К наблюдается магнитное фазовое расслоение, которое характеризуется сосуществованием антиферромагнитных (AФM) областей С-типа с областями спинового стекла. Состояние спинового стекла является стабильным под давлением. Анализируются причины и механизм формирования магнитной структуры анион-дефицитного манганита La_{0.70}Sr_{0.30}MnO_{2.80}.

Ключевые слова: кристаллическая и магнитная структуры, манганиты, нейтронная дифракция, гидростатическое давление

Манганиты со структурой типа перовскита $A_{1-x}A'_xMnO_3$ (A – редкоземельный, A' – щелочноземельный ионы) проявляют большое разнообразие физических свойств в зависимости от типа и степени замещения. Ярким фактом является наблюдаемый в манганитах эффект колоссального магнетосопротивления, открывающий широкие перспективы их использования в устройствах для хранения информации и датчиках магнитного поля [1,2]. Кроме того, недавно была установлена практическая возможность использования тонких пленок на основе оптимально-замещенного манганита La_{0.70}Sr_{0.30}MnO₃ для создания энергонезависимой резистивной памяти с возможностью перезаписи, которая позволит заменить существующие Flash- и EEPROM-память, а также значительно снизит размер элемента памяти – до 30 nm и ниже [3].

Выяснилось, что пленки состава La_{0.70}Sr_{0.30}MnO₃ обратимо изменяют тип проводимости, т.е. переключаются между состояниями с низким и высоким

© С.В. Труханов, А.В. Труханов, Д.П. Козленко, А.Н. Васильев, 2011

сопротивлением, при приложении потенциала в несколько вольт: ~ (+5 V) – для записи и ~ (-8 V) – для стирания информации. Данные, полученные методом зонда Кельвина, свидетельствуют о том, что подобные изменения в свойствах электропроводности не просто происходят обратимо, но при этом еще и зависят от последовательности и величины приложенного напряжения. Изучение химического состава пленок показало, что для состояния с высоким сопротивлением характерен ~ 15%-ный избыток ионов La³⁺, тогда как для состояния с низким сопротивлением – ~ 6%-ный избыток ионов марганца, при этом ионы $Mn^{3+/4+}$ восстанавливаются до Mn^{2+} , что требует дальнейшего изучения [4].

В стехиометрическом оптимально-замещенном манганите La_{0.70}Sr_{0.30}MnO₃ с ромбоэдрической кристаллической структурой (пространственная группа $R \ \overline{3} \ c, \ Z = 2$) величина температуры Кюри $T_C \approx 370$ К и является одной из наибольших, наблюдаемых в манганитах [5]. Введение кислородных вакансий приводит к существенным изменениям в кристаллической структуре и свойствах твердых растворов La_{0.70}Sr_{0.30}MnO_{3- δ}. При $\delta > 0.15$ образуется новая тетрагональная фаза (*I*4/*mcm*) [6]. Исследования магнитных свойств свидетельствуют о подавлении исходного ферромагнитного (ФМ) состояния и возникновении состояния спинового стекла при температуре ниже $T_f \sim 50$ K [7].

В манганитах Nd(Sm)_{0.50}Ba_{0.50}MnO₃ приложение высокого гидростатического давления до $P \sim 5$ GPa приводит к появлению ферромагнетизма и подавлению состояния спинового стекла [8]. При исследовании магнитных свойств аниондефицитного твердого раствора La_{0.70}Sr_{0.30}MnO_{2.85} [9] было установлено, что характерной особенностью состояния спинового стекла является наличие ФМкластеров, внедренных в АФМ-матрицу. С увеличением гидростатического давления в диапазоне до ~ 1 GPa наблюдается увеличение температуры замерзания магнитных моментов ионов Mn³⁺ в кластерах и температуры магнитного упорядочения с барическими коэффициентами 4.3 и 12.9 K/GPa, при этом объем ФМчасти образца увеличивается на 5% [10]. Можно предположить, что приложение достаточно высоких давлений P > 1 GPa может также привести к возникновению ФМ-состояния в твердых растворах с большим дефицитом вакансий кислорода La_{0.70}Sr_{0.30}MnO_{3-δ} ($\delta > 0.15$), как это наблюдается в случае Nd(Sm)_{0.50}Ba_{0.50}MnO₃.

