

Кристаллическая и магнитная структура манганитов $\text{Sm}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ и $(\text{Nd}_{0.545}\text{Tb}_{0.455})_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$

© А.И. Курбаков, В.А. Трунов, А.М. Балагуров*, В.Ю. Помякушин**,
Д.В. Шептяков**, О.Ю. Горбенко***, А.Р. Кауль***

Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова Российской академии наук,
188300 Гатчина, Ленинградская обл., Россия

* Объединенный институт ядерных исследований,

141980 Дубна, Московская обл., Россия

** ETH Цюрих, Институт П. Шерера,

5232 Виллиген, Швейцария

*** Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,

119992 Москва, Россия

E-mail: KURBAKOV@pnpi.spb.ru

(Поступила в Редакцию 15 января 2004 г.)

Представлены результаты нейтронных дифракционных исследований манганитов $^{152}\text{Sm}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ (SSM) и $(\text{Nd}_{0.545}\text{Tb}_{0.455})_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ (NTSM). Содержание Nd и Tb во втором составе подбиралось так, чтобы средний радиус А-катиона $\langle r_A \rangle$ этих двух соединений был одинаковым. При этом различие в локальных флуктуациях фактора толерантности составило около 10%. Найдено, что замена редкоземельного катиона при сохранении $\langle r_A \rangle$ практически не сказывается на структурных и транспортных свойствах: оба соединения являются металлами при низкой температуре, имеют одинаковую кристаллическую структуру в интервале от гелиевой до комнатной температуры и одинаковый характер искажений структуры при возникновении магнитного порядка. В обоих составах магнитные моменты ионов Mn при низкой температуре упорядочены ферромагнитно с $T_C = 122$ и 90 К для SSM и NTSM соответственно. Ниже 80 К в NTSM дополнительно возникает упорядочение моментов редкоземельных катионов. В отличие от соседних по концентрации Sr составов ($x_{\text{Sr}} = 0.4$ и 0.5), для которых найдено фазово-расслоенное состояние со смесью ферромагнитной–металлической и антиферромагнитной–диэлектрической фаз, основное состояние обоих изученных составов с $x_{\text{Sr}} = 0.45$ является однородным ферромагнитным и металлическим.

Работа выполнена при поддержке Государственной программы „Нейтронные исследования по физике конденсированных сред“ (проект 40.012.1.1.1149) и Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 03-02-16954).

Настоящая работа является продолжением проводимого нами систематического исследования перовскитных манганитов $\text{Sm}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ (далее Sm–Sr), которым в последнее время уделяется повышенное внимание из-за проявляемых ими нетривиальных физических свойств. Например, для состава с $x = 0.45$ были обнаружены сильное уменьшение электросопротивления [1] и резкое изменение коэффициентов объемного расширения и объемной магнитострикции вблизи температуры Кюри T_C [2], а также особенности в температурной зависимости теплоемкости [3]. Подробная фазовая диаграмма для системы $\text{Sm}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, установленная по измерениям электросопротивления, намагнитченности и данным электронной дифракции, приведена в работе [4]. В отличие от составов Sm–Ca на фазовой диаграмме Sm–Sr найдена широкая область ферромагнитного металлического состояния при $0.3 < x \leq 0.52$, появление которой связывается с большим средним радиусом А-катиона $\langle r_A \rangle$ у составов Sm–Sr. Еще одной особенностью системы Sm–Sr является сравнительно большая величина разброса в размерах А-катионов ($r_{\text{Sm}} = 1.132 \text{ \AA}$, $r_{\text{Sr}} = 1.310 \text{ \AA}$), что приводит к сильным локальным флуктуациям амплитуд перескока e_g элек-

тронов и понижает T_C . Наконец, в недавней работе [5] для составов Sm–Sr вблизи $x = 0.45$ обнаружен сильный изотопический эффект: замена ^{16}O на ^{18}O приводит к значительному уменьшению T_C (на 40 К для $x = 0.45$ в режиме охлаждения и 25 К в режиме нагрева образца) или даже к переходу в диэлектрическое состояние (для $x = 0.475$ и 0.5). Эффект колоссального магнитосопротивления для Sm–Sr системы найден только в области дырочного допирования при $0.3 \leq x \leq 0.5$ [6].

Для изучения кристаллической и магнитной структуры манганитов, содержащих Sm, дифракция нейтронов из-за очень большого сечения поглощения природного Sm практически не использовалась. Подробно исследован только состав с $x = 0.4$ [7,8], для которого, в частности, были обнаружены необычно большие ян-теллеровские искажения кислородных октаэдров и сосуществование ферромагнитного (ФМ) и антиферромагнитного (АФМ) упорядочения в некотором температурном интервале. Для $x = 0.45$ первые нейтронные дифракционные данные были опубликованы в [9] для нескольких выделенных температур. Основное внимание в этой работе уделялось парамагнитной фазе, в которой обнаружены ФМ-кластеры с характерным разме-

ром $\approx 8 \text{ \AA}$, внедренные в орбитально- и зарядово-упорядоченную (но без дальнего порядка) диэлектрическую матрицу. При низкой температуре (4 К) найдено только ФМ-упорядочение ионов Mn с величиной магнитного момента $\approx 3.4 \mu_B$. Структурные характеристики соединения в работе [9] не анализировались.

