

ПОВЕДЕНИЕ АТОМНОЙ И МАГНИТНОЙ СТРУКТУРЫ $\text{La}_{0.35}\text{Pr}_{0.35}\text{Ca}_{0.30}\text{MnO}_3$ ПРИ ФАЗОВОМ ПЕРЕХОДЕ МЕТАЛЛ – ИЗОЛЯТОР

А.М.Балагуров, В.Ю.Помякушин, В.Л.Аксенов, Н.А.Бабушкина⁺,
Л.М.Белова⁺, О.Ю.Горбенко*, А.Р.Кауль*, Н.М.Плакида, П.Фишер[∇],
М.Гутман[∇], Л.Келер[∇]

Объединенный институт ядерных исследований
141980 Дубна, Россия

⁺Российский научный центр "Курчатовский институт"
123182 Москва, Россия

*Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова
119899 Москва, Россия

[∇]Институт П.Шерера, СН-5232 Виллиген, Швейцария

Поступила в редакцию 30 марта 1998 г.

С помощью дифракции нейтронов исследована эволюция структурных и магнитных свойств СМР-соединения $\text{La}_{0.35}\text{Pr}_{0.35}\text{Ca}_{0.30}\text{MnO}_3$ при изменении температуры от 10 до 293 К. Показано, что изменения транспортных и магнитных свойств непосредственно связаны с перестройкой атомной структуры. Фазовый переход в металлическое состояние происходит при одновременном ферромагнитном упорядочении моментов марганца и сопровождается скачком объема. Наблюдающиеся перед магнитным фазовым переходом статические искажения кислородных октаэдров, которые при комнатной температуре и в FM-фазе практически отсутствуют, свидетельствуют об орбитальном упорядочении атомов кислорода на связях при замораживании ян-теллеровских мод.

PACS: 61.12.Ld, 75.30.-m

Интерес к перовскитам $\text{La}_{1-z}\text{A}_z\text{MnO}_3$, где $\text{A}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$, которые интенсивно изучаются последнее время, связан с обнаружением в них в начале 90-х годов эффекта колоссального отрицательного магнитного сопротивления (СМР – colossal magnetoresistance) [1]. В зависимости от уровня допирования, температуры или величины магнитного поля эти кристаллы находятся в двух основных состояниях – антиферромагнитного или парамагнитного изолятора или ферромагнитного металла с упорядоченными магнитными моментами марганца. Многочисленные исследования (см., например, обзоры [2,3]) показали, что оба перехода изолятор–металл и парамагнетик–ферромагнетик взаимно связаны и температуры переходов, T_{I-M} и T_c , близки или совпадают. Эта связь, так же как и свойства металлической фазы традиционно описываются в рамках модели "двойного обмена", введенной еще в начале 50-х годов [4]. Однако обнаруженные в последнее время особенности фазовых переходов в СМР-соединениях и их основного состояния показали, что полная картина не может быть описана только этой моделью и необходимо привлечение эффектов взаимодействия электронов с кристаллической решеткой.

Хорошо известно, что полное или частичное замещение La на редкоземельный элемент с меньшим ионным радиусом, так же как и внешние поля, позволяют изменить зарядовое и магнитное состояние СМР-соединения. Особенный интерес вызывают составы с лантаном, замещенным на прозодим, поскольку получаемые при этом узкозонные СМР обладают богатой фазовой диаграммой, как показывают, например,

детальное нейтронографическое исследование магнитных состояний $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ [5] и прецизионное структурное исследование составов $(\text{La-Pr})_{1-x}(\text{Ca-Sr-Ba})_x\text{MnO}_3$ [6].

В настоящей работе приводятся новые экспериментальные данные по CMR-соединению $\text{La}_{0.35}\text{Pr}_{0.35}\text{Ca}_{0.30}\text{MnO}_3$ (далее LPCM), полученные в основном методом нейтронной дифракции. Этот состав интересен тем, что в нем наблюдаются необычные транспортные свойства, проявлявшиеся в зависимости сопротивления в области гелиевых температур от времени и от способа охлаждения [7]. В соединении $(\text{La}_{0.25}\text{Pr}_{0.75})_{0.7}\text{Ca}_{0.30}\text{MnO}_3$ наблюдается также "гигантский" изотоп-эффект – полное подавление перехода в ферромагнитную металлическую фазу при замещении кислорода ^{16}O на ^{18}O [8], что указывает на важную роль динамики решетки в этом переходе.

