

Зарядовое упорядочение в кристаллах ферромагнитных манганитов $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.22, 0.24$)

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

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

* Московский институт стали и сплавов,

119991 Москва, Россия

E-mail: dubinin@uraltc.ru

(Поступила в Редакцию 28 июня 2006 г.)

В окончательной редакции 17 августа 2006 г.)

В широком температурном интервале исследовалось структурное и магнитное состояние кристаллов манганитов $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.22, 0.24$). По результатам измерений магнитной восприимчивости и электросопротивления установлено, что исследуемые манганиты относятся к классу ферромагнитных полупроводников. Картины упругого рассеяния тепловых нейтронов свидетельствуют, что в интервале 4.2–350 К структура манганитов является орторомбической (пространственная группа $Pnma$) хорошо развитым кооперативным эффектом Яна–Теллера. Наиболее подробно изучена ядерно-магнитная сверхструктура с волновым вектором $\mathbf{q} = (2\pi/2 \cdot a, 0, 2\pi/2 \cdot c)$. Показано, что эта сверхструктура свидетельствует о существовании в данных манганитах зарядового упорядочения по типу "1/4".

Работа выполнена при финансовой поддержке Госконтракта № 02.452.11.7004, программы ОФН РАН „Влияние атомно-кристаллической и электронной структуры на свойства конденсированных сред“ (проект № 9 УРО РАН), программы фундаментальных исследований ОФН РАН „Нейтронные исследования структуры веществ и фундаментальных свойств материи“ (проект № 33 УРО РАН/Госконтракт № 23/06/327).

PACS: 61.12.-q, 75.47.Lx

1. Введение

Хорошо известно [1], что замена немагнитного лантана трехвалентными магнитными ионами редкоземельных элементов приводит к существенному изменению транспортных и магнитных свойств манганитов.

В данной работе в качестве объектов исследования выбраны мало изученные соединения $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.22, 0.24$). Поскольку в качестве легирующего элемента в этих соединениях выступают ионы двухвалентного стронция, далее будет удобно обращаться к известной информации по системе твердых растворов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ [2–4], чтобы более четко выявить новизну результатов настоящей работы. Напомним физическую модель, которая широко применяется в настоящее время при трактовке магнитных и транспортных характеристик наиболее распространенных манганитов. При легировании антиферромагнитного манганита $R^{3+}\text{MnO}_3$ ионами A^{2+} , которые замещают трехвалентные атомы R , в наполовину заполненной e_g зоне марганца возникают дырки. Поскольку энергия дырок минимальна (в рамках двойного обмена) при ферромагнитном упорядочении локальных спинов ионов Mn^{3+} и Mn^{4+} , при определенной концентрации дырок ферромагнитное состояние становится основным, а диэлектрический характер его проводимости в парамагнитной фазе меняется на металлический ниже точки Кюри.

Известно [5], что манганиты $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ в области дырочного легирования ($x = 0.22, 0.24$) являются ферромагнитными с точкой Кюри ~ 170 К, а поведение

электропроводности позволяет отнести эти материалы к полупроводникам во всем температурном интервале. Именно эти основные свойства существенно отличаются в La–Sr-манганите с тем же самым уровнем легирования. Действительно, температура Кюри T_C соединения $\text{La}_{0.77}\text{Sr}_{0.23}\text{MnO}_3$ составляет $T_C = 350$ К [2], т. е. приблизительно вдвое превышает величину T_C манганита на основе Pr, а ниже T_C этот манганит является хорошим металлом [6]. В рамках сформулированной выше модели отличие магнитных и транспортных свойств в обсуждаемых соединениях должно быть связано с ослаблением двойного обмена $\text{Mn}^{3+} \leftrightarrow \text{O}^{2-} \leftrightarrow \text{Mn}^{4+}$ при замене ионов лантана на празеодим. Таким образом, относительно слабый двойной обмен в $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ способствует сохранению неметаллического характера проводимости в манганитах до концентраций стронция, очень близких к $x = 1/4$. С фундаментальной точки зрения данный факт представляет большой интерес, поскольку в этом случае возникает принципиальная возможность дать ответ на вопрос относительно существования в ферромагнитных манганитах квазистатического зарядового упорядочения по типу "1/4". Ответ на поставленный вопрос и составляет основную цель настоящей работы.

2. Образцы и методики эксперимента

Монокристаллы $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.22, 0.24$) были выращены в Московском институте стали и сплавов методом зонной плавки. Кристаллы имели цилиндри-

дрическую форму с линейным размером $d = 0.2$ см, $l = 1.0$ см. Разброс блоков мозаики в кристаллах составлял $\cong 20$ минут. Образцы с $x = 0.22$ и 0.24 относятся к орторомбической фазе с пространственной группой $D_{2h}^{16} = Pnma$ и имеют параметры решетки при комнатной температуре: $a_0 \cong 5.49$, $c_0 \cong 5.55$ и $b_0 \cong 7.72$ Å.

