

# Доменная структура и зарядовое состояние кристалла слоистого манганита $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$

© С.Ф. Дубинин, В.Е. Архипов, С.Г. Теплоухов, В.Д. Пархоменко, Я.М. Муковский\*, Э.А. Нейфельд

Институт физики металлов Уральского отделения Российской академии наук,  
620219 Екатеринбург, Россия

\* Московский институт стали и сплавов,  
117935 Москва, Россия

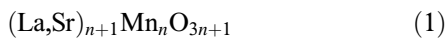
E-mail: dubinin@uraltc.ru

(Поступила в Редакцию 26 апреля 2004 г.)

Методом дифракции теловых нейтронов исследовалось при 175–700 К зарядовое упорядочение в кристалле слоистого манганита  $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$ , в котором имеют место структурные домены. Обнаружено, что волновой вектор зарядового упорядочения в данном кристалле равен  $q \cong \{0.2, 0, 0\}2\pi/a$ . Приведены аргументы в пользу того, что реальная доменная структура анизотропного кристалла влияет на его зарядовое состояние.

Работа выполнена при финансовой поддержке МПНИТ РФ (контракт № 40.012.1.1.1150), Программы ОФН РАН „Нейтронные исследования структуры веществ и фундаментальных свойств материи“, Гранта президента РФ для поддержки ведущих научных школ РФ № НШ-639.2003.2, Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 02-02-16425).

Интерес к исследованию манганитов типа



обусловлен во многом разнообразием в соединениях данного класса типов зарядового упорядочения [1]. Эти явления характерны для многих сильнокоррелированных систем, в которых потенциальная энергия взаимодействия электронов преобладает над их кинетической энергией. В настоящей работе хотелось бы обратить внимание на влияние факторов реальной макроскопической структуры соединений (1) на их зарядовое состояние. Конкретно речь пойдет о влиянии доменной структуры кристаллов.

В этой связи вспомним характерный, на наш взгляд, пример. В работе [2] методом дифракции тепловых нейтронов исследовалось зарядовое упорядочение в кристаллах манганитов  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  ( $n \rightarrow \infty$  в формуле (1);  $x = 0.1$  и  $0.15$ ). Наиболее примечательным фактом в [2] явилось то, что зарядовое упорядочение в исследуемых кристаллах проявлялось на дифракционных картинах в виде хорошо развитой сверхструктуры. Эта сверхструктура определяется системой волновых векторов

$$\begin{aligned} \mathbf{q}_1 &= (0, 0, 1/2) \quad \text{на плоскости обратной} \\ &\quad \text{орторомбической решетки } a^*c^*, \\ \mathbf{q}_2 &= (1/4, 1/4, 0) \quad \text{на плоскости обратной} \\ &\quad \text{орторомбической решетки } a^*b^*. \quad (2) \end{aligned}$$

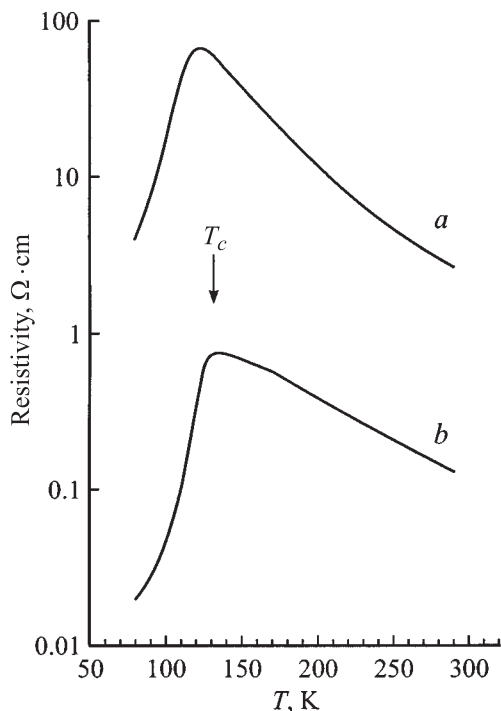
В более поздних работах [3,4] также изучались детали магнитной и атомной структуры кристалла  $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$ , однако на картинах нейтронного рассеяния в [3,4] не были зафиксированы сверхструктурные пики типа (2). Широкие и слабые по интенсивности

максимумы типа (2) обнаружены в [3] только в экспериментах на мощном синхротронном источнике рентгеновского излучения. В работе [4] приведены аргументы в пользу того, что зарядовое упорядочение в манганите  $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$  определяется волновыми векторами

$$\begin{aligned} \mathbf{q}_1 &= (0, 0, 1) \quad \text{на плоскости } a^*c^*, \\ \mathbf{q}_2 &= (1/2, 1/2, 0) \quad \text{на плоскости } a^*b^*. \quad (3) \end{aligned}$$

По нашему мнению, существенное различие экспериментальной ситуации в [2] и [3,4] обусловлено отличием доменной структуры исследуемых в этих работах кристаллов.

