

# Влияние высокого давления на кристаллическую и магнитную структуру $\text{LuMnO}_3$ : корреляция между искажением треугольной решетки и симметрией магнитного состояния гексагональных фрустрированных манганитов

Д. П. Козленко, С. Е. Кичанов, С. Ли<sup>+1)</sup>, Дж. -Г. Парк<sup>+\*1)</sup>, В. П. Глазков<sup>△</sup>, Б. Н. Савенко

Объединенный институт ядерных исследований, 141980 Дубна, Россия

<sup>+</sup> Department of Physics and Institute of Basic Science, SungKyunKwan University, Suwon 440-746, Korea

<sup>\*</sup> Center for Strongly Correlated Materials Research, Seoul National University, Seoul 151-742, Korea

<sup>△</sup> 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  $\text{LuMnO}_3$  в температурном диапазоне 10–295 К методом нейтронной дифракции. При повышении давления обнаружено заметное уменьшение величины упорядоченного магнитного момента ионов Mn при  $T = 10$  К с 2.48 (0 ГПа) до  $1.98 \mu_B$  (6 ГПа), обусловленное усилением эффектов геометрической фрустрации на треугольной решетке. При этом симметрия треугольного антиферромагнитного (АФМ) состояния (неприводимое представление  $\Gamma_2$ ) остается неизменной. Выявлена взаимосвязь между параметром искажения треугольной решетки, сформированной ионами Mn и симметрией АФМ состояния гексагональных манганитов  $\text{RMnO}_3$ , 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  $\text{RMnO}_3$  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  $R\bar{6}_3cm$  [2]. Гексагональные манганиты принадлежат к необычному классу материалов – мультиферроиков, 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  $\text{RMnO}_3$  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 некомпланар-

ными слоями редкоземельных ионов, так что расстояния между ближайшими соседними атомами Mn в плоскости решетки ( $ab$ ) около  $3.5 \text{ \AA}$  и заметно меньше расстояния между соседними плоскостями Mn вдоль оси  $c$ , которое составляет около  $6 \text{ \AA}$ . 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  $\text{RMnO}_3$  манганитов существенно зависят от величины ионного радиуса R-элемента  $r$ . В соединении  $\text{InMnO}_3$  с наибольшей величиной  $r$  не наблюдается магнитного упорядочения вплоть до 5 К [5]. В  $\text{YMnO}_3$  при  $T < T_N = 70$  К магнитные моменты ионов Mn упорядочиваются в треугольную АФМ структуру, симметрия которой может быть описана в моделях неприводимых представлений  $\Gamma_1$  или  $\Gamma_3$  [4, 6–8]. В соединениях с меньшей величиной  $r$  –  $\text{HoMnO}_3$ ,  $\text{ErMnO}_3$ ,  $\text{TmMnO}_3$ ,  $\text{YbMnO}_3$ ,  $\text{LuMnO}_3$  и  $\text{ScMnO}_3$  АФМ упорядочение ионов Mn имеет другой тип симметрии, и может быть описан в моделях не-

<sup>1)</sup> S. Lee, J. -G. Park.

приводимых представлений  $\Gamma_2$  (или  $\Gamma_4$ ) [6, 9–14]. Эти модели различаются типом магнитного взаимодействия между соседними плоскостями ионов Mn вдоль оси  $c$ : антиферромагнитное для модели  $\Gamma_2$  и ферромагнитное для  $\Gamma_4$ . Кроме того, в  $\text{ScMnO}_3$  и  $\text{HoMnO}_3$  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  $\text{YMnO}_3$  были обнаружены существенные изменения магнитного состояния при высоких давлениях – спиновая переориентация, приводящая к изменению симметрии неприводимого представления треугольной АФМ структуры с  $\Gamma_1$  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  $\text{YMnO}_3$  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  $\text{LuMnO}_3$  методом нейтронной дифракции. По сравнению с  $\text{YMnO}_3$ , данное соединение имеет другой тип симметрии неприводимого представления треугольного АФМ состояния, часто встречаемый в гексагональных манганитах –  $\Gamma_2$  (или  $\Gamma_4$ ). В отличие от других соединений с таким типом магнитной структуры, в  $\text{LuMnO}_3$  редкоземельная подрешетка не имеет магнитного момента.

