

Последовательные структурные фазовые переходы в $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$ в диапазоне 10–1120 К

А. М. Балагуров¹⁾, И. А. Бобриков, Д. В. Карпинский⁺, И. О. Троянчук⁺, В. Ю. Помякушин, Д. В. Шептяков**

Лаборатория нейтронной физики им. И.М. Франка ОИЯИ, 141980 Дубна, Московская обл., Россия

+Объединенный институт физики твердого тела и полупроводников НАН Белоруси, 220072 Минск, Белорусь

**Лаборатория рассеяния нейtronов, Институт П. Шерера, 5232 Виллиген, Швейцария*

Поступила в редакцию 2 сентября 2008 г.

Кристаллическая и магнитная структуры металлического ферромагнетика $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$ изучены с помощью дифракции нейтронов и синхротронного излучения. В ходе охлаждения от 1120 К зарегистрированы последовательные структурные переходы с понижением кристаллической симметрии от кубической ($Pm\bar{3}m$) до ромбоэдрической ($R\bar{3}c$, ~ 800 К), ромбической ($I\bar{m}ma$, ~ 300 К) и далее до триклинической при ~ 120 К. Переход из ромбической сингонии в фазу с более низкой симметрией характеризуется резким изменением анизотропии элементарной ячейки, свидетельствующим о частичном упорядочении e_g -орбиталей кобальта. Сопутствующее изменение межатомных расстояний и валентных углов приводит к аномалии в температурной зависимости магнитной восприимчивости при $T \approx 120$ К. Величина упорядоченного магнитного момента $\mu_{Co} \approx 2\mu_B$ соответствует предположению о промежуточном спиновом состоянии ионов Co^{3+} и смеси низко- и промежуточно-спиновых состояний ионов Co^{4+} .

PACS: 61.12.Ld, 75.30.-m

1. Введение. Исключительное внимание к перовскитным оксидам марганца (манганитам), возникшее в середине 1990-х годов, постепенно переключается на сложные оксиды кобальта (кобальтиты), свойства которых, так же как манганитов, определяются сильной корреляцией между атомной структурой конкретного состава и различными типами упорядочений. Под последними, как правило, имеются в виду дальний магнитный порядок, закономерное исказжение регулярной формы кислородных октаэдров (орбитальное упорядочение) и упорядоченное расположение катионов Mn или Co в различных зарядовых состояниях. В некоторых составах сложных оксидов типа $\text{Ln}_{1-x}\text{M}_x\text{CoO}_3-\delta$, где Ln – лантанид, M – щелочноземельный элемент, при определенных соотношениях ионных радиусов Ln и M, возникает еще и упорядоченное расположение этих элементов и кислородных вакансий в элементарной ячейке. Особенностью магнитных структур в кобальтитах является их связь с конкретным спиновым состоянием иона Co, которое зависит от его зарядового состояния, конфигурации октаэдров CoO_6 и может изменяться с температурой, как, например, было найдено для LaCoO_3 [1].

В серии $\text{Ln}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$ интересным, и может быть даже особым случаем является состав

$\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$ (далее PSCO). Магнитные исследования показали [2], что в Pr-содержащем составе наблюдаются два фазовых перехода при $T_C \approx 226$ К и $T_A \approx 120$ К, тогда как в соединениях с другими редкоземельными катионами есть только один высокотемпературный переход, при котором возникает ферромагнитное упорядочение. Оба перехода проявляют себя в зависимости теплоемкости от температуры (в нулевом магнитном поле), но только переход при T_C виден как изменение наклона в температурной зависимости электросопротивления. Ниже этой температуры сопротивление плавно уменьшается, что дало основание классифицировать PSCO как металлический ферромагнетик во всей области температур ниже T_C .

В упругих свойствах $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$ при T_A были найдены заметные аномалии [3], что указывает на перестройку структуры, но какого-либо изменения симметрии обнаружено не было, и природа этого перехода осталась неясной. В работе [2] предположено, что он может быть связан с кооперативным упорядочением e_g -орбиталей ионов Co^{3+} , находящихся в промежуточном спиновом состоянии ($1S, t_{2g}^5 e_g^1, S = 1$) или с изменением спинового состояния значительной части ионов Co^{3+} (подобно тому, что происходит в LaCoO_3). Однако из-за отсутствия при T_A каких-либо изменений в электрической проводимости соединения обе гипотезы казались маловероятными.