Если, например, в [4] дифракционные измерения выполнялись на относительно совершенном кристалле  $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$ , то в работе [2] эксперименты проводились на образцах La–Sr-кристаллов с максимально развитой доменной структурой. Это означает, что в процессе их выращивания получилась хаотическая укладка структурных двойниковых доменов относительно направлений решетки перовскитного куба. В макроскопическом плане доменный кристалл можно рассматривать как псевдокубический. Особенностью таких кристаллов является то, что в окрестности плоскостей стыков доменов должны возникать упругие деформации (из-за разных значений параметров решетки сопрягающихся доменов), которые в конечном итоге и определяют метастабильную кристаллическую структуру в отдельно взятом домене. Логично допустить, что возращение упругой энергии кристалла манганита из-за доменной структуры может частично компенсироваться адекватным изменением (в силу сильной электрон-решеточной связи) типа зарядового упорядочения, как это и имело место, на наш взгляд, в случае, рассмотренном в работе [2].

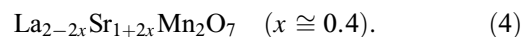


**Рис. 1.** Температурные зависимости электросопротивления кристалла  $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$ :  $a$  — вдоль направления  $c$ ;  $b$  — в базисной плоскости  $ab$ .

В настоящей работе мы обратим внимание на возможную связь доменной структуры и зарядового (поляронного) состояния в кристалле сильно анизотропного (слоистого) манганита  $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$  ( $n = 2$  в формуле (1)). Атомная и магнитная структуры этого манганита довольно хорошо изучены, см., например [5,6]. Напомним, что кристаллическая структура  $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$  представляет собой объемно-центрированную тетрагональную ячейку (пространственная группа  $I4/mmm$ ) с параметрами решетки  $a \cong 3.87 \text{ \AA}$ ,  $c \cong 20.14 \text{ \AA}$ , которую можно представить себе как систему, состоящую из параллельных слоев: сверху и снизу ячейка обозначена слоями типа  $\text{MnO}_2$ ; в центральной части ячейка включает в себя два слоя типа  $\text{LaMnO}_3$ , отделенные от  $\text{MnO}_2$  слоями  $(\text{La,Sr})_2\text{O}_2$ .

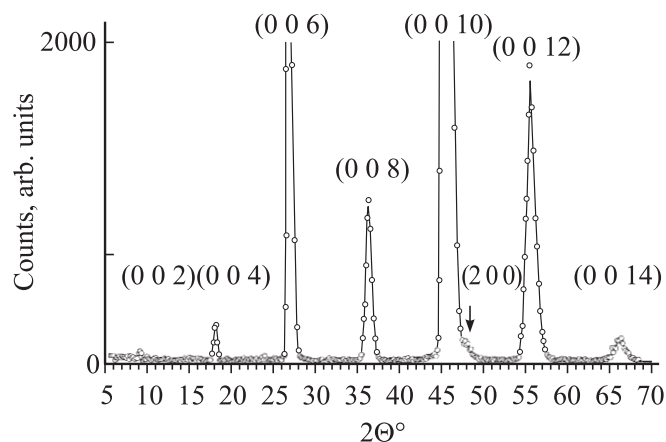
Для проведения экспериментов был выбран кристалл  $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$  из серии образцов, выращенных по методу зонной плавки. Эксперименты по упругому рассеянию тепловых нейтронов были выполнены на специальном многоканальном дифрактометре для исследований монокристаллов. Длина волны падающих на образец нейтронов —  $\lambda$ , сформированная двойным кристалломонокроматором из пиролитического графита и деформированного германия, составляла  $1.567 \text{ \AA}$ . Эффективная монохроматизация первичного пучка и оптимальный выбор длины монохроматических нейтронов позволили подавить на нейтронограмме монокристалла эффекты кратных дифракционных гармоник.