В настоящей работе представлены результаты детального нейтронного дифракционного исследования состава $\text{Sm}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$. Для уточнения специфической роли Sm в формировании необычных физических свойств соединения параллельно изучался состав $(\text{Nd}_{1-y}\text{Tb}_y)_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$, причем концентрации Nd и Tb подбирались таким образом, чтобы средний радиус А-катиона этих двух соединений был одинаковым. При этом различие в параметре $\sigma^2 = \sum x_i r_i^2 - \langle r \rangle^2$ (где x_i — концентрация катиона, r_i — ионный радиус катиона), характеризующем локальные флуктуации фактора толерантности и в значительной степени определяющем транспортные и магнитные свойства манганитов [10], составляет для этих двух соединений $\sim 10\%$. Нами было установлено, что смена редкоземельного катиона при сохранении $\langle r \rangle$ практически не сказывается на структурных и магнитных свойствах соединения.

1. Образцы и эксперимент

Для нейтронных дифракционных экспериментов были синтезированы два образца $^{152}\text{Sm}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ (SSM) и образец $(\text{Nd}_{0.545}\text{Tb}_{0.455})_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ (NTSM). Использование изотопа ^{152}Sm (сечение поглощения нейтронов $\sigma_a \approx 200 \text{ b}$) вместо естественной смеси изотопов самария ($\sigma_a \approx 5920 \text{ b}$) позволило существенно улучшить качество нейтронных спектров и упростить обработку данных. Первый образец SSM был изготовлен в лаборатории CRISMAT (Саен, Франция) из смеси Sm_2O_3 , SrCO_3 , CaO и MnO_2 , взятых в соответствующих пропорциях. Смесь сначала нагревалась на воздухе в течение 12 h для проведения декарбонизации, затем растиралась и из нее прессовались таблетки под давлением 10^3 kg/cm^2 . Последующий синтез проводился при 1400°C в течение 12 h. Второй образец SSM был изготовлен в МГУ (Москва) с применением „бумажного синтеза“: беззольные фильтры пропитывались водным раствором нитратов металлов стехиометрического состава с суммарной концентрацией около 1 mol/l ; остаток, образовавшийся при сжигании этих фильтров, сначала отжигался при 700°C в течение 30 min, а затем прессовался в форме таблеток и подвергался спеканию при 1200°C в течение 12 h. Образец NTSM синтезировался в МГУ по той же технологии, что и второй образец SSM. Фазовый состав полученных образцов контролировался методами рентгеновской дифракции и рамановской спектроскопии. Оба метода подтвердили их однофазность. Согласно данным ЭПР, в образцах отсутствовали какие-либо магнитные примеси.

Соотношение Nd и Tb в NTSM подбиралось на основании данных об ионных радиусах из таблиц Шен-

нона [11] для девятикратной координации А-катиона, принятой для манганитов: $r_{\text{Sm}} = 1.132 \text{ \AA}$, $r_{\text{Sr}} = 1.310 \text{ \AA}$, $r_{\text{Nd}} = 1.163 \text{ \AA}$, $r_{\text{Tb}} = 1.095 \text{ \AA}$. При этом средний радиус А-катиона составляет 1.212 \AA для обоих составов, $\sigma^2 = 0.0081 \text{ \AA}^2$ для SSM и 0.0091 \AA^2 для NTSM.

Для аттестации полученных образцов были проведены измерения температурных зависимостей удельного сопротивления, намагниченности и магнитной восприимчивости. Полученные характеристики сравнивались с уже опубликованными данными для образцов, изготовленных теми же группами по той же технологии, но с применением природной смеси изотопов Sm [2,4,6]. Оказалось, что данные для двух образцов SSM практически идентичны и хорошо согласуются с ранее опубликованными результатами. Небольшие различия в абсолютных величинах измеряемых параметров (например, величины T_C различаются на 3 К), но не в характере зависимостей связаны с незначительной разницей в кислородной стехиометрии. Последняя определялась методом иодометрического титрования, с помощью которого было установлено, что кислородный индекс равен $3.00(1)$ и $3.02(1)$ для первого и второго образцов SSM соответственно.