¹⁾e-mail: bala@nf.jinr.ru

Неясной оставалась ситуация и с кристаллической симметрией PSCO при низких температурах. В работе [3] нейтронные дифракционные данные при всех температурах ниже 290 К удалось удовлетворительно описать в пр. гр. $P2_1/a$. Каких-либо заметных изменений длин связей в октаэдрах CoO_6 при T_A найдено не было, что дало основание предположить связь этого перехода с кооперативными поворотами октаэдров. Однако в недавней работе [4] для состава $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3$ было найдено, что синхротронные и нейтронные дифракционные спектры соответствуют группам $I\bar{m}ma$ и $I4/mcm$ при температурах выше и ниже ~ 100 К, соответственно. Для объяснения повышения симметрии ниже точки структурного перехода авторы привлекли гипотезу об изменении электронной конфигурации празеодима с образованием ковалентной связи между празеодимом и кислородом. Следует отметить, что при низких температурах обработка дифракционных спектров в рамках тетрагональной группы приводила к сравнительно плохим критериям согласия (R-факторам и χ^2). Более того, привлечение для обработки моноклинной сингонии позволило улучшить χ^2 сразу в ~ 1.5 раза. Однако на основании отсутствия каких-либо дифракционных пиков, соответствующих $P2_1/a$, авторы работы [4] сделали выбор в пользу группы $I4/mcm$.

Из изложенного следует, что вопрос о кристаллической структуре низкотемпературной фазы PSCO и, соответственно, о природе второго магнитного фазового перехода при T_A оставался открытым. Нами предпринята попытка ответить на него, используя дифракцию нейтронов и синхротронного излучения и выполняя эксперименты на дифрактометрах с очень высоким уровнем разрешающей способности. Проведение экспериментов в широком диапазоне температур (10–1123 К) позволило, кроме того, восстановить полную последовательность структурных переходов в $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$. В настоящей работе мы сообщаем результаты этих экспериментов, из которых следует, что реальная ситуация является более сложной, чем представлялось ранее. В частности, нам удалось показать, что метрика кристаллической решетки PSCO при $T < T_A$ является с большой вероятностью триклинической.

2. Образцы и эксперимент. Синтез порошка $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$ был выполнен по обычной керамической технологии. Исходные компоненты (Pr_6O_{11} , Co_3O_4 , SrCO_3) для твердофазной химической реакции высушивались и смешивались в необходимой пропорции. Спекание керамики проводилось на воздухе при 1200 °C с последующим медленным охлаждением (50 °C/ч) до комнатной температуры. Для

анализа кристаллической структуры использовались дифракционные данные, полученные на нейтронном фурье-дифрактометре (HRFD) [5], действующем на импульсном реакторе ИБР-2 в ОИЯИ (Дубна, Россия). Его особенностью является высокая разрешающая способность ($\Delta d/d \approx 0.001$), которая к тому же практически не зависит от межплоскостного расстояния в широком интервале d_{hkl} . Магнитная структура определялась на нейтронном дифрактометре HRPT, работающем на постоянной длине волн (нами использовалась $\lambda_0 = 1.8857$ Å) на источнике SINQ (PSI, Швейцария). Нейтронные спектры измерялись в широком диапазоне температур (10–773 К), как правило, в режиме нагрева. Дополнительно PSCO был изучен на порошковых дифрактометрах высокого разрешения на источниках синхротронного излучения SLS (PSI, линия MSB) и DORIS (DESY/HASYLAB, линия B2). На SLS спектры измерялись при комнатной и некоторых (10, 50, 100, 180 К) низких температурах. На DORIS измерения проведены при комнатной и повышенных температурах, вплоть до 1123 К. Анализ данных выполнялся с помощью программ MRIA [6] и FullProf [7] с использованием встроенных таблиц для длин когерентного рассеяния и магнитных формфакторов. Пример одного из измеренных и обработанных по методу Ритвельда нейтронных дифракционных спектров приведен на рис.1, а на рис.2 показана эволюция спектров