Весьма характерными физическими свойствами слоистых манганитов являются температурные зависимости электросопротивления, измеренные вдоль оси  $c$  и в базисной плоскости  $ab$ . Эти результаты для нашего кристалла указаны на рис. 1. Они хорошо согласуются с аналогичными данными [5]. Как видно из рисунка, величина сопротивления существенно анизотропна относительно выделенного направления в решетке манганита  $[001]$ . Хорошо известно, что максимум величин  $\rho_c(T)$  и  $\rho_{ab}(T)$  в плане электронного состояния отвечает температуре перехода металл–изолятор, а в магнитном отношении является ферромагнитной точкой Кюри —  $T_C$  манганита  $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$ . Значение величины  $T_C$  в нашем кристалле соответствует  $125 \text{ K}$ , которое хорошо согласуется с данными работы [5] и немного превышает величину  $T_C = 112 \text{ K}$   $\text{LaSr}$ -манганита, исследованного в [6]. Это свидетельствует, на наш взгляд, о том что в указанных работах исследовался слоистый манганит с почти одинаковым химическим составом

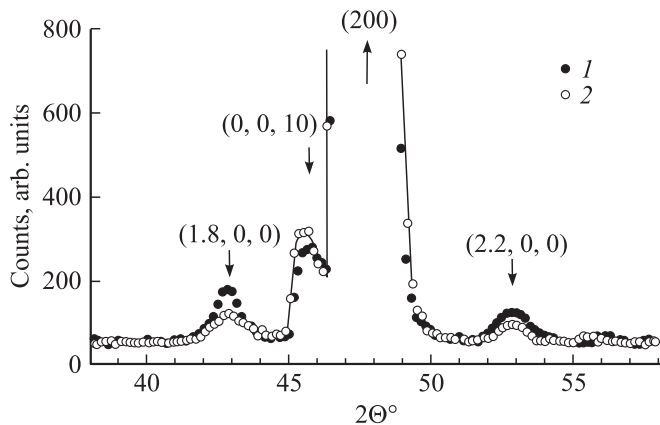


В варианте записи химической формулы по типу (4) значение параметра  $x$  свидетельствует о том, что в  $\text{Mn}$ -позициях кристаллической структуры манганита находится около 40% ионов  $\text{Mn}^{4+}$ .

Прежде чем перейти к вопросу о зарядовом состоянии, определим тип доменной структуры в нашем кристалле. Информация о структурном состоянии получена из данных по нейтронной дифракции. На рис. 2 приведена картина нейтронной дифракции кристалла манганита, измеренная при  $300 \text{ K}$  вдоль направления  $c^*$ . Из рисунка видно, что наряду с серией брэгговских рефлексов  $(0, 0, 2 \cdot n)$  ( $n = 1, 2, 3, \dots$ ), отвечающих длинному периоду слоистого манганита ( $c = 20.14 \text{ \AA}$ ), картина включает в себя структурный пик  $(200)$ , соответствующий параметру решетки  $a = 3.87 \text{ \AA}$ . Максимальную интенсивность  $(200)$  рефлекс имеет место при отклонении  $\sim 1^\circ$  от направления  $[001]$  на кривой качания кристалла. Присутствие  $(200)$  рефлекса, указанного на



**Рис. 2.** Картина нейтронной дифракции кристалла манганита  $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$ , измеренная при  $300 \text{ K}$  вдоль направления  $c^*$ .



**Рис. 3.** Картины нейтронной дифракции доменного кристалла  $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$ , измеренные в окрестности брэгговского рефлекса (200) вдоль направления  $a^*$  при температурах 175 (1) и 300 К (2).

рис. 2, свидетельствует о существовании структурных доменов в кристалле манганита. Ориентационные соотношения этих структурных доменов относительно решетки основного массива кристалла однозначно следуют из дифрактограммы на рис. 3. Светлыми кружками на рис. 3 представлен фрагмент картины нейтронной дифракции слоистого манганита, измеренный в окрестности брэгговского рефлекса (200) вдоль направления  $a^*$  при температуре 300 К. Этот рисунок наряду с основным структурным рефлексом (200) включает в себя и небольшой по интенсивности рефлекс (0, 0, 10), максимальная интенсивность которого (так же как и в случае, указанном на рис. 2) имеет место при отклонении  $\sim 1^\circ$  от симметричного направления на кривой качания кристалла. Таким образом, ориентационные соотношения структурных доменов ( $d$ ) относительно основного массива ( $m$ ) анизотропного кристалла можно записать следующим образом:

$$[100]_d \parallel [001]_m, \quad [001]_d \parallel [100]_m. \quad (5)$$

Из соотношений (5) следует, что обнаруженные в кристалле (4) структурные домены не являются двойниковыми. Объемную долю этих доменов в образце ( $v$ ) можно оценить, например, из величины относительной интенсивности  $I\{(200)_d\}/I\{(0, 0, 10)_m\} = v \cdot F^2(200)/(1 - v) \cdot F^2(0, 0, 10)$ , где  $F^2(200)$  и  $F^2(0, 0, 10)$  — соответствующие структурные факторы. Значение параметра  $v$  в нашем кристалле составляет около 5%.