Измерения электросопротивления проводились на постоянном токе четырехконтактным методом. Измерения динамической магнитной восприимчивости выполнялись на магнитометре MPMS-5XL (Quantum Design).

Эксперименты по упругому рассеянию тепловых нейтронов производились на многоканальном дифрактометре для исследований монокристаллов. Длина волны падающих на образец нейтронов λ , сформированная двойным кристалл-монокроматором из пиролитического графита и деформированного германия, составляла 1.567 Å. Эффективная монохроматизация первичного пучка и оптимальный выбор длины волны нейтронов позволили практически подавить на картине рассеяния монокристалла эффекты кратных дифракционных гармоник, что существенно повысило чувствительность методики. Например, относительная интенсивность брэгговских рефлексов на дифрактограмме эталонного кристалла оксида, отвечающих длине волны $\lambda/2$, составляла всего $\sim 0.02\%$ от интенсивности основных брэгговских отражений.

3. Результаты эксперимента и их обсуждение

Рассмотрим сначала результаты измерений динамической магнитной восприимчивости χ' и электросопротивления кристаллов Pr–Sr-манганитов. Они представлены соответственно на рис. 1, *a–c*. Уровень величин χ' на рис. 1, *a* свидетельствует о том, что выращенные кристаллы, в соответствии с литературными данными [5], относятся к ферромагнитным манганитам с температурами Кюри $\cong 170$ К. Низкотемпературный максимум магнитной восприимчивости на рис. 1, *a* характеризует ферромагнитное упорядочение редкоземельной подрешетки, которое исчезает в кристаллах выше 40 К. Температурные зависимости электросопротивления на рис. 1, *c* свидетельствуют о полупроводниковом типе проводимости наших кристаллов в широком температурном интервале. Отметим, однако, металлоподобное поведение $\rho(T)$ в интервале $130 < T < 170$ К в манганите $Pr_{0.76}Sr_{0.24}MnO_3$ (кривая 2 на рис. 1, *c*).

Прежде чем представить наши результаты по упругому рассеянию нейтронов в кристаллах $Pr_{1-x}Sr_xMnO_3$ ($x = 0.22, 0.24$), следует напомнить экспериментальную ситуацию в орторомбическом кристалле манганита $La_{0.85}Sr_{0.15}MnO_3$. На рис. 2, *a* и *b* приведено схематическое представление картин рассеяния нейтронов La–Sr-кристаллом при 300 К на плоскостях обратной решетки a^*c^* и a^*b^* соответственно. Римской цифрой I на этих рисунках указаны основные структурные узлы обратной решетки, а остальными цифрами указаны

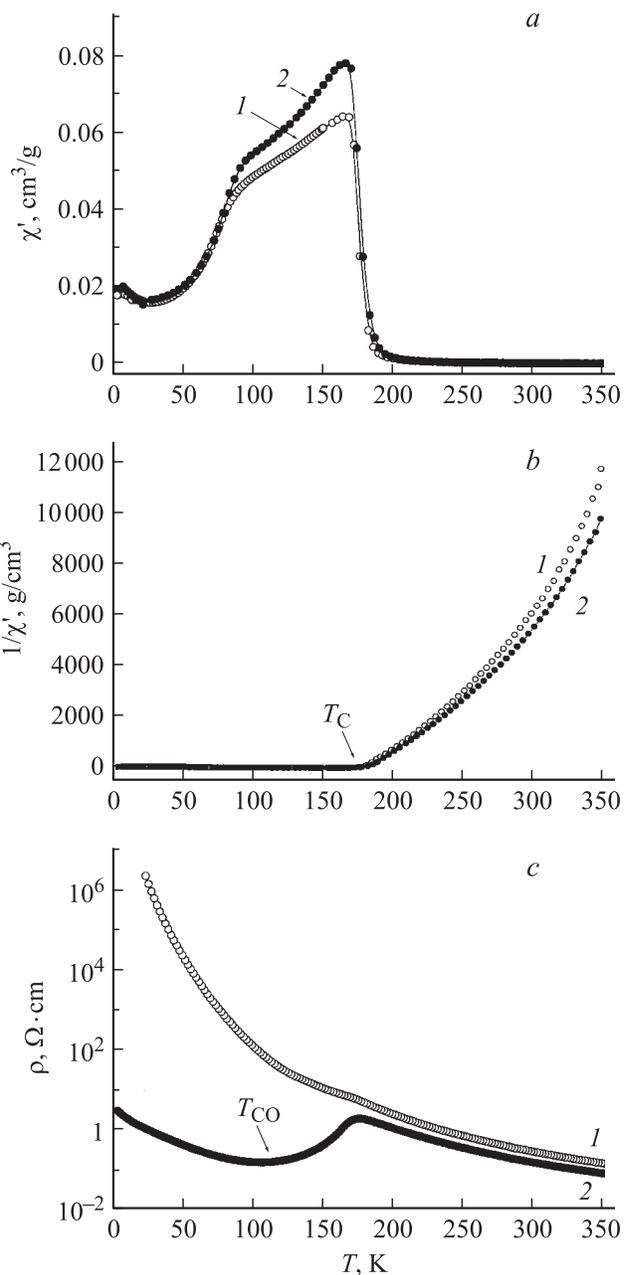


Рис. 1. Температурные зависимости динамической магнитной восприимчивости χ' (*a*), $1/\chi''$ (*b*) и электросопротивления (*c*) кристаллов $Pr_{1-x}Sr_xMnO_3$. x : 1 — 0.22, 2 — 0.24.