Кристаллическая и магнитная структуры образцов определялись на порошковых нейтронных дифрактометрах: G4.2 (реактор ОРФЕЙ, Сакле, Франция; $\lambda_0 = 2.343 \text{ \AA}$, $3 \leq 2\theta \leq 174^\circ$, $\Delta d/d_{\text{min}} = 0.2\%$) [12], ФДВР (HRFD) (импульсный реактор ИБР-2, Дубна, Россия; $0.7 \leq d_{hkl} \leq 4 \text{ \AA}$, $\Delta d/d = 0.1\%$) [13], ДМС (источник SINQ, PSI, Швейцария; $\lambda_0 = 2.56 \text{ \AA}$, $5 \leq 2\theta \leq 85^\circ$, $\Delta d/d_{\text{min}} = 1\%$) [14]. Нейтронограммы измерялись в широком интервале температур ($1.4\text{--}300 \text{ K}$ для SSM и $10\text{--}293 \text{ K}$ для NTSM) в режиме нагрева образца. Уточнение кристаллической и магнитной структур проводилось по методу Ритвельда с использованием программ MR1A [15] и FullProf [16]. На рис. 1 в качестве иллюстрации приведены примеры обработки нейтронограмм, измеренных на G4.2 и ФДВР.

2. Кристаллическая структура

Образцы SSM, приготовленные в CRISMAT и МГУ, оказались практически идентичными не только с точки зрения макроскопических свойств, но и в отношении кристаллической структуры. Наблюдалось лишь незначительное расхождение в параметрах элементарной решетки, что связано с небольшим различием в концентрации кислорода. Далее приведены данные только для второго образца (полученного в МГУ), так как его температурное поведение исследовано более подробно. Кроме того, он изготовлен по той же технологии, что и образец NTSM.

Кристаллическая структура обоих образцов SSM и NTSM хорошо описывается в рамках стандартной для манганитов с $\langle r_A \rangle \approx 1.2 \text{ \AA}$ ромбической пространственной группы $Pnma$ (N 62). Никаких структурных

