

03,11

Особенности двойных манганитов $R\text{BaMn}_2\text{O}_6$ ($R = \text{Pr}_{0.5}\text{Nd}_{0.5}, \text{Nd}_{0.5}\text{Sm}_{0.5}, \text{Sm}$) с частичным упорядочением

© Е.В. Мостовщикова, С.В. Наумов, А. Степанов

Институт физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН,
Екатеринбург, Россия

E-mail: mostovsikova@imp.uran.ru

Поступила в Редакцию 18 марта 2024 г.

В окончательной редакции 18 марта 2024 г.

Принята к публикации 23 марта 2024 г.

Выращены монокристаллы двойных манганитов $R\text{BaMn}_2\text{O}_6$ ($R = \text{Pr}_{0.5}\text{Nd}_{0.5}, \text{Nd}_{0.5}\text{Sm}_{0.5}, \text{Sm}$), исследованы магнитные и оптические свойства в ближнем ИК-диапазоне. Из анализа структурных данных подтверждено частичное упорядочение ионов R и Ba (упорядочение в A-позиции) с долей упорядочения $\sim 50\%$. По магнитным данным уменьшается ферромагнитный вклад и увеличивается коэрцитивная сила при уменьшении среднего радиуса редкоземельного иона в ряду $\text{Pr}_{0.5}\text{Nd}_{0.5} \rightarrow \text{Nd}_{0.5}\text{Sm}_{0.5} \rightarrow \text{Sm}$. Из измерений температурных зависимостей пропускания света обнаружена смена характера проводимости при охлаждении с „полупроводникового“ на „металлический“: для манганита с $\text{Pr}_{0.5}\text{Nd}_{0.5}$ температура смена характера проводимости T_M близка к температуре магнитного фазового перехода T_c , а для манганитов с $\text{Nd}_{0.5}\text{Sm}_{0.5}$ или Sm значение T_M выше, чем T_c . Вблизи T_M в рассматриваемых манганитах обнаружено влияние магнитного поля на пропускание света и эффект магнитопротекания. Наибольшее магнитопротекание величиной 5% наблюдается в манганите с $R = \text{Pr}_{0.5}\text{Nd}_{0.5}$.

Ключевые слова: двойные манганиты, упорядочение, фазовые переходы, эффект магнитопротекания.

DOI: 10.61011/FTT.2024.04.57792.56

1. Введение

Двойные манганиты типа $R\text{BaMn}_2\text{O}_6$ (O_6), где R — редкоземельные ионы, активно исследуются с начала 2000 гг. [1,2]. При изучении семейства таких манганитов с R от La до Dy было обнаружено, что в этих материалах, которые по химическому составу являются родственными к манганитам $R_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_3$ (O_3), в результате послонного упорядочения ионов R и Ba вдоль оси c (упорядочение в A-позиции) происходит существенное изменение физических свойств. В частности, при формировании двойного манганита происходит переход от состояния спинового стекла с низкой температурой магнитного фазового перехода в неупорядоченных $R_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_3$ к состоянию с ферромагнитным (ФМ) или антиферромагнитным (АФМ) упорядочением (в зависимости от вида редкоземельного иона) и высокими температурами Кюри или Нееля, или с набором магнитных переходов, которые сосуществуют со структурными фазовыми переходами и с переходами в состояние орбитального упорядочения. Кроме того, такие манганиты стали привлекать внимание и в связи с обнаружением в них эффекта колоссального магнитосопротивления для некоторых составов и степени упорядочения [1,3–5], а также эффекта магнитопротекания [6,7]. В то же время, при изучении манганитов $\text{PrBaMn}_2\text{O}_6$ и $\text{NdBaMn}_2\text{O}_6$ было показано, что от степени упорядочения по A-позиции зависят не только температуры магнитных и структурных фазовых переходов, но и

значения магнитосопротивления [4,5]. Отметим, что исследование эволюции свойств в зависимости от степени упорядочения в основном проводится на поликристаллических или порошковых образцах, упорядочение в которых либо варьируется путем отжига [4], либо температурой синтеза [5]. Недавно нами было показано, что подобные изменения происходят и при выращивании монокристалла $\text{PrBaMn}_2\text{O}_6$ из заготовки исходного упорядоченного манганита [6]. В литературе имеются единичные работы по исследованию свойств монокристаллических образцов упорядоченных $\text{SmBaMn}_2\text{O}_6$ [8] и $\text{NdBaMn}_2\text{O}_6$ [9], в которых объем экспериментальных данных очень ограничен, что связано с трудностью выращивания монокристаллов $R\text{BaMn}_2\text{O}_6$ больших размеров.

В настоящей работе выращены и исследованы монокристаллы $R\text{BaMn}_2\text{O}_6$ ($R = \text{Pr}_{0.5}\text{Nd}_{0.5}, \text{Nd}_{0.5}\text{Sm}_{0.5}, \text{Sm}$), полученные данные сравниваются с одной стороны со свойствами поликристаллов упорядоченных манганитов таких же составов. А с другой стороны со свойствами монокристалла $\text{PrBaMn}_2\text{O}_6$ из [6]. Понимание процесса формирования частично упорядоченного по A-позиции состояния является важным в случае попыток получения манганитов для прикладных задач. В частности, поскольку в частично упорядоченных манганитах наблюдается колоссальное магнитосопротивление [1,3,4,5] и, как мы обнаруживаем, магнитопротекание [6,7], эти материалы могут рассматриваться для применений в спинтронике или магнитооптике.

2. Образцы и методы исследования

Для получения монокристаллов были приготовлены поликристаллические заготовки упорядоченных манганитов $R\text{BaMn}_2\text{O}_6$ ($R = \text{Pr}_{0.5}\text{Nd}_{0.5}$, $\text{Nd}_{0.5}\text{Sm}_{0.5}$, Sm) методом твердофазного синтеза в атмосфере аргона (заготовки с $R = \text{Pr}_{0.5}\text{Nd}_{0.5}$, $\text{Nd}_{0.5}\text{Sm}_{0.5}$) и топотактической реакции [10] (заготовка с $R = \text{Sm}$). Монокристаллы $R\text{BaMn}_2\text{O}_{5+\delta}$ были выращены методом бестигельной зонной плавки в установке УРН-2-3П в атмосфере аргона (5 atm.); скорость роста составляла $\sim 5\text{--}7\text{ mm/h}$. Затем монокристаллы были отожжены в потоке кислорода для достижения максимального содержания кислорода в течение 25 h при 500°C .