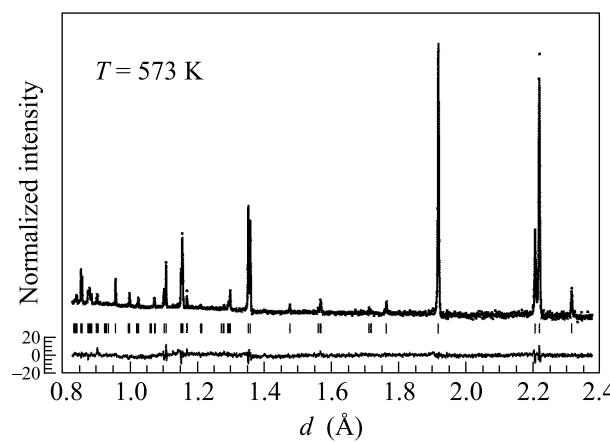


Рис.1. Нейтронный дифракционный спектр $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$, измеренный на HRFD/ИБР-2 при $T = 573$ К и обработанный по методу Ритвельда. Вертикальные штрихи указывают рассчитанные положения дифракционных пиков в фазе $R\bar{3}c$. Разностная кривая нормирована на стандартное отклонение в точке

для участка при $d_{hkl} \approx 2$ Å в интервале температур от 15 до 573 К.

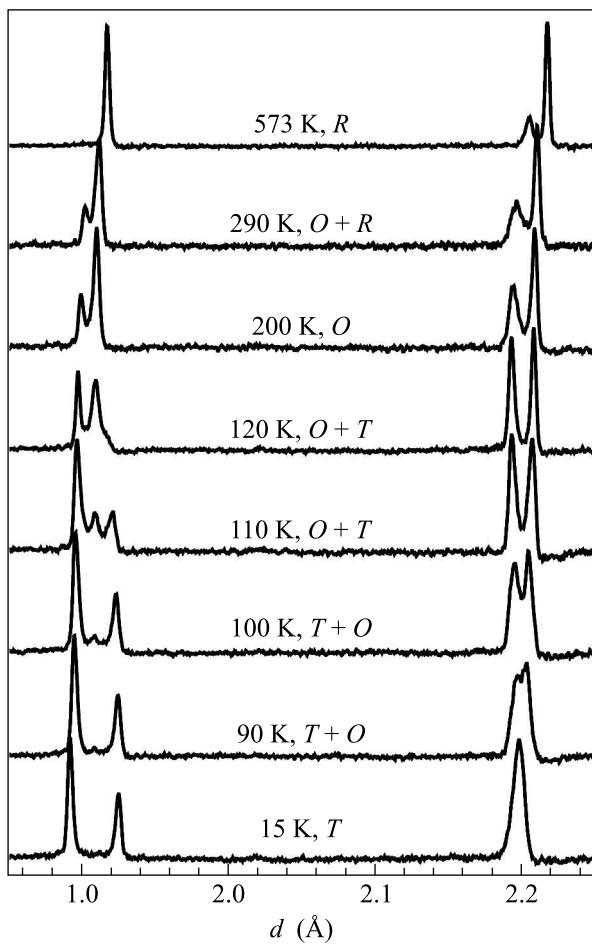


Рис.2. Характерный участок дифракционного спектра $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$, измеренный на HRFD при различных температурах. Обозначены температура (от 15 К до 573 К) и присутствующие структурные фазы: $R = R\bar{3}c$, $O = Imma$, $T = P\bar{1}$

Результаты исследования упругих свойств PSCO представлены в работе [3]. В зависимости модуля Юнга от температуры были найдены два минимума – широкий при $T \approx 300$ К и узкий при $T \approx 115$ К, что можно связать с перестройкой структуры при этих температурах. Измерение намагниченности показало, что ферромагнитное состояние возникает при температуре, несколько ниже 230 К, а при $T_A \approx 120$ К на кривой намагниченности видна аномалия, что свидетельствует о влиянии структурного перехода на магнитные свойства.