В работах [6,9] анализировались только результаты измерений макроскопических физических свойств для анион-дефицитного твердого раствора $La_{0.70}Sr_{0.30}MnO_{2.85}$ — восприимчивости, намагниченности, теплоемкости, электросопротивления. При этом детального исследования особенностей магнитной структуры на микроскопическом уровне с помощью нейтронной дифракции для анион-дефицитного твердого раствора $La_{0.70}Sr_{0.30}MnO_{2.80}$ не проводилось [11]. В настоящей работе представлены результаты влияния высокого гидростатического давления в диапазоне 0–5 GPa на магнитную и кристаллическую структуры анион-дефицитного манганита $La_{0.70}Sr_{0.30}MnO_{2.80}$.

Методика приготовления образца La_{0.70}Sr_{0.30}MnO_{2.80} подробно описана в [12]. Величину содержания кислорода определяли термогравиметрическим методом. Эксперименты по нейтронной дифракции проводили на спектрометре ДH-12

[13] импульсного высокопоточного реактора ИБР-2 (ЛНФ им. И.М. Франка, ОИЯИ, Дубна) с использованием камер высокого давления с сапфировыми наковальнями [14] в диапазоне внешних высоких давлений до 4.5 GPa и температур 10–300 К. Объем исследуемых образцов составлял $V \sim 2.5 \text{ mm}^3$. 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 [15] и FullProf [16].

Участки дифракционных спектров анион-дефицитного манганита $La_{0.70}Sr_{0.30}MnO_{2.80}$, полученные при нормальном и высоком давлениях и температурах 290 и 10 К, представлены на рис. 1. Характерное расщепление дифракционного пика в области межплоскостных расстояний $d \sim 3.9$ Å становится существенно более выраженным по сравнению с анион-дефицитным образцом $La_{0.70}Sr_{0.30}MnO_{2.85}$. Анализ по методу Ритвельда показал, что образец $La_{0.70}Sr_{0.30}MnO_{2.80}$ описывается единственной кристаллоструктурной тетрагональной фазой (*I4/mcm*). Полученные значения параметров элементарной ячейки при комнатной температуре (a = 5.459(3) Å и c = 8.027(6) Å) хорошо согласуются с результатами [7]. Изменение параметров элементарной ячейки с ростом давления при комнатной температуре показано на рис. 2.



Рис. 1. Нейтрон-дифракционные спектры анион-дефицитного твердого раствора $La_{0.70}Sr_{0.30}MnO_{2.80}$, измеренные при нормальном (кривые *1*) и высоком (5 GPa) (кривые *2*) давлениях при *T* = 290 и 10 К (вставка), обработанные по методу Ритвельда. Паразитный магнитный рефлекс на *d* = 5.09 Å связан с присутствием небольшого (~ 3%) количества примеси MnO



Рис. 2. Барические зависимости параметров элементарной ячейки тетрагональной фазы аниондефицитного твердого раствора $La_{0.70}Sr_{0.30}MnO_{2.80}$ при T = 290 К и их линейная интерполяция

С понижением температуры ($T < T_f \sim 40$ K) наблюдается появление нового магнитного рефлекса (100) на d = 5.43 Å, при этом дополнительный вклад в ядерные пики не появляется. Такое изменение дифракционных спектров характерно для появления АФМ-состояния *C*-типа [17]. В АФМ-структуре *C*-типа магнитные моменты Mn формируют ферромагнитно-упорядоченные цепочки, ориентированные вдоль тетрагональной оси *c*, при этом направление магнитных моментов меняется на противоположное в соседних цепочках. Характерная особенность этого состояния – упорядочение $d(3z^2 - r^2)e_g$ орбиталей ионов Mn. Рассчитанное значение упорядоченного магнитного момента ионов Mn составляет $\mu = 1.4(1)\mu_B$ при T = 10 K. Оно существенно меньше ожидаемого для La_{0.70}Sr_{0.30}MnO_{2.80} значения 4.1µ_B. Малая величина μ указывает на наличие магнитного фазового расслоения, проявляющегося в сосуществовании наноскопических (или мезоскопических) АФМ-областей дальнего магнитного порядка с областями спинового стекла, с приблизительным соотношением объемов этих фаз 15%:85%.