Структурные исследования были проведены методом рентгеновской порошковой дифракции на фрагментах перетертых монокристаллов с использованием дифрактометра ДРОН-2.0. Степень упорядочения системы $R\text{BaMn}_2\text{O}_6/R_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_3$ (количество фазы O_6 и фазы O_3), по данным рентгеновских исследований, оценивалась с помощью программы PowderCell 2.4 [11]. Аналогичная оценка степени упорядочения из анализа рентгеновских данных проделана в работе [4].

Элементный анализ некоторых образцов проводился на сканирующем электронном микроскопе QUANTA 200 Pegasus в Центре коллективного пользования (ЦКП) ИФМ УрО РАН.

Магнитные свойства исследованы с использованием магнитометрической установки (СКВИД-магнитометр) MPMS-XL-5 ЦКП ИФМ УрО РАН. Температурные зависимости намагниченности измерены в поле 50 kOe и 100 Oe в стандартных режимах охлаждения без магнитного поля с последующим нагревом в магнитном поле (ZFC режим), а также в режиме охлаждения в магнитном поле (FC режим). Кривые намагничивания $M(H)$ измерены при 5 K после охлаждения в магнитном поле 50 kOe.

Для анализа изменений в зарядовой подсистеме в ближнем ИК-диапазоне измерены температурные зависимости пропускания света исследуемых манганитов. Поскольку исследуемые монокристаллы характеризуются низким сопротивлением, имеют высокое поглощение и не прозрачны в виде тонких монокристаллических пластин, для проведения оптических исследований были приготовлены оптические композиты на основе CsI, используемого в качестве прозрачной в ИК-области матрицы. Для этого монокристаллы измельчались в агатовой ступке, смешивались с CsI в количестве 3 и 300 mg соответственно, тщательно перетирались и затем прессовались под давлением 0.5 МПа. В результате получались полупрозрачные таблетки диаметром ~ 10 и толщиной $\sim 1\text{ mm}$. Измерения проводились в диапазоне $0.1\text{--}0.54\text{ eV}$ в температурном интервале $90\text{--}350\text{ K}$ с использованием автоматизированной криомагнитной установки на основе призменного монохроматора. Температурные зависимости пропускания света измерялись при фиксированных значениях энергии в режиме нагрева

с предварительным охлаждением без магнитного поля; скорость изменения температуры составляла $\sim 1\text{ K/min}$. Пропускание света также измерялось при приложении внешнего магнитного поля 8 kOe. Оптическое пропускание манганита рассчитывалось как

$$t(T) = I(T)/I_0(T),$$

где I и I_0 — интенсивности света, прошедшего через композит манганит/CsI и таблетку CsI без манганита, приготовленную по той же технологии. Магнитопропускание рассчитывалось по формуле

$$MT(T) = (t_H(T) - t_0(T))/t_0(T) = (I_H(T) - I(T))/I(T),$$

где I_H — интенсивность света, прошедшая через композит, в магнитном поле.

3. Результаты и обсуждение

На рис. 1 представлены фотография монокристалла $\text{Pr}_{0.5}\text{Nd}_{0.5}\text{BaMn}_2\text{O}_6$ и распределение элементов Pr, Nd, Ba, Mn вдоль оси роста, определенное с помощью сканирующей электронной микроскопии (SEM). Содержание элементов в каждой точке приведено к значению индекса $\text{Mn} = 2$. Мы считаем, что для такой многокомпонентной системы распределение элементов является удовлетворительным. Видно отсутствие сильного отклонения от стехиометрии по длине монокристалла за исключением области края слитка.

На рис. 2 показаны рентгенограммы полученных манганитов. Для всех образцов видно отсутствие примесных фаз (отличных от $R\text{BaMn}_2\text{O}_6$ или $R_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_3$). Из литературы известно (см, например, [4,5]), что неупорядоченные по А-позиции манганиты типа $R_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_3$ характеризуются кубической структурой, а упорядоченные — орторомбической или тетрагональной. В дифрактограммах, представленных на рис. 2, видны пики,

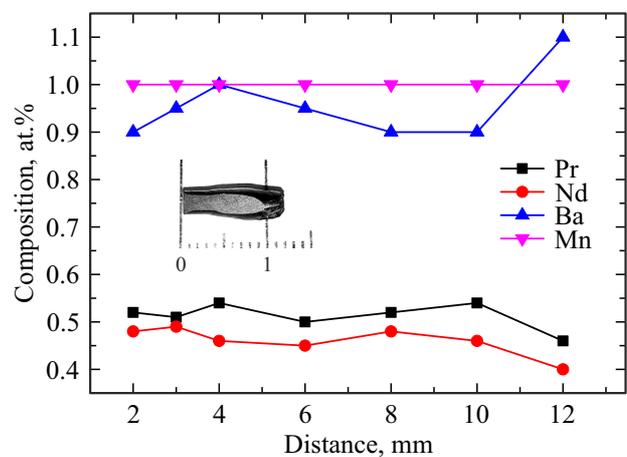


Рис. 1. Распределение химических элементов вдоль монокристалла $\text{Pr}_{0.5}\text{Nd}_{0.5}\text{BaMn}_2\text{O}_6$. На вставке фото монокристалла, с подготовленной для SEM поверхностью.