Образец для исследования состава $(\text{La}_{0.5}\text{Pr}_{0.5})_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ был приготовлен в виде порошка с применением так называемого "бумажного синтеза". Для этого водный раствор смеси нитратов La, Pr, Ca и Mn, взятых в необходимых соотношениях, наносился на беззольные бумажные фильтры, которые после сушки (120°C) подвергались сжиганию. Получившийся при этом оксидный продукт прокаливался при 700°C на воздухе в течение 2 ч. Окончательная термообработка проводилась отжигом спрессованных таблеток при 1200°C на воздухе в течение 12 ч. Полученные таблетки размалывали в порошок перед нейтронографическим экспериментом. Предварительный рентгеновский анализ показал однородность образца и его принадлежность к ромбической сингонии.

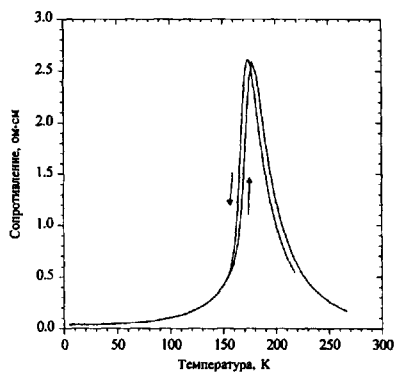


Рис.1. Электрическое сопротивление керамики $\text{La}_{0.35}\text{Pr}_{0.35}\text{Ca}_{0.30}\text{MnO}_3$ как функция температуры

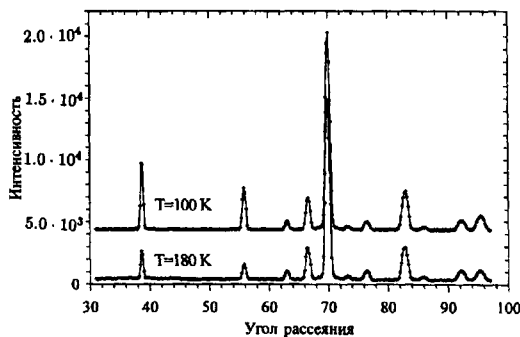


Рис.2. Дифракционный спектр $\text{La}_{0.35}\text{Pr}_{0.35}\text{Ca}_{0.30}\text{MnO}_3$, измеренный на DMC при $T = 100\text{ К}$ и 180 К . Хорошо видно резкое увеличение интенсивности дифракционных пиков при $2\theta = 38.6^\circ$ ($d = 3.86\text{ \AA}$) и $2\theta = 55.8^\circ$ ($d = 2.73\text{ \AA}$) в FM-фазе

На рис.1 показана зависимость электрического сопротивления керамического образца LPCM от температуры, измеренная обычным четырехконтактным способом. При температуре $T_C \approx 175\text{ К}$ происходит переход в металлическое состояние с небольшим гистерезисом. Отметим, что сравнительно незначительное уменьшение сопротивления при дальнейшем понижении температуры (всего в несколько раз, тогда как на монокристаллах обычное падение сопротивления составляет несколько порядков) обусловлено керамическим характером образца.

Нейтронографические эксперименты были выполнены на двух нейтронных дифрактометрах: HRFD в ЛНФ ОИЯИ на реакторе ИБР-2 и DMC в Институте

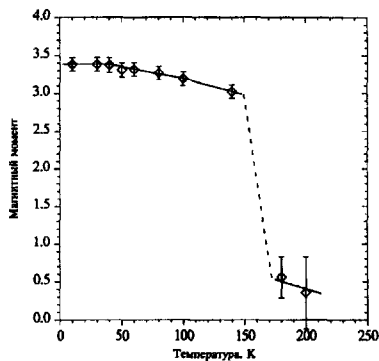


Рис.3. Зависимость величины (в магнетонах Бора) упорядоченного магнитного момента Mn от температуры, определенная из спектров, измеренных на DMC

