

Влияние высокого давления на кристаллическую и магнитную структуры фрустрированного антиферромагнетика YMnO_3

Д. П. Козленко, С. Е. Кичанов¹⁾, С. Ли⁺²⁾, Дж. -Г. Парк^{+*2)}, 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 6 июня 2005 г.

Проведено исследование влияния высокого давления до 5 ГПа на кристаллическую и магнитную структуры гексагонального манганита YMnO_3 в температурном диапазоне 10–295 К методом нейтронной дифракции. При нормальном давлении в этом соединении при $T > T_N = 70$ К наблюдается состояние спиновой жидкости, обусловленное эффектами магнитной фрустрации на треугольной решетке, сформированной ионами Mn, а при $T < T_N$ возникает упорядоченное треугольное антиферромагнитное состояние с симметрией неприводимого представления Γ_1 . Воздействие высокого давления приводит к спиновой переориентации магнитных моментов Mn и изменению симметрии антиферромагнитной структуры, которая может быть описана комбинацией неприводимых представлений $\Gamma_1 + \Gamma_2$. Кроме того, наблюдается уменьшение величины упорядоченного магнитного момента ионов Mn при $T = 10$ К с 3.27 (0 ГПа) до 1.52 μ_B (5 ГПа) и усиление диффузного рассеяния при температурах, близких к T_N . Данные эффекты могут быть объяснены в модели сосуществования упорядоченной антиферромагнитной фазы и состояния спиновой жидкости, объемная доля которой возрастает при увеличении давления за счет усиления эффектов фрустрации.

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 элемента R (La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd и Tb) кристаллизуются в орторомбической структуре с пространственной группой $Pnma$ [1]. В соединениях с меньшим ионным радиусом элемента R (Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y, Sc и In) наблюдается гексагональная кристаллическая структура с пространственной группой $P6_3cm$ [2]. Гексагональные манганиты принадлежат к классу ферроэлектромагнетиков, в которых температура перехода в ферроэлектрическое состояние $T_C \sim 600\text{--}900$ К намного выше температуры антиферромагнитного (АФМ) упорядочения $T_N \sim 70\text{--}130$ К [3]. Характерной особенностью гексагональной структуры манганитов RMnO_3 является наличие двумерных треугольных решеток, сформированных ионами Mn в плоскостях (ab), следствием чего является геометрически фрустрированный магнетизм. Плоские треугольные решетки Mn отделены друг от друга некомпланарными слоями ред-

коземельных 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 К [5]. В YMnO_3 при $T < T_N = 70$ К магнитные моменты ионов Mn упорядочиваются в треугольную АФМ структуру, симметрия которой может быть описана в рамках моделей 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 неприводимых представлений Γ_2 или Γ_4 [6, 9–14]. Кроме того, в ScMnO_3 и HoMnO_3 обна-

¹⁾ e-mail: ekich@nf.jinr.u

²⁾ S. Lee, J. -G. Park.

ружены спин-переориентационные фазовые переходы при температурах $T_R < T_N$ [6, 9–13]. Изменение характера магнитного упорядочения в гексагональных манганитах при вариации величины r свидетельствует о сильной зависимости конкурирующих обменных взаимодействий от структурных параметров. Помимо химического замещения, баланс этих взаимодействий может быть существенно изменен при приложении внешнего высокого давления, также приводящего к изменению структурных параметров. Однако влияние высокого давления на структуру и свойства гексагональных манганитов практически не изучено.

Настоящая работа посвящена исследованию взаимосвязи между изменениями кристаллической и магнитной структуры гексагонального манганита YMnO_3 при высоких давлениях методом нейтронной дифракции.

1. Описание эксперимента. Поликристаллические образцы YMnO_3 были приготовлены обычным методом твердофазной реакции. Окиси Y_2O_3 (99.999%) и Mn_2O_3 (99.999%) были тщательно перемешаны, полученная однородная смесь нагревалась до 900°C в течение 12 ч, а потом последовательно отжигалась в течение 24 ч при температурах 1100 и 1200°C , 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 YMnO_3 .

Эксперименты по нейтронной дифракции проводились на спектрометре ДН-12 [15] импульсного высокопоточного реактора ИБР-2 (ЛНФ им. И. М. Франка, ОИЯИ, Дубна) с использованием камер высокого давления с сапфировыми наковальнями [16] в диапазоне внешних высоких давлений до 5 ГПа и температур 10–300 К. Дифракционные спектры измерялись при углах рассеяния $2\theta = 90^\circ$ и 45.5° . Для данных углов рассеяния разрешение дифрактометра на длине волны $\lambda = 2 \text{ \AA}$ составляло $\Delta d/d = 0.02$ и 0.025 , соответственно. Характерное время измерения одного спектра – 20 ч. Объем исследуемых образцов составлял $V \sim 2.5 \text{ мм}^3$. 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 на нескольких кристаллах рубина небольшого размера (50–100 мкм), размещенных в различных 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 Ритвелда с помощью программ MR1A [17] (кристаллическая структура), и FullProf [18] (магнитная структура).