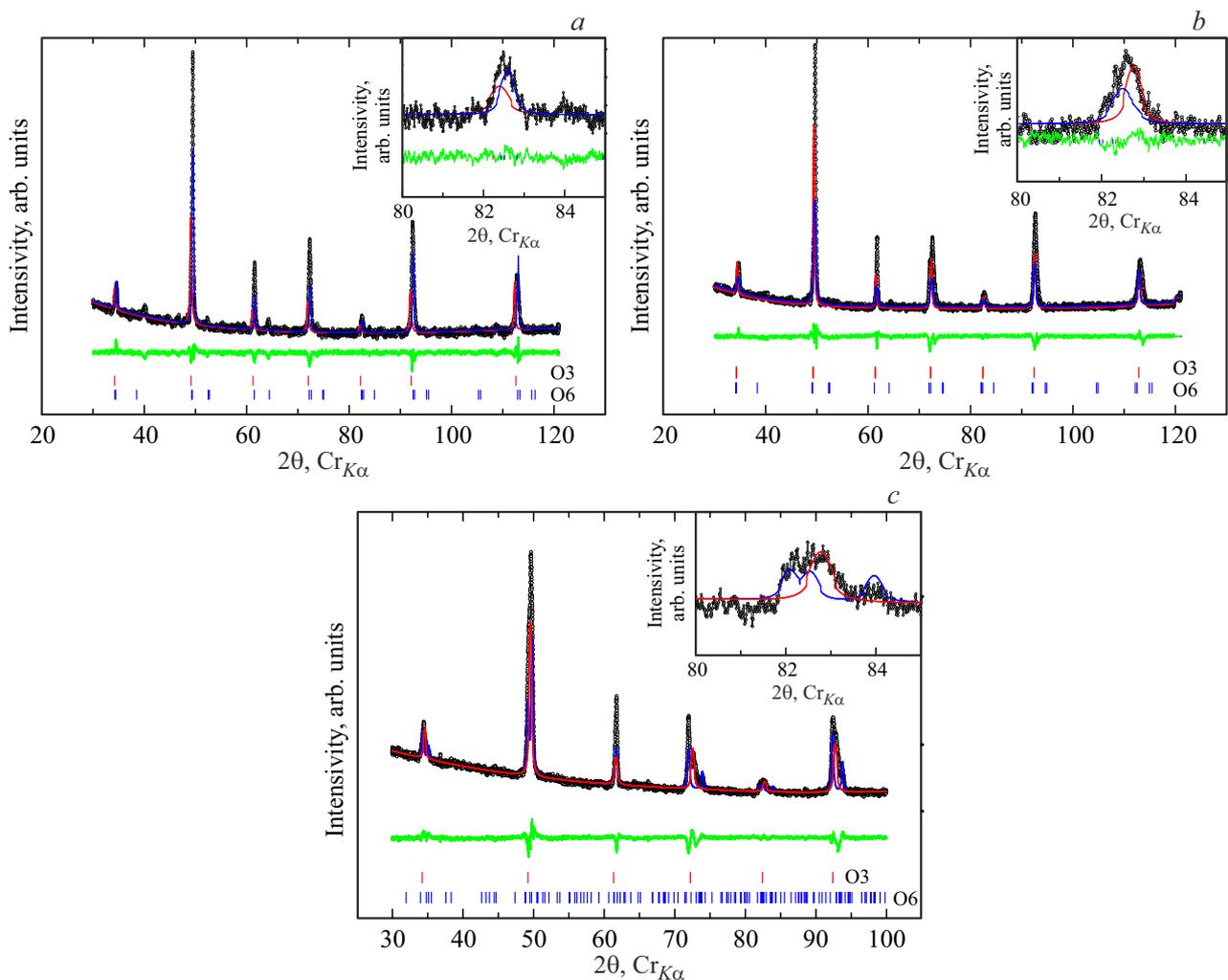


Рис. 2. Дифрактограммы перетертых монокристаллов $\text{Pr}_{0.5}\text{Nd}_{0.5}\text{BaMn}_2\text{O}_6$ (a), $\text{Nd}_{0.5}\text{Sm}_{0.5}\text{BaMn}_2\text{O}_6$ (b), $\text{SmBaMn}_2\text{O}_6$ (c). Символы — экспериментальные значения, сплошные линии — расчет для $R\text{BaMn}_2\text{O}_6$ — синяя линия, расчет для $R_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_3$ — красная линия. Разность расчет/эксперимент — зеленая линия. Вертикальные метки внизу рисунка относятся к Брэгговским углам структур $R_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_3$ (O_3), $R\text{BaMn}_2\text{O}_6$ (O_6). На вставках фрагменты дифрактограмм в области углов $2\theta \sim 82^\circ$.

соответствующие обеим фазам. На вставках к рис. 2 показаны линии от плоскостей (210) фаза (O_3); (202), (201), (104) для фаз (O_6) $\text{Pr}_{0.5}\text{Nd}_{0.5}\text{BaMn}_2\text{O}_6$ и $\text{Nd}_{0.5}\text{Sm}_{0.5}\text{BaMn}_2\text{O}_6$ и линий (601), (442), (281) для фазы $\text{SmBaMn}_2\text{O}_6$, которые демонстрируют качественное разложение дифрактограммы на фазы со структурами O_3 и O_6 . Поэтому подгонка экспериментальных спектров была выполнена в предположении сосуществования фаз O_6 и O_3 . Наилучшее согласие теоретических кривых с экспериментальными достигается в предположении количественного соотношения массовой доли фаз 47/53, 43/57 и 48/52 для манганитов с $R = \text{Pr}_{0.5}\text{Nd}_{0.5}, \text{Nd}_{0.5}\text{Sm}_{0.5}$ и Sm , соответственно (таблица). Отметим, что близкое к 50% значение степени упорядочения по А-позиции было ранее получено в монокристалле $\text{PrBaMn}_2\text{O}_6$, выращенном при тех же условиях [6]. Можно предположить, что формирование в двойных манганитах состояния с упорядочением примерно 50% в указанных

в настоящей работе условиях синтеза является общей тенденцией для двойных манганитов, независимо от вида редкоземельного иона.

