Ферромагнитная сверхструктура монокристалла манганита La_{0.85}Sr_{0.15}MnO₃

© С.Ф. Дубинин, В.Е. Архипов, С.Г. Теплоухов, Я.М. Муковский*

Институт физики металлов Уральского отделения Российской академии наук, 620219 Екатеринбург, Россия *Московский институт стали и сплавов, 117935 Москва, Россия

(Поступила в Редакцию 14 февраля 2002 г.)

В температурном интервале 4.2-300 K изучены картины упругого рассеяния тепловых нейтронов монокристалла орторомбического манганита $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$. Обнаружено, что наряду с известным ферромагнитным упорядочением ($T_C = 240 \text{ K}$) в данном соединении имеет место ферромагнитная сверхструктура с волновым вектором — $(010)2\pi/b$ (в установке *Pnma* группы D_{2h}^{16}). Ферромагнитная сверхструктура существует в кристалле при температурах 4.2-200 K. Показано, что сверхструктура ферромагнитного порядка является прямым следствием зарядового упорядочения ионов Mn^{3+} и Mn^{4+} в данном соединении по типу "1/8".

Работа выполнена при финансовой поддержке программы "Актуальные направления в физике конденсированных сред", направление "Нейтронные исследования конденсированных сред" (№ 107-19(00)-П-Д01), программы государственной поддержки ведущих научных школ РФ (проект № 00-15-96581) и Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 99-02-16280).

Повышенный интерес к нейтрон-дифракционному исследованию допированных манганитов типа

$$La_{0.85}^{3+}Sr_{0.15}^{2+}MnO_3,$$
 (1)

в котором часть ионов Mn^{3+} из требования электронейтральности приобретает валентность 4+, обусловлен важным в практическом отношении эффектом колоссального магнитосопротивления в ферромагнитных соединениях данного класса.

С фундаментальной точки зрения интерес к исследованиям связан с тем, что вопрос о зарядовом упорядочении в данном соединении остается открытым. Отметим, в этом плане две работы [1,2], посвященные нейтронографическому исследованию магнитного и структурного состояния монокристалла манганита (1).

В работе [1] структура и магнетизм кристалла изучались в температурном интервале 10–300 К на плоскости обратной орторомбической решетки a^*c^* (обозначение осей обратной решетки в отличие от [1] сделано здесь и в дальнейшем для удобства сравнения с нашими результатами в установке *Рпта* группы D_{2h}^{16}). По данным [1], исследуемый кристалл в магнитном отношении является коллинеарным ферромагнетиком с точкой Кюри $T_c = 240$ К. В этой работе обнаружены две серии сверхструктурных рефлексов с дробными индексами

$$(h \pm 1/2, 0, k \pm 1/2)$$
 (2)

И

$$(h \pm 1/4, 0, k \pm 1/4).$$
 (3)

Серия ядерных сверхструктурных рефлексов (3) рассматривалась в [1] как доказательство существования в кристалле зарядового (поляронного) упорядочения, т.е. образования в исходной решетке цепочек, составленных из одинаковых ионов в последовательности

$$Mn^{3+}-Mn^{4+}-Mn^{3+}$$
. (4)

Периоды типа (4) возникают на нейтрон-дифракционной картине кристалла из-за того, что ион Mn^{4+} не искажает окружающего его кислородного октаэдра (поскольку не имеет орбитального момента), а ян-теллеровский ион Mn^{3+} сильно искажает ячейку, в которой он находится, за счет взаимодействия ионной $d(z^2)$ -орбитали с решет-кой.

В более поздней работе [2] также были подробно изучены магнитная и ядерная структуры монокристалла $La_{0.85}^{3+}Sr_{0.15}^{2+}MnO_3$ в температурном интервале 10–380 К. Интересно отметить, что в этой работе, в согласии с [1], наблюдалась сверхструктура (2), однако на дифракционной картине кристалла не были обнаружены сверхструктурные рефлексы типа (3). Это могло быть связано, например, с плохим качеством кристалла или отклонением химического состава манганита в [1] от указанного в (1). По-видимому, на этом основании в работе [2] вообще не обсуждается зарядовое упорядочение в исследуемом соединении. Подробно в работе [2] анализируется происхождение слабого по интенсивности "магнитного" сверхструктурного максимума (030), который возникает на картине нейтронного рассеяния кристалла ниже температуры $T_{CA} = 205$ К. Его происхождение связано, по мнению авторов [2], с возникновением в ферромагнетике $(T_c = 235 \,\mathrm{K})$ ниже T_{CA} слабой антиферромагнитной компоненты или скошенной магнитной структуры.

