

Кристаллическая и магнитная структуры и физические свойства манганита $\text{Sm}_{0.37}\text{Sr}_{0.63}\text{MnO}_3$

© А.И. Курбаков, С. Martin*, А. Maignan*

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

* Laboratoire CRISMAT, UMR 6508 ISMRA et Université de Caen,
14050 Caen, France

E-mail: kurbakov@pnpi.spb.ru

(Поступила в Редакцию 24 мая 2007 г.)

Представлены результаты нейтронных дифракционных исследований манганита $^{152}\text{Sm}_{0.37}\text{Sr}_{0.63}\text{MnO}_3$. Определены параметры его кристаллической и магнитной структур. Дифракционные данные сопоставляются с транспортными и магнитными свойствами этого соединения. Проведено сравнение манганитов $^{152}\text{Sm}_{0.37}\text{Sr}_{0.63}\text{MnO}_3$ и $^{152}\text{Sm}_{0.45}\text{Sr}_{0.55}\text{MnO}_3$, несущественно различающихся по уровню легирования стронцием, являющихся однородными антиферромагнетиками, не демонстрирующими эффекта колоссального отрицательного магнитного сопротивления и в то же время проявляющими разную кристаллическую симметрию: тетрагональную $I4/mcm$ и ромбическую $Pnma$, различающийся тип спинового упорядочения: АФМ-С и АФМ-А; разную орбитальную поляризацию: $d_{3z^2-r^2}$ и $d_{x^2-y^2}$; 1D- и 2D-размерные магнитные и транспортные свойства соответственно. Для самарий-стронциевых манганитов определена критическая область концентраций, при которой происходит концентрационный структурный переход от ромбической к тетрагональной кристаллической симметрии, сопровождающийся изменением типов орбитального и магнитного порядков.

PACS: 75.47.Lx, 75.25.+z, 61.12.Ld

1. Введение

Важнейшей мотивацией для изучения манганитов с общей формулой $R_{1-x}A_x\text{MnO}_3$ (R — лантаноид; A — щелочно-земельный или какой-либо другой металл в двухвалентном состоянии) являются их богатые фазовые диаграммы, демонстрирующие разнообразие фаз с необычными упорядочениями: магнитными, структурными, электронными. В зависимости от концентрации A -элемента (x) физические свойства манганитов значительно изменяются с температурой и внешним магнитным полем, при этом наблюдаются цепочки фазовых переходов [1–3].

Разнообразные физические свойства соединений $R_{1-x}A_x\text{MnO}_3$ в первую очередь связаны с типом упорядочения магнитных моментов ионов марганца и типом кристаллического строения: видом искажения элементарной ячейки по отношению к идеальной кубической перовскитной, углами и длинами связей в марганец-кислородном октаэдре MnO_6 , способом электронного орбитального порядка или беспорядка и т.п. Поэтому в исследованиях по физике манганитов большое значение имеют нейтронографические исследования.

Данная работа является продолжением проводимого нами систематического исследования $\text{Sm}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ серии манганитов [4–13], представляющих значительный научный интерес по многим причинам. Из-за большой разницы ионных радиусов самария и стронция в манганитах $\text{Sm}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ обнаруживаются некоторые уникальные физические свойства и ярко проявляются взаимодействия между электронной, фононной и магнитной

подсистемами. Эти соединения, расположенные на границе между узко- и широкозонными системами, имеют относительно низкую температуру Кюри (T_C) ≈ 130 К и демонстрируют колоссальное отрицательное магнитное сопротивление (КМС) около T_C .

Все исследованные нами до сих пор материалы серии $\text{Sm}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ с $0.4 \leq x \leq 0.55$ при комнатной температуре кристаллизуются в пространственную группу $Pnma$ и показывают необычное магнитное поведение выше температуры магнитного фазового перехода, связанное с формированием антиферромагнитных доменов в парамагнитной матрице. При $x = 0.4$ это состояние развивается в O' -структурной фазе (постоянные решетки $c > a > b/\sqrt{2}$) при 160 К сразу ниже структурного перехода $O(a \geq c > b/\sqrt{2})-O'$ (~ 180 К) [5]. Точно такое же поведение наблюдается ниже 300 К в соединениях данной системы при $x = 0.45$ [8] и $x = 0.5$ [13], которые также обладают O' -структурой в этой температурной области. При низких температурах соединение с $x = 0.4$ имеет металлическое фазо-разделенное основное состояние с сосуществованием ферромагнетизма (ФМ), антиферромагнетизма A -типа (АФМ-А) и небольшого количества зарядо-упорядоченных антиферромагнитных спиновых структур CE -типа (АФМ-СЕ) [4,5]. Основное состояние соединения с $x = 0.45$ является однородным металлическим ферромагнитным [6–9]. В соединении с $x = 0.5$ был обнаружен структурный фазовый переход от высокотемпературной фазы пространственной группы $Pnma$ к смеси двух фаз $Pnma$, которые когерентно связаны по атомным позициям в элементарной ячейке, но различаются параметрами решеток. Структурный переход сопровождается развитием магнитного упоря-

дочения. В результате основное состояние есть смесь ФМ- и АФМ-А-фаз, относящихся к высоко- и низкотемпературной кристаллическим фазам соответственно. Металлический характер поведения сопротивления наблюдается только ниже 50 К и связан с ферромагнитной фазой. АФМ-А фаза является диэлектрической [13]. Основное состояние манганита состава $x = 0.55$ при низких температурах представляет собой однофазный АФМ-А диэлектрик [12].