Из подгонки дифрактограмм были также определены параметры решетки исследуемых манганитов. Полученные данные приведены в таблице. Видно, что уменьшение среднего ионного радиуса редкоземельного элемента приводит незначительному уменьшению параметра решетки для разупорядоченной фазы O_3 , и наблюдается та же тенденции для образцов с $R = \text{Pr}_{0.5}\text{Nd}_{0.5}$ и $\text{Nd}_{0.5}\text{Sm}_{0.5}$, имеющих в упорядоченном состоянии одинаковую тетрагональную группу симметрии $P4/mmm$. Полученные для наших манганитов данные по параметрам кристаллической решетки согласуются с литературными данными.

На рис. 3 показаны температурные зависимости намагниченности исследуемых монокристаллов манганитов $R\text{BaMn}_2\text{O}_6$. Видно, что манганит $\text{Pr}_{0.5}\text{Nd}_{0.5}\text{BaMn}_2\text{O}_6$

Количество фаз O_6 и O_3 в монокристаллах, пространственная группа и параметры элементарной ячейки

Состав	Количество фазы, mass%		Пространственная группа	Параметры элементарной ячейки, Å
	O_6	O_3		
$Pr_{0.5}Nd_{0.5}BaMn_2O_6/(Pr_{0.5}Nd_{0.5})_{0.5}Ba_{0.5}MnO_3$	O_6	43	#123, $P4/mmm$	$a = 3.895(8)$ $c = 7.770(3)$
	O_3	57	#221, $Pm3m$	$a = 3.900(3)$
$Nd_{0.5}Sm_{0.5}BaMn_2O_6/(Nd_{0.5}Sm_{0.5})_{0.5}Ba_{0.5}MnO_3$	O_6	48	#123, $P4/mmm$	$a = 3.904(6)$ $c = 7.778(3)$
	O_3	52	#221, $Pm3m$	$a = 3.889(6)$
$SmBaMn_2O_6/Sm_{0.5}Ba_{0.5}MnO_3$	O_6	47	#62, $Pnma$	$a = 11.066(1)$ $b = 15.291(9)$ $c = 5.533(6)$
	O_3	53	#221, $Pm3m$	$a = 3.885(4)$

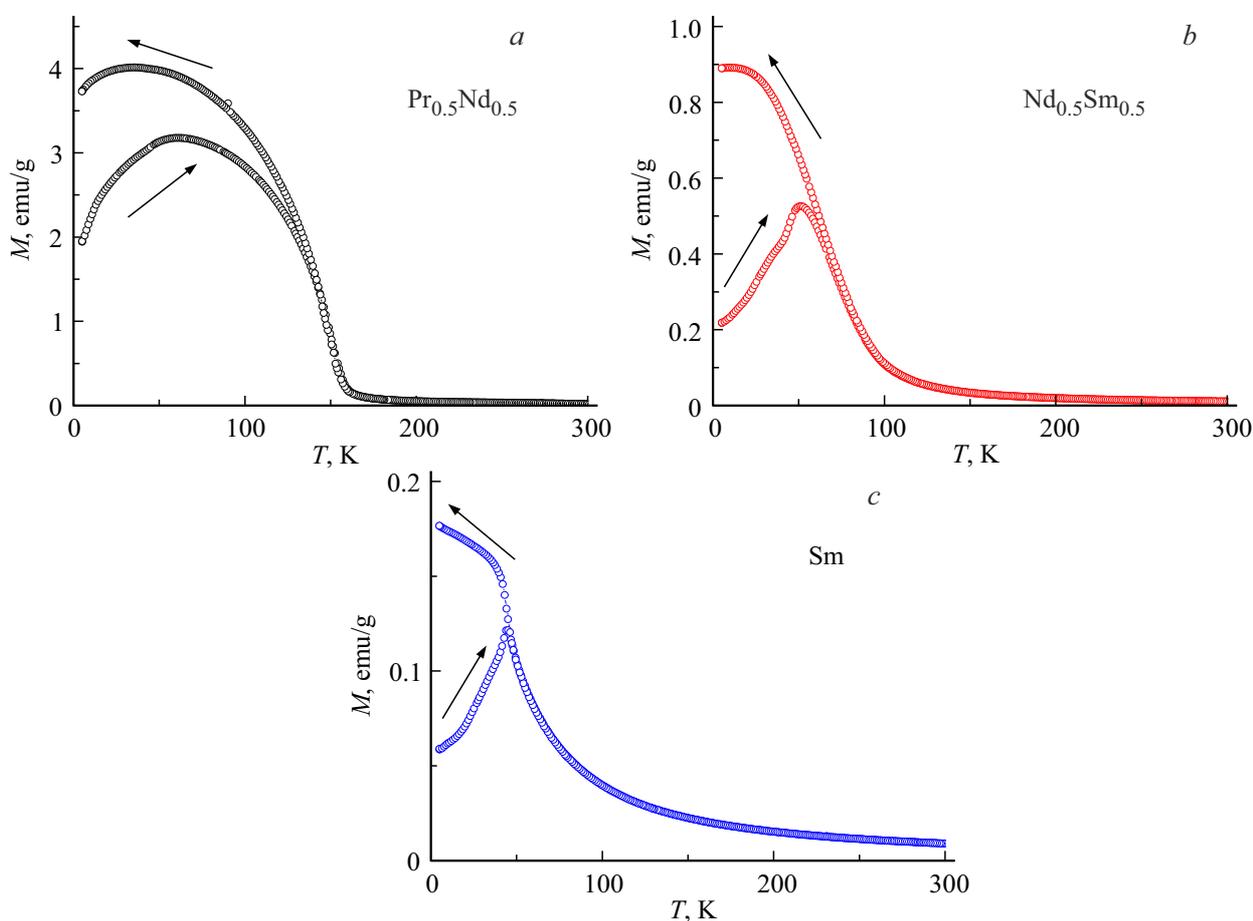


Рис. 3. Температурные зависимости намагниченности монокристаллов $Pr_{0.5}Nd_{0.5}BaMn_2O_6$ (a), $Nd_{0.5}Sm_{0.5}BaMn_2O_6$ (b) и $SmBaMn_2O_6$ (c), измеренные в поле 100 Oe в режиме ZFC и FC.