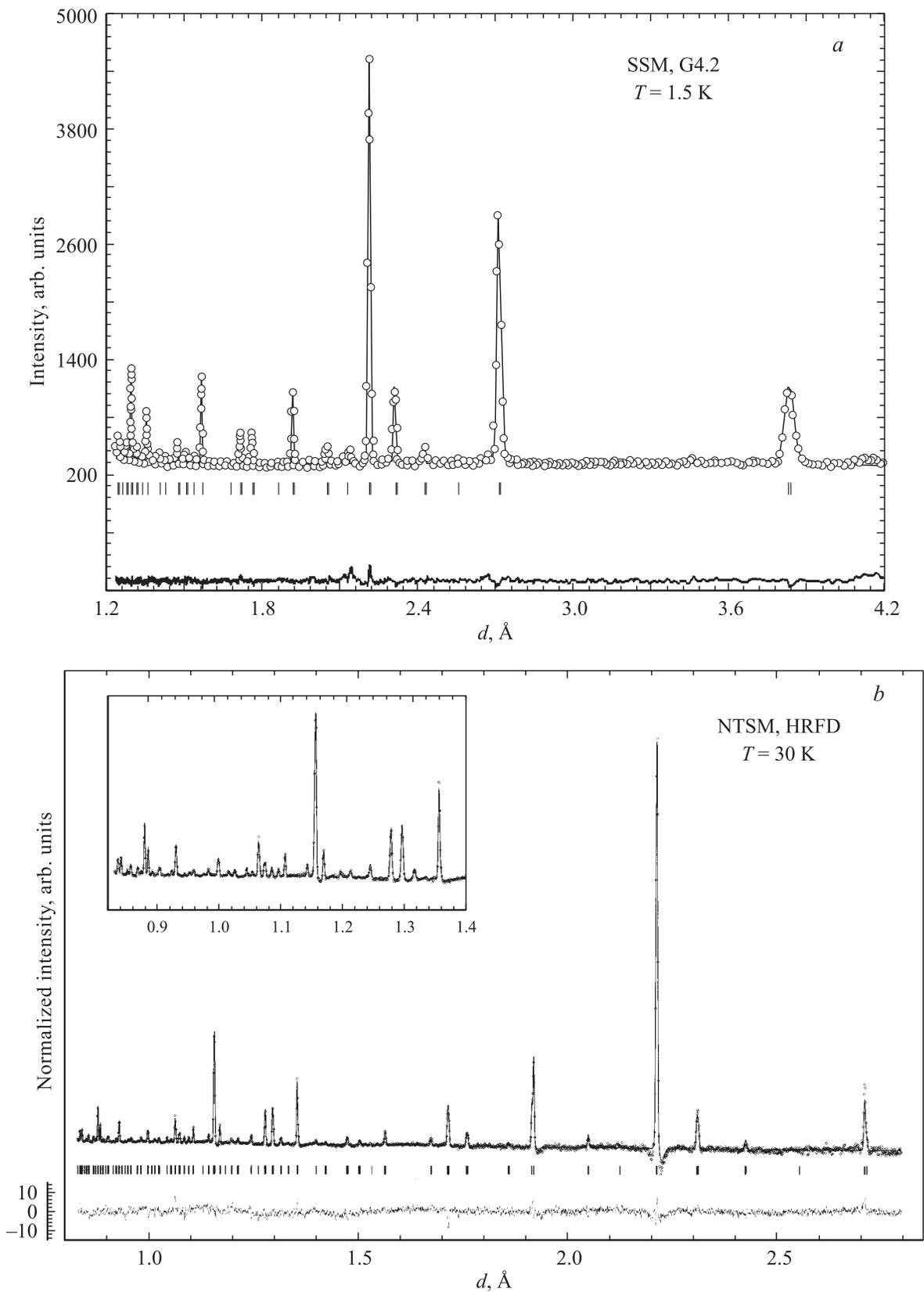


Рис. 1. Дифракционные спектры. *a* — $^{152}\text{Sm}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ (дифрактометр G4.2, $T = 1.5$ К), *b* — $(\text{Nd}_{0.545}\text{Tb}_{0.455})_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ (ФДВР, $T = 30$ К). Приведены экспериментальные точки, расчетные и разностные кривые. Положения брэгговских рефлексов показаны вертикальными метками. Для спектра, измеренного на ФДВР, разностная кривая нормирована на величины стандартных отклонений.

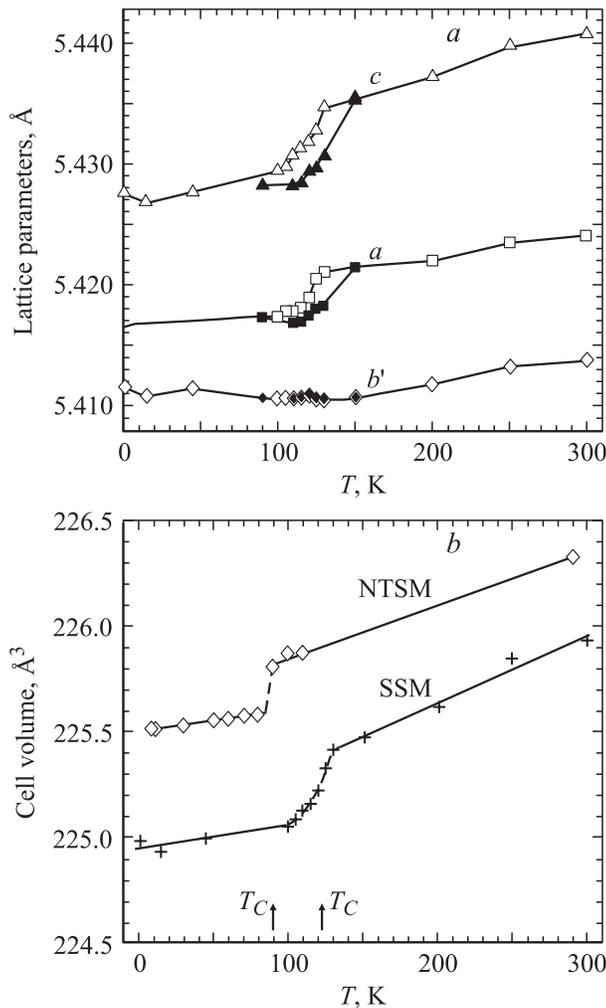


Рис. 2. *a*) Температурные зависимости параметров элементарной ячейки для SSM, полученные по результатам измерений на дифрактометре G4.2. Светлые символы на кривых соответствуют режиму нагрева, темные — режиму охлаждения образца. Для параметра b приведена величина $b' = b/\sqrt{2}$. *b*) Зависимости объемов элементарных ячеек SSM и NTSM от температуры. Стрелками показаны температуры ФМ-перехода для SSM (122 K) и NTSM (90 K).

переходов во всем исследованном интервале температур не обнаружено. Анизотропного уширения дифракционных линий, найденного в близком по составу образце $\text{Sm}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ [8], в SSM и NTSM не наблюдалось. На рис. 2, *a* представлены зависимости параметров элементарной ячейки SSM от температуры (данные с G4.2). Характер аналогичных зависимостей для NTSM такой же. При всех температурах структура образцов характеризуется соотношением параметров $c > a > b/\sqrt{2}$ и типичной для манганитов с фактором толерантности $t < 0.94$ системой искажения кубической решетки перовскита $a^-b^+a^-$ [17]. Поскольку $\langle r_A \rangle$ для исследуемых образцов одинаков, параметры кристаллической решетки SSM и NTSM весьма близки; различие в объемах их элементарных ячеек во всем температур-

ном интервале не превышает 0.2% (рис. 2, *b*). Вблизи температуры перехода T_C в ФМ-фазу наблюдается скачкообразное уменьшение объема элементарной ячейки ($\Delta V_c/V_c \approx 0.1\%$), аналогичное скачку объема, найденному для некоторых других манганитов при переходе в металлическую ФМ-фазу. В основном изменение объема ячейки связано со сжатием ромбического основания: наблюдается скачок на температурной зависимости параметров a и c , в то время как параметр b остается практически постоянным. Ромбическое искажение решетки $\delta = (a - c)/(a + c)$ сравнительно велико ($\delta \approx 0.15\%$).