Принимая во внимание противоречивые результаты нейтрон-дифракционных исследований [1] и [2] относительно существования зарядового упорядочения ионов Mn^{3+} и Mn^{4+} в монокристалле $La^{3+}_{0.85}Sr^{2+}_{0.15}MnO_3$, нами

предпринято подробное изучение структурного и магнитного состояния этого манганита в широком температурном интервале. В первой части наших экспериментов [3] изучены картины рассеяния тепловых нейтронов кристалла в области относительно высоких температур 190–380 К. Необходимо отметить, что вид дифракционных картин в работах [3] и [2] совпадают. В работе [3] получены аргументы в пользу того, что в манганите $La_{0.85}^{3+}Sr_{0.15}^{2+}MnO_3$ существует дальний порядок зарядового упорядочения. В ней же определены корреляционные длины этого типа порядка выше температуры Кюри данного соединения.

Однако для того чтобы определенно решить вопрос о зарядовом упорядочении в La–Sr-манганите необходимы, на наш взгляд, систематические нейтрондифракционные эксперименты при температуре жидкого гелия и сравнение полученных в них данных с результатами работ [1,2].

1. Образцы и методика эксперимента

В качестве объекта исследования взят монокристаллический образец манганита с химическим составом (1). Монокристалл манганита выращен методом зонной плавки. Разброс блоков мозаики в кристалле не превышал 25 угловых минут. Образец имел форму цилиндра с линейными размерами d = 3 и l = 10 mm. Кристаллографическое направление [110] в репере перовскитного куба отклоняется относительно оси цилиндра образца приблизительно на 15°.

Эксперименты по упругому рассеянию тепловых нейтронов выполнены на специальном многоканальном дифрактометре для исследований монокристаллов. Длина волны λ падающих на образец нейтронов, сформированная двойным кристалл-монохроматором из пиролитического графита и деформированного германия, составляла 1.567 А. Эффективная монохроматизация первичного пучка и оптимальный выбор длины волны монохроматических нейтронов позволили подавить на нейтронограмме монокристалла эффекты кратных дифракционных гармоник. Например, относительная интенсивность брэгговских рефлексов на дифрактограмме эталонного кристалла, отвечающих длине волны λ/2, составляла всего 0.02% интенсивности основных брэгговских отражений. (Другими словами, паразитные пики на нейтронограмме монокристалла будут возникать только в том случае, если интенсивности основных брэгговских рефлексов будут более 10⁵ импульсов). Это обстоятельство существенно повышает чувствительность нашей нейтронографической методики.

Результаты эксперимента и их обсуждение

Картины упругого рассеяния нейтронов монокристалла орторомбического манганита $La_{0.85}^{3+}Sr_{0.15}^{2+}MnO_3$ измерены при температуре 4.2 К в двух основных плоскостях обратной решетки a^*c^* и a^*b^* . Схематически полученные результаты представлены на рис. 1. Большими темными кружками показаны основные брэгтовские рефлексы орторомбического кристалла. Другими значками показаны сверхструктурные рефлексы. Например, квадратами и светлыми кружками обозначены сверхструктуры, обусловленные хорошо известными в соединениях данного класса [4] поворотными и Q_2 -ян-теллеровскими модами соответственно.



Рис. 1. Схематическое представление картин рассеяния нейтронов монокристалла орторомбического манганита La_{0.85}Sr_{0.15}MnO₃ при 4.2 К: a — на плоскости a^*c^* , b — на плоскости a^*b^* .



Рис. 2. Картины рассеяния нейтронов монокристалла La_{0.85}Sr_{0.15}MnO₃ при 4.2 К на плоскости обратной решетки a^*c^* : a — сканирование между рефлексами (202) и (301), b — сканирование между рефлексами (101) и (202).