характеризуется переходом в ферромагнитное состояние вблизи 150 К. Расхождение кривых $M(T)$, измеренных в режиме ZFC и FC, при $T < T_C$ и уменьшение намагниченности при низких температурах указывает на наличие неоднородного магнитного состояния. В то же время

преимущественно ферромагнитный характер основного состояния подтверждается кривой намагничивания, измеренной при 5 К (рис. 4): для этого манганита наблюдается очень узкая петля гистерезиса ($H_c \approx 110$ Oe), резкий рост намагниченности в области слабых магнитных

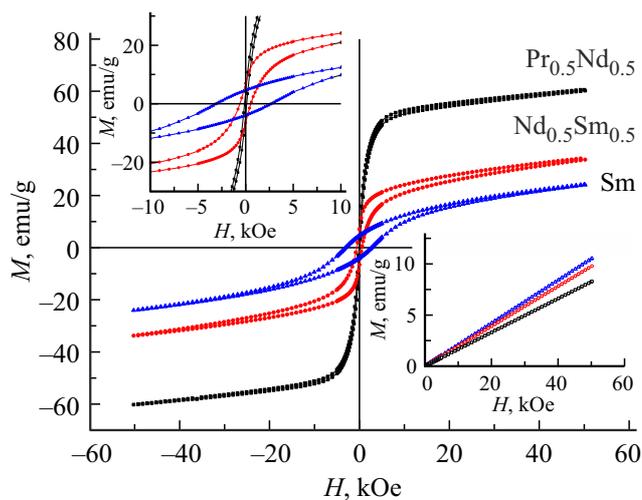


Рис. 4. Полевые зависимости намагниченности монокристаллов $\text{Pr}_{0.5}\text{Nd}_{0.5}\text{BaMn}_2\text{O}_6$, $\text{Nd}_{0.5}\text{Sm}_{0.5}\text{BaMn}_2\text{O}_6$ и $\text{SmBaMn}_2\text{O}_6$, измеренные при $T = 5$ К. На верхней вставке показана область малых магнитных полей, на нижней вставке — линейный вклад в намагниченность, определенный из подгонки экспериментальных кривых.

полей и выход на линейную зависимость намагниченности от магнитного поля при $H > 6$ кОе.

В работе [10] рассмотрена серия манганитов $\text{Nd}_{1-x}\text{Pr}_x\text{BaMn}_2\text{O}_6$ с $x = 0.25, 0.5, 0.75$. Для образца с $\text{Nd}_{0.5}\text{Pr}_{0.5}$ зависимость $M(T)$ имеет иной вид: при охлаждении от 350 К наблюдается рост намагниченности вблизи комнатной температуры, затем намагниченность достигает максимума при ~ 270 К, и при дальнейшем понижении температуры происходит уменьшение намагниченности почти до нуля. В работе [10] такое поведение объяснялось сосуществованием АФМ- и ФМ-корреляций. При этом по данным $M(H)$, в области низких температур манганит $\text{Nd}_{0.5}\text{Pr}_{0.5}\text{BaMn}_2\text{O}_6$ находится в АФМ состоянии А-типа с ферромагнитным упорядочением в плоскостях ab и антиферромагнитным упорядочением между плоскостями [10]. Таким образом, магнитные данные для нашего монокристалла $\text{Pr}_{0.5}\text{Nd}_{0.5}\text{BaMn}_2\text{O}_6$ и образца такого же состава из [10] существенно различаются, и это различие в характере кривых $M(T)$ и $M(H)$ объясняется различием степени упорядочения по А-позиции: как видно из таблицы, в нашем случае упорядочение составляет примерно 50%. Отметим, что похожее различие в характере магнитных свойств наблюдалось в $\text{PrBaMn}_2\text{O}_6$ с разной степенью упорядочения по А-позиции [4,6]. В частности, в этих работах показано, что уменьшение степени упорядочения с 96 до 57% в $\text{PrBaMn}_2\text{O}_6$ приводит к уменьшению температуры Кюри от ~ 300 до 240 К и исчезновению перехода в антиферромагнитное состояние.

Для манганитов $\text{Nd}_{0.5}\text{Sm}_{0.5}\text{BaMn}_2\text{O}_6$ и $\text{SmBaMn}_2\text{O}_6$ температурные зависимости намагниченности $M(T)$ имеют качественно одинаковый характер: рост намаг-

ниченности ниже ~ 150 К с максимумом при ~ 50 К в режиме ZFC и сильное расхождение кривых, измеренных в режимах ZFC и FC, особенно в магнитном поле 100 Ое. Такое поведение в литературе связывают с переходом в состояние типа спинового стекла [2–5]. При этом величина намагниченности в образце $\text{Nd}_{0.5}\text{Sm}_{0.5}$ выше, чем в образце с Sm . По данным кривых намагничивания $M(H)$ в кристаллах $\text{Nd}_{0.5}\text{Sm}_{0.5}\text{BaMn}_2\text{O}_6$ и $\text{SmBaMn}_2\text{O}_6$ имеется небольшой ферромагнитный вклад, который проявляется в (более или менее) резком росте намагниченности в области слабых магнитных полей. В работе [12] исследованы упорядоченные манганиты $\text{Nd}_{1-x}\text{Sm}_x\text{BaMn}_2\text{O}_6$ и показано, что для образцов с $\text{Nd}_{0.5}\text{Sm}_{0.5}$ и Sm в зависимости $M(T)$ имеется два максимума: при ~ 250 К и менее интенсивный при 350 и 370 К, соответственно. При этом намагниченность образца с $\text{Nd}_{0.5}\text{Sm}_{0.5}$ примерно в три раза выше, чем образца с Sm . Высокотемпературная особенность на кривых $M(T)$ в [12] была объяснена переходом в состояние с зарядовым/орбитальным упорядочением, а низкотемпературная — близостью температуры фазового перехода, при котором менялся характер орбитального упорядочения. Кроме того, из анализа данных теплоемкости в дополнение к магнитным данным был сделан вывод о наличии в этих манганитах состояния спинового стекла при $T < 60$ К, которое сосуществует с антиферромагнитным состоянием [12]. В наших монокристаллах особенности при 250 и 350 К отсутствуют, что, также как и для образца с $R = \text{Pr}_{0.5}\text{Nd}_{0.5}$, связано с уменьшением степени упорядочения в А-позиции.

