

# ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ НА МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА МАНГАНИТА ЛАНТАНА

Л. Э. Гончарь<sup>a\*</sup>, Ю. В. Лескова<sup>a</sup>, А. Е. Никифоров<sup>a</sup>, Д. П. Козленко<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Уральский государственный университет им. А. М. Горького  
620000, Екатеринбург, Россия

<sup>b</sup> Объединенный институт ядерных исследований  
141980, Дубна, Московская обл., Россия

Поступила в редакцию 30 октября 2009 г.

Исследована кристаллическая структура чистого манганита под внешним гидростатическим давлением. Проведено теоретическое предсказание поведения магнитных взаимодействий и спектров ЯМР. Показано, что рост температуры Нееля с давлением обусловлен не только общим сжатием кристалла, но и особенностями барического поведения орбитальной структуры.

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Исследование манганитов лантана и других редкоземельных манганитов как чистых, так и допированных, представляет несомненный интерес в связи с сильной взаимосвязью кристаллической, зарядовой, орбитальной и спиновой подсистем. Следствием этой взаимосвязи являются необычные свойства этих соединений, проявляющиеся под влиянием внешних воздействий, которые интенсивно исследуются в настоящее время.

Исследование влияния гидростатического давления на кристаллическую, орбитальную и магнитную структуры манганита лантана в работе [1] проведено методом дифракции нейтронов. При нескольких значениях давления подробно описана кристаллическая и орбитальная структуры. Авторы работы сделали предположение о структурном фазовом переходе в неизвестную фазу при давлении около 8 ГПа, который сопровождается исчезновением орбитальной структуры и изменением магнитной структуры.

В работе [2] проведено исследование зависимости постоянных решетки от давления вплоть до 40 ГПа методом нейтронной дифракции. Также исследованы барические зависимости расстояний Mn–O и сдвига иона лантана. На основании эксперимента авторы работы [2] делают вывод о структурной аномалии в диапазоне давлений 7–18 ГПа и о полном ис-

чезновении статической орбитальной структуры при давлениях около 18 ГПа. Также в этой работе предполагается переход в металлическую фазу при давлениях выше 32 ГПа.

Работы [3, 4] посвящены исследованию постоянных решетки и магнитной структуры чистого манганита лантана при гидростатическом давлении 0–15 ГПа методом XRD. Авторы работы получили барическую зависимость постоянных кристаллической решетки, температуры Нееля и магнитной восприимчивости. В работе делается предположение о переходе кристалла в ромбоэдрическую фазу, который начинается при давлении около 8 ГПа и полностью завершается при давлении 12 ГПа. Данный переход, как описывается в работе [4], сопровождается исчезновением орбитальной и магнитной структур.

Наша работа посвящена исследованию барического поведения кристалла чистого манганита лантана при давлениях от нуля до 40 ГПа и теоретическому описанию поведения его орбитальной и магнитной подсистем в рамках орторомбической структуры (при давлениях от нуля до 10 ГПа).

## 2. ОПИСАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТА

Эксперименты по порошковой рентгеновской дифракции при высоких давлениях и комнатной температуре проводились с использованием камеры с алмазными наковальнями [5]. Образец помещался в рениевую гasketу, в качестве передающей давле-

\*E-mail: Lyudmila.Gonchar@usu.ru

ние среды использовалась смесь метанол:этанол в пропорции 4:1. Давление в камере измерялось по сдвигу линии люминесценции микрокристаллов рубина, добавленных к образцу. Измерения проводились на дифрактометре, состоящем из вращающегося анодного генератора FRD ( $K_\alpha$ -излучение Mo,  $\lambda = 0.7115 \text{ \AA}$ ), фокусирующей оптики FluxMax и позиционно-чувствительного CCD-детектора Bruker APEX [6]. Двумерные дифракционные спектры конвертировались в одномерные с помощью программы Fit2D [7]. Для анализа экспериментальных данных по методу Ритвельда использовалась программа GSAS [8].