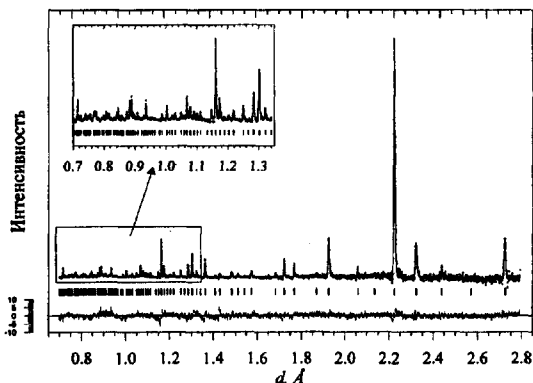


Рис.4. Дифракционный спектр $\text{La}_{0.35}\text{Pr}_{0.35}\text{Ca}_{0.30}\text{MnO}_3$, измеренный на HRFD при $T = 40\text{ K}$. Показаны экспериментальные точки, рассчитанная по методу Ритвельда кривая и разностная кривая, нормированная на стандартное отклонение

П.Шеррера на источнике SING. HRFD обладает разрешением на уровне 10^{-3} по $\Delta d/d$, что позволяет получить прецизионную структурную информацию, DMC расположен на холодном источнике нейтронов и хорошо приспособлен для измерения слабых магнитных пиков в области больших d_{hkl} . На HRFD дифракционные спектры измерялись в режиме охлаждения образца при комнатной температуре и в диапазонах от 200 до 140 K, от 40 до 10 K. На DMC спектры были измерены в основном в режиме нагревания и, кроме того, при различных режимах охлаждения образца, а также проводилось несколько измерений при $T = 10\text{ K}$ с интервалом в 1 ч. Однако каких-либо нестационарных эффектов, выходящих за пределы статистических погрешностей, в дифракционных экспериментах найдено не было.

Параметры решетки и координаты атомов $\text{La}_{0.35}\text{Pr}_{0.35}\text{Ca}_{0.30}\text{MnO}_3$ при $T = 293\text{ K}$, определенные на HRFD, и $\text{La}_{0.525}\text{Pr}_{0.175}\text{Ca}_{0.30}\text{MnO}_3$ ($T = 300\text{ K}$), взятые из работы [6]

A/A' site		$\text{La}_{0.35}\text{Pr}_{0.35}\text{Ca}_{0.30}$	$\text{La}_{0.525}\text{Pr}_{0.175}\text{Ca}_{0.30}$
a	(Å)	5.4606 (1)	5.4585 (2)
b	(Å)	7.7067 (1)	7.7146 (2)
c	(Å)	5.4603 (1)	5.4674 (2)
V	(Å ³)	229.79	230.23
A/A'	x	0.0271 (4)	0.0236 (4)
	y	0.25	0.25
	z	-0.0054 (6)	-0.0057 (7)
$O1$	x	0.4934 (6)	0.4893 (7)
	y	0.25	0.25
	z	0.0682 (5)	0.0668 (5)
$O2$	x	0.2818 (3)	0.2782 (5)
	y	0.0355 (2)	0.0342 (2)
	z	0.7168 (4)	0.7198 (4)
R_{wp}^*	%	6.88	5.75
χ^2		1.46	1.66

*) R_{wp} – весовой R -фактор.

Анализ магнитной структуры LPCM, выполненный по данным, полученным на DMC (рис.2), показал, что соединение является коллинеарным ферромагнетиком при

$T < T_C \approx 175$ К с моментом атомов марганца, лежащем в плоскости, перпендикулярной длинной оси элементарной ячейки. Зависимость величины упорядоченного магнитного момента M_p от температуры показана на рис.3. В насыщенном состоянии ($T \ll T_m \approx 150$ К) величина упорядоченного магнитного момента составляет $3.4 \mu_B$, что близко к ожидаемой средней величине, рассчитанной в предположении, что структура содержит 70% Mn^{3+} и 30% Mn^{4+} . Как было показано в [9], в $Pt_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ наряду с антиферромагнитным (при $T < T_N \approx 150$ К) и ферромагнитным (при $T < T_C \approx 120$ К) упорядочением моментов Mn , при $T \approx 50$ К упорядочиваются еще и магнитные моменты Pt. Однако анализ интенсивностей магнитных дифракционных пиков LPCM не выявил АФМ упорядочения и значимых признаков упорядочения магнитных моментов Pt.