3. Структурные фазы в PSCO. При высоких температурах структура PSCO соответствует идеальному перовскиту (пр. гр. $Pm3m$) с параметром элементарной ячейки $a \approx 3.85 - 3.88$ Å. Структурный переход в ромбоэдрическую фазу (пр. гр. $R\bar{3}c$) происходит в районе 800 К. До $T \approx 330$ К структура

остается ромбоэдрической, тогда как ниже этой температуры появляются явные признаки ромбической структуры, то есть возникает двухфазное состояние. Так же как в случае состава $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3$, ромбическая структура PSCO хорошо описывается в пр. гр. $Imma$. Быстрое уменьшение доли объема, занимаемой фазой $R\bar{3}c$, и соответствующее увеличение объема фазы $Imma$ происходит в интервале температур от 300 до 290 К, что отвечает зарегистрированному в [3] минимуму на кривой зависимости модуля Юнга от температуры. В переходной области соотношение объемов, занимаемых фазами $Imma$ и $R\bar{3}c$, меняется в зависимости от направления изменения температуры, то есть структурный переход идет с гистерезисом.

Вплоть до $T \approx 120$ К, в том числе при T_C , каких-либо значимых перестроек структуры не наблюдается, кроме того, что при $T \approx 200$ К исчезают следы ромбоэдрической фазы. При 120 К доля фазы $Imma$ начинает быстро уменьшаться и появляется новая фаза, симметрия которой для состава $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3$ была интерпретирована как $I4/mcm$ [4]. Действительно, при низких температурах ($T \leq 50$ К) профиль дифракционного спектра может быть описан в этой группе. Однако из нейтронных спектров высокого разрешения следует, что качество описания неудовлетворительно и сложный профиль некоторых дифракционных пиков, в частности, тетрагонального пика (202), не воспроизводится в этой группе (предположение о существовании двух фаз $I4/mcm$ и $Imma$ лишь незначительно улучшает соответствие между экспериментальными данными и расчетом). Этот вывод становится очевидным, если температура повышается до $T \approx 100$ К (рис.3). Попытка использовать для описания низкотемпературной фазы моноклинную сингонию (группы $P2_1/c$ или $C2/m$) или комбинацию моноклинной и ромбической сингоний дает более удовлетворительный результат, но для области температур 90–120 К фактор χ^2 остается близким к 10. Радикального улучшения описания профиля дифракционного спектра во всем диапазоне 10–120 К удается добиться только при понижении симметрии ячейки до триклинической. Фактор χ^2 при этом уменьшается в 3–4 раза. При сравнении триклинической и моноклинной (при любом выборе пространственной группы) элементарных ячеек оказывается, что их линейные параметры и угол γ практически совпадают, а улучшение описания профилей пиков связано только с тем, что углы α и β триклинической ячейки отличаются от 90° . Аналогичные проблемы возникают при попытке анализа синхротронных данных в области темпера-