Наличие относительно небольшой доли структурных доменов в слоистом кристалле практически не изменяет величины  $\rho_c(T)$  и  $\rho_{ab}(T)$  на рис. 1 по отношению к значениям сопротивления, указанным в работе [5]. По нашему мнению, структурные домены (5) должны существенно влиять на механические свойства  $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$ , а именно обуславливать снижение его прочности. Физической причиной снижения прочности

являются плоскости сопряжения домена и матрицы с различными параметрами решеток и плотностями упаковки атомов. В самом деле, хорошо известно, что в подобных местах кристаллической структуры твердых тел под воздействием больших локальных напряжений разрыв межатомных связей происходит легче всего, и в результате зарождаются разрывы сплошности кристалла. Вследствие роста и слияния разрывов сплошности в образце кристалла могут образовываться и макроскопические трещины. Именно по этому внешнему признаку и выбирался кристалл для наших исследований. Обратимся далее к физическим факторам, которые стабилизируют, на наш взгляд, кристаллическую структуру слоистого кристалла, содержащего структурные домены (5).

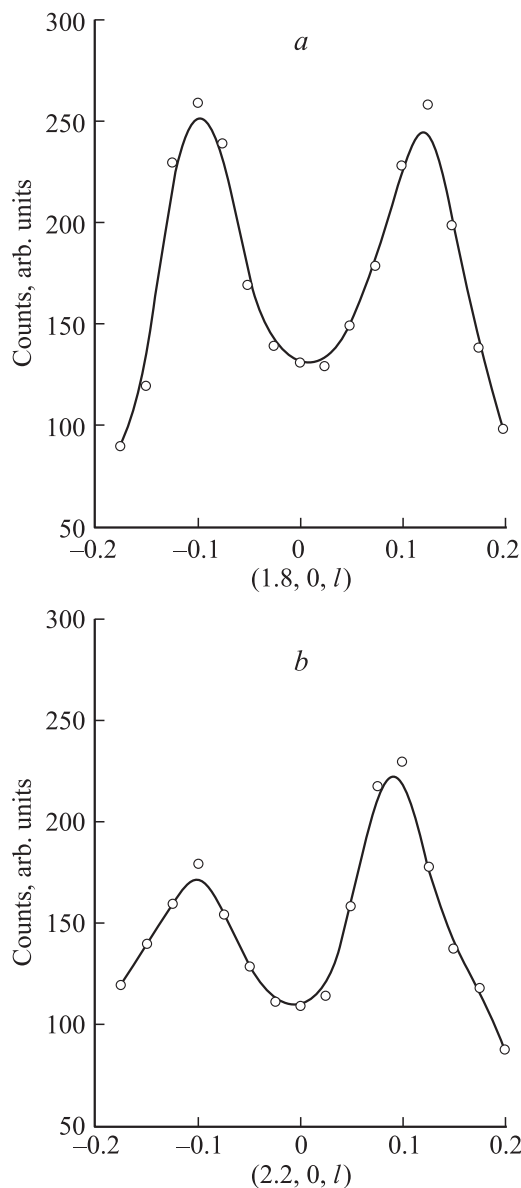
Речь пойдет о результатах, которые характеризуют зарядовое упорядочение слоистого манганита. В соответствии с [6] зарядовое (поляронное) упорядочение в манганитах (4) осуществляется только в парамагнитной фазе, при этом максимальный эффект на дифракционной картине имеет место чуть выше  $T_C$ , а затем постепенно уменьшается по мере повышения температуры. Отметим, что эффекты зарядовых (поляронных) корреляций возникают на нейтрон-дифракционной картине кристалла из-за того, что ион  $\text{Mn}^{4+}$  не искажает окружающий его кислородный октаэдр (поскольку не имеет орбитального момента), а ян-теллеровский ион  $\text{Mn}^{3+}$  сильно искажает ячейку, в которой он находится, за счет взаимодействия ионной  $d(z^2)$ -орбитали с решеткой.