Существенные различия магнитной структуры анион-дефицитных твердых растворов La_{0.70}Sr_{0.30}MnO_{2.85} и La_{0.70}Sr_{0.30}MnO_{2.80} тесно связаны с особенностями их структурного строения и химического состава. В составе La³⁺_{0.70}Sr_{0.30}Mn¹⁺O²⁻_{2.85} имеется значительное содержание ромбоэдрической фазы [11]. В ее кристаллической структуре атомы кислорода занимают позиции одного типа 18(*e*) (*x*, 0, 0.25) (в гексагональной упаковке), *x* ~ 0.456. Следствием этого являются изотропность кислородных октаэдров MnO₆ с одинаковыми длинами валентных связей Mn–O и углов Mn–O–Mn, а также отсутствие орбитального упорядочения. В данном случае сверхобменные взаимодействия Mn³⁺–O^{2–}–Mn³⁺ для октаэдрической координации являются ферромагнитными, а для пентаэдрической, вблизи кислородных вакансий – антиферромагнитными. Конкуренция этих взаимодействий, как предполагается, и приводит к формированию состояния спинового стекла [17], чему способствует и кристаллоструктурное фазовое расслоение.

Анион-дефицитный твердый раствор $La_{0.70}^{3+}Sr_{0.30}^{2+}Mn_{0.90}^{3+}Mn_{0.10}^{2+}O_{2.80}^{2-}$ имеет тетрагональную кристаллическую структуру, в которой атомы кислорода



Рис. 3. Барические зависимости длин связей Mn–O1 ($-\bullet$ -) и Mn–O2 ($-\circ$ -) тетрагональной фазы анион-дефицитного твердого раствора La_{0.70}Sr_{0.30}MnO_{2.80} при T = 290 K и их линейная интерполяция

занимают две неэквивалентные позиции: O1–4(*a*) (0, 0, 0.25) и O2–8(*h*) (*x*, 1/2 + *x*, 0), *x* ~ 0.782 [18]. При этом имеется два типа разновалентных ионов марганца: Mn³⁺ (90%) и Mn²⁺, а также два типа валентных связей и углов: Mn–O1 и Mn–O1–Mn ориентированы вдоль тетрагональной оси *c*; Mn–O2 и Mn–O2–Mn расположены в плоскости *ab*. Кислородные октаэдры анизотропно вытянуты вдоль оси *c*, что проявляется в формировании разных длин связей: $l_{Mn-O1} =$ = 2.007(5) Å, $l_{Mn-O2} =$ 1.946(5) Å (рис. 3). Эта ситуация приводит к

преимущественному заселению $d(3z^2 - r^2)e_g$ орбиталей, также ориентированных вдоль оси *c* [18]. Подобный характер орбитальной поляризации создает предпочтительные условия для формирования АФМ-состояния *C*-типа [19]. Преимущественное заполнение кислородными вакансиями позиций типа O2 и наличие орбитального упорядочения определяют АФМ-характер взаимодействий Mn³⁺–O^{2–}–Mn²⁺, Mn³⁺–O^{2–}–Mn³⁺ в октаэдрической и пентаэдрической конфигурациях в плоскости *ab*, что заметно уменьшает эффекты магнитной фрустрации по сравнению с орбитально-разупорядоченной ромбоэдрической фазой анион-дефицитного твердого раствора La_{0.70}Sr_{0.30}MnO_{2.85}, а сверхобменные взаимодействия Mn³⁺–O^{2–}–Mn²⁺ в направлении оси *c* имеют ФМ-характер.

Наиболее вероятным представляется реализация механизма, при котором формирование ФМ-состояния под давлением в манганитах с исходным состоянием спинового стекла происходит путем укрупнения и объединения ФМ-кластеров, внедренных в АФМ-матрицу. В отличие от стехиометрических манганитов, в анион-дефицитных манганитах существуют принципиальные ограничения на характерный размер кластеров, поскольку вблизи кислородных вакансий магнитное взаимодействие между соседними кластерами очень мало из-за большого (~ 3.9 Å) расстояния между ионами Mn и очень слабого прямого обменного взаимодействия. Концентрация вакансий $\delta \sim 0.15$ приводит к заметной вероятности их обнаружения уже в 1-й и 2-й координационных сферах, содержащих 6 и 16 ионов кислорода соответственно.

Таким образом, в случае изотропного распределения кислородных вакансий, имеющего место в ромбоэдрической фазе $La_{0.70}Sr_{0.30}MnO_{2.85}$, можно оценить характерный размер ФМ-кластера порядка 1–2 расстояний Mn–O–Mn, т.е. ~ 4–8 Å. Эта оценка сопоставима со значением размера ферромагнитных кластеров ~ 10 Å, полученным из магнитных измерений [9]. Под давлением до 1 GPa наблюдалось некоторое увеличение объемной доли ФМ-кластеров,

что, по-видимому, связано с усилением ферромагнитных сверхобменных взаимодействий и увеличением размеров ФМ-кластеров до предельно допустимого максимального значения, определяемого локальной геометрией распределения вакансий кислорода [20].