**1. Описание эксперимента.** Поликристаллические образцы  $\text{LuMnO}_3$  были приготовлены обычным методом твердофазной реакции. Окиси  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  (99.999 %) и  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  (99.999%) были тщательно перемешаны, полученная однородная смесь нагревалась до  $900^\circ\text{C}$  в течение 12 ч, а потом последовательно отжигалась при температурах  $1100$  и  $1200^\circ\text{C}$  в течение 24 ч, после чего проводилось окончательное спекание при температуре  $1350^\circ\text{C}$  в течение 24 ч с промежу-

точными растираниями для предотвращения формирования устойчивых фаз побочных примесей. Рентгеновский дифракционный анализ показал, что полученные образцы имеют чистую гексагональную фазу  $\text{LuMnO}_3$ .

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  $2\theta = 90^\circ$ . Разрешение дифрактометра на длине волны  $\lambda = 2\text{ \AA}$  составляло  $\Delta d/d = 0.02$ . 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 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 MR1A [19] (кристаллическая структура), и FullProf [20] (магнитная структура).

**2. Полученные результаты и обсуждение.** Участки дифракционных спектров  $\text{LuMnO}_3$ , 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  $\text{LuMnO}_3$  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  $\text{LuMnO}_3$  наблюдалось появление магнитного рефлекса (101) на  $d_{hkl} = 4.82\text{ \AA}$  и магнитного вклада в ядерный рефлекс (102) на  $d_{hkl} = 3.88\text{ \AA}$ , 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  $\Gamma_2$  и  $\Gamma_4$ . Лучшее согласие с эксперименталь-

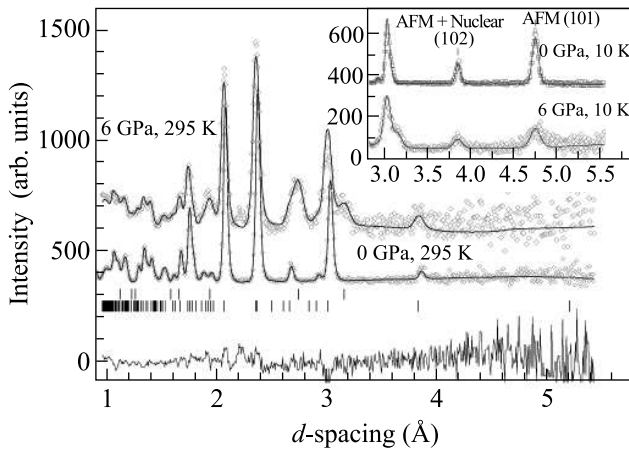


Рис.1. Дифракционные спектры LuMnO<sub>3</sub>, измеренные при давлениях  $P = 0$  и 6 ГПа при температурах  $T = 295$  и 10 К (вставка) под углом рассеяния  $2\theta = 90^\circ$  и обработанные по методу Ритвелда. Показаны экспериментальные точки, вычисленный профиль и разностная кривая (для  $P = 6$  ГПа). Штрихами указаны рассчитанные положения структурных дифракционных пиков LuMnO<sub>3</sub> (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<sub>3</sub> 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  $R\bar{6}_3$  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)
$M, \mu_B$	2.48(5)	2.28(7)	1.98(9)

ными данными было получено для модели  $\Gamma_2$  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<sub>3</sub> 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 обуславливает 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  $\Gamma_2$  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<sup>-1</sup>. Эти величины несколько

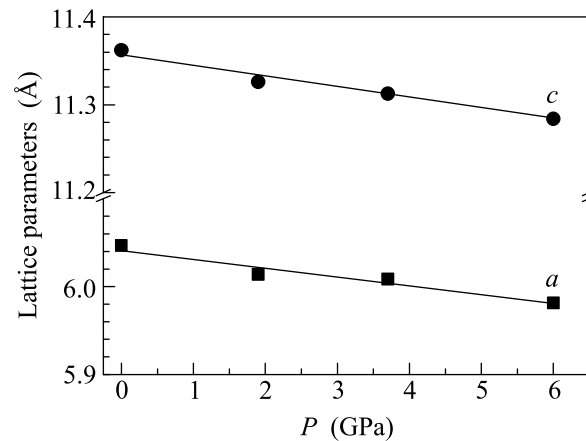


Рис.2. Зависимости параметров элементарной ячейки от давления в LuMnO<sub>3</sub> и их линейная интерполяция