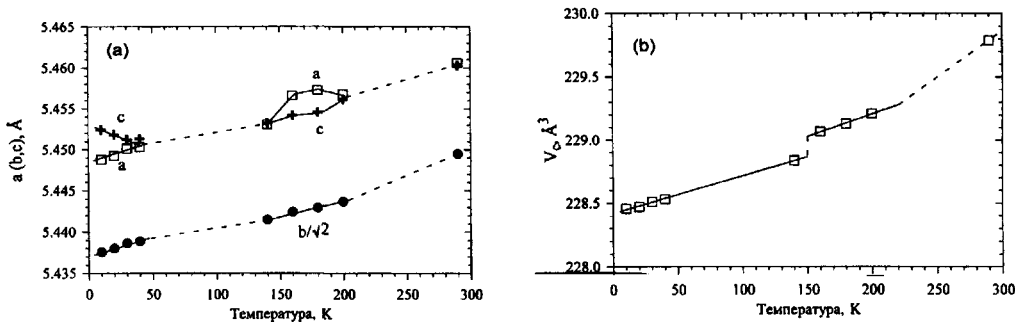


Рис.5. Зависимости (а) параметров решетки $La_{0.35}Pt_{0.35}Ca_{0.30}MnO_3$ (пр. гр. $Pnma$, $a \approx c$) и (б) объема элементарной ячейки, определенные из спектров, измеренных на HRFD. При $T_C = 175$ К соединение переходит в ферромагнитную фазу. Ошибки экспериментальных точек меньше размера символов

Данные о зависимости параметров элементарной ячейки и координат атомов LPCM от температуры были получены на HRFD. Типичная нейтронограмма, измеренная на HRFD и обработанная по методу Ритвельда, показана на рис.4, а в таблице приведены параметры структуры при комнатной температуре. LPCM кристаллизуется в обычной для перовскитных CMR-соединений ромбической пространственной группе $Pnma$. В этой установке параметры элементарной ячейки связаны с параметрами кубического перовскита a_p соотношениями: $a \approx c \approx \sqrt{2}a_p$, $b \approx 2a_p$. Понижение симметрии от кубической до ромбической $Pnma$ группы обусловлено поворотом октаэдров MnO_6 . При этом появление ян-теллеровских искажений кислородных октаэдров вокруг Mn^{3+} , которые могут дать три независимые связи $Mn-O$, не приводит к дальнейшему понижению симметрии в группе $Pnma$.

При комнатной температуре параметры элементарной ячейки и координаты атомов LPCM (см. таблицу) почти не отличаются от недавно опубликованных значений для $La_{0.525}Pt_{0.175}Ca_{0.30}MnO_3$ [6]. Необычной отличительной чертой LPCM является то, что обладая структурой, описываемой в ромбической пространственной группе, которая сохраняется во всем исследованном температурном диапазоне от 8 до 290 К, метрически это соединение является псевдотетрагональным, то есть базисные параметры элементарной ячейки близки или даже совпадают (рис.5). Ромбическое искажение, $r = 2(c - a)/(c + a)$, для LPCM не превышает $5 \cdot 10^{-4}$ при ($T = 180$ К), тогда как обычное значение этой величины $\sim 2 \cdot 10^{-3}$. Более того, решетка LPCM – псевдокубическая, поскольку величина $b/\sqrt{2}$ близка к a и c . Возможно, именно эта особенность облегчает возникновение динамических пространственных флуктуаций

фрагментов структуры LPCM, что и определяет необычные свойства этого соединения.