узлы, происхождение которых связано с регулярными деформациями кристаллической решетки перовскитного куба и упорядочением в манганите ионов Mn^{4+} по типу "1/8".

Выделим сначала эффекты рассеяния, обусловленные деформациями кристаллической решетки. Например, узлы II, III свидетельствуют о существовании в манганите кооперативного эффекта Яна–Теллера, а происхождение узлов IV обусловлено регулярными разворотами кислородных октаэдров, которые обеспечивают плотную упаковку ионов в кристалле манганита. Представляется ин-

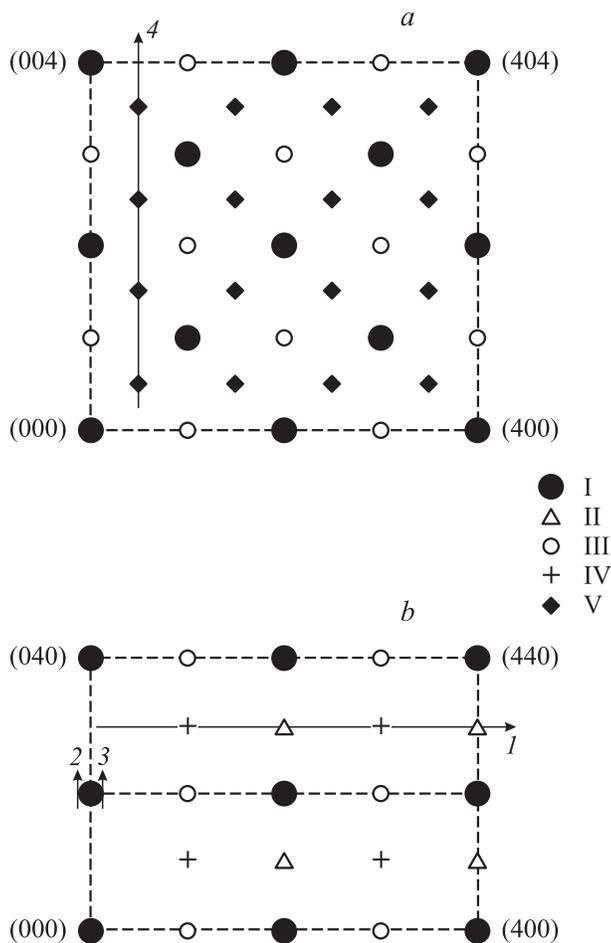


Рис. 2. Схематическое представление картины рассеяния нейтронов кристалла орторомбического манганита $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$ при 300 К: a — на плоскости a^*c^* , b — на плоскости a^*b^* .

интересным сравнить картины рассеяния $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$ и манганитов $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.22, 0.24$). В качестве примера на рис. 3 приведена дифрактограмма манганита $\text{Pr}_{0.78}\text{Sr}_{0.22}\text{MnO}_3$, измеренная при 300 К вдоль направления, указанного на рис. 2, b сплошной линией 1, на котором могут иметь место только два максимума типа IV и два рефлекса типа II. Как видно, на рисунке есть оба типа рефлексов. Наибольший интерес вызывает присутствие на картине рассеяния рефлексов типа II, а именно $(230)_o$ и $(430)_o$, которые свидетельствуют о существовании в исследуемых манганитах кооперативного эффекта Яна–Теллера. Итак, подведем первый итог настоящей работы. Он состоит в том, что орторомбические манганиты $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.22, 0.24$) относятся к классу неметаллических ферромагнетиков с относительно хорошо развитым кооперативным эффектом Яна–Теллера.

Перейдем теперь к вопросу о зарядовом упорядочении в Pr–Sr-манганитах. Отметим сначала несколько общих сведений, касающихся зарядового упорядочения и его нейтронографического обнаружения в соединениях дан-

ного класса. Естественно, что области с повышенной концентрацией ионов Mn^{4+} в рассматриваемых кристаллах энергетически невыгодны. Если избыточные заряды локализованы (неметаллическая фаза), то должна возникать тенденция к чередованию в кристаллической решетке ионов Mn^{3+} и Mn^{4+} , т.е. тенденция к зарядовому упорядочению. Явление зарядового упорядочения разновалентных ионов вызывает увеличение некоторых периодов исходной кристаллической решетки манганита. Метод упругого рассеяния тепловых нейтронов является основным методом обнаружения и аттестации таких сверхрешеток. При анализе экспериментальной ситуации необходимо принимать во внимание то, что зарядовое упорядочение (CO) обуславливает появление на картине рассеяния манганита сверхструктурных рефлексов, интенсивности которых имеют как ядерную, так и магнитную составляющую. Магнитная составляющая интенсивности сверхструктурного рефлекса обусловлена тем, что магнитные моменты ионов Mn^{3+} и Mn^{4+} отличаются на один магнетон Бора (μ_B). Магнитное рассеяние можно выделить из суммарной картины рассеяния, например, по данным температурной зависимости интенсивности сверхструктурного максимума. Ядерная составляющая интенсивности сверхструктурного рефлекса возникает из-за того, что ион Mn^{4+} не искажает окружающий его кислородный октаэдр (поскольку не имеет орбитального момента), а ян-теллеровский ион Mn^{3+} сильно искажает ячейку, в которой он находится, за счет взаимодействия ионной $d(z^2)$ -орбитали с решеткой.

