Письма в ЖЭТФ, том 83, вып. 8, с. 405 – 409 © 2006 г. 25 апреля

Влияние высокого давления на кристаллическую и магнитную структуру $LuMnO_3$: корреляция между искажением треугольной решетки и симметрией магнитного состояния гексагональных фрустрированных манганитов

Д. П. Козленко, С. Е. Кичанов, С. Ли[+1)], *Дж.-Г. Парк*[+*1)], *В. П. Глазков*[△], *Б. Н. Савенко*

Объединенный институт ядерных исследований, 141980 Дубна, Россия

[+] *Department of Physics and Institute of Basic Science, SungKyunKwan University, Suwon 440-746, Korea*

[*] *Center for Strongly Correlated Materials Research, Seoul National University, Seoul 151-742, Korea*

[△] *Российский научный центр "Курчатовский институт", 123182 Москва, Россия*

Поступила в редакцию 15 марта 2006 г.

Проведено исследование влияния высокого давления до 6 ГПа на кристаллическую и магнитную структуру гексагонального манганита $LuMnO_3$ в температурном диапазоне 10–295 K методом нейтронной дифракции. При повышении давления обнаружено заметное уменьшение величины упорядоченного магнитного момента ионов Mn при $T = 10$ K с 2.48 (0 ГПа) до 1.98 μ_B (6 ГПа), обусловленное усилением эффектов геометрической фрустрации на треугольной решетке. При этом симметрия треугольного антиферромагнитного (АФМ) состояния (неприводимое представление Γ_2) остается неизменной. Выявлена взаимосвязь между параметром искажения треугольной решетки, сформированной ионами Mn и симметрией АФМ состояния гексагональных манганитов $RMnO_3$, на основе которой построена обобщенная магнитная фазовая диаграмма данных соединений. Полученная фазовая диаграмма позволяет объяснить наблюдаемые изменения магнитного состояния в гексагональных манганитах при воздействии высокого давления и химического замещения.

PACS: 62.50.+ p, 75.25. + z, 75.47.Lx

Манганиты $RMnO_3$ проявляют большое разнообразие физических свойств в зависимости от редкоземельного элемента R. Соединения с большим ионным радиусом R-элемента (La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd и Tb) кристаллизуются в орторомбической структуре пространственной группы $Pnma$ [1]. В соединениях с меньшим ионным радиусом R-элемента (Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y, Sc и In) наблюдается гексагональная кристаллическая структура пространственной группы $P6_3cm$ [2]. Гексагональные манганиты принадлежат к необычному классу материалов – мультиферроиков, в которых температура перехода в ферроэлектрическое состояние $T_C \sim 600-900$ K намного выше температуры антиферромагнитного (АФМ) упорядочения $T_N \sim 70-130$ K [3]. Характерной особенностью гексагональной структуры манганитов $RMnO_3$ является наличие двумерных треугольных решеток, сформированных ионами Mn в плоскостях (ab), следствием которого является геометрически фрустрированный магнетизм. Плоские треугольные решетки Mn отделены друг от друга некомпланарными слоями редкоземельных ионов, так что расстояния между ближайшими соседними атомами Mn в плоскости решетки (ab) около 3.5 Å и заметно меньше расстояния между соседними плоскостями Mn вдоль оси c, которое составляет около 6 Å. В результате доминирующим магнитным взаимодействием является АФМ сверхобмен Mn–O–Mn внутри плоскостей, в то время как сверхобмен Mn–O–O–Mn между соседними плоскостями приблизительно на два порядка слабее [4].

Магнитные свойства гексагональных $RMnO_3$ манганитов существенно зависят от величины ионного радиуса R-элемента r. В соединении $InMnO_3$ с наибольшей величиной r не наблюдается магнитного упорядочения вплоть до 5 K [5]. В $YMnO_3$ при $T < T_N = 70$ K магнитные моменты ионов Mn упорядочиваются в треугольную АФМ структуру, симметрия которой может быть описана в моделях неприводимых представлений Γ_1 или Γ_3 [4, 6–8]. В соединениях с меньшей величиной r – $HoMnO_3$, $ErMnO_3$, $TmMnO_3$, $YbMnO_3$, $LuMnO_3$ и $ScMnO_3$ АФМ упорядочение ионов Mn имеет другой тип симметрии, и может быть описан в моделях не-

[1)] S. Lee, J.-G. Park.