На рис.5*b* показана температурная зависимость объема элементарной ячейки кристалла. Хорошо видно, что при переходе в металлическое состояние в области, где уже возникает насыщенная ферромагнитная фаза при $T_m \approx 150$ К, происходит скачок объема порядка 0.15%. Столь большое изменение объема вряд ли может быть связано с установлением ферромагнитного порядка, так как типичным для 3*d*-соединений является скачок объема в $\sim 10^3$ раз меньший, и должно быть отнесено к структурной перестройке. Интересно, что в соединении $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{MnO}_3$ был наблюден близкий по величине скачок объема ячейки (0.13%) при переходе в ФМ состояние, тогда как в $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$, в котором предполагается упорядоченное расположение ионов Mn^{3+} и Mn^{4+} , скачок объема отсутствует [10].

Анализ характерных длин межатомных связей (рис.6*a*) показывает, что когерентное искажение кислородных октаэдров незначительно при комнатной температуре и в ферромагнитном состоянии. Аксиальное расстояние, Mn–O1, слегка уменьшается при понижении температуры от комнатной до 40 К. В то же время, экваториальные связи Mn–O21 и Mn–O22 заметно и синхронно изменяются (начиная по крайней мере с температуры 200 К, которая далее обозначается как T_0), что свидетельствует об упорядочении статических ян-теллеровских искажений в экваториальной плоскости октаэдров. Для оценки когерентной (статической) части ян-теллеровских искажений при T_0 можно воспользоваться формулами для локальных мод [11]:

$$Q_2 = \frac{l-s}{\sqrt{2}} \approx 0.011(2)\text{\AA}, \quad Q_3 = \frac{2(2m-l-s)}{\sqrt{6}} \approx -0.004(4)\text{\AA},$$

где l, s, m – длины связей Mn–O2 (длинная и короткая) и Mn–O1 (средняя). Видно, что в LPCM определяющей является мода Q_2 , отвечающая за искажения октаэдров в экваториальной плоскости. После достижения насыщенной ферромагнитной фазы при $T_m \approx 150$ К длины связей Mn–O21 и Mn–O22 выравниваются и остаются близкими вплоть до низких температур. По другому ведут себя углы Mn–O–Mn (рис.6*b*): экваториальный угол Mn–O2–Mn остается почти постоянным, а аксиальный угол Mn–O1–Mn заметно уменьшается вблизи T_C .

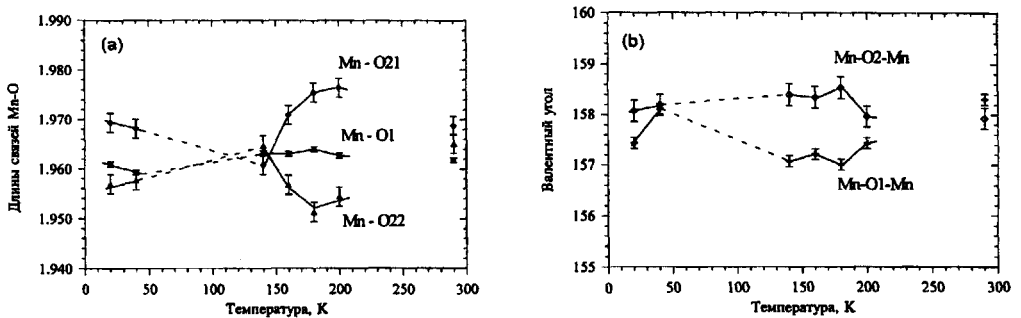


Рис.6. Зависимости межатомных расстояний Mn–O (а) и углов Mn–O–Mn (б) от температуры. Связь Mn–O1 направлена вдоль оси *b*, связи Mn–O21 и Mn–O22 лежат в плоскости (а, с)

Интересно отметить, что ниже $T = 40$ К поведение параметров решетки и, в какой-то степени, длин межатомных связей еще раз становится нелинейным. Возможно, что это связано с упорядочением магнитных моментов Pr (как и в [9]). Одна-

ко эффект упорядочения слишком слаб и не проявляется в интенсивностях дифракционных пиков.