Наиболее информативной с точки зрения определения типа зарядового упорядочения, как и в случае с манганитом $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$ [2,4], является картина рассеяния кристаллов $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.22, 0.24$), измеренная при 78 К вдоль направления, указанного на рис. 2, a сплошной линией 4. Это направление включает в себя сверхструктурные рефлексы с полуцелыми индексами, которые свидетельствуют о существовании в ортором-

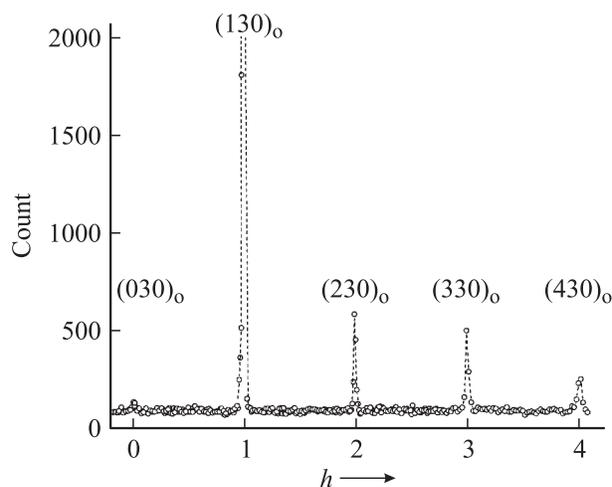


Рис. 3. Картина нейтронной дифракции манганита $\text{Pr}_{0.78}\text{Sr}_{0.22}\text{MnO}_3$, измеренная при 300 К вдоль кристаллографического направления, указанного на рис. 2, b сплошной линией 1.