приводимых представлений Γ_2 (или Γ_4) [6, 9–14]. Эти модели различаются типом магнитного взаимодействия между соседними плоскостями ионов Mn вдоль оси c: антиферромагнитное для модели Γ_2 и ферромагнитное для Γ_4. Кроме того, в $ScMnO_3$ и $HoMnO_3$ обнаружены спин-переориентационные фазовые переходы при температурах $T_R < T_N$ [6, 9–13].

Существенное изменение магнитных свойств гексагональных манганитов при вариации r связано с изменением величины и геометрии связей Mn–O, определяющих баланс различных конкурирующих обменных магнитных взаимодействий в системе. Помимо химического замещения, данный баланс может быть существенно изменен при приложении внешнего высокого давления, также приводящего к изменению структурных параметров. Влияние высокого давления на структуру и свойства гексагональных манганитов мало изучено. В недавнем исследовании $YMnO_3$ были обнаружены существенные изменения магнитного состояния при высоких давлениях – спиновая переориентация, приводящая к изменению симметрии неприводимого представления треугольной АФМ структуры с Γ_1 на $\Gamma_1 + \Gamma_2$, а также значительное подавление величины упорядоченного магнитного момента Mn при давлениях до 5 ГПа [15]. Последний эффект также был выявлен в исследовании $YMnO_3$ в более узком интервале давлений до 1 ГПа [16].

С целью установления взаимосвязи между изменением структурных характеристик и симметрией магнитного состояния в гексагональных фрустрированных манганитах в настоящей работе исследовано влияние высокого давления в диапазоне до 6 ГПа на кристаллическую и магнитную структуру $LuMnO_3$ методом нейтронной дифракции. По сравнению с $YMnO_3$, данное соединение имеет другой тип симметрии неприводимого представления треугольного АФМ состояния, часто встречаемый в гексагональных манганитах – Γ_2 (или Γ_4). В отличие от других соединений с таким типом магнитной структуры, в $LuMnO_3$ редкоземельная подрешетка не имеет магнитного момента.

1. Описание эксперимента. Поликристаллические образцы $LuMnO_3$ были приготовлены обычным методом твердофазной реакции. Окиси Lu_2O_3 (99.999 %) и Mn_2O_3 (99.999%) были тщательно перемешаны, полученная однородная смесь нагревалась до 900 ^{0}C в течение 12 ч, а потом последовательно отжигалась при температурах 1100 и 1200 °C в течение 24 ч, после чего проводилось окончательное спекание при температуре 1350 °C в течение 24 ч с промежуточными растираниями для предотвращения формирования устойчивых фаз побочных примесей. Рентгеновский дифракционный анализ показал, что полученные образцы имеют чистую гексагональную фазу $LuMnO_3$.

Эксперименты по нейтронной дифракции проводились на спектрометре ДН-12 [17] импульсного высокопоточного реактора ИБР-2 (ЛНФ им. И.М. Франка, ОИЯИ, Дубна) с использованием камер высокого давления с сапфировыми наковальнями [18] в диапазоне внешних высоких давлений до 6 ГПа и температур 10–300 К. Дифракционные спектры измерялись при угле рассеяния $2\theta = 90°$. Разрешение дифрактометра на длине волны $\lambda = 2$ Å составляло $\Delta d/d = 0.02$. Характерное время измерения одного спектра – 20 ч. Объем исследуемых образцов составлял $V \sim 2.5$ мм^3. Давление в камере измерялось по сдвигу линии люминесценции рубина с точностью 0.05 ГПа. В качестве величины давления на образце использовалось значение, усредненное по величинам, определенным в нескольких точках поверхности образца. Градиент распределения давления по поверхности образца не превышал 20%. Для проведения измерений с камерой высокого давления при низких температурах использовался специализированный криостат на базе гелиевого рефрижератора замкнутого цикла. Анализ дифракционных данных производился методом Ритвельда с помощью программ MRIA [19] (кристаллическая структура), и FullProf [20] (магнитная структура).