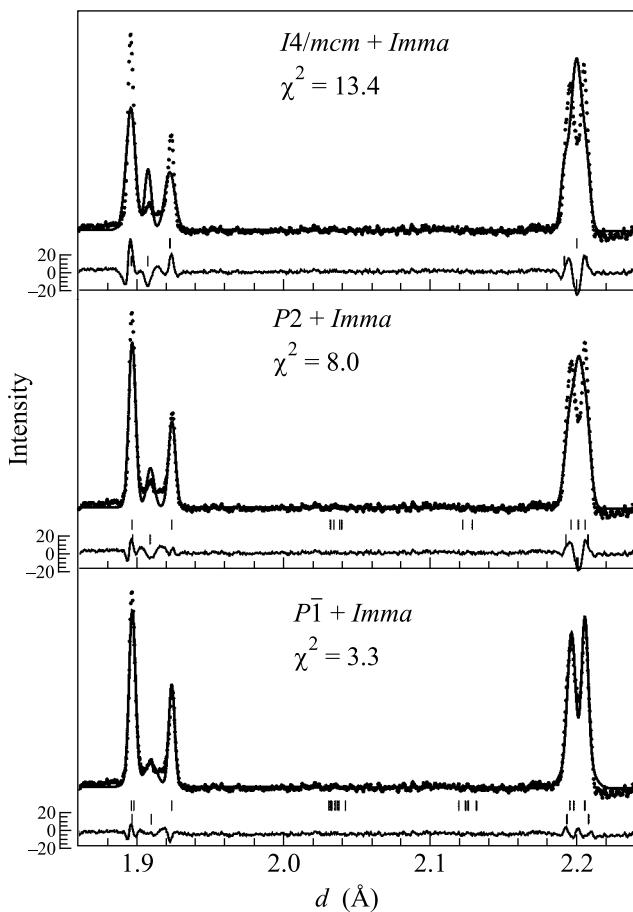


Рис.3. Характерный участок дифракционного спектра $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$, измеренный на HRFD при $T = 100\text{ K}$. Описание основной фазы ($\sim 85\%$) проведено в рамках пр. гр. $I4/mcm$, $P2$ и $P\bar{1}$ (сверху вниз). Дополнительная фаза ($\sim 15\%$) обрабатывалась в пр. гр. $Imma$. Факторы χ^2 , составляющие 13.4, 8.0 и 3.3 (сверху вниз) относятся ко всему спектру, для обработки которого использовался интервал d_{hkl} от 0.83 до 2.37 \AA . Правая (при $d \approx 2.2\text{ \AA}$) и левая (при $d \approx 1.9\text{ \AA}$) группы пиков соответствуют индексам Миллера (202) и (004)/(220) тетрагональной фазы с параметрами ячейки $a = 5.3634\text{ \AA}$, $c = 7.6923\text{ \AA}$

тур, близких к 100 K. Причем, как для нейтронных, так и для синхротронных спектров согласие отсутствует уже на уровне описания профиля с уточнением только метрики кристаллической решетки (режим Profile Matching в программе FullProf). Предварительные результаты анализа по методу Ритвельда подтверждают правомерность использования триклинной симметрии для описания структуры PSCO при $T < 120\text{ K}$.

Таким образом, основная низкотемпературная фаза имеет триклинную или (с меньшей вероятностью) моноклинную симметрию. Согласно нейтрон-

ным данным, при нагреве образца от 10 K резкое уменьшение объема (до 20%), занимаемого этой низкосимметричной фазой, происходит в диапазоне от 90 до 110 K, но ее заметное количество отчетливо прослеживается вплоть до 150 K. Полная диаграмма структурных фаз кристалла приведена на рис.4. Из

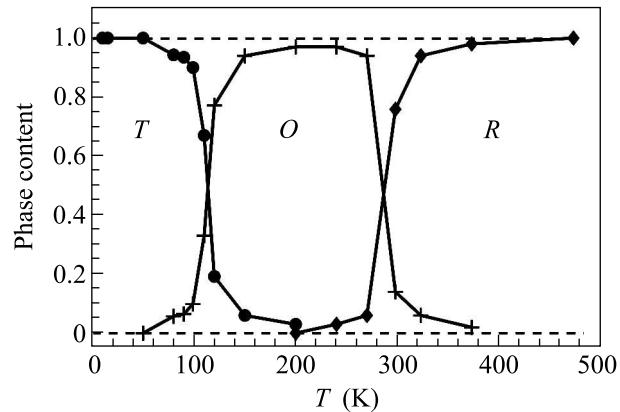


Рис.4. Содержание различных структурных фаз $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$ – триклинной, ромбической и ромбоэдрической – в диапазоне от 10 до 480 K. Диаграмма построена по данным, полученным на HRFD. Кубическая фаза возникает при нагревании до $T \approx 800\text{ K}$

нее видно, что переходные области, в которых фазы сосуществуют, занимают довольно широкие интервалы температур, что, по-видимому, связано с химической неоднородностью структуры. Соответственно, природа этого явления совершенно другая, чем у фазового расслоения, наблюдавшегося в манганинах, когда сосуществуют одинаковые кристаллические фазы с разным типом магнитного упорядочения (см., например, [8]). Дифракционные пики каждой из фаз имеют нормальную ширину (ближнюю к ширине функции разрешения дифрактометра) при температурах, где фаза является основной, но в переходных областях пики заметно уширены, что, может быть, связано как с эффектом размера, так и возникающими внутренними микронапряжениями.