Проведенные ранее систематические исследования керамических образцов системы Sm-Sr методами измерения температурных и полевых зависимостей электросопротивления и намагниченности [3] продемонстрировали, что эффект КМС проявляется только в области дырочного легирования при $0.3 \leq x \leq 0.52$ с максимумом при $x = 0.44$. Позднее эти данные были подтверждены аналогичными исследованиями на монокристаллах [14]. В этой работе для составов $x \geq 0.5$ найдены две различные области диаграммы. В первой области концентраций ($0.5 \leq x \leq 0.575$) ниже температуры Нееля T_N наблюдается чисто антиферромагнитное состояние без спонтанной намагниченности, тогда как во второй области ($0.6 \leq x \leq 0.67$) обнаружен дополнительный низкотемпературный магнитный переход к новой фазе, проявляющей слабый ненулевой ферромагнитный момент. Именно из соображений необходимости исследований последней концентрационной области для нейтронографических экспериментов нами был выбран манганит состава $\text{Sm}_{0.37}\text{Sr}_{0.63}\text{MnO}_3$. Дифракционные данные сопоставляются с магнитными и транспортными свойствами этого соединения.

2. Эксперимент

2.1. Приготовление и аттестация образца. Образцы $\text{Sm}_{0.37}\text{Sr}_{0.63}\text{MnO}_3$ для нейтронных дифракционных исследований с целью подавления очень большого поглощения нейтронов ^{149}Sm , содержащимся в природном самарии, синтезировались с использованием изотопа ^{152}Sm .

Образец был изготовлен из смеси $^{152}\text{Sm}_2\text{O}_3$, SrCO_3 , CaO и MnO_2 в соответствующих пропорциях. Смесь сначала прогревалась на воздухе в течение 12 h для проведения декарбонизации. Затем смесь растиралась, и прессовались таблетки под давлением 1 ton/cm^2 . Синтез проводился при 1500°C в течение 12 h. Потом образец был медленно охлажден со скоростью 5°C/min до 800°C и, наконец, закален до комнатной температуры.

Катионный состав соединения определялся энергодисперсионным спектроскопическим анализом на анализаторах, собранных на основе трех электронных микроскопов. Исследовалось большое количество порошинок от образца, используемого затем в экспериментах по нейтронной дифракции. Было найдено, что распределение катионов очень однородно и реальный состав в каждой поршинке абсолютно идентичен номинальному. Аттестация образца методами рентгеновской дифракции и иодометрического титрования подтвердили, что образец монофазен и имеет гомогенный номинальный состав.

2.2. Макроизмерения. Температурные зависимости удельного электросопротивления были измерены при охлаждении от 400 до 5 К и нагревании от 5 до 400 К на установке PPMS (Physical Property Measurement System) фирмы Quantum Design. Измерения магнитной восприимчивости были проведены на MPMS (Magnetic Property Measurement System) SQUID-магнетометре той же фирмы во внешнем магнитном поле величиной 100 Oe в диапазоне температур $T = 5-400$ К после охлаждения образца в поле (FC) и без поля (ZFC).

2.3. Нейтронная порошковая дифракция. Нейтронно-дифракционные измерения проводились на российско-французском семисекционном 70 счетчиковом порошковом нейтронном дифрактометре высокого разрешения G4.2 [15], размещенном на холодном нейтроноводе реактора Орфей в Лаборатории Леона Бриллоэна, Научный центр Сакле, Франция (реактор ORPHEE, LLB, Saclay, France). Нейтронограммы измерялись в суперпозиционном режиме на монохроматических нейтронах с длиной волны $\lambda = 2.3428 \text{ \AA}$ в угловом диапазоне $3 \leq 2\theta \leq 174^\circ$ в режиме нагревания при трех температурах 1.5, 60 и 288 К в криопечи. Такие температуры были выбраны из соображений необходимости измерений в разных областях фазовой диаграммы в соответствии с [3,14] и результатами наших макроизмерений на исследуемом образце. В процессе нейтронных экспериментов образец в виде порошка помещался в ванадиевый цилиндрический контейнер диаметром 8 мм.

3. Результаты экспериментов

3.1. Макроизмерения. Температурные зависимости удельного электросопротивления для соединения $^{152}\text{Sm}_{0.37}\text{Sr}_{0.63}\text{MnO}_3$ (рис. 1) свидетельствуют об отсутствии перехода металл-диэлектрик, характерного

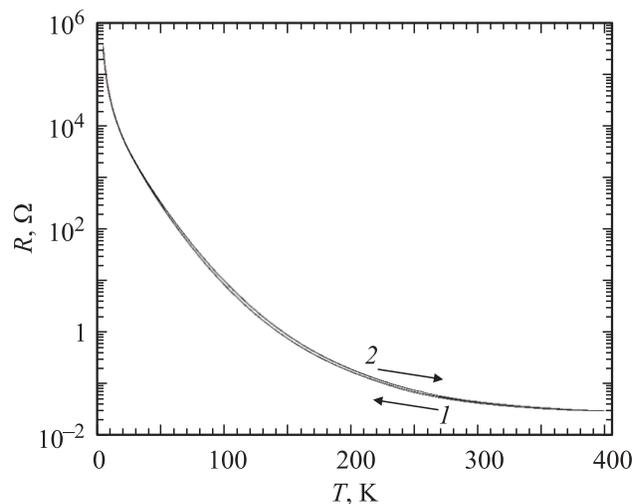


Рис. 1. Температурные зависимости удельного электросопротивления соединения $^{152}\text{Sm}_{0.37}\text{Sr}_{0.63}\text{MnO}_3$, измеренные в режимах охлаждения (1) и нагревания (2).