ко меньше, чем полученные для YMnO<sub>3</sub>,  $k_a = 0.0027$  и  $k_c = 0.0019$  ГПа<sup>-1</sup> [15]. В гексагональной структуре LuMnO<sub>3</sub> ионы Mn и O формируют бипирамиды MnO<sub>5</sub>, 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  $k_i = -(1/l_{Mn-O_{i0}})(dl_{Mn-O_i}/dP)_T$

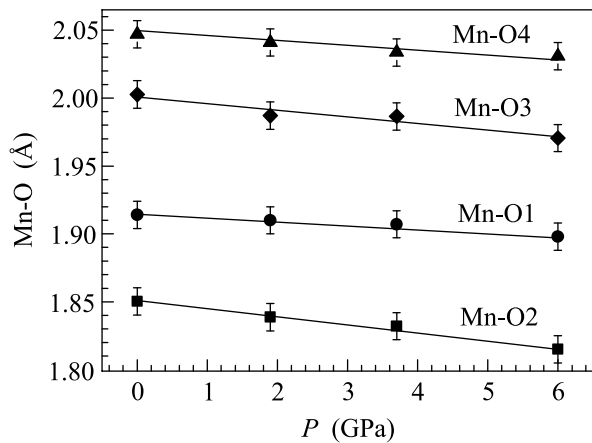


Рис.3. Барические зависимости длин связи Mn–O в гексагональной структуре  $\text{LuMnO}_3$  и их линейная интерполяция

( $i = 1, 2, 3, 4$ ) при  $T = 295$  К 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°, а Mn–O4–Mn увеличивается от 118.6 до 118.8°.

В гексагональной структуре манганитов  $\text{RMnO}_3$  атомы кислорода O3 и O4 располагаются вблизи центров треугольников, сформированных ионами Mn в плоскостях ( $ab$ ) [21], и доминирующими являются внутрислойные 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  $\Gamma_1$ , наблюдаемого при нормальном давлении в  $\text{YMnO}_3$ , характерная величина параметра искажения имеет достаточно большое значение  $s \sim 0.025$ . В то же время для треугольного АФМ состояния симметрии  $\Gamma_2$ , наблю-

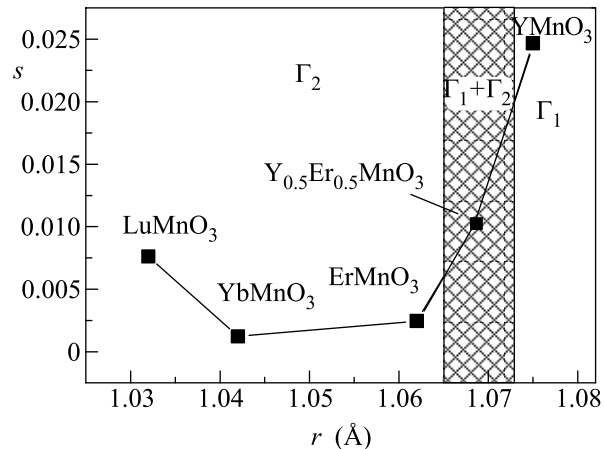


Рис.4. Обобщенная магнитная фазовая диаграмма гексагональных манганитов  $\text{RMnO}_3$

даемого в  $\text{ErMnO}_3$ ,  $\text{YbMnO}_3$  и  $\text{LuMnO}_3$ , 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  $\text{Y}_{1-x}\text{Er}_x\text{MnO}_3$  приводит к уменьшению параметра  $s$  и плавному изменению симметрии АФМ состояния от  $\Gamma_1$  к  $\Gamma_2$  [24]. Влияние высокого давления в недопированном  $\text{YMnO}_3$  приводит к такому же эффекту – уменьшению  $s$  и одновременному изменению симметрии АФМ состояния от  $\Gamma_1$  к  $\Gamma_2$  [15].

По данным настоящей работы, мы оценили значение параметра искажения для  $\text{LuMnO}_3$   $s \sim 0.010(3)$  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 обуславливает стабильность АФМ состояния с симметрией  $\Gamma_2$  в  $\text{LuMnO}_3$  согласно полученной обобщенной магнитной фазовой диаграмме (рис.4).

Результаты настоящей работы показывают, что при высоком давлении в  $\text{LuMnO}_3$  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  $\Gamma_2$  возни-

кает в соединениях с малым параметром искажения  $s \leq 0.01$ , а АФМ состояние с симметрией  $\Gamma_1$  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).