Сравнивая магнитные данные для исследованных нами монокристаллов двойных манганитов можно отметить, что в отличие от образца с $R = \text{Pr}_{0.5}\text{Nd}_{0.5}$ в манганитах с $\text{Nd}_{0.5}\text{Sm}_{0.5}$ и Sm уменьшение степени упорядочения до $\sim 50\%$ приводит к отсутствию на кривых $M(T)$ признаков перехода в ферромагнитное состояние, наблюдается только переход в состояние типа спинового стекла. Такое различие может быть связано с тем, что в упорядоченном состоянии манганиты с Pr характеризуются формированием антиферромагнитным состоянием А-типа с ферромагнитным обменом в ab -плоскостях [2,4,13], манганиты с Sm имеют основное антиферромагнитное состояние СЕ типа, в котором формируются ферромагнитное упорядочение в зигзагообразных цепочках и антиферромагнитное между ними [2,4,8], а манганиты с Nd находятся на границе между этими двумя состояниями на фазовой диаграмме [2,4]. Следовательно, в манганите с $R = \text{Pr}_{0.5}\text{Nd}_{0.5}$ с частичным упорядочением можно ожидать существования ферромагнитного вклада за счет обмена в ab -плоскостях [10] в отличие от манганита с $\text{Nd}_{0.5}\text{Sm}_{0.5}$.

Кривые намагничивания $M(H)$ для образцов манганитов с $\text{Nd}_{0.5}\text{Sm}_{0.5}$ и Sm (рис. 4), также как и $\text{Pr}_{0.5}\text{Nd}_{0.5}$, демонстрируют резкий рост намагниченности в слабых магнитных полях и близкий к линейному со слабым наклоном рост намагниченности в области высоких

полей. При этом угол наклона кривых $M(H)$ в области $H > 6$ кОе практически одинаковый. Наблюдаемый характер кривых намагничивания может быть объяснен сосуществованием двух фаз, одна из которых является антиферромагнитной, а другая — имеет ферромагнитный вклад. Вычитание линейного антиферромагнитного вклада из зависимостей $M(H)$ позволяет выделить ферромагнитный вклад и определить соответствующую величину намагниченности насыщения, которая составляет $M_s = 52$ emu/g для $\text{Pr}_{0.5}\text{Nd}_{0.5}$, 24 emu/g для $\text{Nd}_{0.5}\text{Sm}_{0.5}$ и ~ 14 emu/g для Sm. При этом линейный антиферромагнитный вклад для рассматриваемых манганитов близок между собой (см. нижнюю вставку на рис. 4).

Кроме того, как видно из кривых $M(H)$ (верхняя вставка на рис. 4) происходит существенное увеличение коэрцитивной силы от $H_c = 110$ Ое для $\text{Pr}_{0.5}\text{Nd}_{0.5}$ до 550 Ое для $\text{Nd}_{0.5}\text{Sm}_{0.5}$ и до 2660 Ое для Sm. Увеличение коэрцитивной силы и уменьшение величины намагниченности при переходе от $\text{Nd}_{0.5}\text{Sm}_{0.5}$ к Sm наблюдалось и в работе [12], в которой рассматривались упорядоченные по А-позиции манганиты. Наблюдаемые изменения магнитных свойств, очевидно, являются следствием увеличения локальных искажений кристаллической решетки при уменьшении среднего ионного радиуса редкоземельного иона в ряду $\text{Pr} \rightarrow \text{Pr}_{0.5}\text{Nd}_{0.5} \rightarrow \text{Nd}_{0.5}\text{Sm}_{0.5} \rightarrow \text{Sm}$, которые разрушают коллинеарные магнитные структуры.

Для изучения изменений в зарядовой подсистеме, которые происходят в исследованных манганитах, были измерены температурные зависимости пропускания света $t(T)$ в интервале энергий между началом области фоновых полос ($E \approx 0.09$ eV) и краем самой низкоэнергетической полосы фундаментального поглощения, которая соответствует $d-d$ -переходам и по данным работ [8,9] находится при энергии 0.9 или 1.1 eV для $\text{NdBaMn}_2\text{O}_6$ или $\text{SmBaMn}_2\text{O}_6$, соответственно. В предположении однородного зарядового состояния в этой спектральной области, где преимущественно свет взаимодействует с носителями заряда, зависимости $t(T)$ аналогичны температурным зависимостям электросопротивления $\rho(T)$ и позволяют сделать качественные выводы о характере носителей заряда и возможных переходах „металл–изолятор“. На рис. 5,а показаны температурные зависимости пропускания света исследованных манганитов, приведенные к значению пропускания при 350 К. Ранее нами было показано [14], что вклад от носителей заряда в температурные зависимости пропускания света зависит от энергии и сильнее при энергиях вблизи начала фоновых полос. Поэтому для анализа данных о зарядовой подсистеме представлены кривые $t(T)$, измеренные при 0.11 eV (рис. 5,а). Видно, что в кривые $t(T)$ различаются для манганитов с разными редкоземельными ионами.