Обратим внимание на то, что на рисунке отсутствуют сверхструктурные отражения типа (3), которые должны были бы быть на половине расстояний, соединяющих в обратной решетке основные брэгговские рефлексы и сверхструктурные отражения, указанные на рис. 1 темными ромбиками. В качестве примера на рис. 2 показаны при 4.2 К две картины рассеяния, измеренные вдоль траекторий, отмеченных на рис. 1, *а* штриховыми линиями. Эти траектории сканирования включают в себя точки обратной решетки, в которых проводились в [1] измерения температурных зависимостей ядерной сверхструктуры кристалла типа (3). Как видно на рис. 2, рефлексы серии (3) отсутствуют на нейтронограмме и это согласуется с результатами работы [2].

Таким образом, остается считать, что, если зарядовое упорядочение в изучаемом манганите является объективной реальностью, то информация об этом должна содержаться в сверхструктуре, рефлексы которой указаны на рис. 1 темными ромбиками. Выделим здесь еще раз рефлексы-родоначальники этой серии

$$q_1 = (0 \ b^* \ 0) \tag{5}$$

И

$$q_2 = (a^*/2 \ 0 \ c^*/2).$$
 (6)

В соответствии с результатами наших экспериментов в [3], интенсивности сверхструктурных максимумов типа (6) являются составными, т.е. ядерно-магнитными. При этом ядерная составляющая этих рефлексов представляется довольно сложной, поскольку определяется как дисторсией кислородных октаэдров, так и их пространственным расположением в кристалле. В данной работе, так же как и в [2], основное внимание будет сосредоточено на происхождении сверхструктурных рефлексов типа (5), расположенных в обратной решетке вдоль направления b*. Выбор направления экспериментальных исследований определен главным образом тем обстоятельством, что сверхструктурные ядерные рефлексы (обусловленные смещениями ионов кислорода типа Q_2 [4]) (0 k 0) с нечетными k запрещены на картине рассеяния кристалла симметрией Рпта. Отметим здесь, что дополнительно по отношению к [2] в данной работе измерялись интенсивности рассеяния нейтронов в (010) и (050) положениях обратной решетки.

Результаты нейтрон-дирфакционного эксперимента при температуре 4.2 К приведены светлыми кружками на рис. 3, *а*. На рис. 4 показана температурная зависимость пиковой интенсивности сверхструктурного рефлекса (010). Как видно из рис. 4 и данных, полученных в [3], температура исчезновения слабого по интенсивности рефлекса (010) составляет 200 К. Это значение критической температуры находится в хорошем согласии с величиной $T_{crit.} = 205$ К, полученной в [2] по измерениям температурного хода интенсивности пика (030). Таким образом, следует заключить, что серия слабых рефлексов показанных на рис. 3, *а*, относится к единой сверхструктуре, имеющей место в орторомбическом манганите La_{0.85}Sr_{0.15}MnO₃.



Рис. 3. a — экспериментальные интенсивности сверхструктурных рефлексов (010), (030) и (050) на картине рассеяния монокристалла La_{0.85}Sr_{0.15}MnO₃ при 4.2 K; b — расчетные интенсивности пиков (010), (030) и (050) в модели их магнитной природы; c — расчетные интенсивности пиков (010), (030) и (050) в модели структурных искажений.



Рис. 4. Температурная зависимость пиковой интенсивности сверхструктурного рефлекса (010) на картине нейтронного рассеяния монокристалла La_{0.85}Sr_{0.15}MnO₃.

Для выяснения природы наблюдаемой сверхструктуры мы сопоставили экспериментальную ситуацию на рис. 3, *a* с простыми модельными расчетами.