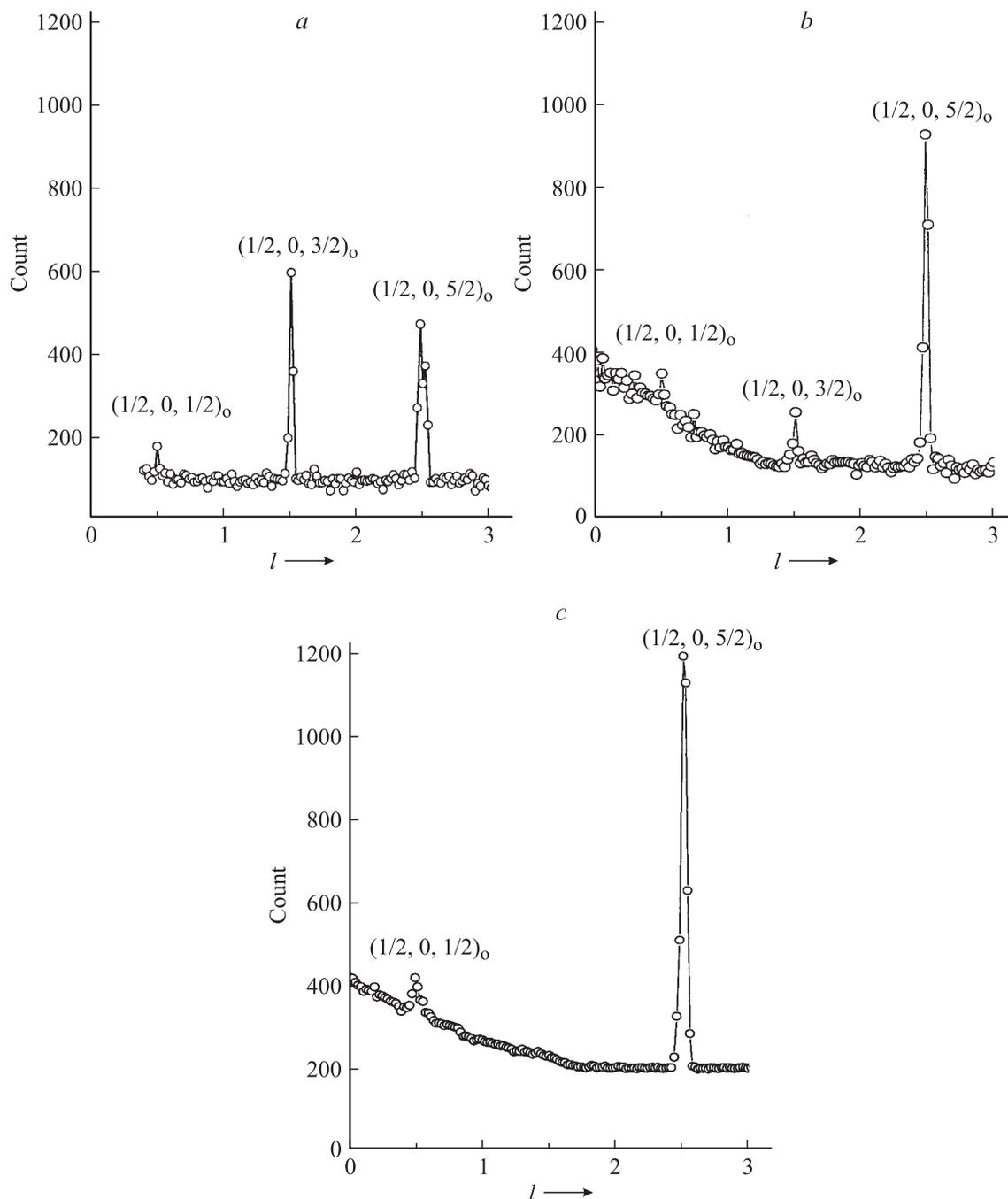


Рис. 4. Картины нейтронной дифракции кристаллов, измеренные при 78 К вдоль направления, указанного на рис. 2, а сплошной линией 4: *a* — $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$, *b* — $\text{Pr}_{0.78}\text{Sr}_{0.22}\text{MnO}_3$, *c* — $\text{Pr}_{0.76}\text{Sr}_{0.24}\text{MnO}_3$.

бических манганитах сверхструктуры с удвоенными периодами вдоль направлений a_0 и c_0 . Волновой вектор этой сверхструктуры равен $\mathbf{q} = (2\pi/2a_0, 0, 2\pi/2c_0)$. Однако отметим здесь, что картины рассеяния, измеренные в кристаллах $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$ и $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.22, 0.24$), существенно отличаются между собой. Система погасаний сверхструктурных рефлексов на картинах рассеяния кристаллов, измеренных в указанном выше направлении, приведена во второй и четвертой строках таблицы.

В качестве примера на рис. 4 приведены результаты нейтронной дифракции для всех обсуждаемых нами кристаллов. Картины рассеяния на рис. 4 измерены при 78 К и включают в себя первые три рефлекса, указанные в таблице. Если сравнить теперь экспериментальные картины на рис. 4 *a* и *c*, то хорошо видно, что самый большой по интенсивности рефлекс $(1/2, 0, 3/2)_0$ на рис. 4, *a* (кристалл $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$) отсутствует на рис. 4, *c* (кристалл $\text{Pr}_{0.76}\text{Sr}_{0.24}\text{MnO}_3$). Приведенные результаты позволяют построить модель СО по типу "1/4", ко-

Экспериментальная система погасаний и расчетные структурные факторы сверхструктурных отражений на картинах дифракции кристалла $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$ (СО по типу "1/8") и кристалла $\text{Pr}_{0.76}\text{Sr}_{0.24}\text{MnO}_3$ (СО по типу "1/4").

| Тип СО | | $(hkl)_0$ | | | | |
|--------|-------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|
| | | (1/2, 0, 1/2) | (1/2, 0, 3/2) | (1/2, 0, 5/2) | (1/2, 0, 7/2) | (1/2, 0, 9/2) |
| "1/8" | Эксперимент | Есть | Есть | Есть | Есть | Есть |
| | Расчет | $[2(f^{4+} - f^{3+})]^2$ |
| "1/4" | Эксперимент | Есть | Нет | Есть | Нет | Есть |
| | Расчет | $[4(f^{4+} - f^{3+})]^2$ | 0 | $[4(f^{4+} - f^{3+})]^2$ | 0 | $[4(f^{4+} - f^{3+})]^2$ |

торая является логичным следствием, предложенной нами ранее в [2,3] модели зарядового упорядочения по типу "1/8". Элементарная ячейка СО по типу "1/4" представлена на рис. 5. Цифрами на рисунке пронумерованы ионы марганца, входящие в состав ячейки, а типы ионов, отмеченных цифрами 1 и 2, относятся соответственно к ионам Mn^{4+} и Mn^{3+} . На рис. 5, *a* показано устройство ячейки в плоскости a_0c_0 ($b_0 = 0$), а на рис. 5, *b* — в параллельной плоскости на высоте $b_0/2$. Как видно из рис. 5, относительная концентрация ионов Mn^{4+} в ячейке составляет 1/4, и это согласуется с составом манганита $\text{Pr}_{0.76}\text{Sr}_{0.24}\text{MnO}_3$. В случае СО по типу "1/8" в элементарной ячейке содержится только два иона Mn^{4+} на плоскости a_0c_0 ($b_0 = 0$). Расчетные величины структурных факторов для сверхструктурных рефлексов, указанных в первой строке таблицы, приведены в третьей и пятой строках этой же таблицы. Структурные факторы в таблице для простоты представлены в терминах обобщенных амплитуд рассеяния f^{4+} , f^{3+} . Например, если имеется в виду магнитная составляющая сверхструктурного максимума, необходимо считать, что $(f^{4+} - f^{3+}) \sim 1\mu_B$. Если имеется в виду ядерная компонента этого максимума, разность $(f^{4+} - f^{3+})$ обусловлена тем, что ион Mn^{4+} не искажает окружающий его кислородный октаэдр, и в этом случае мерой относительного контраста необходимо считать величину b_{0u} , где b_0 — ядерная амплитуда рассеяния ионов кислорода, u — величина отклонения искаженного октаэдра от идеального. Как видно из таблицы,