### 3. ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ НА КРИСТАЛЛИЧЕСКУЮ И ОРБИТАЛЬНУЮ СТРУКТУРЫ

Экспериментальная кристаллическая структура чистого манганита описывается группой симметрии  $R\bar{3}m$ . При приложении внешнего гидростатического давления она проявляет наличие анизотропной сжимаемости, описанной также в других экспериментальных исследованиях [1, 2]. Важной особенностью поведения кристаллической структуры является уменьшение кооперативных ян-теллеровских (ЯТ) искажений, при этом симметризованная координата  $Q_\epsilon$  убывает монотонно [1, 2], в то время как  $Q_\theta$  демонстрирует существенно нелинейное поведение (см. рис. 1).

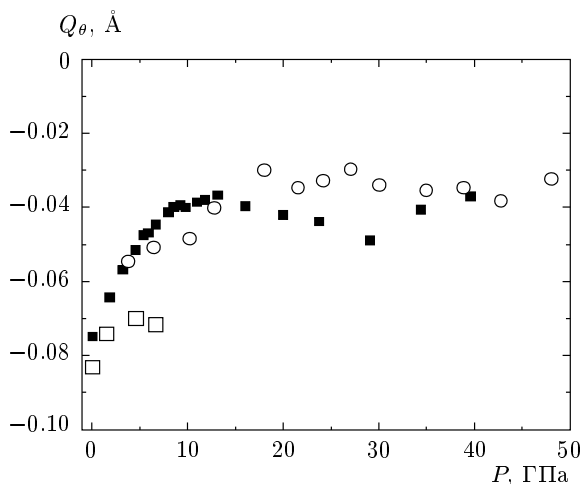


Рис. 1. Зависимость  $Q_\theta$  от давления:  $\circ$  — расчет согласно нашим экспериментальным данным,  $\blacksquare$  — расчет согласно эксперименту [2],  $\square$  — расчет согласно эксперименту [1]

Расстояния Mn–O при приложении внешнего давления стремятся уравниваться. При высоких давлениях происходит исчезновение кооперативных ЯТ-искажений [1]. Поворотные искажения кислородных октаэдров также уменьшаются [1].

При давлениях около 10 ГПа, вероятно, происходит переход в новую фазу без статической орбитальной структуры.

Орбитальное состояние каждого иона марганца задается соотношением [9]

$$\psi_n = \sin(\phi_n/2)\varphi_{n\theta} + \cos(\phi_n/2)\varphi_{n\epsilon}, \quad (1)$$

где  $\varphi_{n\theta}$  и  $\varphi_{n\epsilon}$  — собственные функции  $^5E$ -терма, величины углов смешивания орбитальной структуры  $\phi_n$  можно получить из параметров кооперативных ЯТ-искажений.

Орбитальная структура манганита лантана задается соотношением между углами [9]:

$$\phi_1 = \phi_2 = -\phi_3 = -\phi_4 = \phi. \quad (2)$$

Пары 1, 2 и 3, 4 лежат в соседних плоскостях  $ac$ .

Орбитальная структура рассчитывается в предположении сильного ЯТ-взаимодействия, исходя из экспериментальных параметров кристаллической структуры:

$$\sin \phi_n = \frac{Q_{\epsilon n}}{\sqrt{Q_{\theta n}^2 + Q_{\epsilon n}^2}}, \quad \cos \phi_n = \frac{Q_{\theta n}}{\sqrt{Q_{\theta n}^2 + Q_{\epsilon n}^2}}, \quad (3)$$

где  $Q_{\theta n}$ ,  $Q_{\epsilon n}$  — симметризованные координаты кооперативных ЯТ-искажений [9]:

$$Q_{\theta n} = \frac{1}{\sqrt{12}} \left( b - \frac{1}{\sqrt{2}}(a + c) \right), \quad (4)$$