2. Полученные результаты и обсуждение. Участки дифракционных спектров $LuMnO_3$, полученные при различных давлениях и температурах, приведены на рис.1. Во всем исследуемом интервале давлений (до 6 ГПа) и температур (10–295 К) кристаллическая структура этого соединения сохраняет исходную гексагональную симметрию. Рассчитанные на основе дифракционных данных структурные параметры $LuMnO_3$ для некоторых давлений представлены в таблице. При нормальных условиях они хорошо согласуются со значениями, полученными в предыдущих исследованиях [21, 22].

При нормальном давлении и температурах ниже $T_N = 90$ К в $LuMnO_3$ наблюдалось появление магнитного рефлекса (101) на $d_{hkl} = 4.82$ Å и магнитного вклада в ядерный рефлекс (102) на $d_{hkl} = 3.88$ Å, что свидетельствовало о возникновении треугольного АФМ состояния с 120-градусной ориентацией магнитных моментов Mn друг относительно друга. Первоначальный анализ магнитной структуры проводился с использованием моделей неприводимых представлений Γ_2 и Γ_4. Лучшее согласие с эксперименталь-

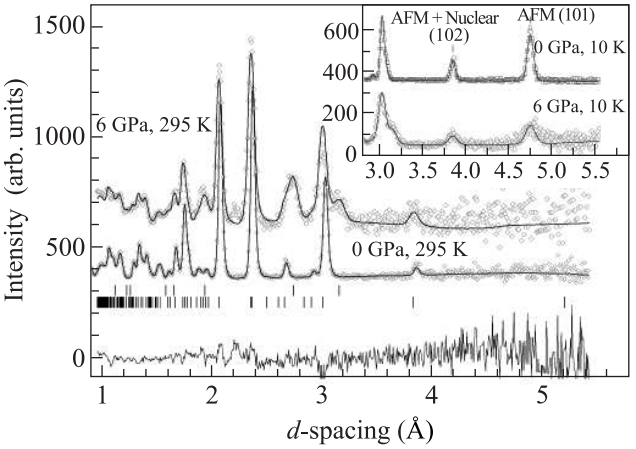

Рис.1. Дифракционные спектры $LuMnO_3$, измеренные при давлениях $P = 0$ и 6 ГПа при температурах $T = 295$ и 10 К (вставка) под углом рассеяния $2\theta = 90°$ и обработанные по методу Ритвельда. Показаны экспериментальные точки, вычисленный профиль и разностная кривая (для $P = 6$ ГПа). Штрихами указаны рассчитанные положения структурных дифракционных пиков $LuMnO_3$ (нижний ряд) и NaCl (верхний ряд), добавленного к образцу для улучшения однородности распределения давления, при $P = 6$ ГПа и $T = 290$ К. Также указаны индексы характерных магнитных пиков (вставка)

Структурные параметры $LuMnO_3$ при различных давлениях и $T = 295$ К. Атомы Lu1 и O3 находятся в позициях 2(a) $(0, 0, z)$; Mn, O1 и O2 – 6(c) $(x, 0, z)$; Lu2 и O4 – 4(b) $(1/3, 2/3, z)$ пространственной группы $P6_3$cm; для атомов Mn координата $z = 0$. Также приведены величины магнитного момента марганца при $T = 10$ К

P (ГПа)	0	3.7	6.0
a (Å)	6.047(3)	6.008(5)	5.981(5)
c (Å)	11.362(5)	11.312(8)	11.284(8)
Lu1: z	0.275(2)	0.278(4)	0.279(4)
Lu2: z	0.232(2)	0.234(4)	0.235(4)
Mn: x	0.328(5)	0.327(6)	0.326(7)
O1: x	0.298(3)	0.305(5)	0.310(6)
z	0.168(4)	0.168(5)	0.168(6)
O2: x	0.642(3)	0.643(5)	0.643(6)
z	0.338(2)	0.339(4)	0.340(7)
O3: z	0.475(5)	0.474(8)	0.473(5)
O4: z	0.022(3)	0.019(5)	0.020(5)
M, μ_B	2.48(5)	2.28(7)	1.98(9)

ными данными было получено для модели Γ_2 с ориентацией магнитных моментов Mn в плоскости (ab). Полученное значение магнитного момента марганца $2.48(5)\,\mu_B$ при $T = 10$ К сравнимо с результатами работы [3] и существенно меньше, чем ожидаемое значение 4.0 для иона Mn^{3+}. Это связано с эффектами геометрической фрустрации на треугольной решетке и часто наблюдается в гексагональных манганитах [3, 6, 8]. Для близкого по структуре и свойствам соединения $YMnO_3$ было показано, что вблизи T_N магнитное состояние может рассматриваться как спиновая жидкость с сильными магнитными флуктуациями [8]. При температурах ниже T_N остаточные области состояния спиновой жидкости сосуществуют с упорядоченным АФМ состоянием, что обусловливает эффективное уменьшение величины упорядоченного магнитного момента.