Причина, по которой при низких температурах приближенное описание дифракционного спектра возможно в тетрагональной или моноклинной группах, становится понятной, если проанализировать температурную зависимость параметров триклинной элементарной ячейки. Линейные параметры (рис.5) в базисной плоскости при $T < 100\text{ K}$ отличаются друг от друга всего на $\sim 0.005\text{ \AA}$. Отличие угловых параметров от 90° также невелико, составляя $\leq 0.2^\circ$. Однако при более высоких температурах триклинная метрика становится более четко выраженной, а прослеживание температурной эволюции параметров

Кристаллографические данные структурных фаз $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$. Указан интервал температур, в котором фаза является основной. В первой колонке в скобках указаны температуры, для которых приведены параметры элементарных ячеек и объем (для $Z = 4$). Статистическая ошибка приведенных величин составляет около единицы в последней значащей цифре

Пр. группа	$\Delta T, \text{K}$	$a, \text{\AA}$	$b, \text{\AA}$	$c, \text{\AA}$	α°	β°	γ°	$V, \text{\AA}^3$
$Pm\bar{3}m$ (973 K)	> 800	3.8643	3.8643	3.8643	90	90	90	231.7
$R\bar{3}c$ (473 K)	300 – 800	5.4015	5.4015	5.4015	60.34	60.34	60.34	224.6
$I\bar{m}\bar{m}a$ (200 K)	120 – 290	5.3795	7.5980	5.4316	90	90	90	222.0
$P\bar{1}$ (15 K)	< 110	5.3561	7.6999	5.3616	89.87	90.02	90.24	221.1

позволяет думать о ее реальном существовании и при низких температурах. Объем элементарной ячейки (приведенный к одинаковому количеству формульных единиц) в зависимости от температуры ведет се-

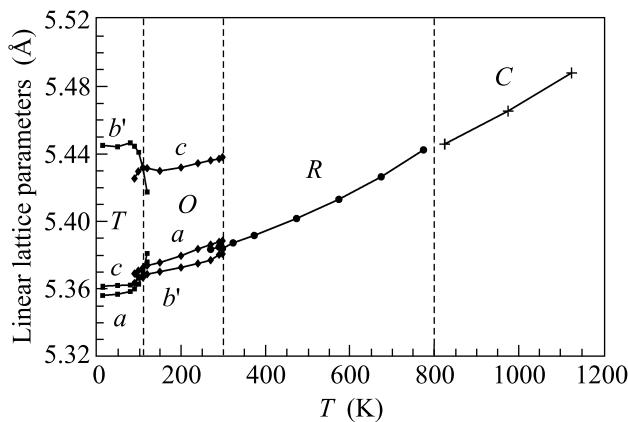


Рис.5. Зависимость приведенных (для $Z = 4$, $b' = b/\sqrt{2}$) линейных параметров элементарной ячейки $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$ от температуры для всех изученных фаз: кубической (C , $Pm\bar{3}m$), ромбоэдрической (R , $R\bar{3}c$), ромбической (O , $I\bar{m}\bar{m}a$) и триклинической (T , $P\bar{1}$). Данные для кубической фазы получены на источнике синхротронного излучения, остальные – на HRFD. Границы между фазами показаны пунктирными линиями

бя как гладкая функция. Однако при переходах между фазами наблюдается разрыв в производной. Характерные параметры элементарных ячеек для всех наблюденных фаз приведены в таблице.

Следует отметить, что в низкотемпературной фазе ни в нейтронных, ни в синхротронных дифракционных спектрах не удалось зафиксировать рефлексы, сверхструктурные по отношению к ромбической сингонии. Это означает, что потеря элементов симметрии, влияющих на погасания (центрировки и плоскостей скользящего отражения), сопровождается практически однородным (мартенситным) искажением структуры, то есть с сохранением относительных координат атомов. Соответственно, интенсивности сверхструктурных пиков очень малы, а по-

нижение симметрии проявляется в изменении метрики решетки, что сопровождается расщеплением позиций основных дифракционных пиков.

4. Магнитная структура PSCO. Для уточнения магнитной структуры PSCO использовались нейтронные дифракционные данные, полученные на HRPT при 15 K. Поскольку никаких сверхструктурных пиков наблюдало не было, наиболее вероятным вариантом магнитного упорядочения является ферро- или ферримагнитная структура. Для уменьшения количества переменных симметрийный анализ был проведен в рамках пр. гр. $I4/mcm$ с нулевым волновым вектором структуры. При этом возможны три модели, в каждой из которых моменты кобальта лежат в базисной плоскости (перпендикулярно длинной оси ячейки), но с различной взаимной ориентацией моментов атомов, находящихся в узлах и в центре плоскости. Наилучший фактор согласия для магнитных пиков получен для ферромагнитной модели с моментами, почти параллельными одной из координатных осей. В двух других моделях по одной из координатных осей появляется антиферромагнитная компонента. Поскольку различие в факторах согласия для проверенных моделей невелико, а корреляции между магнитными и структурными параметрами значительны, то сделать однозначный выбор пока не представляется возможным. Абсолютная величина момента зависит от модели и изменяется в интервале от $1.6 \mu_B$ до $2.4 \mu_B$, в который попадает и ранее опубликованное значение $\mu_{Co} = 1.8 \mu_B$ [3]. Этот интервал значений μ_{Co} не противоречит высказывавшемуся в [2] предположению о том, что в PSCO ионы Co^{3+} находятся в промежуточном спиновом состоянии ($S = 1$), а ионы Co^{4+} – в смеси низко- ($S = 1/2$) и промежуточно-спиновых состояний ($S = 3/2$). Признаков упорядочения магнитных моментов Pr^{3+} найдено не было.