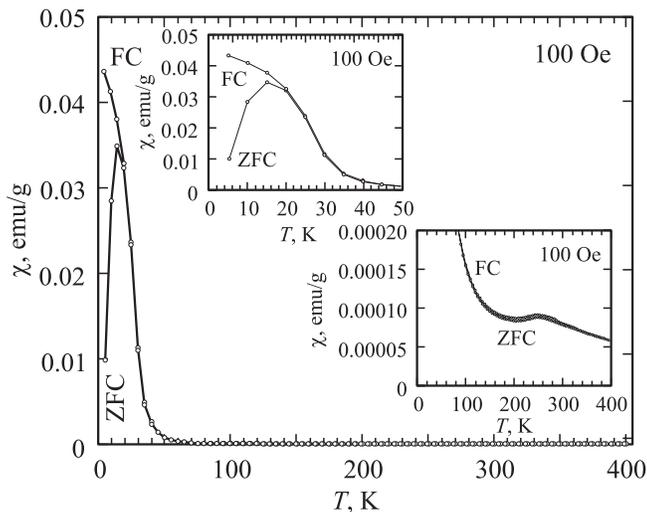


Рис. 2. Температурные зависимости магнитной восприимчивости соединения $^{152}\text{Sm}_{0.37}\text{Sr}_{0.63}\text{MnO}_3$, измеренные во внешнем магнитном поле 100 Oe при охлаждении без поля (ZFC) и в поле (FC). На вставках представлены укрупненные фрагменты основного рисунка.

для всех $\text{Sm}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ манганитов, демонстрирующих явление КМС. Образец остается диэлектриком во всем исследованном температурном диапазоне. Отметим, что наблюдается небольшое различие между кривыми нагрева и охлаждения между 250 и 30 К.

Кривые температурных зависимостей магнитной восприимчивости, приведенные на рис. 2, подтверждают практическое отсутствие заметного ферромагнитного упорядочения при низких температурах. Вместе с тем наблюдается резкий переход при 20 К с различием между FC- и ZFC-кривыми магнитной восприимчивости (см. верхнюю вставку к рис. 2). Другой характерной особенностью результатов измерений восприимчивости является наличие перегиба в обеих (FC и ZFC) кривых в районе 250 К (см. нижнюю вставку к рис. 2). Эта температура может быть идентифицирована как температура Нееля.

3.2. Нейтронная порошковая дифракция. Определение типов кристаллической и магнитной структур и извлечение их параметров из экспериментальных нейтронограмм проводилось по методу Ритвельда при помощи программы FULLPROF [16]. Кристаллическая структура образца во всем исследованном диапазоне температур 1.5–260 К хорошо описывается тетрагональной пространственной группой $I4/mcm$ (№ 140). На рис. 3 представлены экспериментальные нейтронограммы, измеренные в криопечи, для температур $T = 1.5, 60$ и 288 К, а также разностная кривая, полученная вычитанием из нейтронограммы при 60 К нейтронограммы при 1.5 К. На рис. 4 приведен пример математического уточнения спектра, измеренного при $T = 288$ К.

Нейтронограмма, измеренная при 288 К, относится к парамагнитной фазе и разительно отличается от нейтро-

нограмм при 60 и 1.5 К, которые являются очень схожими. Это соответствует данным по измерениям магнитной восприимчивости, из которых получена температура антиферромагнитного упорядочения $T_N \sim 250$ К. Таким образом, в соединении исследуемого состава магнитные переходы не связаны со структурными (пространственная группа остается $I4/mcm$).

Ритвельдовский анализ магнитного вклада в нейтронограммы при температурах 1.5 и 60 К был прове-

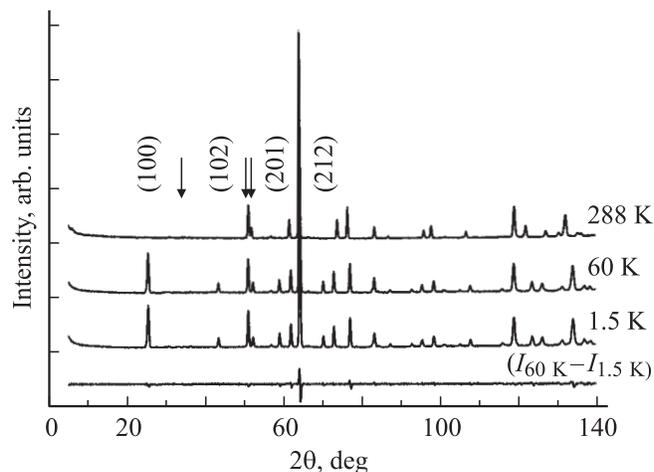


Рис. 3. Экспериментальные порошковые нейтронограммы, измеренные на образце $^{152}\text{Sm}_{0.37}\text{Sr}_{0.63}\text{MnO}_3$ при различных температурах (1.5, 60 и 288 К) в режиме нагрева. Внизу представлена разностная кривая, полученная вычитанием из нейтронограммы, измеренной при 60 К, нейтронограммы, измеренной при 1.5 К. Указаны первые (наиболее сильные) антиферромагнитные рефлексы, стрелками показаны положения ядерных рефлексов, в интенсивность которых ожидается максимальный дополнительный вклад в случае ферромагнитного упорядочения.