Если предположить, например, что картина рассеяния на рис. 3, *а* имеет полностью магнитное происхождение, то интенсивности сверхструктуры (SS) рефлексов при различных переданных импульсах ($\kappa = 4\pi \sin \theta / \lambda$) должны определяться известным соотношением [5]

$$I \sim f^2(\kappa_{\rm SS}) P(\kappa_{\rm SS}), \tag{7}$$

где $f(\kappa_{\rm SS})$ — магнитный форм-фактор иона марганца, $P(\kappa_{\rm SS})$ — фактор интегральности. На рис. 3, *b* сплошными линиями указаны интегральные интенсивности

обсуждаемой серии рефлексов, рассчитанные в модели их магнитной природы. Как видно из рис. 3, a, b, результаты расчета плохо согласуются с экспериментом. Так, например, расчетная интенсивность (030) рефлекса почти в 2 раза меньше экспериментальной величины, а рефлекс (050) практически отсутствует на рис. 3, b.

Для того чтобы достичь согласия с экспериментом, мы предполагаем, что на волну магнитной плотности должна накладываться волна ядерной природы с тем же периодом. При этом ядерные сверхструктурные рефлексы могут быть связаны только с продольными (относительно волнового вектора (5)) смещениями ионов в кристалле. В этом случае зависимость интенсивности сверхструктурных максимумов от переданного импульса должна определяться соотношением [5]

$$I \sim (\kappa_{\rm SS} \mathbf{u})^2 P(\kappa_{\rm SS}) \sim \kappa_{\rm SS}^2 P(\kappa_{\rm SS}), \qquad (8)$$

где **u** — вектор смещений ионов вдоль κ_{SS} . На рис. 3, *с* штриховыми линиями представлены расчетные интенсивности пиков (010), (030) и (050 в модели продольных структурных искажений кристалла (в соответствии с нашим экспериментом в расчетах принимается, что интенсивность сверхструктурного рефлекса (050) имеет целиком ядерную природу).

Нетрудно убедиться путем суммирования кривых на рис. 3, *b* и *c*, что проделанные здесь простые расчеты хорошо описывают экспериментальную ситуацию на рис. 3, *a*. Этот факт составляет первый новый результат данной работы, поскольку свидетельствует о магнитноядерном происхождении обсуждаемой нами сверхструктуры.

Обсудим далее одно из наиболее интересных следствий, вытекающих из картин рассеяния на рис. 3. Обратимся в этой связи к той части рисунка, на которой представлены реальный (010) пик и его магнитная и структурная составляющие. Хорошо видно на рисунке, что магнитный вклад составляет более 90% общей интенсивности сверхструктурного рефлекса (010). Отмеченный факт имеет принципиальное значение, так как позволит нам построить модель магнитной структуры La–Sr манганита.

В этой связи удобно сопоставить интенсивности рассеяния структурного ферромагнитного рефлекса (020) и сверхструктурного рефлекса (010)

$$\frac{I_{(020)}^{F}}{I_{(010)}} = \frac{F_{(020)}^{2} \mathbf{M}_{(020)}^{2} f^{2}(\kappa_{\rm ST}) P(\kappa_{\rm ST})}{F_{(010)}^{2} \mathbf{M}_{(010)}^{2} f^{2}(\kappa_{\rm SS}) P(\kappa_{\rm SS})},$$
(9)

где $F_{(010)}$ и $F_{(020)}$ — сверхструктурные и структурные амплитуды рассеяния соответственно; $\mathbf{M}_{(010)}$ и $\mathbf{M}_{(020)}$ — векторы, зависящие от взаимной ориентации вектора рассеяния и направления магнитных моментов в кристалле [5].

Величины векторов $\mathbf{M}_{(hkl)}$ для конкретных кристаллографических плоскостей существенно зависят от доменной структуры магнитного материала. Так, например, в кристаллах со случайной ориентацией магнитных



Рис. 5. Температурная зависимость интенсивности ферромагнитной составляющей рефлекса (200) на картине рассеяния монокристалла орторомбического манганита La_{0.85}Sr_{0.15}MnO₃: точки — эксперимент [2]; штриховая кривая — расчет.