В заключение дадим качественную теоретическую интерпретацию полученных результатов. Как было отмечено в работе [5], при концентрации ионов Са вблизи $x = 0.30$ в соединении $(Pr-Ca)MnO_3$ можно ожидать упорядочения зарядов Mn и орбиталей типа $d(z^2)$ в экваториальной плоскости. По-видимому, это и происходит с понижением температуры ниже комнатной. Как обсуждалось выше, при $T_0 \approx 200$ К достигается значительная разность длин связей Mn–O21 и Mn–O22, свидетельствующая об упорядочении кислорода на связях при замораживании ян-теллеровских мод Q_2 и Q_3 . Однако при переходе в насыщенную ферромагнитную фазу с высокой проводимостью при $T_m \approx 150$ К происходит "плавление" орбитального упорядочения, приводящее к выравниванию длин связей в экваториальной плоскости Mn–O21 и Mn–O22. При этом происходит и значительное изменение параметра решетки a , сопровождаемое скачком объема.

Таким образом, настоящее исследование подтверждает последовательность фазовых переходов, наблюдаемую в узкозонных CMR-материалах [9]: орбитальное (и возможно, зарядовое) упорядочение при температуре T_0 , предшествующее ферромагнитному переходу при T_C . Орбитальное упорядочение полностью разрушается лишь при T_m в фазе насыщенного ферромагнетизма с высокой проводимостью ($T_m < T_C < T_0$). Несколько большая, чем в соединении $Pr_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ [9], ширина зоны для e_g -электронов в нашем соединении $(La_{0.5}Pr_{0.5})_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ за счет ионов La большего радиуса позволяет наблюдать и переход в металлическое состояние при ферромагнитном переходе при $T_C \approx 175$ К. Отметим, что подобная же последовательность фазовых переходов наблюдалась в соединении $Pr_{0.65}(Ca_{1-y}Sr_y)_{0.35}MnO_3$ [12], где изменение ширины зоны e_g -электронов проводилось с помощью замещения ионов Са на ионы Sr большего радиуса. В этой работе было обнаружено зарядовое упорядочение, например, при $y = 0.3$, в области $T_m < T < T_{co}$, где $T_m \approx 50$ К – температура насыщенного ферромагнетизма, возникающего при $T_C \approx 100$ К, и $T_{co} \approx 200$ К – температура зарядового упорядочения. В целом же, наше исследование подтверждает существенную роль эффекта Яна–Теллера (см., например, [13]) наряду с механизмом двойного обмена в переходе изолятор – металл, сопровождаемом явлением колоссального магнитосопротивления в манганатах.

Авторы благодарны В.Г.Симкину и А.В.Поле за помощь в проведении нейтронографического эксперимента на HRFD и Н.Б.Перкинс за помощь в подготовке рукописи. Работа выполнена при поддержке программы Российского фонда фундаментальных исследований (проекты 96-02-17823, 97-0216655, 97-02-17103 и 97-03-32979а) и фонда ИНТАС-РФФИ (проект 95-639).

1. V.Helmut, J.Wecker, B.Holzapfel et al., Phys. Rev. Lett. **71**, 2331 (1993).
2. Э.Л.Нараев, УФН **166**, 833 (1996).
3. C.N.R.Rao, A.K.Cheetham, and R.Mahesh, Chem. Mater. **8**, 2421 (1996).
4. C.Zener, Phys. Rev. **82**, 403 (1951).
5. Z.Jirak, S.Krupicka, Z.Simsa et al., J. Magn. Magn. Mater. **53**, 153 (1985).
6. P.G.Radaelli, G.Iannone, M.Marezio et al., Phys. Rev. **B56**, 8265 (1997).
7. N.A.Babushkina, L.M.Belova, O.Yu.Gorbenko et al., to be published.
8. N.A.Babushkina, L.M.Belova, O.Yu.Gorbenko et al., Nature **391**, 159 (1998).
9. D.E.Cox, P.G.Radaelli, M.Marezio et. al., Phys. Rev. **B(1)**, in press.
10. P.G.Radaelli, D.E.Cox, M.Marezio et al., Phys. Rev. Lett. **75**, 4488 (1995).
11. J. Kanamori, J. Appl. Phys. Suppl. **31**, 14S (1960).
12. Y.Tomioka, A.Asamitsu, H.Kuwahara, and Y.Tokura, J. Phys. Soc. Jpn. **66**, 302 (1997).
13. A.J.Millis, B.I.Shraiman, and R.Mueller, Phys. Rev. Lett. **77**, 175 (1996).