распределения вакансий кислорода [20]. Наличие ян-теллеровских катионов ${\rm Mn}^{3+}$ с электронной конфигурацией $t_{2g}^{3} e_{g}^{1}$ (S=2), входящих в состав стехиометрического соединения La³⁺Mn³⁺O₃²⁻, обусловливает O'-орторомбическую ($c/\sqrt{2} < a \le b$) симметрию (Pbnm, Z=4) его элементарной ячейки. Такой тип искажения элементарной ячейки объясняется кооперативным статическим эффектом Яна–Теллера и антиферродисторсионным упорядочением d_{z^2} орбиталей катионов Mn³⁺. Эффект Яна–Теллера заключается в уменьшении свободной энергии вырожденной электронной системы путем понижения ее симметрии в результате снятия вырождения эффекта Яна–Теллера является наличие вырожденной электронной системы. Это могут быть ионы d^9 и d^7 в низкоспиновом и d^4 в высокоспиновом состояниях. В случае ортоманганитов происходит снятие вырождения e_g -уровней Mn³⁺ в октаэдрическом окружении анионов кислорода.

Для твердых растворов $La_{1-x}^{3+}Sr_x^{2+}Mn_{1-x}^{3+}Mn_x^{4+}O_3^{2-}$ с x > 0.15 концентрация ян-теллеровских ионов Mn^{3+} уменьшается ниже критического значения, и кооперативный статический эффект Яна–Теллера заменяется локальным динамическим. Разрушается также орбитальное упорядочение. Как следствие этого, элементарная ячейка приобретает О-орторомбическую ($a < c/\sqrt{2} < b$) симметрию (*Pbnm*, Z = 4) [21]. Наблюдаемый концентрационный структурный фазовый переход от ромбоэдрической симметрии элементарной ячейки к тетрагональной, а не к O'-орторомбической указывает на отсутствие в системе $La_{0.70}Sr_{0.30}MnO_{3-\delta}$ при $\delta > 0.15$ кооперативного статического эффекта.

На отсутствие кооперативного статического эффекта Яна–Теллера и орбитального упорядочения указывает также незначительное различие длин связей Mn–O1 и Mn–O2 в тетрагональной фазе. Это различие составляет ~ 3.19%, в то время как для ян-теллеровски искаженных решеток оно достигает ~ 10% [22].

Настоящая работа была частично поддержана РФФИ (гранты № 10-02-90902 и № 11-02-90900).

- 1. *R. von Helmolt, J. Wecker, B. Holzapfel, L. Schultz, and K. Samwer*, Phys. Rev. Lett. **71**, 2331 (1993).
- 2. *M.B. Salamon, M. Jaime*, Rev. Mod. Phys. **73**, 583 (2001).
- 3. C. Moreno, C. Munuera, S. Valencia, F. Kronast, X. Obradors, C. Ocal, Nano Lett. 10, 3828 (2010).