$$Q_{\epsilon n} = \pm\sqrt{2} (V_x a + V_z c) \quad (5)$$

или

$$Q_{\epsilon n} \approx \pm(l - s), \quad (6)$$

зависящие от постоянных решетки  $a$ ,  $b$ ,  $c$  и параметров кислородного окружения  $V_x$ ,  $V_z$  или расстояний Mn–O в плоскости  $ac$  ( $l$  — наибольшее расстояние,  $s$  — наименьшее расстояние,  $m$  — промежуточное по величине расстояние Mn–O). Барическая зависимость  $Q_\theta$  приведена на рис. 1. Параметры кислородного окружения в нашем эксперименте не могут быть определены, поэтому удобно аппроксимировать барическую зависимость величины  $Q_{\epsilon n}$  формулой (6), предполагая линейной барическую зависимость расстояний Mn–O (аналогично [2]), используя позиции ионов кислорода, описанные в работе [1]:

$$\begin{aligned} l &= l_{(p=0)}(1 - 0.00478p), \\ s &= s_{(p=0)}(1 - 0.00194p), \\ m &= m_{(p=0)}(1 - 0.00225p). \end{aligned} \quad (7)$$

Таким образом, использование линейной зависимости расстояний от иона марганца до ионов кислородного окружения предполагает исчезновение данного коллективного искажения при давлении более 10 ГПа. В связи с этим использование модели статической орбитальной структуры в виде (1)–(3) при более высоких давлениях становится невозможным.

Проведенный нами эксперимент также подтвердил наличие анизотропной сжимаемости в зависимости постоянных решетки от давления, однако, по сравнению с экспериментом [2], особенности в этой зависимости отсутствуют.

Эксперименты [1, 2] подтверждают рост  $Q_\theta$ -компоненты при давлениях до 10 ГПа и одновременное уменьшение  $Q_\varepsilon$ -компоненты. При больших давлениях эксперимент [2] демонстрирует нелинейное поведение  $Q_\theta$ , в то время как в нашей работе данная компонента ЯТ-искажений становится постоянной. Компонента  $Q_\varepsilon$  кооперативных искажений кристалла, определяющая орбитальную структуру, сохраняется до давлений 18 ГПа [2]. В работе [10] считается, что октаэдры  $MnO_6$  остаются неизменными вплоть до 8 ГПа, после чего начинается деформация. В нашей работе исследование рамановских спектров кристалла показывает, что локальные ЯТ-искажения остаются вплоть до 40 ГПа, при этом кооперативные искажения пропадают уже при 10 ГПа.

Таким образом, в отсутствие подробных сведений о кристаллической структуре при высоких давлениях и из-за разнообразия данных при промежуточных давлениях ограничимся описанием орбитальной и магнитной структур при давлениях ниже 10 ГПа.

#### 4. БАРИЧЕСКАЯ ЗАВИСИМОСТЬ МАГНИТНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ

Магнитная структура манганита лантана как сильнокоррелированного соединения, обладающего орбитальным вырождением ионов подрешетки марганца, в нашей модели сильно связана с кристаллической и орбитальной структурами. В связи с этим влияние давления на магнитные взаимодействия можно описать исходя из экспериментальных данных о кристаллической структуре.

Для описания магнитной структуры используется следующий спин-гамильтониан:

$$\hat{H} = \sum_{n>m} J_{nm} (\mathbf{S}_n \cdot \mathbf{S}_m) + \sum_n H_n^{anis} + g\mu_B \sum_n (\mathbf{H} \cdot \mathbf{S}_n), \quad (8)$$

где

$$J_b = \frac{J_0 \cos^2 \varphi_b}{r_b^{10}} (1 + 2\alpha \cos \phi + \beta \cos^2 \phi), \quad (9)$$

$$J_{ac} = \frac{J_0 \cos^2 \varphi_{ac}}{r_{ac}^{10}} (1 - \alpha \cos \phi + \beta (\cos^2 \phi - 3/4)). \quad (10)$$

Параметры зависимости, согласно работе [9], следующие:  $J_0 = 1.69 \cdot 10^4 \text{ К} \cdot \text{Å}^{10}$ ,  $\alpha = 1.0$ ,  $\beta = 4.5$ . Остальные параметры считаются зависящими от внешнего давления и вычисляются (или оцениваются) из экспериментальной структуры. Одноионная анизотропия зависит от орбитальной структуры следующим образом:

$$\begin{aligned} \hat{H}_n^{anis} &= D_n S_{nzl}^2 + E_n (S_{nxl}^2 - S_{nyl}^2), \\ D_n &= 3P \cos \phi, \quad E_n = \sqrt{3} \sin \phi, \end{aligned} \quad (11)$$

где  $P = -1.15 \text{ К}$  [9],  $n$  — номера подрешеток ионов марганца, а индекс « $l$ » обозначает локальные оси кислородных октаэдров.