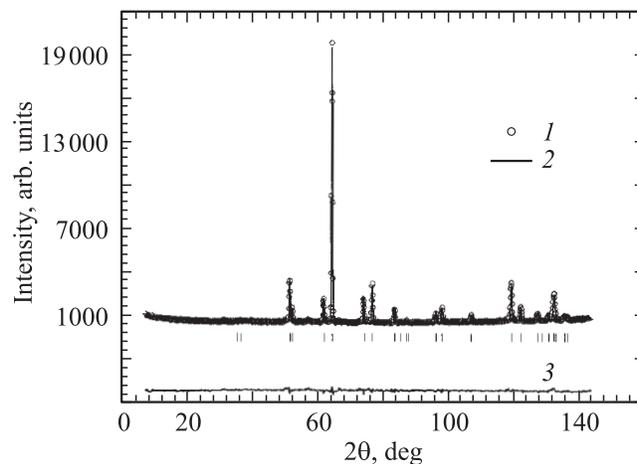


Рис. 4. Пример уточнения нейтронограммы соединения $^{152}\text{Sm}_{0.37}\text{Sr}_{0.63}\text{MnO}_3$, измеренной при $T = 288$ К. Представлены экспериментальная (1) и расчетная, полученная в результате ритвельдовской обработки (2) нейтронограммы. 3 — разностная кривая (эксперимент–расчет). Положения брэгговских рефлексов отмечены вертикальными метками.

Структурные параметры (параметры решетки, расстояния и углы между ионами в октаэдре MnO_6), извлеченные из экспериментальных нейтронограмм, для манганита $^{152}\text{Sm}_{0.37}\text{Sr}_{0.63}\text{MnO}_3$

Температура	T, K	1.5	60	288	
Пространственная группа	SG	$I4/mcm$	$I4/mcm$	$I4/mcm$	
Параметры решетки	$a, \text{Å}$	5.3100(1)	5.3104(1)	5.3522(2)	
	$b, \text{Å}$	5.3100	5.3104	5.3522	
	$c, \text{Å}$	7.8716(2)	7.8690(2)	7.7974(3)	
	$c/\sqrt{2}, \text{Å}$	5.5661	5.5642	5.5136	
	$V_0, \text{Å}^3$	221.95(2)	221.90(2)	223.36(3)	
Координаты атомов в элементарной ячейке	(Sm, Sr)	x	0.5	0.5	0.5
		y	0	0	0
		z	0.25	0.25	0.25
	Mn	x	0	0	0
		y	0	0	0
		z	0	0	0
	O1	x	0	0	0
		y	0	0	0
		z	0.25	0.25	0.25
	O2	x	0.2886(3)	0.2886(3)	0.2842(3)
		y	0.7886	0.7886	0.7842
		z	0	0	0
Межатомные расстояния	Mn–O1, Å	2×1.9674	2×1.9670	2×1.9492	
	Mn–O2, Å	$4 \times 1.899(2)$	$4 \times 1.899(1)$	$4 \times 1.910(2)$	
Межатомные углы	Mn–O1–Mn, °	180	180	180	
	Mn–O2–Mn, °	162.16(6)	162.47(5)	164.43(6)	
Магнитный момент	$m, \mu_B/\text{Mn}$	2.90(2)	2.83(2)	0	
Факторы достоверности подгонки	R_p	6.08	4.02	3.54	
	R_{wp}	7.94	5.50	5.00	
	R_b	3.33	3.07	2.87	

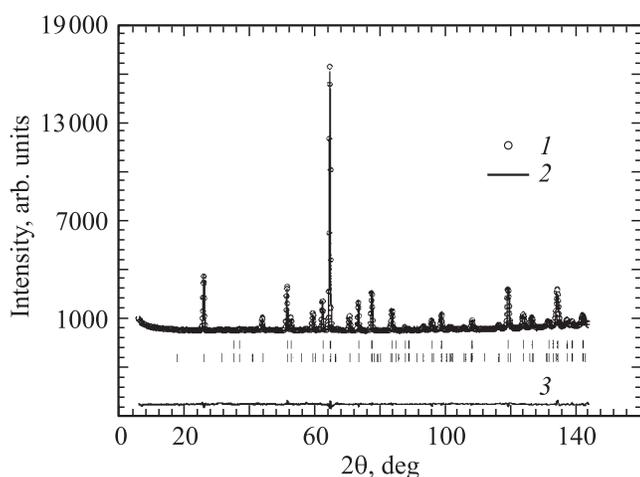


Рис. 5. Пример уточнения нейтронограммы соединения $^{152}\text{Sm}_{0.37}\text{Sr}_{0.63}\text{MnO}_3$, измеренной при $T = 1.5 \text{ K}$. Представлены экспериментальная (1) и расчетная, полученная в результате ритвельдовской обработки (2) нейтронограммы. 3 — разностная кривая (эксперимент–расчет). Положения брэгговских рефлексов отмечены вертикальными метками. Первый ряд соответствует кристаллической фазе, второй — антиферромагнитной фазе C -типа.