Выделим в работе [6] результаты, которые представляют основной интерес. Зарядовое упорядочение слоистого манганита отвечает волновому вектору

$$q = (0.3, 0, 1) \text{ в единицах } 2\pi/a \text{ и } 2\pi/c, \quad (6)$$

а корреляционная длина этого упорядочения в направлении [100] равна  $\xi \cong 26.4 \text{ \AA}$ .

В данной работе эффекты зарядового упорядочения также изучались в парамагнитной фазе доменного кристалла (4). На рис. 3 темными кружками приведена картина нейтронного рассеяния, измеренная в окрестности брэгговского рефлекса (200) вдоль направления  $a^*$  при 175 К. Как видно из рисунка, слева и справа от структурного рефлекса (200) наблюдаются два дифракционных максимума с индексами (1.8, 0, 0) и (2.2, 0, 0). Интенсивности этих максимумов медленно уменьшаются с повышением температуры кристалла и пропадают на дифрактограмме в области 550 К. В качестве примера на рис. 3 светлыми кружками приведена дифракционная картина при 300 К. Более точное положение сверхструктурных максимумов в обратной решетке следует из рис. 4, где представлены картины дифракции доменного кристалла, измеренные при 300 К вдоль направления  $c^*$  относительно точек обратной решетки: (1.8, 0, 0) и (2.2, 0, 0). Из рисунка видно, что волновой вектор сверхструктурных максимумов имеет небольшую по модулю  $\cong 0.1 \cdot 2\pi/c$  несоизмеримую компоненту вдоль направления [001]. Выпишем теперь



**Рис. 4.** Картины нейтронной дифракции доменного кристалла манганита  $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$ , измеренные при 300 К вдоль направления  $c^*$  относительно точек обратной решетки:  $a$  —  $(1.8, 0, 0)$ ,  $b$  —  $(2.2, 0, 0)$ .

величины волнового вектора (без учета несоизмеримой поправки) и корреляционной длины в направлении  $[100]$  обнаруженной в доменном кристалле сверхструктуры

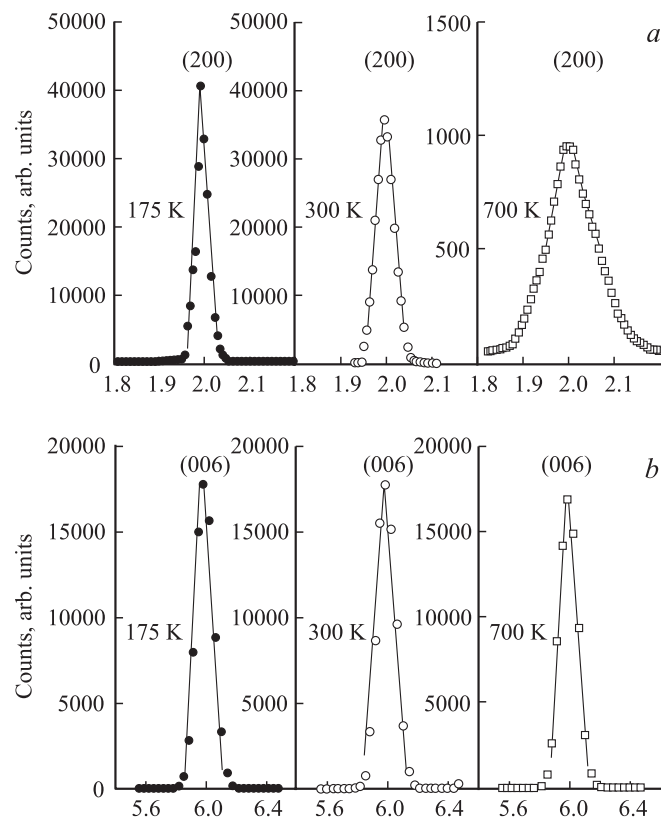
$$q \cong (0.2, 0, 0)2\pi/a; \quad \xi \sim 100 \text{ \AA} \text{ в направлении } [100]. \quad (7)$$

По нашему мнению, сверхструктура (7) может быть только следствием существования в доменном кристалле слоистого манганита зарядового упорядочения, поскольку ближний антиферромагнитный порядок, также существующий в  $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$  выше  $T_C$  [5], соответствует волновому вектору  $(0.5, 0, 0)2\pi/a$ . В соответствии с (7) период зарядового упорядочения в направлении  $[100]$  превышает величину параметра решетки  $a$

в 5 раз, т.е. составляет  $19.4 \text{ \AA}$ . С учетом химического состава соединения ( $x = 0.4$ ) из пяти ионов марганца, расположенных вдоль длинного периода элементарной ячейки сверхструктуры, два иона марганца имеют валентность четыре.