Магнитная структура манганита лантана является антиферромагнитной структурой А-типа со слабым ферромагнитным моментом [9, 11]. При приложении внешнего давления в диапазоне от нуля до 10 ГПа обменные взаимодействия по величине растут, а константы анизотропии уменьшаются. Таким образом, магнитная структура кристалла манганита лантана при внешнем давлении стремится стать коллинеарной. Однако небольшие давления (меньше 10 ГПа) незначительно уменьшают слабый ферромагнетизм манганита.

Температура Нееля рассчитана в модели молекулярного поля и скорректирована в связи с завышением, которое дает эта модель [9]. Ее барическая зависимость демонстрирует практически линейный рост (см. рис. 2). В нашей модели этот рост объясняется не только зависимостью от расстояний  $Mn-O$ , но и наличием орбитальной зависимости обменного взаимодействия.

Рассмотрим также суммарные характеристики барической зависимости температуры Нееля. В работе [1] указывалось, что производная  $dT_N/dp = (3.2 \pm 0.3) \text{ К/ГПа}$ . В нашей работе этот показатель несколько выше ( $dT_N/dp = 5.1 \text{ К/ГПа}$  по расчетам согласно нашим измерениям кристаллической структуры и  $dT_N/dp = 5.8 \text{ К/ГПа}$  по расчетам согласно результатам работы [1]) и ближе к данным из работы [4]  $dT_N/dp = 4.5 \text{ К/ГПа}$ . В работе [3] были рассмотрены показатели барической зависимости температуры Нееля  $d \ln T_N/dp = 0.039 \text{ ГПа}^{-1}$  и

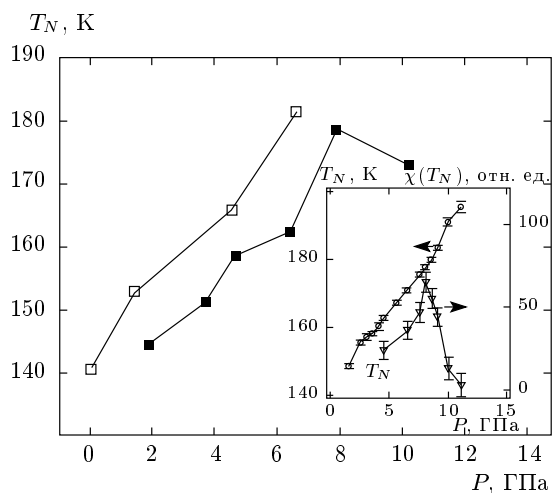


Рис. 2. Зависимость температуры Нееля от внешнего давления по нашим параметрам кристаллической структуры:  $\square$  — расчет согласно эксперименту [1],  $\blacksquare$  — расчет по кристаллической структуре, полученной в нашем эксперименте, на вставке — фрагмент экспериментального исследования работы [4]

$\alpha_B = -d \ln T_N / d \ln V = 5.5$ . Результаты нашего моделирования хорошо согласуются с этими экспериментальными данными:  $d \ln T_N / dp = 0.036 \text{ ГПа}^{-1}$  и  $\alpha_B = -d \ln T_N / d \ln V = 5.9$ . В модели используется зависимость обменного взаимодействия от расстояния  $\text{Mn-O } J \propto r^{-10}$ , из которой следует значение  $\alpha_B = 3.3$ , как обсуждалось в работе [3]. В этой же работе утверждалось, что аномально высокое значение этой величины не обусловлено орбитальной структурой. Однако в нашей модели показано, что это значение велико именно благодаря второй, орбитально-зависимой части выражения для обменного взаимодействия (9), (10).