Наблюдаемый гистерезис постоянных решетки в районе T_C хорошо коррелирует с данными по гистерезису, полученными при измерениях электросопротивления [3,18], намагниченности [6], теплового расширения и магнитострикции [2], теплоемкости, теплопроводности и термоэдс [18]. Температурный гистерезис в окрестности

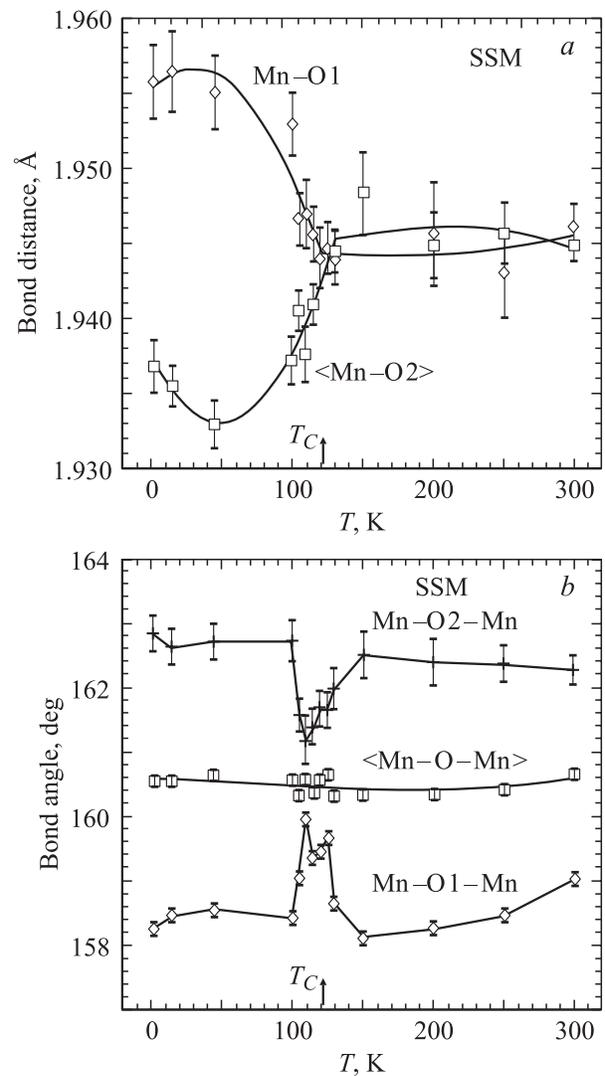


Рис. 3. Зависимости от температуры длин связи Mn-O1 и средней величины $\langle \text{Mn-O2} \rangle$ (*a*) и валентных углов Mn-O1-Mn, Mn-O2-Mn и средней величины $\langle \text{Mn-O-Mn} \rangle$ (*b*) для SSM.

фазового перехода наблюдался также для постоянных решеток состава $\text{Sm}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ [7,8], но в более широком температурном интервале. Наоборот, в составе $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ [19] гистерезис отсутствует.

В соответствии с наблюдениями [9] во всем исследованном интервале температур не было зарегистрировано никаких сверхструктурных дифракционных максимумов, могущих указывать на существование дальнего порядка в зарядовом упорядочении (как это обычно наблюдается при $x \approx 0.5$ в манганитах с La и Pr).

Из нейтронных дифракционных спектров, измеренных на дифрактометрах высокого разрешения (ФДВР и G4.2), получены подробные данные о когерентных ян-теллеровских искажениях октаэдров MnO_6 для обоих образцов SSM и NTSM. Как и в случае с параметрами элементарных ячеек, характер температурных зависимостей и величины ян-теллеровских искажений для обоих образцов оказались практически одинаковыми. В целом, во всем температурном интервале кооперативный эффект Яна-Теллера мал. Параметр $\sigma_{\text{JT}} = (1/3 \sum [(\text{Mn}-\text{O})_i - (\text{Mn}-\text{O})]^2)^{1/2}$, характеризующий величину искажений, не превышает 0.01 \AA , что существенно меньше, чем для состава с $x = 0.4$, для которого $\sigma_{\text{JT}} \approx 0.09 \text{ \AA}$ при низкой температуре [8]. Величины и температурные зависимости валентных углов $\text{Mn}-\text{O}_i-\text{Mn}$ в SSM и NTSM также близки: при комнатной температуре $\varphi(\text{Mn}-\text{O}1-\text{Mn}) \approx 159^\circ$, $\varphi(\text{Mn}-\text{O}2-\text{Mn}) \approx 162.5^\circ$; вблизи перехода в ФМ-фазу они сближаются до $\approx 161^\circ$ и вновь слегка расходятся при дальнейшем понижении температуры. Изменения с температурой средних величин $\langle \text{Mn}-\text{O} \rangle$ и $\langle \text{Mn}-\text{O}-\text{Mn} \rangle$ для SSM и NTSM невелики и не превышают 0.005 \AA и 1° для длин связей и валентных углов соответственно. Эти особенности зависимости структурных параметров от температуры иллюстрируются на рис. 3 для состава SSM.