При воздействии высоких давлений наблюдалось уменьшение интенсивности пиков с магнитным вкладом. Анализ дифракционных данных показал, что симметрия АФМ состояния Γ_2 остается неизменной, однако величина упорядоченного магнитного момента ионов Mn при $T = 10$ К существенно уменьшается до $1.98(8)\,\mu_B$ при $P = 6$ ГПа. Данный эффект может указывать на увеличение объемной доли фазы спиновой жидкости под высоким давлением, обусловленное усилением эффектов геометрической фрустрации на треугольной решетке.

Параметры a и c элементарной ячейки примерно линейно уменьшаются с увеличением давления (рис.2). Их линейные сжимаемости $k_i = -(1/a_{i0})(da_i/dP)_T$ $(a_i = a, c)$ составляют $k_a = 0.0016$ и $k_c = 0.0011$ ГПа$^{-1}$. Эти величины несколько меньше, чем полученные для $YMnO_3$, $k_a = 0.0027$ и $k_c = 0.0019$ ГПа$^{-1}$ [15]. В гексагональной структуре $LuMnO_3$ ионы Mn и O формируют бипирамиды MnO_5, содержащие четыре неэквивалентные связи Mn–O: Mn–O1 и Mn–O2 ориентированы вдоль кристаллографической оси c, Mn–O3 и две связи Mn–O4 располагаются в плоскости (ab) [19]. При увеличении давления происходит почти линейное уменьшение различных связей Mn–O (рис.3). Значения линейных сжимаемостей $k_i = -(1/l_{\mathrm{Mn-O_{i0}}})(dl_{\mathrm{Mn-O_i}}/dP)_T$

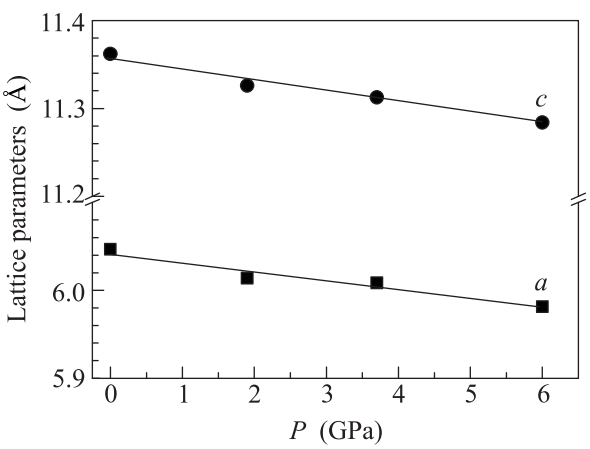

Рис.2. Зависимости параметров элементарной ячейки от давления в $LuMnO_3$ и их линейная интерполяция

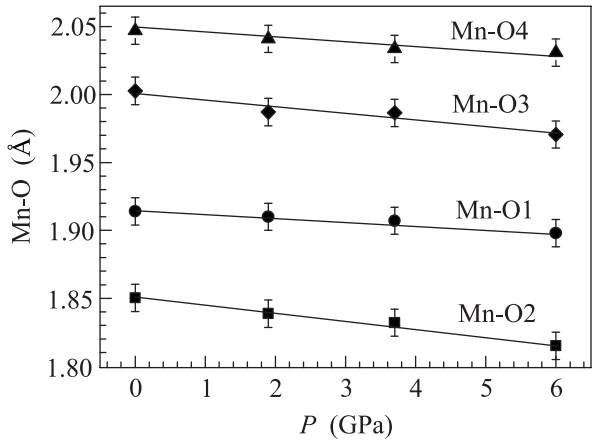

Рис.3. Барические зависимости длин связи Mn–O в гексагональной структуре $LuMnO_3$ и их линейная интерполяция