В работах [1, 4] описывается исчезновение магнитной структуры при давлениях выше 10 ГПа. Это связывается с новым типом кристаллической структуры и новым, разупорядоченным орбитальным состоянием.

## 5. СВЕРХТОНКИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В ЧИСТОМ МАНГАНИТЕ

В качестве инструмента исследования орбитальных состояний, наряду с магнитными свойствами, можно предложить технику ЯМР. В настоящей работе теоретически описаны параметры сверхтонкого взаимодействия в состоянии орбитального порядка в манганите лантана.

В работе описано влияние давления на сверхтон-

кие поля на ядре  $^{139}\text{La}$  в манганите лантана. Для описания мы пользовались следующей моделью.

Ядерный спин-гамильтониан для иона лантана во внешнем магнитном поле имеет вид

$$\hat{H} = Q_{ij} I_i I_j - \gamma \hbar (\mathbf{H}^{ex} \cdot \mathbf{I}) + g \mu_B \sum_k B_{ij} S_i^k I_j, \quad (12)$$

где первый вклад описывает ядерное квадрупольное взаимодействие, второй учитывает влияние внешнего магнитного поля, а третий описывает суперсверхтонкое взаимодействие с соседними восемью ионами марганца  $\text{Mn}^{3+}$ .

Ядерное квадрупольное взаимодействие в главных осях имеет вид

$$\hat{H}_Q = \nu_Q [3I_z^2 - I(I-1) + \eta(I_x^2 - I_y^2)], \quad (13)$$

где  $\nu_Q$  — частота ядерного квадрупольного взаимодействия, а  $\eta$  — параметр асимметрии.

Мы считаем, что суперсверхтонкое взаимодействие ядерного спина лантана с магнитной структурой ближайших ионов марганца может быть разделено на изотропную и анизотропную составляющие:

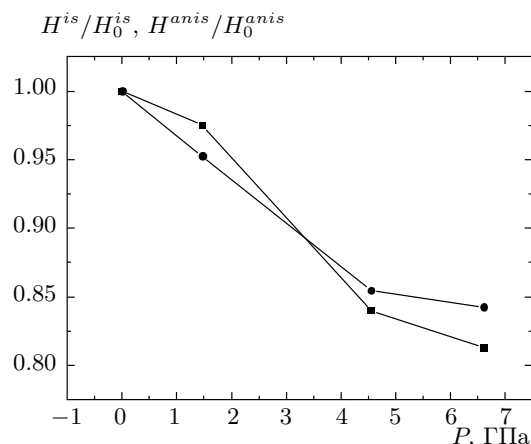
$$B_{ij} S_i^k I_j = B^{is} \mathbf{S}^k \cdot \mathbf{I} + B^{an} (\mathbf{S}^k \cdot \mathbf{I} - 3S_z^k I_z), \quad (14)$$

где ось  $z$  направлена по оси связи между  $k$ -м ионом марганца и ионом лантана. Последняя компонента сильно зависит от орбитальной и магнитной структур. При этом суперсверхтонкое взаимодействие сильно зависит от локальной симметрии на ионе лантана.

Внутреннее магнитное поле задается равенством

$$\mathbf{H}_{int} = B \sum_{i=1}^8 \mathbf{S}_i. \quad (15)$$

Анизотропное магнитное сверхтонкое взаимодействие (см. рис. 3) непосредственно связано с искажениями решетки, магнитной структуры кристалла и чем выше асимметрия задачи, тем значительнее влияние этого параметра на спектр ЯМР. Величина анизотропного магнитного сверхтонкого взаимодействия пропорциональна магнитной антиферромагнитной компоненте  $A$ -типа и позволяет проанализировать поведение этой компоненты при изменении внешних условий. Поскольку антиферромагнитная компонента в меньшей степени зависит от внешних условий (давление, внешнее магнитное поле и др.), анизотропная компонента сверхтонкого магнитного поля, индуцированного на ионе лантана, в свою очередь, слабее подвержена изменениям при изменении внешних условий. Изотропное сверхтонкое взаимодействие, наоборот, слабее зависит от небольших искажений кристаллической решетки по отношению к



**Рис. 3.** Зависимость сверхтонкого поля на ядре лантана от внешнего давления. Расчет по параметрам кристаллической структуры работы [1]: ■ — изотропный вклад, ● — анизотропный вклад

кубическому случаю. Изотропное сверхтонкое поле (см. рис. 3) изменяется пропорционально ферромагнитной составляющей магнитной решетки кристалла, поэтому именно изотропная компонента значительно меняется под воздействием внешних возмущений и ответственна за модификацию вида спектра ЯМР, наблюдаемого на ионе лантана.