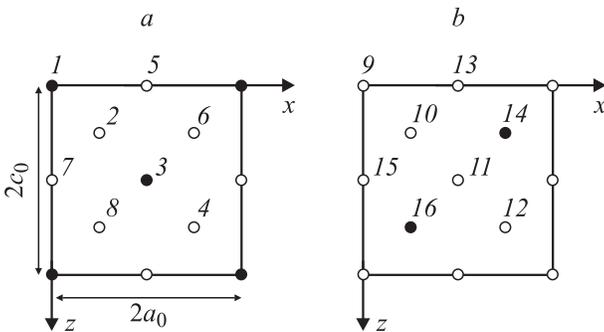


Рис. 5. Элементарная ячейка зарядового упорядочения в кристалле манганита $\text{Pr}_{0.76}\text{Sr}_{0.24}\text{MnO}_3$: *a* — на плоскости $Y = 0$, *b* — на плоскости $Y = 1/2 \cdot b_0$. Типы ионов, указанные цифрами 1 и 2, относятся соответственно к Mn^{4+} и Mn^{3+} .

в рамках нашей модели СО по типу "1/4" хорошо описывается экспериментальная система погасаний сверхструктурных рефлексов на дифракционной картине манганита $\text{Pr}_{0.76}\text{Sr}_{0.24}\text{MnO}_3$.

Перейдем далее к обсуждению вопроса, который, по нашему мнению, тесно соприкасается с проблемой зарядового упорядочения в ферромагнитных неметаллических манганитах. Этот вопрос связан с фазовым расслоением исследованных нами нестехиометрических соединений на подсистемы с различными параметрами порядка, что, по-видимому, является общим характерным свойством сильно коррелированных систем. Приведем теперь конкретные факты в пользу того, что зарядовое упорядочение манганитов в интервале составов $1/8 < x < 1/4$ определяется смесью двух фаз, упорядоченных по типу "1/8" и "1/4".

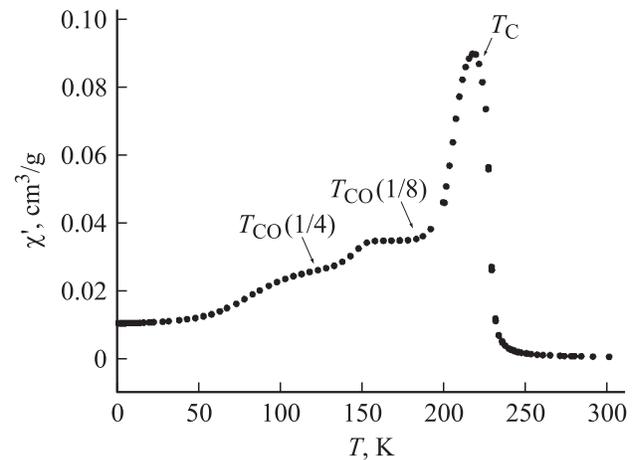


Рис. 6. Температурная зависимость магнитной восприимчивости χ' кристалла манганита $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$.

Обратимся сначала к температурной зависимости магнитной восприимчивости $\chi'(T)$ кристалла $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$, которая приведена на рис. 6. На этом рисунке хорошо видны магнитные особенности при температурах $\cong 120$, 200 и 235 К. Происхождение двух из них надежно установлено методом дифракции нейтронов в работе [3]. А именно магнитная особенность при 200 К обусловлена зарядовым упорядочением в кристалле по типу "1/8", а при $T = 235$ К она соот-

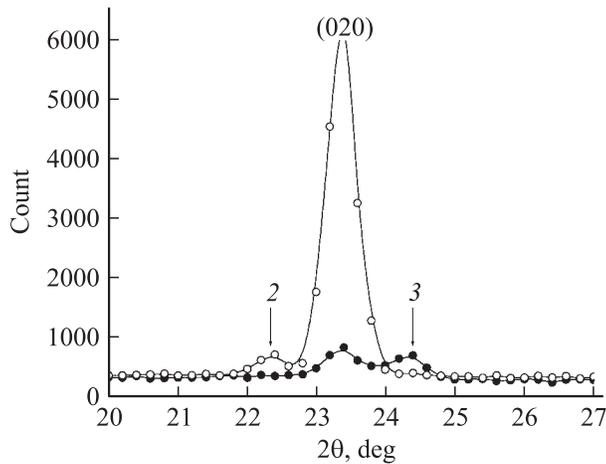


Рис. 7. Картины нейтронной дифракции кристалла $Pr_{0.78}Sr_{0.22}MnO_3$, измеренные при 78 К в окрестности структурного рефлекса $(020)_o$. Цифрами 2 и 3 отмечены направления сканирования, указанные стрелками на рис. 2, *b*.