5. Обсуждение результатов. Из приведенных данных следует, что при $T_A \approx 120$ K происходит понижение кристаллической симметрии из ромбической в триклиническую (или моноклинную) и, со-

ответственно, изменение межатомных расстояний и валентных углов. Об уровне этих изменений можно судить, сравнивая параметр анизотропии ячейки $\nu = b/(a^2 + c^2)^{1/2}$ до и после перехода. В ромбической фазе октаэдры CoO_6 имеют практически регулярную форму (все расстояния $\text{Co}-\text{O}$ примерно равны друг другу) и $\nu \approx 0.994$, при этом $c > a \approx b'$, где $b' = b/\sqrt{2}$. В низкосимметричной фазе соотношение между параметрами меняется, а именно, $b' > a \approx c$, и возникает заметная анизотропия ячейки с $\nu \approx 1.016$ (рис.6), свидетельствующая о, по крайней мере, не-

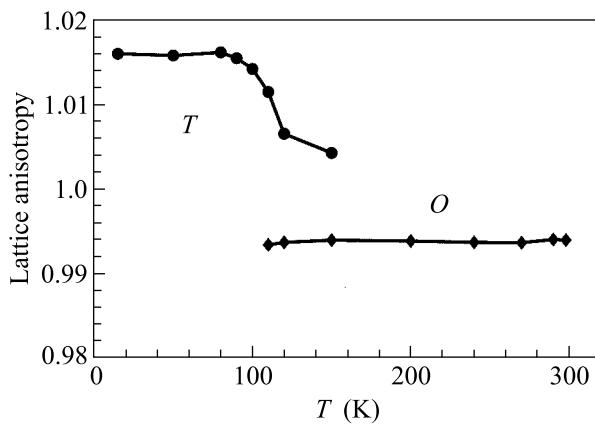


Рис.6. Анизотропия $\nu = b/(a^2 + c^2)^{1/2}$ элементарной ячейки $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$ для ромбической (O) и триклинической (T) фаз. В O -фазе октаэдры CoO_6 имеют практически регулярную форму. Значения $\nu > 1$ означают преимущественное упорядочение e_g орбиталей кобальта вдоль оси b ячейки

которой степени упорядочения e_g -орбиталей кобальта вдоль оси b . Сопутствующие изменения межатомных расстояний и валентных углов приводят к перестройке магнитных взаимодействий и к появлению аномалий в температурной зависимости магнитной восприимчивости при $T_A \approx 120$ К.

Понижение кристаллической симметрии при формировании сверхструктур, связанных с зарядовым или орбитальным упорядочением, хорошо известно для перовскитных соединений марганца. Например, в структуре $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ упорядочение ионов Mn^{3+} и Mn^{4+} сопровождается выходом Mn^{4+} из частной позиции и понижением ромбической симметрии до моноклинной [9], что связывается с разными ионными радиусами Mn^{3+} и Mn^{4+} и разной конфигурацией кислородных октаэдров вокруг них. В работе [10] показано, что в системе $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ при $x \approx 0.11$ при понижении температуры ромбическая фаза сменяется моноклинной ($T_C \approx 320$ К), а затем триклинической ($T_C \approx 110$ К). Переходы совершаются с сохранением объема элементарной ячейки,

но с изменением ее метрики, а именно, в триклинической фазе возникает отклонение углов между базисными векторами от 90° на уровне от 0.05° до 0.2° . Так же, как для PSCO, в работе [10] не удалось найти сверхструктурных рефлексов, связанных с понижением симметрии. Авторы [10] затрудняются пояснить природу найденных структурных переходов и только предполагают, что оба они могут быть связаны с изменением типа ян-тэллеровских искажений MnO_6 октаэдров. Это предположение было впоследствии подкреплено результатами работы [11], в которой состав $\text{La}_{7/8}\text{Sr}_{1/8}\text{MnO}_3$ изучался методом резонансного рассеяния рентгеновских лучей.