3. Магнитная структура

Магнитные моменты Mn в обоих изученных составах SSM и NTSM упорядочиваются ферромагнитно при $T_C = 122$ и 90 K соответственно. Величины среднего упорядоченного момента Mn при низкой температуре в образцах SSM и NTSM близки: $3.36(5) \mu_B$ и $3.6(1) \mu_B$ соответственно. Эти величины практически совпадают с ожидаемым средним значением, рассчитанным в предположении, что структура содержит 55% ионов Mn^{3+} ($\mu = 4 \mu_B$) и 45% ионов Mn^{4+} ($\mu = 3 \mu_B$). Как и на температурных зависимостях параметров ячейки SSM, для температуры ФМ-упорядочения наблюдается гистерезис: $T_C = 122 \text{ K}$ при нагреве образца и $T_C = 115 \text{ K}$ при охлаждении.

В SSM каких-либо признаков магнитного упорядочения моментов Sm найдено не было. В NTSM ниже $T \approx 80 \text{ K}$ наблюдается упорядочение магнитных моментов редкоземельных (РЗ) катионов. При этом возника-

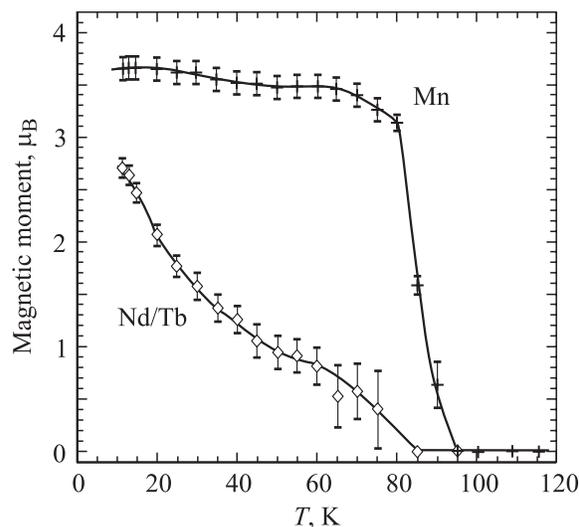


Рис. 4. Температурные зависимости величин магнитного момента ионов Mn и полного момента для Nd/Tb, полученные по результатам измерений $(\text{Nd}_{0.545}\text{Tb}_{0.455})_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ на дифрактометре DMC.

ет неколлинеарная магнитная структура с ФМ-компонентой моментов РЗ-катионов, направленной так же, как момент Mn, и АФМ-компонентной, упорядоченной по G-типу (антипараллельное упорядочение моментов ближайших соседей по всем трем базисным направлениям). Следует отметить, что разделение вкладов в интенсивности магнитных пиков от ФМ-компонент моментов Mn и РЗ-катионов является однозначным, так как для части пиков их магнитные структурные факторы складываются (например, для $(121)/(002)$), а для других пиков вычитаются (например, для $(101)/(020)$). Напротив, АФМ-пики G-типа могут быть в принципе объяснены возникновением скоса в направлениях магнитных моментов либо РЗ-катионов, либо Mn. Первый вариант (т.е. неколлинеарность в направлениях магнитных моментов РЗ-катионов) выбран потому, что в противном случае полная величина момента Mn была бы больше $4 \mu_B$. Отсутствие АФМ-пиков в SSM является дополнительным аргументом в пользу этого варианта. Температурные зависимости упорядоченных магнитных моментов Mn и РЗ-катиона в NTSM показаны на рис. 4. Компонента полного магнитного момента РЗ-катиона рассчитывалась как средняя для Nd и Tb величина. Для определенности при расчете использовался магнитный формфактор Nd^{3+} .

Анализ интенсивностей дифракционных спектров показал, что наиболее вероятное направление магнитного момента Mn — ось *c* элементарной ячейки. ФМ-компонента момента РЗ-катиона направлена так же, его АФМ-компонента направлена вдоль оси *a* элементарной ячейки. Однако из-за недостаточного разрешения дифрактометра DMC нельзя полностью исключить модель упорядочения со сменой направлений моментов вдоль осей *a* и *c*.

Для контроля влияния небольшой вариации состава на магнитное упорядочение был синтезирован и исследован образец $^{152}\text{Sm}_{0.525}\text{Sr}_{0.475}\text{MnO}_3$. Он показал те же особенности, что и $^{152}\text{Sm}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$. Таким образом, можно сделать вывод о существовании в манганитах системы Sm–Sr узкого интервала концентраций вблизи $x = 0.45$ с чисто ферромагнитным типом упорядочения ионов Mn.