ден с использованием той же программы FULLPROF. Рассматривалась только однофазная гомогенная модель для Mn-подрешетки на основе тетрагональной $I4/mcm$ кристаллической структуры. На рис. 5 приведен пример математического уточнения спектра, измеренного при $T = 1.5 \text{ K}$. Все основные результаты математической обработки данных нейтронных дифракционных экспериментов представлены в таблице.

Проведенный анализ магнитного вклада в нейтронограммы, измеренные при 1.5 и 60 K, однозначно указывает на то, что основное магнитное состояние исследуемого соединения гомогенно и является антиферромагнетиком C -типа (АФМ- C). Фактически мы имеем ферромагнитное упорядочение магнитных моментов ионов Mn в цепочках и антиферромагнитное упорядочение между этими цепочками, т.е. 1D-пространственное ферромагнитное упорядочение. Величина магнитного момента при 1.5 K получена равной $m_{\text{AFM}} = 2.82(2) \mu_B/\text{Mn}$, что несколько меньше, чем расчетное значение момента для свободного иона марганца в соединении данного состава $3.37 \mu_B/\text{Mn}$. Разрешение дифрактометра позволяет однозначно определить направление спина вдоль c -оси тетрагональной структуры.

4. Обсуждение результатов

В результате многочисленных исследований манганитов найдено, что их основное состояние демонстрирует различные физические свойства в зависимости от соотношения сил конкурирующих взаимодействий, таких как ферромагнитный двойной обмен, антиферромагнитный суперобмен, зарядовые и орбитальные упорядочения. Было показано, что эти соотношения сил прежде всего зависят от уровня легирования x , а при определенном x управляются двумя параметрами: средним размером A -катиона $\langle r_A \rangle$ и разбросом в размерах A -катионов σ^2 . Под A -катионами понимаются ионы, находящиеся в A -позиции элементарной ячейки манганита, т.е. в данном случае ионы Sm и Sr. Для соединения $\text{Sm}_{0.37}\text{Sr}_{0.63}\text{MnO}_3$ $\langle r_A \rangle = 0.37r_{\text{Sm}} + 0.63r_{\text{Sr}}$, а $\sigma^2 = \sum x_i r_i^2 - \langle r_A \rangle^2 = (0.37r_{\text{Sm}}^2 + 0.63r_{\text{Sr}}^2) - \langle r_A \rangle^2$. Тогда $\langle r_A \rangle = 1.2441 \text{ \AA}$ и $\sigma^2 = 0.0075 \text{ \AA}^2$. Ионные радиусы Sm и Sr взяты для 9-кратного окружения A -катионов, что хорошо соответствует искаженной решетке перовскита. Отметим, что часто используются также данные ионных радиусов для 12-кратной координации, соответствующей идеальной кубической перовскитной элементарной ячейке. В итоге получаются несколько отличающихся по абсолютной величине значения ионных радиусов, но все зависимости остаются теми же самыми.

Кристаллическая решетка манганита проявляет два основных вида искажений: а) обусловленные несоответствием размеров катионов размерам занимаемых ими пор; б) обусловленные кооперативным эффектом Яна-Теллера. В первом случае минимум свободной энергии достигается путем поворота октаэдров MnO_6 вокруг одной или нескольких осей исходной решетки. Если октаэдры поворачиваются вокруг оси $[100]$, то имеет место тетрагональное искажение, если вокруг оси $[110]$ — ромбическое и вокруг оси $[111]$ — ромбоэдрическое. При таких поворотах сами октаэдры остаются правильными. Во втором случае искажения вызваны тем, что ион Mn^{3+} в кубическом поле вырожден по d -орбиталям. Это вырождение основного электронного термина снимается деформацией октаэдров MnO_6 .

Полученная для исследуемого соединения тетрагональная структура $I4/mcm$ есть результат удлинения и поворота октаэдров MnO_6 вдоль и вокруг оси c , результатом чего являются два эквивалентных апикальных атома $\text{O}(1)$ и четыре эквивалентных атома $\text{O}(2)$ в базисной плоскости с одним единственным углом поворота октаэдра MnO_6 вокруг оси c (см. таблицу).

Как уже указывалось во Введении, все исследованные нами до сих пор манганиты $\text{Sm}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ серии с $0.4 \leq x \leq 0.55$ при комнатной температуре кристаллизуются в ромбическую просторную группу $Pnma$. Однако обнаружение в данном соединении с $x = 0.37$ другой симметрии — тетрагональной — не является неожиданностью. Подобная ситуация уже наблюдалась в родственных манганитах [3]. Например, манганиты на основе празеодима

$\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ в области концентраций $x = 0.45-0.75$ демонстрируют при комнатной температуре две кристаллографические модификации: ромбическую и тетрагональную, с границей при $x = 0.48$. Только в случае празеодима наблюдается несколько другой вид перехода ромбическая структура \rightarrow тетрагональная структура ($Ibmm \rightarrow I4/mcm$) [17]. Схожий результат получен в [18], где на системе $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($0.45 \leq x \leq 1.0$) обнаружили, что с увеличением x при разных температурах происходят структурные переходы по фрагментам цепочки: ромбическая $Pbmm \rightarrow$ ромбоэдрическая $R-3c \rightarrow$ ромбическая $Fmmm \rightarrow$ тетрагональная $I4/mcm \rightarrow$ кубическая $Pm-3m$.