2. Полученные результаты и обсуждение.

Участки дифракционных спектров YMnO_3 , полученные при различных давлениях и температурах, при-

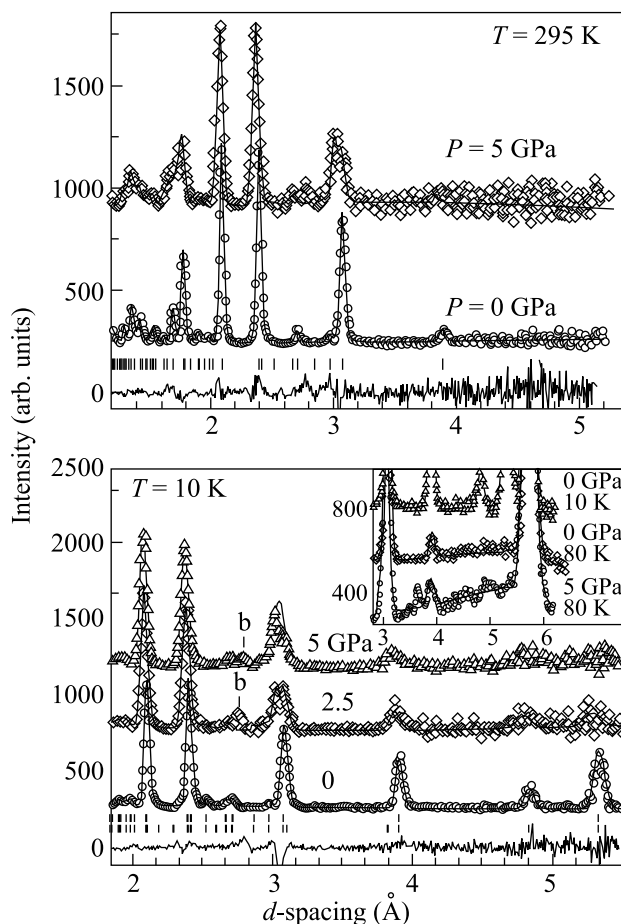


Рис.1. Дифракционные спектры YMnO_3 , измеренные при давлениях $P = 0, 2.5$ и 5 ГПа при температурах $T = 295, 10$ и 80 К под углами рассеяния $2\theta = 90^\circ$ и 45.5° (вставка) и обработанные методом Ритвелда. Показаны экспериментальные точки, вычисленный профиль и разностная кривая для $P = 5 \text{ ГПа}$, 290 К (вверху) и 10 К (внизу). Штрихами указаны рассчитанные положения структурных (верхний ряд) и магнитных дифракционных пиков (нижний ряд). Дифракционный пик от камеры высокого давления отмечен буквой “b”

ведены на рис.1. Во всем исследуемом интервале давлений до 5 ГПа и температур (10–295 К) кристал-

лическая структура этого соединения сохраняет исходную гексагональную симметрию. Рассчитанные на основе дифракционных данных структурные параметры YMnO_3 для некоторых температур и давлений представлены в таблице. Полученные значе-

Структурные параметры YMnO_3 при различных давлениях и $T = 295$ К. Атомы Y1 и O3 находятся в позициях 2(a) (0, 0, z); Mn, O1 и O2 – 6(c) (x , 0, z); Y2 и O4 – 4(b) ($1/3, 2/3, z$) пространственной группы $R\bar{6}_3$ sm; для атомов Mn координата $z = 0$. Также приведены величина магнитного момента M иона Mn и угла φ , характеризующего его ориентацию относительно оси a при $T = 10$ К

P (ГПа)	0	2.5	5.0
a (Å)	6.151(3)	6.102(5)	6.067(5)
c (Å)	11.410(5)	11.358(8)	11.305(8)
Y1: z	0.270(2)	0.266(4)	0.269(4)
Y2: z	0.228(2)	0.225(4)	0.223(4)
Mn: x	0.326(5)	0.322(6)	0.325(7)
O1: x	0.308(3)	0.308	0.308
z	0.161(4)	0.157(5)	0.164(6)
O2: x	0.642(3)	0.639(5)	0.630(6)
z	0.336(2)	0.335(4)	0.349(7)
O3: z	0.473(5)	0.506(8)	0.474(8)
O4: z	0.012(3)	0.011(5)	0.014(5)
M (μ_B)	3.27(2)	1.93(7)	1.52(9)
φ	90.0(5) ^o	60(3) ^o	41(2) ^o