4. Обсуждение результатов

В серии составов $\text{Sm}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ особенно интересна область концентраций $0.4 \leq x \leq 0.5$, где наблюдается ряд необычных свойств. В составе с $x = 0.4$ наблюдается некогерентная смесь фаз — ФМ металлической (основная) и двух АФМ диэлектрических (А-типа и в небольшом количестве СЕ-типа) [8]. Обе магнитные фазы имеют очень близкие структурные параметры, соответствующие ромбической $Pnma$ группе. Обладая относительно низкой $T_C \approx 120$ К, состав с $x = 0.4$ обнаруживает необычное магнитное поведение выше T_C , связанное с образованием АФМ-доменов в парамагнитной матрице. Эта особенность обусловлена главным образом сильными когерентными ян-теллеровскими искажениями, которые развиваются ниже $T_{JT} \approx 180$ К и в какой-то степени сохраняются в ФМ-фазе. Основное состояние соединения с $x = 0.5$ является металлическим с преобладанием АФМ-фазы А-типа и включениями ФМ-фазы [19]. Таким образом, для соседних концентраций $x = 0.4$ и 0.5 наблюдается сосуществование ФМ- и АФМ-упорядочения, что интерпретируется как возникновение при низких температурах двухфазного состояния.

Как установлено в настоящей работе, основное состояние промежуточного между $x = 0.4$ и 0.5 состава с $x = 0.45$ является однородным ферромагнитным и металлическим. Таким образом, обнаружена довольно неожиданная особенность фазовой диаграммы манганитов Sm–Sr: неоднородные состояния с близкими величинами x разделены узкой областью однородного состояния. Причем именно в этой области эффект колоссального магнитосопротивления является максимальным. Идентичность основного ферромагнитного состояния в обоих составах SSM и NTSM свидетельствует о независимости природы магнитного упорядочения ионов Mn от типа РЗ-элемента и наличия или отсутствия его магнитного упорядочения.

Наличие однородного ФМ-состояния при температурах ниже температуры Кюри является неожиданным еще и по той причине, что для этих образцов парамагнитное состояние найдено магнитно-неоднородным и проявляющим сложное температурное поведение [20]. При этом в парамагнитной матрице происходит образование малых АФМ-областей СЕ-типа со слабым ферромагнетизмом Дзялошинского–Мореа и ФМ-доменов. Зарождение таких АФМ-областей в составах с концентрациями Sr $x = 0.4$ и 0.5 при высоких температурах приводило в

итоге к формированию смешанного ФМ + АФМ магнитного состояния при низких температурах. В случае же с $x = 0.45$ при понижении температуры АФМ-флуктуации полностью исчезли.

При сравнении температур перехода в ФМ-состояние для SSM и NTSM, разница между которыми составляет около 30 К, следует учитывать два фактора: степень отклонения их средней структуры от структуры идеального перовскита и уровень локального беспорядка, связанный с разбросом в размерах А-катионов. Для перовскитов ширина зоны проводимости W , определяющая температуру ФМ-перехода ($T_C \sim W$), напрямую связывается с отклонением среднего валентного угла Mn–O–Mn от 180° : $W \sim \cos[(\pi - \langle \text{Mn-O-Mn} \rangle)/2]$ (см., например, [21]). Согласно этому критерию, T_C для NTSM должна быть на ≈ 10 К выше, чем для SSM. Иногда учитываемая эмпирическая зависимость W от среднего расстояния $d = \langle \text{Mn-O} \rangle$ ($W \sim d^{-3.5}$) не меняет ситуации, так как расстояния $\langle \text{Mn-O} \rangle$ в SSM и NTSM одинаковы. Влияние разброса в ионных радиусах А-катионов на T_C можно оценить, следуя работе [10], где предложена эмпирическая связь между T_C и σ^2 для составов с уровнем допирования $x = 0.3$ и $\langle r_A \rangle = 1.23$ Å. Из зависимости $T_C(\sigma^2)$ [10] следует, что T_C для NTSM должна быть на ≈ 20 К меньше, чем для SSM. Видно, что учет перечисленных факторов не позволяет достичь соответствия с экспериментально найденным значением изменения T_C , хотя меньшее значение T_C для NTSM предсказывается правильно.

Итак, замена Sm на смесь Nd/Tb с тем же средним радиусом катиона не привела к каким-либо заметным изменениям структурных или магнитных свойств: соединения SSM и NTSM имеют одинаковую кристаллическую структуру в широком температурном интервале, одинаковый характер искажений структуры в области температуры ФМ-упорядочения, одинаковую магнитную структуру Mn-подрешетки. Наблюдающееся различие в упорядочении РЗ-катионов является естественным следствием существенно большего магнитного момента у смеси Nd/Tb, чем у Sm (расчетные значения эффективных спиновых моментов составляют $0.84 \mu_B$ для Sm, $3.64 \mu_B$ для Nd и $9.7 \mu_B$ для Tb [22]). Совпадение направлений моментов Mn и ФМ-компоненты РЗ-катионов позволяет предположить, что упорядочение моментов РЗ-катионов индуцируется ФМ-подрешеткой Mn. Соответственно температура упорядочения моментов РЗ-катионов определяется их величиной и в NTSM почти совпадает с температурой упорядочения подрешетки марганца.