Во всей серии $\text{R}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ при замене редкоземельного атома с увеличением $\langle r_A \rangle$ наблюдается эволюция симметрии от $Pnma$ через $Imma$ к $I4/mcm$. Это примерно соответствует переходам в магнитном низкотемпературном состоянии ФМ-металл \rightarrow АФМ-СЕ-диэлектрик \rightarrow АФМ-А-диэлектрик [19].

Представляется разумным провести сравнение результатов для исследуемого соединения $\text{Sm}_{0.37}\text{Sr}_{0.63}\text{MnO}_3$ с полученными нами ранее данными для состава $\text{Sm}_{0.45}\text{Sr}_{0.55}\text{MnO}_3$ [12]. Оба этих манганита, незначительно различающиеся по уровню легирования стронцием, являются однородными антиферромагнетиками и не демонстрируют эффекта КМС. В то же время данные соединения во всем исследуемом интервале от гелиевых до комнатных температур проявляют разную кристаллическую симметрию: тетрагональную $I4/mcm$ и ромбическую $Pnma$, различающийся тип спинового упорядочения: АФМ-С и АФМ-А; 1D- и 2D-размерные магнитные и транспортные свойства соответственно.

На рис. 6 схематично представлены орбитальное и магнитное упорядочения в манганитах $\text{Sm}_{0.37}\text{Sr}_{0.63}\text{MnO}_3$ (а) и $\text{Sm}_{0.45}\text{Sr}_{0.55}\text{MnO}_3$ (б). Рисунок представляет собой вариант сравнения орбитальной поляризации при А- и С-типах магнитного упорядочения, сделанный нами ранее в работе [20] для соединений $\text{Sm}_{0.15}\text{Sr}_{0.85}\text{MnO}_3$, $\text{Pr}_{0.15}\text{Sr}_{0.85}\text{MnO}_3$ и $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$.

Тетрагональная симметрия $I4/mcm$ в соединении $\text{Sm}_{0.37}\text{Sr}_{0.63}\text{MnO}_3$ имеет удлинение по оси c из-за стержневого $d_{3z^2-r^2}$ -типа орбитального упорядочения. При охлаждении кристаллическая симметрия $I4/mcm$ сохраняется и только тетрагональные деформации заметно усиливаются (наблюдается увеличение параметра c и уменьшение параметра a кристаллической решетки), что прямо связано с увеличением С-типа орбитальной $d_{3z^2-r^2}$ -поляризации.

В соединении $\text{Sm}_{0.45}\text{Sr}_{0.55}\text{MnO}_3$ при охлаждении кристаллическая симметрия $Pnma$ также сохраняется и также заметно усиливаются ромбические искажения решетки. При самой низкой температуре здесь в отличие от манганита $\text{Sm}_{0.37}\text{Sr}_{0.63}\text{MnO}_3$, имеются октаэдры, сильно сжатые по оси c . Экваториальные постоянные решетки a и b увеличиваются с соответствующим опережающим уменьшением постоянной c . Температурные зависимости постоянных решетки обоих сравниваемых манганитов приведены на рис. 7.

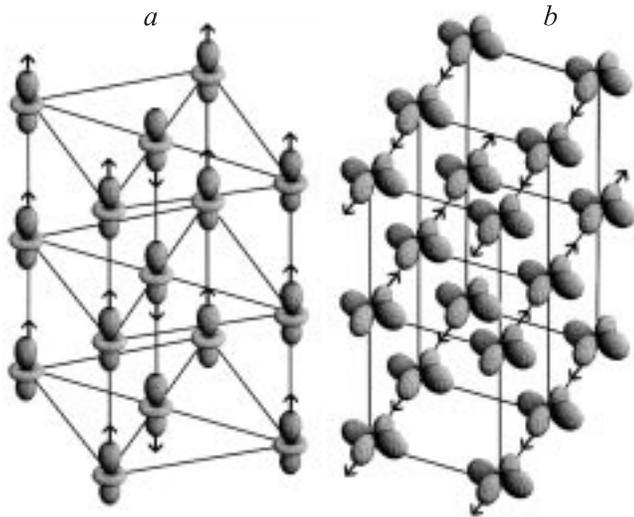


Рис. 6. Орбитальная $3z^2 - r^2$ поляризация e_g -электронов и магнитное упорядочение C -типа в $\text{Sm}_{0.37}\text{Sr}_{0.63}\text{MnO}_3$ -манганите (а) в сравнении с антиферромагнетиком A -типа $\text{Sm}_{0.45}\text{Sr}_{0.55}\text{MnO}_3$ с орбитальной поляризацией $x^2 - y^2$ (б). Стрелки указывают направления магнитных моментов ионов марганца.