Для $\text{Pr}_{0.5}\text{Nd}_{0.5}$ наблюдается слабое изменение пропускания света с температурой в области температур выше 150 К и довольно резкий „металлический“ ход

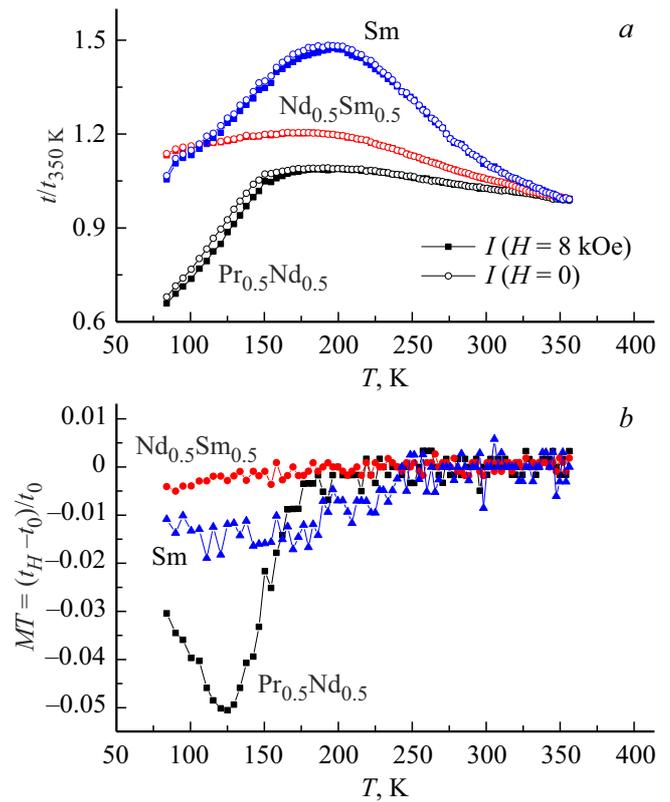


Рис. 5. Температурные зависимости относительного пропускания света $t/t_{350\text{K}}(T)$ (а) без магнитного поля (светлые символы) и в магнитном поле 8 кОе (темные символы) и температурные зависимости магнитопротекания (б) при энергии $E = 0.11$ eV ($\lambda = 10.25$ μm) манганитов RBaMn_2O_6 .

зависимости ($dt/dT > 0$) при $T < 150$ К (рис. 5,а). Температура наблюдаемого перехода „металл–изолятор“ на кривой $t(T)$ для этого образца близка к температуре, ниже которой появляется ферромагнитный вклад на кривой $M(T)$ (рис. 3). Ниже $T = 150$ К на пропускание света оказывает влияние магнитное поле, т.е. наблюдается отрицательный эффект магнитопротекания (рис. 5,б). Величина эффекта при $E = 0.11$ eV в магнитном поле 8 кОе достигает наибольшего (по абсолютной величине) значения при 125 К и составляет 5%. С увеличением энергии эффект магнитопротекания уменьшается, но в измеренном спектральном интервале до 0.5 eV не исчезает полностью, а составляет 2%. Аналогичный широкий спектральный интервал существования эффекта магнитопротекания с близкими значениями величины МТ наблюдался в манганитах $\text{PrBaMn}_2\text{O}_6$ и $\text{NdBaMn}_2\text{O}_6$ в случае состояния с частичным упорядочением по А-позиции [14].

Для манганита с $\text{Nd}_{0.5}\text{Sm}_{0.5}$ зависимость $t(T)$ также имеет немонотонный характер, но изменения существенно слабее, чем в $\text{Pr}_{0.5}\text{Nd}_{0.5}$, и влияние магнитного поля слабее: величина магнитопротекания не превышает 0.5%. Ранее в работах [14,15] было показано, что в случае упорядоченного по А-позиции состояния манга-

нит с таким составом $\text{Nd}_{0.5}\text{Sm}_{0.5}\text{BaMn}_2\text{O}_6$ имеет резкий переход из состояния типа „плохой металл“ в изолирующее состояние ниже 340 К, связанный с появлением орбитального упорядочения, и пропускание света менялось в 10 раз, а при температурах ниже ~ 200 К при смене типа орбитального упорядочения наблюдается переход в „металлическое“ состояние $t(T)$. Видно, что хотя изменения в температурной зависимости пропускания исследованного нами образца с $R = \text{Nd}_{0.5}\text{Sm}_{0.5}$, который имеет примерно 50% упорядочения в А-позиции, слабее, чем в упорядоченном манганите такого же состава из [14,15], в целом тенденция изменения $t(T)$ подобна. Это оказывается неожиданным, поскольку по магнитным данным исследуемый монокристалл и образец из работы [14] существенно различаются. Одной из возможных причин этой ситуации может быть сосуществование фаз с разной степенью упорядочения по А-позиции. В случае существования фазы с „металлической“ проводимостью, она может проявляться в пропускании (поглощении) света, даже если объем этой фазы очень мал [16].

Для монокристалла манганита с Sm в температурной зависимости пропускания света наблюдается довольно ярко выраженный переход „металл–изолятор“ при $T = 200$ К. По данным работ [14,15,17] вблизи этой температуры в упорядоченном по А-позиции манганите $\text{SmBaMn}_2\text{O}_6$ наблюдается фазовый переход со сменой типа орбитального упорядочения. При этом в зависимостях $t(T)$ в работах [14,15] имелось лишь слабое „металлическое“ уменьшение пропускания света ниже $T = 200$ К, а при более низких температурах вновь полупроводниковый характер $t(T)$. Особо обращает на себя внимание факт существования эффекта магнито-пропускания в образце монокристалла манганита с Sm, который достигает $\sim 1.5\%$ при 150 К. Ранее в упорядоченных или сильно разупорядоченных манганитах $\text{SmBaMn}_2\text{O}_6$ нам не удавалось обнаружить влияние магнитного поля на пропускание света. Это позволяет предположить, что состояние манганита $\text{SmBaMn}_2\text{O}_6$, которое возникает в результате выращивания монокристалла, отличается от того, что формируется при разупорядочении в процессе отжига исходных упорядоченных манганитов.