В отличие от замены РЗ-элемента сравнительно небольшое изменение в уровне легирования двухвалентным катионом, т.е. изменение соотношения Mn^{3+} и Mn^{4+} , приводит к принципиальной модификации магнитного упорядочения. Как при уменьшении концентрации Sr (до $x = 0.4$), так и при ее увеличении (до $x = 0.5$) формируется неоднородное состояние со смесью ФМ- и АФМ- (в основном А-типа) фаз.

А.И.К. и В.А.Т. выражают глубокую благодарность С. Martin (CRISMAT, Франция) за синтез и аттестацию образца $^{152}\text{Sm}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$.

Частично эксперименты выполнены на нейтронном источнике SINQ в Институте П. Шерера (Виллиген, Швейцария).

Список литературы

- [1] Y. Tomioka, H. Kuwahara, A. Asamitsu, M. Kasai, Y. Tokura. *Appl. Phys. Lett.* **70**, 3609 (1997).
- [2] A. Abramovich, L. Koroleva, A. Michurin, O. Gorbenko, A. Kaul. *Physica B* **293**, 38 (2000).
- [3] А.М. Алиев, Ш.Б. Абдулвагидов, А.Б. Батдатлов, И.К. Камиллов, О.Ю. Горбенко, В.А. Амеличев. *Письма в ЖЭТФ* **72**, 1451 (2000).
- [4] С. Martin, A. Maignan, M. Hervieu, B. Raveau. *Phys. Rev. B* **60**, 12 191 (1999).
- [5] N.A. Babushkina, E.A. Chistotina, O.Yu. Gorbenko, A.R. Kaul, D.I. Khomskii, K.I. Kugel. *Phys. Rev. B* **67**, R 100 410 (2003).
- [6] F. Damay, N. Nguyen, A. Maignan, M. Hervieu, B. Raveau. *Solid State Commun.* **98**, 997 (1996).
- [7] В.В. Руднов, Д.Ю. Чернышов, А.И. Курбаков, М.К. Рунова, В.А. Трунов, А.И. Окороков. *ЖЭТФ* **118**, 1174 (2000).
- [8] I.D. Luzyanin, V.A. Ryzhov, D.Yu. Chernyshov, A.I. Kurbakov, V.A. Trounov, A.V. Lazuta, V.P. Khavronin, I.I. Larionov, S.M. Dunaevsky. *Phys. Rev. B* **64**, 094 432 (2001).
- [9] J.M. De Teresa, M.R. Ibarra, P. Algarabel, L. Morellon, B. Garcia-Landa, C. Marquina, C. Ritter, A. Maignan, C. Martin, B. Raveau, A. Kurbakov, V. Trounov. *Phys. Rev. B* **65**, 100 403 (2002).
- [10] L.M. Rodriguez-Martinez, J.P. Attfield. *Phys. Rev. B* **54**, R 15 622 (1996).
- [11] C.R.D. Shannon. *Acta Cryst. A* **32**, 751 (1976).
- [12] A.I. Kurbakov, V.A. Trounov, T.K. Baranova, A.P. Bulkin, R.P. Dmitriev, Ya.A. Kasman, J. Rodriguez-Carvajal, T. Roisnel. *Mater. Sci. Forum* **321–324**, 308 (2000).
- [13] V.L. Aksenov, A.M. Balagurov, V.G. Simkin, A.P. Bulkin, V.A. Kudriashev, V.A. Trounov, O. Antson, P. Hiismaki, A. Tiitta. *J. Neutron Res.* **5**, 181 (1997).
- [14] P. Fischer, L. Keller, J. Scheffer, J. Kohlbrecher. *Neutron News* **11**, 19 (2000).
- [15] V.B. Zlokazov, V.V. Chernyshev. *J. Appl. Cryst.* **25**, 447 (1992).
- [16] J. Rodriguez-Carvajal. *Physica B* **192**, 55 (1993); <http://www-llb cea.fr/fullweb/powder.htm>.
- [17] P.M. Woodward, T. Vogt, D.E. Cox, A. Arulraj, C.N.R. Rao, P. Karen, A.K. Cheetham. *Chem. Mater.* **10**, 3652 (1998).
- [18] А.М. Алиев, Ш.Б. Абдулвагидов, А.Б. Батдатлов, И.К. Камиллов, О.Ю. Горбенко, В.А. Амеличев, А.Р. Кауль, А.И. Курбаков, В.А. Трунов. *ФТТ* **45**, 124 (2003).
- [19] A.I. Kurbakov, A.V. Lazuta, V.A. Ryzhov, V.A. Trounov, I.I. Larionov, C. Martin, M. Hervieu, B. Raveau. To be published.
- [20] A.V. Lazuta, V.A. Ryzhov, A.I. Kurbakov, V.A. Trounov, I.I. Larionov, O.Yu. Gorbenko, A.R. Kaul. *J. Magn. Mater.* **258–259**, 315 (2003).
- [21] J.B. Goodenough. *J. Appl. Phys.* **81**, 5330 (1997).
- [22] Г.С. Кринчик. *Физика магнитных явлений*. Изд-во МГУ, М. (1985). С. 29.