Использование давления как внешнего фактора, модифицирующего структуру спектра, приводит к изменению в нашей модели спектра немагнитного иона лантана. Рост давления ведет к уменьшению ферромагнитной компоненты и, следовательно, к сдвигу спектра в сторону уменьшения резонансных частот. Скорость изменения частот спектра ЯМР с давлением моделируется ядерным квадрупольным взаимодействием. Смещение уменьшается для резонансных частот, расположенных на границах спектра ЯМР.

Увеличение давления влечет значительное снижение параметра асимметрии тензора. При расчете спектра ЯМР модификация ядерного квадрупольного взаимодействия приводит к незначительному сужению спектра.

В случае давлений, превышающих 10 ГПа, необходимо использовать модель орбитально-разупорядоченного кристалла. Исследование этого состояния будет приведено позже.

## 6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В нашей работе предлагается методика экспериментального и теоретического исследования влияния внешнего давления на кристаллическую,

орбитальную и магнитную структуры. На основе этих исследований мы предполагаем наличие статической орбитальной структуры и описываем ее в модели сильного ЯТ-взаимодействия. Магнитная структура, в свою очередь, является зависящей от кристаллической и орбитальной структур благодаря орбитально-зависимым обменному взаимодействию и одноионной анизотропии. Давление как инструмент воздействия на кристаллическую структуру вызывает существенные изменения в орбитальной и магнитной подсистемах манганита лантана. Исследования магнитной структуры и сверхтонких полей позволят описать орбитальную структуру не только в ее статической области, но и при более высоких давлениях, в области предполагаемого динамического орбитального состояния.

Авторы благодарны Л. С. Дубровинскому и А. В. Курносову (Баварский геонститут, Байройт, Германия) за помощь в проведении экспериментов. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты №№ 09-02-00311-а, 07-02-91683-РА-а).

## ЛИТЕРАТУРА

1. L. Pinsard-Gaudart, J. Rodriguez-Carvajal, A. Daudou-Aladine et al., *Phys. Rev. B* **64**, 064426 (2001).
2. I. Loa, P. Adler, A. Grzechnik et al., *Phys. Rev. Lett.* **87**, 125501 (2001).
3. J.-S. Zhou and J. B. Goodenough, *Phys. Rev. B* **68**, 054403 (2003).
4. J.-S. Zhou, Y. Uwatoko, K. Matsubayashi, and J. B. Goodenough, *Phys. Rev. B* **78**, 224402 (2008).
5. N. A. Dubrovinskaia and L. S. Dubrovinsky, *Rev. Sci. Instr.* **74**, 3433 (2003).
6. L. Dubrovinsky, N. Dubrovinskaia, I. Kantor, F. Nestola, and D. Gatta, *High Press. Res.* **26**, 137 (2006).
7. A. P. Hammersley, S. O. Svensson, M. Hanfland, A. N. Fitch, and D. Hausermann, *High Press. Res.* **14**, 235 (1996).
8. R. B. Von Dreele and A. C. Larson, *Los Alamos Nat. Lab. Rep. No LAUR* **86**, 748 (1986).
9. L. E. Gontchar and A. E. Nikiforov, *Phys. Rev. B* **66**, 014437 (2002).
10. A. Y. Ramos, H. C. N. Tolentino, N. M. Souza-Neto, J.-P. Itié, L. Morales, and A. Caneiro, *Phys. Rev. B* **75**, 052103 (2007).
11. J. B. Goodenough, *Phys. Rev.* **100**, 564 (1955).