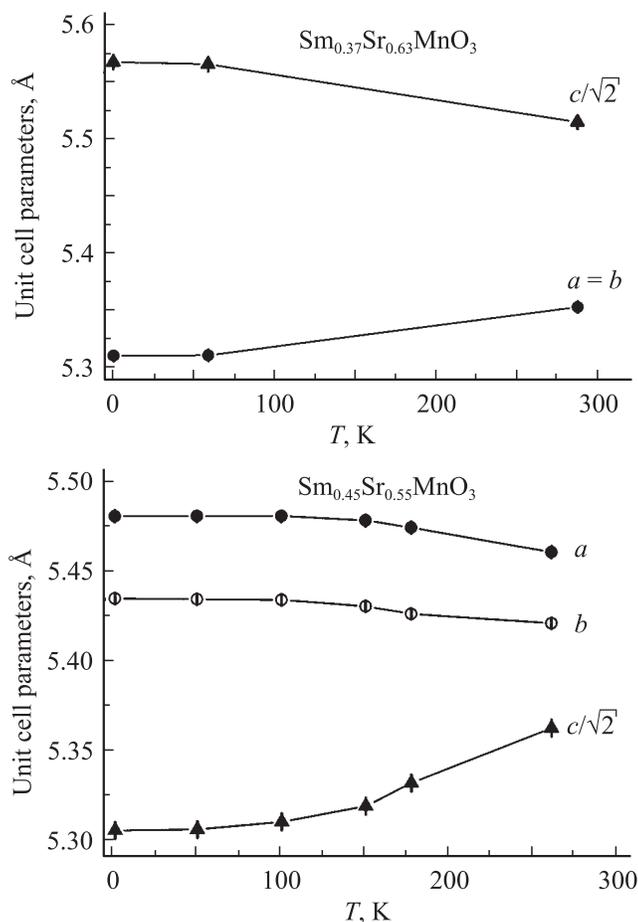


Рис. 7. Температурные зависимости постоянных решетки соединений $^{152}\text{Sm}_{0.37}\text{Sr}_{0.63}\text{MnO}_3$ и $^{152}\text{Sm}_{0.45}\text{Sr}_{0.55}\text{MnO}_3$.

Такая разница в поведении может служить доказательством 2D-проводящего состояния с делокализацией e_g -электронов в ферромагнитных плоскостях (связанного с упорядочением $d_{x^2-y^2}$ -орбитали) структуры A -типа и 1D-модели для структуры C -типа, где e_g -электроны подвижны в ферромагнитных цепочках, что связано с $d_{3z^2-r^2}$ -орбитальным упорядочением (рис. 6).

Изучение структурных деформаций манганита $\text{Sm}_{0.37}\text{Sr}_{0.63}\text{MnO}_3$ позволяет выяснить микроскопическое влияние на процессы переноса зарядов ниже T_N . При охлаждении образца термическое сжатие кристаллической решетки вызывает небольшое закрытие базисного угла Mn-O-Mn от $164.43(6)^\circ$ при 288 К до $162.16(6)^\circ$ при 1.5 К (см. таблицу). Однако этого оказывается недостаточно для достижения критической величины угла Mn-O-Mn (и соответственно прямо связанной с этим углом критической ширины зоны проводимости) для 2D- или 3D-металлического состояния. Поэтому 1D-проводящее состояние, разрешенное в тетрагональной симметрии, остается и при самых низких температурах, и не наблюдается никаких температурных фазовых переходов.

Отметим, что для соединения $\text{Sm}_{0.45}\text{Sr}_{0.55}\text{MnO}_3$ ($\langle r_A \rangle = 1.2299 \text{ \AA}$ и $\sigma^2 = 0.0078 \text{ \AA}^2$). Таким образом, для самарий-стронциевых манганитов определена граница критической области концентраций, определяемой величинами $\langle r_A \rangle$ и σ^2 , при достижении которой происходит концентрационный структурный переход от ромбической к тетрагональной кристаллической симметрии, сопровождающийся изменением типов орбитального и магнитного порядков: $\langle r_A \rangle \approx 1.24 \text{ \AA}$ и $\sigma^2 \approx 0.0077 \text{ \AA}^2$.

Обратимся теперь к результату, полученному в работе [14], где в области концентраций стронция $0.6 \leq x \leq 0.67$ при температурах ниже 40 К обнаружено указание на существование дополнительного низкотемпературного магнитного перехода к новой фазе, проявляющей слабый ненулевой ферромагнитный момент. Наши экспериментальные результаты по измерению магнитной восприимчивости, как уже отмечалось выше, также указывают на особенность при 20 К. Отметим, что характерные температуры, полученные по данным восприимчивости (20 и 250 К), находятся в хорошем согласии с особыми температурами, определенными при измерениях электросопротивления.

Однако нейтронная дифракция не регистрирует никаких особенностей при $T = 1.5 \text{ К}$ по сравнению с 60 К, что видно из рис. 3, где стрелками указаны положения ядерных рефлексов, в интенсивность которых ожидается максимальный дополнительный вклад в случае ферромагнитного упорядочения. Обе нейтронограммы накладываются друг на друга и по интенсивности и по форме пиков, и в итоге мы не можем выделить из нейтронограммы при 1.5 К никакую ферромагнитную компоненту. Отклонения в разностной кривой от горизонтальной линии связаны только с температурным изменением величин постоянных решетки.

Вместе с тем экстраполяция обратной магнитной восприимчивости к нулю приводит к отрицательной величине, указывающей на наличие ферромагнитных взаимодействий. В итоге на основе комплексных исследований мы предполагаем наличие только короткодействующих (short-range) ферромагнитных взаимодействий в манганите $\text{Sm}_{0.37}\text{Sr}_{0.63}\text{MnO}_3$ ниже 20 К.