4. Заключение

В работе выполнены исследования структурных, магнитных и оптических свойств монокристаллов двойных манганитов $\text{Pr}_{0.5}\text{Nd}_{0.5}\text{BaMn}_2\text{O}_6$, $\text{Nd}_{0.5}\text{Sm}_{0.5}\text{BaMn}_2\text{O}_6$ и $\text{SmBaMn}_2\text{O}_6$, выращенных методом бестигельной зонной плавки. Показано, что в результате выращивания монокристаллов формируется состояние с частичным упорядочением редкоземельных ионов и ионов бария (упорядочение в А-позиции), относительная степень упорядочения оценивается как 50%. При этом частичное упорядочение реализуется через двухфазное состояние и сосуществование фаз упорядоченной по А-позиции и

разупорядоченной. Это подтверждается тем, что рентгенограммы исследованных монокристаллов манганитов удовлетворительно описываются смесью двух кристаллографических фаз с параметрами решетки, соответствующими упорядоченным и разупорядоченным манганитам. Похожий вывод о том, что процесс разупорядочения в двойных манганитах идет через двухфазное состояние, был ранее сделан в работе [18], где рассматривалась эволюция свойств $\text{PrBaMn}_2\text{O}_6$ и $\text{NdBaMn}_2\text{O}_6$ в зависимости от степени упорядочения по А-позиции результате высокотемпературных отжигов. При этом в работе [18] отмечалось, что частично разупорядоченное состояние, получаемое после отжигов из исходного упорядоченного состояния или формируемое непосредственно в результате синтеза, может макроскопически отличаться. Таким образом, полученные в настоящей работе данные являются дополнительным доказательством того, что сценарий формирования частично упорядоченного состояния зависит от способа его получения.

Магнитные данные свидетельствуют о том, что при уменьшении среднего ионного радиуса редкоземельного иона происходит уменьшение ферромагнитного вклада в намагниченность и увеличение коэрцитивной силы, что связывается с увеличением локальных искажений в ряду $\text{Pr}_{0.5}\text{Nd}_{0.5} \rightarrow \text{Nd}_{0.5}\text{Sm}_{0.5} \rightarrow \text{Sm}$ вследствие несоответствия ионных радиусов редкоземельных ионов и бария. Для всех рассмотренных манганитов обнаружена смена характера проводимости, который условно можно назвать переходом „металл–изолятор“, и влияние магнитного поля на пропускание света вблизи температуры этого перехода. Величина отрицательного эффекта магнито-пропускания достигает 5% для манганита $\text{Pr}_{0.5}\text{Nd}_{0.5}\text{BaMn}_2\text{O}_6$, 0.5% для $\text{Nd}_{0.5}\text{Sm}_{0.5}\text{BaMn}_2\text{O}_6$ и 1.5% для $\text{SmBaMn}_2\text{O}_6$. Тот факт, что в монокристалле частично упорядоченного $\text{SmBaMn}_2\text{O}_6$ обнаружен эффект магнито-пропускания, в то время как ранее в образцах того же состава с частичным упорядочением, полученным высокотемпературными отжигами, эффект магнито-пропускания не наблюдался, подтверждает высказанное выше предположение о различии внутренней структуры и распределения областей с разной степенью упорядочения в зависимости от технологии перехода в частично разупорядоченное состояние.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России (тема „Спин“, № 122021000036-3) с использованием оборудования ЦКП „Испытательный центр нанотехнологий и перспективных материалов“ ИФМ УрО РАН.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] S.V. Trukhanov, I.O. Troyanchuk, M. Hervieu, H. Szymczak, K. Bärner. *Phys. Rev. B* **66**, 184424 (2002).
- [2] T. Nakajima, H. Kageyama, H. Yoshizawa, Y. Ueda. *J. Phys. Soc Jpn.* **71**, 12, 2843 (2002).
- [3] S. Yamada, N. Abe, H. Sagayama, K. Ogawa, T. Yamagami, T. Arima. *Phys. Rev. Lett.* **123**, 126602 (2019).
- [4] T. Nakajima, H. Yoshizawa, Y. Ueda. *J. Phys. Soc. Jpn.* **73**, 8, 2283 (2004).
- [5] A. Khatun, P. Aicha, A. Schoekel, S. Panda, N. Mohapatra, A.K. Nandy, S.D. Mahanti, D. Topwal. *JMMM* **568**, 170367 (2023).
- [6] E.V. Mostovshchikova, E.V. Sterkhov, S.V. Naumov, N.S. Ermolov, S.A. Uporov, S.G. Titova. *JMMM* **538**, 168247 (2021).
- [7] Е.В. Мостовщикова, Е.В. Стерхов, С.В. Пряничников, С.Г. Титова. *Изв. РАН. Сер. физ.* **88**, 4 (2024).
- [8] D. Akahoshi, Y. Okimoto, M. Kubota, R. Kumai, T. Arima, Y. Tomioka, Y. Tokura. *Phys. Rev. B* **70**, 064418 (2004).
- [9] S. Yamada, H. Sagayama, K. Higuchi, T. Sasaki, K. Sugimoto, T. Arima. *Phys. Rev. B* **95**, 035101 (2017).
- [10] S.G. Titova, E.V. Sterkhov, S.A. Uporov, *J. Supercond. Nov. Magn.* **33**, 1899 (2020).
- [11] W. Kraus, G. Nolze, *J. Appl. Cryst.* **29**, 301 (1996).
- [12] R.D. Mero, K. Ogawa, S. Yamada, H.-L. Liu. *Sci. Rep.* **9**, 18164 (2019).
- [13] S.V. Streltsov, R.E. Ryltsev, N.M. Chchelkatchev, *J. Alloys Comp.* **912**, 165150 (2022).
- [14] E.V. Sterkhov, S.A. Uporov, L.B. Vedmid', O.M. Fedorova, E.V. Mostovshchikova, S.G. Titova. *Mater. Today Commun.* **34**, 105005 (2023).
- [15] Е.В. Мостовщикова, Е.В. Стерхов, Я.Я. Пыжьнянов, С.Г. Титова. *ЖЭТФ* **163**, 1, 58 (2023).
- [16] E.V. Mostovshchikova, N.G. Bebenin, N.N. Loshkareva. *Phys. Rev. B* **70**, 12406 (2004).
- [17] S. Yamada, Y. Maeda, T.H. Arima. *J. Phys. Soc. Jpn.* **81**, 113711 (2012).
- [18] E.V. Mostovshchikova, E.V. Sterkhov, S.V. Pryanichnikov, L.B. Vedmid', S.G. Titova. *Phys. Met. Metallography* **124**, 14, 1703 (2023).

Редактор Т.Н. Василевская