доменов относительно кристаллографических осей эффективное значение M^2 будет постоянным для всех (hkl)и равняться 2/3. В исследуемом здесь орторомбическом кристалле манганита фактор $M^2_{(hkl)}$ может существенно отличаться от величины 2/3. В качестве примера обратимся к температурной зависимости интенсивности ферромагнитной составляющей рефлекса (200) (в этом случае вектор рассеяния к совпадает с направлением а*). Результаты эксперимента взяты из работы [2] и показаны на рис. 5. Штриховой линией на рис. 5 показана кривая, пропорциональная квадрату намагниченности манганита и рассчитанная в приближении среднего поля для значения спина S = 2. Как видно из рисунка, результаты расчета и эксперимента хорошо согласуются в низкотемпературном (10-120 К) интервале. Однако выше 200К наблюдается существенное превышение экспериментальных значений относительно расчетных данных, которое может быть связано только с заметным изменением доменной структуры в ферромагнитном кристалле. Другими словами, фактор $M^2_{(hkl)}$ для плоскости отражения (200) зависит от температуры и отклоняется тем самым от 2/3. Очевидно, что наиболее простые соотношения факторов $\mathbf{M}^2_{(hkl)}$ в (9) будут иметь место для рефлексов с параллельными кристаллографическими плоскостями — $\mathbf{M}_{(020)}^2 / \mathbf{M}_{(010)}^2$.

Хорошо известно, что конкретная величина структурного фактора $F_{(010)}^2$ зависит от магнитной структуры вещества. В исследуемом нами манганите возможны только два варианта магнитного порядка. Это вариант скошенной спин-системы, предлагаемый в работе [2]. В рамках скошенной магнитной структуры кристалла подгоночным параметром в структурном факторе является величина антиферромагнитной компоненты, которая при согласовании с экспериментом принимает малое дробное значение. На наш взгляд, формиро-



Рис. 6. Вид элементарной ячейки ферромагнитной сверхструктуры манганита La_{0.85}Sr_{0.15}MnO₃ на плоскости *a*₀*c*₀.



Рис. 7. Интенсивности (020) брэгговского рефлекса на картине рассеяния нейтронов монокристалла $La_{0.85}Sr_{0.15}MnO_3$ при 4.2 и 300 К.

вание скошенной магнитной структуры в соединении $La_{0.85}^{3+}Sr_{0.15}^{2+}MnO_3$ при относительно высоких температурах ($T_{CA} = 200 \text{ K}$) физически мало вероятно. В самом деле, хорошо известен факт уменьшения температуры Нееля антиферромагнитного упорядочения в системе твердых растворов $La_{1-x}^{3+}Sr_x^{2+}MnO_3$ ($T_N = 140 \text{ K}$ при x = 0) с ростом концентрации допанта [1]. Это уменьшение T_N логично связывать с ростом концентрации ионов Mn^{4+} , которые способствуют формированию ферромагнитного упорядочения.

В рамках ферромагнитного упорядочения манганита $La_{0.85}^{3+}Sr_{0.15}^{2+}MnO_3$ единственно возможной является ферромагнитная сверхструктура. Сверхструктура ферромагнитного порядка является прямым следствием зарядового упорядочения ионов Mn^{3+} и Mn^{4+} в данном соединении по типу "1/8". Магнитные моменты ионов трехвалентного и четырехвалентного марганца составляют соответственно $4\mu_B$ и $3\mu_B$. Вид элементарной ячейки этой сверхструктуры на плоскости а0с0 показан на рис. 6. Темными и светлыми кружками на рисунке указаны положения ионов Mn⁴⁺ и Mn³⁺. Удвоение исходных периодов элементарной орторомбической ячейки сделано в соответствии с волновым вектором (6). Вдоль оси $b_0 = 2b_C (b_C - параметр элементарной ячейки перов$ скитного куба) размер сверхструктуры совпадает с исходной ячейкой. При этом на высоте $1/2b_0$ расположены только ионы Mn^{3+} , а на уровне b_0 вид ячейки такой же, как на рис. 6. Таким образом, элементарная ячейка ферромагнитной сверхструктуры состоит из 16 ионов марганца (нумерация их на плоскости a_0c_0 указана на рис. 6), два из которых имеют валентность 4+, а четырнадцать — 3+. Структурные факторы в этой модели магнитной ячейки будут иметь вид

$$F_{(010)}^2 = [2(4\mu_B - 3\mu_B)]^2; \quad F_{(020)}^2 = [2(7 \cdot 4\mu_B + 3\mu_B)]^2.$$
(10)