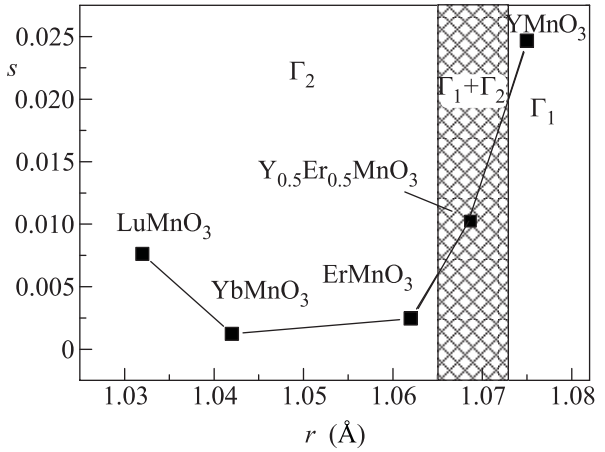

Рис.4. Обобщенная магнитная фазовая диаграмма гексагональных манганитов $RMnO_3$

($i = 1, 2, 3, 4$) при $T = 295$ K составляют $k_1 = 0.0014$, $k_2 = 0.0031$, $k_3 = 0.0025$ и $k_4 = 0.0014\,\text{ГПа}^{-1}$. Величины углов Mn–O3–Mn и Mn–O4–Mn слабо меняются в диапазоне давлений 0–6 ГПа, Mn–O3–Mn слегка уменьшается от 118.1 до 117.7^0, а Mn–O4–Mn увеличивается от 118.6 до 118.8°.

В гексагональной структуре манганитов $RMnO_3$ атомы кислорода O3 и O4 располагаются вблизи центров треугольников, сформированных ионами Mn в плоскостях (ab) [21], и доминирующими являются внутриплоскостные 120-градусные сверхобменные взаимодействия Mn–O3–Mn и Mn–O4–Mn. Из-за различия величин длин связей Mn–O3 и Mn–O4 и углов Mn–O3–Mn и Mn–O4–Mn сила этих взаимодействий различна, что ведет к частичному подавлению эффектов геометрической магнитной фрустрации. Искажение треугольной решетки можно описать с помощью параметра $s = (l_{\text{Mn-O4}} - l_{\text{Mn-O3}})/(l_{\text{Mn-O4}} + l_{\text{Mn-O3}})$, где $l_{\text{Mn-O3}}$ и $l_{\text{Mn-O4}}$ – длины связей Mn–O3 и Mn–O4. Идеальной треугольной решетке соответствует значение $s = 0$. На рис.4 показана зависимость s от ионного радиуса R-катиона, рассчитанная на основе данных нейтронной порошковой дифракции высокого разрешения и рентгеновской дифракции на монокристаллах [6, 14, 21–24]. Как видно, между величиной параметра искажения s и типом симметрии треугольного АФМ состояния существует прямая взаимосвязь, что позволяет построить обобщенную магнитную фазовую диаграмму (рис.4). Для треугольного АФМ состояния симметрии Γ_1, наблюдаемого при нормальном давлении в $YMnO_3$, характерная величина параметра искажения имеет достаточно большое значение $s \sim 0.025$. В то же время для треугольного АФМ состояния симметрии Γ_2, наблюдаемого в $ErMnO_3$, $YbMnO_3$ и $LuMnO_3$, характерная величина параметра искажения в несколько раз меньше, $s \sim 0.001$–0.008. Уменьшение ионного радиуса и объема элементарной ячейки за счет химического замещения в соединении $Y_{1-x}Er_xMnO_3$ приводит к уменьшению параметра s и плавному изменению симметрии АФМ состояния от Γ_1 к Γ_2 [24]. Влияние высокого давления в недопированном $YMnO_3$ приводит к такому же эффекту – уменьшению s и одновременному изменению симметрии АФМ состояния от Γ_1 к Γ_2 [15].

По данным настоящей работы, мы оценили значение параметра искажения для $LuMnO_3$ $s \sim 0.010(3)$ при комнатной температуре, которое сравнимо с величиной 0.008, полученной из данных рентгеновской дифракции на монокристаллах [22]. С увеличением давления параметр искажения остается практически неизменным в пределах экспериментальной погрешности, что обусловливает стабильность АФМ состояния с симметрией Γ_2 в $LuMnO_3$ согласно полученной обобщенной магнитной фазовой диаграмме (рис.4).