ветствует температуре Кюри манганита. Логично связать происхождение низкотемпературной особенности на кривой $\chi'(T)$ с образованием в части кристалла фазы, упорядоченной по типу "1/4", поскольку концентрация ионов Mn^{4+} в данном манганите превышает величину 0.125. Интересная информация получена из данных по нейтронной дифракции оксида $Pr_{0.78}Sr_{0.22}MnO_3$ при анализе картин рассеяния, измеренных при 78 К в окрестности узла обратной решетки $(020)_o$ вдоль направлений, указанных на рис. 2, *b* цифрами 2 и 3. Результаты нейтронного эксперимента представлены на рис. 7. На этом рисунке кроме остаточной интенсивности брэгговского рефлекса $(020)_o$ дополнительно наблюдаются два небольших по интенсивности диффузных максимума, примерно на градус удаленные от $(020)_o$ вдоль направлений $\pm[010]$. На дифракционной картине кристалла $Pr_{0.76}Sr_{0.24}MnO_3$ такие сателлиты отсутствуют. На рис. 8 приведены температурные зависимости пиковой интенсивности ферромагнитной составляющей рефлекса $(020)_o$ и интенсивности одного из сателлитов. Как следует из рисунка, сателлиты полностью исчезают на дифракционной картине при температуре 170 К, т. е. в точке Кюри манганита. Полученные данные свидетельствуют о том, что дополнительные максимумы имеют магнитное происхождение и могут быть связаны только с длинноволновыми модулями в кристалле $Pr_{0.78}Sr_{0.22}MnO_3$ плотности намагниченности. Логично теперь заключить, что указанные модуляции являются результатом расслоения данного манганита на основную фазу типа "1/4" и относительно малые области с параметром порядка типа "1/8". Волновой вектор сателлита имеет две компоненты относительно симметричных направлений $[010]_o$ и $[100]_o$. В направлении $[010]_o$ величина $q = 0.07 \text{ \AA}^{-1}$, а в направлении $[100]_o$ компонента волнового вектора составляет 0.014 \AA^{-1} . Компоненты волнового вектора определяют средние расстояния $l_{[hkl]}$

между наноразмерными областями в указанных направлениях. Итак, $l_{[010]} = 2\pi/q_{[010]} \cong 100 \text{ \AA}$, а $l_{[100]} \cong 500 \text{ \AA}$. Увеличенная относительно инструментального значения ширина диффузного максимума определяет линейный размер микрообласти. В сферическом приближении эта величина составляет приблизительно 100 \AA .

В заключение обсудим вопрос, связанный с температурной стабильностью зарядового упорядочения по типу "1/4" в кристалле $Pr_{0.76}Sr_{0.24}MnO_3$. На наш взгляд, установление дальнего квазистатического зарядового упорядочения в этом манганите можно определить наиболее корректно по результатам температурной зависимости электросопротивления (кривая 2 на рис. 1, *c*). Величина $T_{CO} \cong 120 \text{ К}$ соответствует минимуму на низкотемпературной части кривой $\rho(T)$. Ниже T_{CO} , как это и должно быть, имеет место эффект локализации носителей, обусловленный установлением во всем объеме ферромагнитного манганита зарядового упорядочения. Сведения о характере дестабилизации CO можно извлечь из температурной зависимости интегральной интенсивности сверхструктурного максимума $(1/2, 0, 5/2)_o$ на дифракционной картине кристалла $Pr_{0.76}Sr_{0.24}MnO_3$. Она представлена на рис. 9. Особенность этой зависимости состоит в том, что выше T_{CO} интегральная интен-