5. Заключение

Проведено систематическое исследование кристаллической и магнитной структур, магнитных и транспортных свойств манганита $^{152}\text{Sm}_{0.37}\text{Sr}_{0.63}\text{MnO}_3$ методами порошковой нейтронной дифракции высокого разрешения и измерений электрического сопротивления и восприимчивости при различных температурах. Изученное соединение обладает тетрагональной кристаллической $I4/mcm$ -структурой перовскита во всем исследованном нейтронной дифракцией температурном диапазоне от 1.5 до 288 К. Основное состояние манганита $^{152}\text{Sm}_{0.37}\text{Sr}_{0.63}\text{MnO}_3$ при низких температурах представляет собой однофазный диэлектрик с дальнедействующим (long-range) антиферромагнитным упорядочением C -типа. Кроме того, можно предполагать наличие короткодействующих (short-range) ферромагнитных взаимодействий при температурах ниже 20 К.

При сравнении микроскопических характеристик соединений $^{152}\text{Sm}_{0.37}\text{Sr}_{0.63}\text{MnO}_3$ и $^{152}\text{Sm}_{0.45}\text{Sr}_{0.55}\text{MnO}_3$ показано, что изменения в системе наклонов октаэдров при комнатной температуре прямо связаны с изменениями низкотемпературных магнитных структур.

Для самарий-стронциевых манганитов определена критическая область концентраций, определяемая средним размером A -катиона $\langle r_A \rangle$ и разбросом в размерах A -катионов σ^2 , при которой происходит концентрационный структурный переход от ромбической к тетрагональной кристаллической симметрии, сопровождающийся изменением типов орбитального и магнитного порядка.

Список литературы

- [1] P. Schiffer, A. Ramirez, W. Bao, S.-W. Cheong. Phys. Rev. Lett. **75**, 3336 (1995).
- [2] R. Maezono, S. Ishihara, N. Nagaosa. Phys. Rev. B **58**, 11 583 (1998).
- [3] C. Martin, A. Maignan, M. Hervieu, B. Raveau. Phys. Rev. B **60**, 12 191 (1999).
- [4] В.В. Рунов, Д.Ю. Чернышев, А.И. Курбаков, М.И. Рунова, В.А. Трунов, А.И. Окороков. ЖЭТФ **118**, 1174 (2000).
- [5] 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).
- [6] J.M. De Teresa, M.R. Ibarra, P. Algarabel, L. Morellon, B. García-Landa, C. Marquina, C. Ritter, A. Maignan, C. Martin, B. Raveau, A. Kurbakov, V. Trounov. Phys. Rev. B **65**, R 100 403 (2002).
- [7] А.М. Алиев, Ш.Б. Абдулвагидов, А.Б. Батдалов, И.К. Камиллов, О.Ю. Горбенко, В.А. Амеличев, А.Р. Кауль, А.И. Курбаков, В.А. Трунов. ФТТ **45**, 124 (2003).
- [8] A.V. Lazuta, V.A. Ryzhov, A.I. Kurbakov, V.A. Trounov, I.I. Larionov, O.Yu. Gorbenko, A.R. Kaul. J. Magn. Magn. Mater. **258–259**, 315 (2003).
- [9] А.И. Курбаков, В.А. Трунов, А.М. Балагуров, В.Ю. Помякушин, Д.В. Шептяков, О.Ю. Горбенко, А.Р. Кауль. ФТТ **46**, 1650 (2004).
- [10] Н.А. Бабушкина, Е.А. Чистотина, О.Ю. Горбенко, А.Р. Кауль, К.И. Кугель, А.И. Курбаков, В.А. Трунов, Ж. Андре. ФТТ **46**, 1821 (2004).
- [11] А.И. Курбаков, В.А. Трунов, Ж. Андре. Кристаллография **49**, 995 (2004).
- [12] А.И. Курбаков, В.А. Трунов, К. Мартин, А. Маньян. Кристаллография **50**, 217 (2005).
- [13] A.I. Kurbakov, A.V. Lazuta, V.A. Ryzhov, V.A. Trounov, I.I. Larionov, C. Martin, A. Maignan, M. Hervieu. Phys. Rev. B **101**, 184 432 (2005).
- [14] V.Yu. Ivanov, A.A. Mukhin, V.D. Travkin, A.S. Prokhorov, A.M. Balbashov. J. Magn. Magn. Mater. **258–259**, 535 (2003).
- [15] 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).
- [16] J. Rodriguez-Carvajal. Physica B: Cond. Matter **192**, 55 (1993).
- [17] K. Knizek, J. Hejtmanek, Z. Jirak, C. Martin, M. Hervieu, B. Raveau, G. Andre, F. Bouree. Chem. Mater. **16**, 1104 (2004).
- [18] O. Chmaissem, B. Dabrowski, S. Kolesnik, J. Mais, J.D. Jorgensen, S. Short. Phys. Rev. B **67**, 094 431 (2003).
- [19] P.M. Woodward, T. Vogt, D.E. Cox, A. Arulraj, C.N.R. Rao, P. Karen, A.K. Cheetham. Chem. Mater. **10**, 3652 (1998).
- [20] C. Martin, A. Maignan, M. Hervieu, B. Raveau, Z. Jirák, A. Kurbakov, V. Trounov, G. André, F. Bourée. J. Magn. Magn. Mater. **205**, 184 (1999).