- 4. С.В. Труханов, А.В. Труханов, А.Н. Васильев, Н. Szymczak, ЖЭТФ 138, 236 (2010).
- 5. A. Urushibara, Y. Moritomo, T. Arima, A. Asamitsu, G. Kido, Y. Tokura, Phys. Rev. **B51** 14103 (1995).
- 6. *С.В. Труханов*, ЖЭТФ **127**, 107 (2005).
- 7. С.В. Труханов, И.О. Троянчук, А.В. Труханов, И.А. Бобриков, В.Г. Симкин, А.М. Балагуров, Письма в ЖЭТФ **84**, 310 (2006).
- 8. N. Takeshita, C. Terakura, D. Akahoshi, Y. Tokura, H. Takagi, Phys. Rev. B69, 180405 (2004).
- 9. С.В. Труханов, И.О. Троянчук, А.В. Труханов, И.М. Фита, А.Н. Васильев, А. Maignan, H. Szymczak, Письма в ЖЭТФ **83**, 36 (2006).
- 10. С.В. Труханов, В.В. Федотова, И.О. Троянчук, А.В. Труханов, И.М Фита, Н. Szymczak, ФТВД 16, № 4, 103 (2006).
- 11. С.В. Труханов, Д.П. Козленко, А.В. Труханов, ФТВД 19, № 2, 25 (2009).
- 12. С.В. Труханов, М.В. Бушинский, И.О. Троянчук, Г. Шимчак, ЖЭТФ 126, 874 (2004).
- 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. Zlokazov and V.V. Chernyshev, J. Appl. Cryst. 25, 447 (1992).
- 16. J. Rodriguez-Carvajal, Physica B192, 55 (1993).
- 17. D.P. Kozlenko, I.N. Goncharenko, B.N. Savenko, V.I. Voronin, J. Phys.: Condens. Matter 16, 6755 (2004).
- 18. D.P. Kozlenko, S.V. Trukhanov, E.V. Lukin, I.O. Troyanchuk, B.N. Savenko, The Eur. Phys. J. B58, 361 (2007).
- 19. F.J. Birch, J. Geophys. Res. 91, 4949 (1986).
- 20. Д.П. Козленко, С.В. Труханов, Е.В. Лукин, И.О. Троянчук, Б.Н. Савенко, В.П. Глазков, Письма в ЖЭТФ **85**, 123 (2007).
- 21. С.В. Труханов, И.О. Троянчук, Н.В. Пушкарев, Г. Шимчак, ЖЭТФ 122, 356 (2002).
- 22. T. Chatterji, B. Ouladdiaf, P. Mandal, B. Bandyopadhyay, and B. Ghosh, Phys. Rev. B66, 054403 (2002).

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

ВПЛИВ ВИСОКОГО ТИСКУ НА КРИСТАЛІЧНУ І МАГНІТНУ СТРУКТУРИ АНІОН-ДЕФІЦИТНОГО МАНГАНІТУ La_{0.70}Sr_{0.30}MnO_{2.80}

Методом нейтронної дифракції досліджено магнітну і кристалічну структури аніондефіцитного манганіту $La_{0.70}Sr_{0.30}MnO_{2.80}$ у діапазоні тиску 0–5 GPa і температур 10–300 К. При температурі нижче $T_f \sim 50$ К спостерігається магнітне фазове розшарування, яке характеризується співіснуванням антиферомагнітних (АФМ) областей *С*-типу з областями спінового скла. Стан спінового скла є стабільним під тиском. Аналізуються причини і механізм формування магнітної структури аніондефіцитного манганіту $La_{0.70}Sr_{0.30}MnO_{2.80}$.

Ключові слова: кристалічна і магнітна структури, манганіти, нейтронна дифракція, гідростатичний тиск S.V. Trukhanov, A.V. Trukhanov, D.P. Kozlenko, A.N. Vasiliev

EFFECT OF HIGH PRESSURE ON CRYSTALLINE AND MAGNETIC STRUCTURES OF ANION-DEFICIENT MANGANITE La_{0.70}Sr_{0.30}MnO_{2.80}

Magnetic and crystalline structures of anion-deficient manganite $La_{0.70}Sr_{0.30}MnO_{2.80}$ have been studied by neutron diffraction method at a pressure of 0–5 GPa and a temperature of 10–300 K. For a temperature under $T_{f} \sim 50$ K the magnetic phase separation is observed which is characterised by the coexistence of antiferromagnetic regions of *C*-type and spin-glass regions. Under pressure, the spin-glass state is stable. Reasons and mechanisms for the formation of magnetic structure of anion-deficient manganite $La_{0.70}Sr_{0.30}MnO_{2.80}$ are analysed.

Keywords: crystalline and magnetic structures, manganites, neutron diffraction, hydrostatic pressure

Fig. 1. Neutron diffraction spectra of anion-deficient solid solution $La_{0.70}Sr_{0.30}MnO_{2.80}$ measured under normal (curve *1*) and high (5 GPa) (curve *2*) pressures for *T* = 290 and 10 K (insert) processed by the Rietveld method. Parasite magnetic reflex at *d* = 5.09 Å is due to the presence of a small (~ 3%) amount of MnO impurity

Fig. 2. Pressure dependences of unit cell parameters of the tetragonal phase of aniondeficient solid solution $La_{0.70}Sr_{0.30}MnO_{2.80}$ for T = 290 K and their linear interpolation

Fig. 3. Pressure dependences of Mn–O1 ($-\bullet-$) and Mn–O2 ($-\circ-$) bond lengths of the tetragonal phase of anion-deficiend solid solution La_{0.70}Sr_{0.30}MnO_{2.80} for *T* = 290 K and their linear interpolation