ния параметров при нормальных условиях хорошо согласуются со значениями, полученными в предыдущих исследованиях [6, 7]. При нормальном давлении и температурах ниже $T_N = 70$ К в YMnO_3 наблюдалось появление магнитных рефлексов (100) при $d_{hkl} = 5.31$ Å, (101) при $d_{hkl} = 4.82$ Å, и магнитного вклада в ядерный рефлекс (102) на $d_{hkl} = 3.88$ Å, что свидетельствовало о возникновении треугольного АФМ состояния, магнитные моменты Mn в котором расположены в плоскости (ab) и ориентированы под углами 120° друг относительно друга. Первоначальный анализ магнитной структуры проводился с использованием моделей неприводимых представлений Γ_1 и Γ_3 . Лучшее согласие с экспериментальными данными было получено для модели Γ_1 (рис.2), как и в более ранней работе [6]. Полученное значение магнитного момента марганца $3.27(5) \mu_B$ при $T = 10$ К, находится в хорошем согласии с предыдущими исследованиями YMnO_3 при нормальном давлении [6–8] и существенно меньше, чем ожидаемое значение $4.0 \mu_B$ для иона Mn^{3+} . При температурах, несколько выше T_N , наблюдалось заметное диффузное рассеяние в интервале межплоскостных расстояний $4 < d_{hkl} < 6$ Å (рис.1). Его наличие вблизи T_N так же, как и небольшая величина упорядоченного магнитного момента Mn, является следствием геометрической маг-

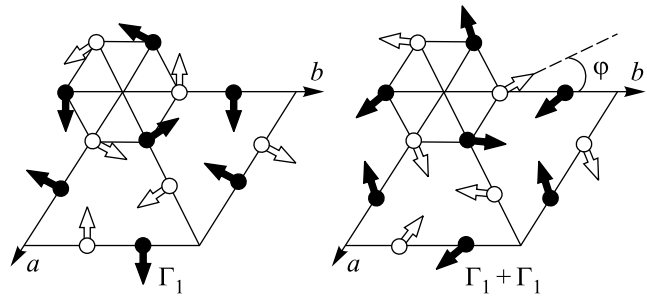


Рис.2. Треугольные АФМ структуры, соответствующие симметрии неприводимого представления Γ_1 (слева) и комбинации неприводимых представлений $\Gamma_1 + \Gamma_2$ (справа). Белым и черным цветом показана ориентация магнитных моментов Mn в плоскостях $z = 0$ и $z = 1/2$, соответственно

нитной фрустрации, характерной для треугольных АФМ конфигураций. Согласно [8], магнитное состояние YMnO_3 вблизи T_N может рассматриваться как спиновая жидкость с сильными магнитными флуктуациями, а при температурах ниже T_N остаточные области состояния спиновой жидкости сосуществуют с упорядоченным АФМ состоянием. При давлении $P = 2.5$ ГПа и температурах $T < T_N$ наблюдается уменьшение и относительное изменение интенсивностей магнитных пиков (рис.1). Отношение интенсивностей пиков $I_{(100)}/I_{(101)}$ при $T = 10$ К существенно уменьшается от 3.4 при $P = 0$ до 1.5 при $P = 2.5$ ГПа. Анализ дифракционных данных показал, что данный эффект обусловлен спиновой переориентацией магнитных моментов Mn в плоскости (ab). Угол φ между направлением магнитного момента Mn и кристаллографической осью a изменяется с 90° (при $P = 0$) до 60° ($P = 2.5$ ГПа), при этом симметрия АФМ изменяется и может быть описана комбинацией неприводимых представлений $\Gamma_1 + \Gamma_2$ (рис.2), допускающей произвольные значения угла φ между 90° (соответствующее представлению Γ_1) и 0° (соответствующее представлению Γ_2). При последующем увеличении давления до 5 ГПа величина угла φ уменьшается с 60° до 41° . В интервале давлений 0–5 ГПа происходит уменьшение величины упорядоченного магнитного момента Mn с $3.27(3)$ до $1.52(9) \mu_B$. Одновременно с этим наблюдается увеличение диффузного рассеяния в интервале межплоскостных расстояний $4 < d_{hkl} < 6$ Å (рис.1). Оба эффекта могут указывать на увеличение объемной доли состояния спиновой жидкости под высоким давлением и подавление упорядоченной АФМ фазы. В гексагональной структуре YMnO_3 ионы Mn и O формируют бипирамиды MnO_5 , содержащие четыре неэквивалентные связи Mn-O: Mn-O1 и Mn-O2 ориентиро-