Результаты настоящей работы показывают, что при высоком давлении в $LuMnO_3$ происходит подавление упорядоченного магнитного момента ионов Mn, при этом симметрия треугольного АФМ состояния остается неизменной. Данный эффект может быть объяснен в модели сосуществования упорядоченного АФМ состояния с состоянием спиновой жидкости, объемная доля которого увеличивается под давлением. Проведенный анализ позволил установить общую взаимосвязь между параметром искажения треугольной решетки s, сформированной ионами Mn, и симметрией треугольного АФМ состояния в классе гексагональных манганитов. АФМ состояние с симметрией неприводимого представления Γ_2 возни-

кает в соединениях с малым параметром искажения $s \leq 0.01$, а АФМ состояние с симметрией Γ_1 появляется в системах с заметно большими значениями $s \sim 0.025$. Изменения магнитного состояния в гексагональных манганитах, наблюдаемые при воздействии высоких давлений или химического замещения, могут быть успешно объяснены в рамках предложенной обобщенной магнитной фазовой диаграммы за счет изменения s.

Один из авторов (Дж.-Г.П.) благодарит за финансовую поддержку исследований Center for Strongly Correlated Materials Research, BAERI program и CNRF project of Ministry of Science and Technology.

1. M. A. Gilleo, Acta Crystallogr. **10**, 161 (1957).
2. H. L. Yakel, W. C. Koehler, E. F. Bertaut et al., Acta. Crystallogr. **16**, 957 (1963).
3. T. Katsufuji, M. Masaki, A. Machida et al., Phys. Rev. B **66**, 134434 (2002).
4. E. F. Bertaut, M. Mercier, and R. Pauthenet, Phys. Lett. **5**, 27 (1963).
5. J. E. Greedan, M. Bieringer et al., J. Solid State Chem. **116**, 118 (1995).
6. A. Munoz, J. A. Alonso, M. J. Martinez-Lope et al., Phys. Rev. B **62**, 9498 (2000).
7. J. Park, U. Kong, A. Pirogov et al., Appl. Phys. A **74** (Suppl.), S796 (2002).
8. J. Park, J.-G. Park, G. S. Jeon et al., Phys. Rev. B **68**, 104426 (2003).
9. W. C. Koehler, H. L. Yakel, E. O. Wollan et al., Phys. Lett. **9**, 93 (1964).
10. M. Fiebig, D. Fröhlich, K. Kohn and et al., Phys. Rev. Lett. **84**, 5620 (2000).
11. A. Munoz, J. A. Alonso, M. J. Martinez-Lope et al., Chem. Mater. **13**, 1497 (2001).
12. Th. Lonkai, D. Hohlwein, J. Ihringer et al., Appl. Phys. A **74** (Suppl.), S843 (2002).
13. O. P. Vajk, M. Kenzelmann, J. W. Lynn et al., Phys. Rev. Lett. **94**, 087601 (2005).
14. J. Park, U. Kong, S. I. Choi et al., Appl. Phys. A **74** (Suppl.), S802 (2002).
15. Д. П. Козленко, С. Е. Кичанов, С. Ли и др., Письма в ЖЭТФ **82**, 212 (2005).
16. M. Janoschek, B. Roessli, L. Keller et al., J. Phys.: Condens. Matter **17**, L425 (2005).
17. V. L. Aksenov, A. M. Balagurov, V. P. Glazkov et al., Physica B **265**, 258 (1999).
18. V. P. Glazkov and I. N. Goncharenko, Fizika i Tekhnika Vysokih Davlenij (in Russian) **1**, 56 (1991).
19. V. B. Zlokazov and V. V. Chernyshev, J. Appl. Cryst. **25**, 447 (1992).
20. J. Rodriguez-Carvajal, Physica B **192**, 55 (1993).
21. B. B. Van Aken and T. T. M. Palstra, Phys. Rev. B **69**, 134113 (2004).
22. B. B. Van Aken, E. Meetsma, and T. T. M. Palstra, Acta Cryst. E **57**, i101 (2001).
23. B. B. Van Aken, E. Meetsma, and T. T. M. Palstra, Acta Cryst. E **57**, i87 (2001).
24. M. C. Sekhar, S. Lee, G. Choi et al., Phys. Rev. B **72**, 014402 (2005).