Итак, основные параметры (7), характеризующие зарядовое состояние доменного кристалла слоистого манганита, существенно отличаются от величины (6). Причиной этого могут являться градиенты зарядовой плотности, которые возникают в местах сопряжения матрицы и структурного домена. При этом условие минимума градиента зарядовой плотности будет определять равновесный тип зарядового состояния в данном конкретном доменном кристалле. Если предположить, например, что в доменном по типу (5) кристалле  $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$  параметры зарядовых корреляций отвечают величинам (6), то в окрестности границ стыковки матрицы с доменом периоды зарядовых корреляций в направлении  $[100]_m$  являлись бы несоизмеримыми и составляли соответственно  $a/0.3 = 3.3 \cdot a = 12.8 \text{ \AA}$  и  $c = 20.14 \text{ \AA}$ . Очевидно, что в этом случае возникали бы сильные градиенты зарядовой плотности.

В отличие от (6) в рамках зарядовых корреляций (7) величины периодов как вдоль  $[100]_m$ , так и вдоль  $[001]_m$  являются близкими  $a/0.2 = 19.4 \text{ \AA} \cong c = 20.14 \text{ \AA}$ , и в этом плане в нашем кристалле должны отсутство-



**Рис. 5.** Брэгговские рефлексы (200) ( $a$ ) и (006) ( $b$ ) на нейтронных картинах доменного кристалла  $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$ , измеренных вдоль вектора рассеяния при температурах 175, 300 и 700 К.

вать сильные градиенты зарядовой плотности, а значит, конкретный тип зарядового упорядочения в доменном кристалле можно рассматривать как фактор, стабилизирующий его кристаллическую структуру.

В пользу этих представлений свидетельствуют полученные результаты (рис. 5). На рис. 5 приведены профили структурных рефлексов (200) и (006) на нейтронных картинах доменного кристалла  $La_{1.2}Sr_{1.8}Mn_2O_7$  при трех характерных температурах: 175, 300 и 700 К. Как видно из рисунка, профиль рефлекса (006) сохраняется в указанном температурном интервале. Существенные изменения претерпел пик (200). Уже при 300 К полуширина этого рефлекса увеличилась на 10% относительно своего значения при 175 К. Следует отметить, что этот эффект является обратимым по температуре, т.е. возникающие в доменном кристалле деформации при 300 К носят упругий характер. При температуре 700 К, при которой зарядовые корреляции в образце уже отсутствуют, в исследуемом кристалле существенно нарушается периодичность в направлении [100]. На месте рефлекса (200) присутствует широкий диффузионный максимум. Наблюдаемый эффект может быть связан только с анизотропным разбиением кристалла в плоскости  $ab$  на большие блоки, каждый из которых дезориентирован относительно падающего на образец пучка нейтронов. После коррекции настройки образца и его повторном нагревании до 700 К происходит дальнейшее ухудшение качества кристалла.

В заключение отметим, что в настоящей работе фактически поставлен новый вопрос о взаимосвязи реальной макроскопической структуры и зарядового состояния в твердых растворах манганитов типа (1).

## Список литературы

- [1] М.Ю. Каган, К.И. Кугель. УФН **171**, **6**, 577 (2001).
- [2] Y. Yamada, O. Hino, S. Nohdo, R. Kanao, T. Inami, S. Katano. Phys. Rev. Lett. **77**, **5**, 904 (1996).
- [3] L. Vasiliu-Doloc, J.W. Lynn, A.H. Moudden, A.M. Leon-Guevra, A. Revcolevschi. Phys. Rev. B **58**, **22**, 14913 (1998).
- [4] С.Ф. Дубинин, В.Е. Архипов, С.Г. Теплоухов, Я.М. Муковский. ФТТ **45**, **1**, 113 (2003).
- [5] T.G. Perring, G. Aeppli, Y. Moritomo, Y. Tokura. Phys. Rev. Lett. **78**, **16**, 3197 (1997).
- [6] L. Vasiliu-Doloc, S. Rosenkranz, R. Osborn, S.K. Sinha, J.W. Lynn, J. Mesot, O.H. Seeck, G. Preosti, A.J. Fedro, J.F. Mitchell. Phys. Rev. Lett. **83**, **21**, 4393 (1999).