Рассмотрение, проведенное в работе [12] для мanganитов, указывает, что при наличии ян-тэллеровского иона одной из причин, приводящих к формированию разнообразных сверхструктур, связанных с орбитальным упорядочением, могут быть упругие напряжения решетки, возникающие из-за внутренней неоднородности структуры сложных перовскитных оксидов. Однако для кобальтидов адекватный теоретический анализ этого явления пока отсутствует. Тем не менее, полученные нами данные об изменении при T_A анизотропии решетки (параметр ν) PSCO позволяют и в этом случае предполагать связь фазового перехода с возникновением когерентных искажений кислородных октаэдров. Степень их проявления заметно меньше, чем в типичных ситуациях с мanganитами. Например, в LaMnO_3 орбитальное упорядочение в плоскости (ac) $(3x^2 - r^2)/(3z^2 - r^2)$ -типа (установка $Pnma$) приводит к апикально сжатым октаэдрам с $\nu \approx 0.964$ (см., например, [13]). Наоборот, в структуре $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ при $x > 0.6$ орбитальное упорядочение $(3y^2 - r^2)$ -типа происходит в апикальном направлении, соответственно, $1 < \nu = 1.045$ [14]. В обоих случаях отличие ν от единицы в несколько раз больше, чем для PSCO. Окончательное прояснение этого вопроса возможно после завершения анализа структуры низкотемпературной фазы, что, однако, является достаточно сложной задачей.

Авторы благодарны В.Г. Симкину за большую помощь в проведении нейтронных экспериментов на HRFD. Работа поддерживалась грантом Российского фонда фундаментальных исследований #06-02-16032 и совместным грантом РФФИ-БРФФИ # 08-02-90018. Нейтронные эксперименты выполнены на импульсном реакторе ИБР-2 (ОИЯИ, Дубна) и на нейтронном источнике SINQ (Институт П.Шерера, Виллиген, Швейцария). Синхротронные эксперименты выполнены на источниках DORIS (ДЕЗИ, Гамбург, Германия) и SLS (Институт П.Шерера, Виллиген, Швейцария).

-
1. P. G. Radaelli and S-W. Cheong, Phys. Rev. B **66**, 094408 (2002).
2. R. Mahendiran and P. Schiffer, Phys. Rev. B **68**, 024427 (2003).
3. И.О. Троянчук, Д.В. Карпинский, А.Н. Чобот и др., Письма в ЖЭТФ **84**, 180 (2006).
4. И. О. Троянчук, Д. В. Карпинский, В. В. Ефимов и др., Письма в ЖЭТФ **87**, 357 (2008).
5. A. M. Balagurov, Neutron News **16**, 8 (2005).
6. V. B. Zlokazov and V. V. Chernyshev, J. Appl. Cryst. **25**, 447 (1992).
7. T. Roisnel and J. Rodriguez-Carvajal, J. Mater. Sci. Forum **378–381**, 118 (2001).
8. А. М. Балагуров, И. А. Бобриков, В. Ю. Помякушин и др., ЖЭТФ **133**, 605 (2008).
9. P. G. Radaelli, D. E. Cox, M. Marezio, and S-W. Cheong, Phys. Rev. B **55**, 3015 (1997).
10. D. E. Cox, T. Iglesias, E. Moshopoulou et al., Phys. Rev. B **64**, 024431 (2001).
11. J. Geck, P. Wochner, D. Bruns et al., Phys. Rev. B **69**, 104413 (2004).
12. D. I. Khomskii and K. I. Kugel, Phys. Rev. B **67**, 134401 (2003).
13. Th. Proffen, R. G. DiFrancesco, S. J. L. Billinge et al., Phys. Rev. B **60**, 9973 (1999).
14. R. Kajimoto, H. Yoshizawa, H. Kawano et al., Phys. Rev. B **60**, 9506 (1999).