Подставляя в (9) величины (10) и учитывая очевидное соотношение $\mathbf{M}^2_{(010)} = \mathbf{M}^2_{(020)}$, получим расчетную величину отношения интенсивностей

$$(I_{(020)}^F/I_{(010)}^F)_{\exp} = 373.$$
(11)

Сравним теперь расчетную величину (11) с экспериментом. На рис. 7 показаны интенсивности (020) брэгговского рефлекса на картине рассеяния нейтронов монокристалла $La_{0.85}^{3+}Sr_{0.15}^{2+}MnO_3$. Светлыми и темными кружками указаны результаты измерений при 4.2 и 300 К соответственно. (Напомним, что температура Кюри манганита равна 240 К). Разность интегральных интенсивностей пиков на рис. 7 и представляет собой интегральную интенсивность (020) структурного ферромагнитного рефлекса. Поскольку времена изменений на рис. 3 и 7 одинаковы, экспериментальное отношение интенсивностей легко определяется и равно

$$(I_{(020)}^F/I_{(010)}^F)_{\exp} = 358.$$
(12)

Экспериментальная ошибка измерений отношения (12) составляет всего 4.2%. Отметим здесь основное достоинством нашей модели магнитного порядка. Оно состоит в том, что близость экспериментальных и расчетных данных обеспечивается (в отсутствие каких-либо подгоночных параметров) только учетом в (10) стехиометрического соотношения ионов Mn^{4+} и Mn^{3+} по типу "1/8" и их упорядоченного расположения в кристалле манганита. Именно это обстоятельство необходимо считать основным доказательством существования в $La_{0.85}^{3+}Sr_{0.15}^{2+}MnO_3$ зарядового упорядочения ниже температуры перехода $T_{CO} = 200$ К. Полученный новый результат является основным в данной работе.

На наш взгляд, прямым следствием зарядового упорядочения является, как было установлено выше (рис. 3, c), возникновение в манганите ниже $T_{\rm CO}$ продольных волн статических смещений октаэдрических комплексов, которые непосредственно влияют на параметры решеток орторомбического кристалла. Действительно, энергетический минимум кристалла с упорядоченными зарядами достигается только при равной удаленности зарядов друг от друга в решетке, которая реализуется только в случае кубической симметрии соединения. Другими словами, возникновение зарядового упорядочения в орторомбической фазе Q' может служить причиной ее перехода в фазу Q^* , который экспериментально наблюдался в работе [2].

Таким образом, в работе установлено что наряду с известным ферромагнитным упорядочением ($T_C = 240$ K) в монокристалле орторомбического манганита $La_{0.85}^{3+} Sr_{0.15}^{2+}$ MnO₃ имеет место ферромагнитная сверхструктура с волновым вектором (010) $2\pi/b$. Ферромагнитная сверхструктура существует в кристалле при температурах 4.2–200 К. Показано, что сверхструктура ферромагнитного порядка является прямым следствием зарядового упорядочения ионов Mn³⁺ и Mn⁴⁺ в данном соединении по типу "1/8".

Список литературы

- [1] Y. Yamada, O. Hino, S. Nohdo, R. Kanao, T. Inami, S. Katano. Phys. Rev. Lett. 77, 5, 904 (1996).
- [2] L. Vasiliu-Doloc, J.W. Lynn, A.H. Moudden, A.M. Leon-Guevara, A. Revcolevschi. Phys. Rev. B58, 22, 14913 (1998).
- [3] С.Ф. Дубинин, В.Е. Архипов, Я.М. Муковский, В.Е. Найш, В.Д. Пархоменко, С.Г. Теплоухов. ФММ 93, 3, 60 (2002).
- [4] J.L. Garcia-Munos, M. Suaaidi, J. Fontcuberta, J. Rodriguez-Carvajal. Phys. Rev. B55, 34 (1997-1).
- [5] Ю.А. Изюмов, В.Е. Найш, Р.П. Озеров. Нейтронография магнетиков. Атомиздат, М. (1981). 312 с.