ваны 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), а

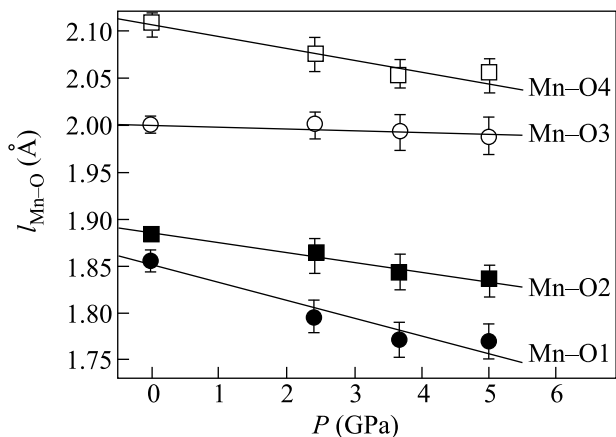


Рис.3. Барические зависимости длин связи Mn-O в гексагональной структуре YMnO_3 и их линейная интерполяция

также параметров (таблица) и объема элементарной ячейки. Полученные линейные сжимаемости длин связей Mn-O $k_i = -(1/l_{\text{Mn-O}_i})(dl_{\text{Mn-O}_i}/dP)_T$ ($i = 1, 2, 3, 4$) при $T = 295$ К составляют $k_1 = 0.0097$, $k_2 = 0.0055$, $k_3 = 0.0011$ и $k_4 = 0.0055 \text{ ГПа}^{-1}$. При обработке данных высокого давления по методу Ритвельда было затруднительно определить координаты атома O1 с достаточной точностью из-за ограниченного диапазона d_{hkl} и сравнительно большого количества независимых параметров. Поэтому барическая зависимость Mn-O1 и величина k_1 были рассчитаны с фиксированными координатами O1, полученными при $P = 0$ (таблица), и их следует рассматривать как оценочные. Рассчитанные значения линейной сжимаемости параметров элементарной ячейки $k_i = -(1/a_{i0})(da_i/dP)_T$ ($a_i = a, c$) при $T = 295$ К составили $k_a = 0.0027$ и $k_c = 0.0019 \text{ ГПа}^{-1}$. Эти величины близки к аналогичным значениям для манганитов орторомбической $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ [22], $\text{Pr}_{1-x}\text{Na}_x\text{MnO}_3$ [22], тетрагональной $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ [23] и ромбоэдрической $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ [24] симметрий. При увеличении давления до 2.5 ГПа величина валентного угла Mn-O3-Mn несколько увеличивается, а валентный угол Mn-O4-Mn практически не изменяется. При дальнейшем увеличении давления наблюдается тенденция к уменьшению величины этих углов (рис.4). В гексагональной структуре YMnO_3 атомы кислорода O3 и O4 располагаются вблизи центров треугольников, сформированных ионами Mn в плоскостях (ab) [19], и до-

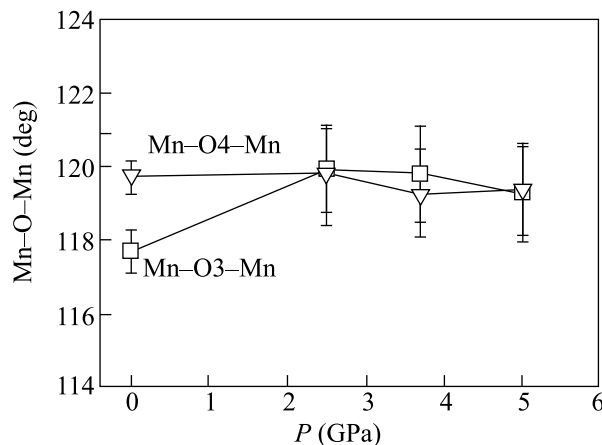


Рис.4. Барические зависимости валентных углов Mn-O3-Mn и Mn-O4-Mn

минирующими являются внутрислойные 120° -е 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. При воздействии высокого давления степень неэквивалентности этих взаимодействий уменьшается. Относительная разница между длинами связей Mn-O3 и Mn-O4 уменьшается с 5% при $P = 0$ до 3% при $P = 5$ ГПа, а валентные углы Mn-O3-Mn и Mn-O4-Mn при давлении $P = 5$ ГПа имеют почти равные значения – 119.3° , в то время как при $P = 0$ они были равны 117.7° и 119.7° , соответственно. Симметризация треугольной решетки ионов Mn при высоких давления усиливает эффекты геометрической магнитной фрустрации, в результате чего происходит уменьшение величины упорядоченного магнитного момента марганца и усиление диффузного рассеяния вблизи T_N . Наблюдаемая спиновая переориентация в АФМ фазе YMnO_3 под высоким давлением может быть вызвана изменением магнетокристаллической энергии, связанной с изменением структурных параметров:

$$E_a = K_1 \sin^2 \theta + K_2 \sin^4 \theta + K_3 \sin^6 \theta + K_4 \cos \theta \sin^3 \theta \sin 3\varphi + K_5 \sin^6 \theta \cos 6\varphi, \quad (1)$$

где φ , θ – сферические координаты, описывающие ориентацию магнитных моментов марганца, $K_1 - K_5$ – константы анизотропии [25, 26]. Минимизация уравнения (1) для $\theta = 90^\circ$ относительно φ [26] позволяет получить следующие возможные направления легкого намагничивания в плоскости (ab) :

$$\varphi = \begin{cases} 30^\circ, 90^\circ, 150^\circ, \dots & \text{для } K_5 > 0 \\ 0^\circ, 60^\circ, 120^\circ, \dots & \text{для } K_5 < 0 \end{cases}. \quad (2)$$

Случай для $K_5 > 0$ соответствует ориентации магнитных моментов в YMnO_3 при $P = 0$, в то время как случай $K_5 < 0$ описывает ориентацию магнитных моментов при высоком давлении. Похожий спин-переориентационный фазовый переход, приводящий к изменению симметрии магнитной структуры от неприводимого представления Γ_2 до комбинации $\Gamma_1 + \Gamma_2$, наблюдался в ScMnO_3 при нормальном давлении и низких температурах [6]. В этом соединении длины связи Mn-O3 и Mn-O4 почти одинаковы и треугольная конфигурация ионов Mn более симметрична, как и в YMnO_3 при высоких давлениях.

Результаты настоящей работы показывают, что при высоком давлении в YMnO_3 происходит спиновая переориентация магнитных моментов Mn и изменение симметрии упорядоченного антиферромагнитного состояния. Возможной причиной этого эффекта является изменение знака константы анизотропии K_5 и магнетокристаллической энергии за счет модификации структурных параметров. Уменьшение искажений треугольной решетки ионов Mn при воздействии высокого давления приводит к уменьшению разницы в силе конкурирующих магнитных внутриплоскостных взаимодействий, что приводит к усилению эффектов геометрической магнитной фрустрации и проявляется в уменьшении величины упорядоченного магнитного момента марганца и усилении диффузного рассеяния вблизи T_N . Данные эффекты указывают на подавление упорядоченного антиферромагнитного состояния и увеличение объемной доли фазы спиновой жидкости под высоким давлением.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант # 03-02-16879. Дж.-Г. Парк также благодарит за финансовую поддержку Center for Strongly Correlated Materials Research 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 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. V. L. Aksenov, A. M. Balagurov, V. P. Glazkov et al., *Physica B* **265**, 258 (1999).
16. V. P. Glazkov and I. N. Goncharenko, *Fizika i Tekhnika Vysokih Davlenij* (in Russian) **1**, 56 (1991).
17. V. B. Zlokazov and V. V. Chernyshev, *J. Appl. Cryst.* **25**, 447 (1992).
18. J. Rodriguez-Carvajal, *Physica B* **192**, 55 (1993).
19. B. B. Van Aken and T. T. M. Palstra, *Phys. Rev. B* **69**, 134113 (2004).
20. F. J. Birch, *J. Geophys. Res.* **91**, 4949 (1986).
21. C. Meneghini, D. Levy, S. Mobilio et al., *Phys. Rev. B* **65**, 012111 (2001).
22. D. P. Kozlenko, Z. Jiráček, I. N. Goncharenko et al., *J. Phys.: Condens. Matter* **16**, 5883 (2004).
23. D. P. Kozlenko, V. P. Glazkov, Z. Jiráček et al., *J. Phys.: Condens. Matter* **16**, 2381 (2004).
24. D. P. Kozlenko, I. N. Goncharenko, B. N. Savenko et al., *J. Phys.: Condens. Matter* **16**, 6755 (2004).
25. R. Fieschi and F. G. Fumi, *Nuovo Cimento* **10**, 865 (1953).
26. W. Nitsche and W. Kleemann, *Phys. Rev. B* **36**, 8587 (1987).