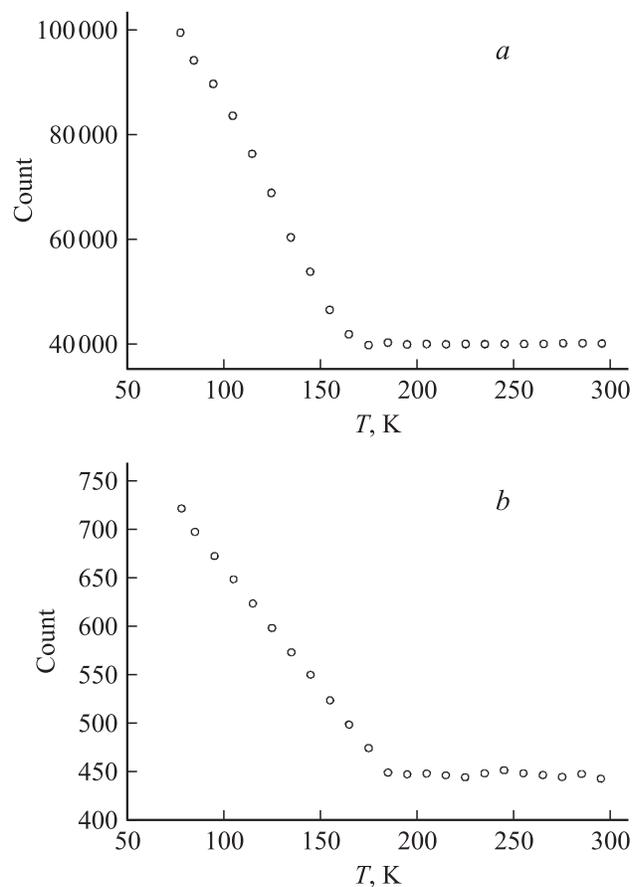


Рис. 8. Температурные зависимости пиковых интенсивностей ферромагнитной составляющей брэгговского рефлекса $(020)_o$ (*a*) и магнитного диффузного максимума (*b*) на картине нейтронной дифракции кристалла $Pr_{0.78}Sr_{0.22}MnO_3$.

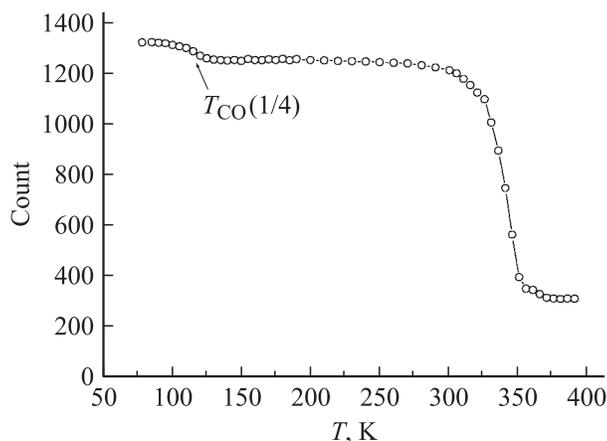


Рис. 9. Температурная зависимость интегральной интенсивности сверхструктурного рефлекса $(1/2, 0, 5/2)_o$ на картине нейтронной дифракции кристалла $\text{Pr}_{0.76}\text{Sr}_{0.24}\text{MnO}_3$.

сивность, как видно из рисунка, очень слабо зависит от T (в этом интервале T имеет место постепенное увеличение полуширины и соответственно уменьшение пиковой величины этого максимума) и исчезает на картине рассеяния выше температуры 350 К. Отметим, что $T = 350$ К ограничивает область существования в манганите кооперативного эффекта Яна–Теллера. Ближний порядок СО сохраняется, по-видимому, и выше 350 К, однако его наблюдение на дифракционной картине становится затруднительным, поскольку исчезает ядерный контраст СО в этой температурной области. О существовании в манганите развитого ближнего магнитного порядка в интервале $T_c < T < 350$ К свидетельствуют также результаты измерений $1/\chi'$, указанные на рис. 1, *b*. Действительно, как видно из рис. 1, *b*, в парамагнитной области функция $1/\chi'(T)$ существенно отклоняется от линейной зависимости. Развитый ближний порядок СО является, по нашему мнению, характерной особенностью манганитов данного класса, поскольку он обеспечивает в области $T > T_{CO}$ относительный минимум их кулоновской энергии. Итак, фазовый переход из области зарядового упорядочения в неупорядоченное состояние осуществляется в исследованных манганитах через систему метастабильных состояний, т.е. путем ярко выраженного перехода первого рода.

4. Заключение

Сформулируем основной итог. В настоящей работе последовательно представлены и обсуждаются нейтрон-дифракционные картины, результаты магнитных измерений и транспортные свойства, касающиеся зарядового упорядочения в кристаллах ферромагнитных манганитов $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.22, 0.24$). Впервые установлено существование в легированных манганитах упорядочения ионов Mn^{4+} и Mn^{3+} в кристаллической решетке, соответствующего стехиометрии "1/4".

Список литературы

- [1] С.М. Дунаевский. ФТТ **46**, 193 (2004).
- [2] С.Ф. Дубинин, В.Е. Архипов, Я.М. Муковский, В.Е. Найш, В.Д. Пархоменко, С.Г. Теплоухов. ФММ **93**, 506 (2002).
- [3] С.Ф. Дубинин, В.Е. Архипов, С.Г. Теплоухов, Я.М. Муковский. ФТТ **45**, 113 (2003).
- [4] С.Ф. Дубинин, Ю.Г. Чукалкин, С.Г. Теплоухов, В.Е. Архипов, В.Д. Пархоменко, Я.М. Муковский. ФТТ **48**, 1805 (2006).
- [5] С. Martin, A. Maignan, M. Hervieu, B. Raveau. Phys. Rev. B **60**, 12 191 (1999).
- [6] A. Urushibara, Y. Moritomo, T. Arima, A. Asamitsu, G. Kido, Y. Tokura. Phys. Rev. B **14**, 14 103 (1995).