

ИЗМЕНЕНИЯ МАГНИТНОЙ СТРУКТУРЫ (La_{0.25}Pt_{0.75})_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃ ПРИ ИЗОТОПИЧЕСКОМ ЗАМЕЩЕНИИ ¹⁶O НА ¹⁸O

А.М.Балагуров, В.Ю.Помякушин, Д.В.Шептяков, В.Л.Аксенов,
Н.А.Бабушкина⁺, А.М.Белова⁺, А.Н.Талденков⁺, А.В.Инюшкин⁺, П.Фишер*,
М.Гутман*, Л.Келер*, О.Ю.Горбенко[□], В.А.Амеличев[□], А.Р.Кауль[□]

Лаборатория нейтронной физики Объединенного института ядерных исследований
141980 Дубна, Россия

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

* Институт П.Шерера
CH-5232 Виллиген, Швейцария

□ Московский государственный университет
119899 Москва, Россия

Поступила в редакцию 2 декабря 1998 г.

Недавно был обнаружен гигантский изотопический эффект при замещении кислорода ¹⁶O на ¹⁸O в (La_{0.25}Pt_{0.75})_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃, приводящий к смене низкотемпературного металлического состояния на диэлектрическое [1]. В настоящей работе методом дифракции нейтронов изучена температурная эволюция магнитной структуры двух образцов этого соединения, один из которых содержал естественную смесь изотопов кислорода, 99.7% ¹⁶O, а другой был обогащен на 75% изотопом ¹⁸O. Установлено, что при комнатной температуре образцы являются кристаллографически идентичными. При понижении температуры образец с ¹⁶O последовательно испытывает антиферро- ($T_{AFM} = 150$ K) и ферромагнитный ($T_{FM} = 110$ K) переходы, приводящие к установлению неколлинеарной ферромагнитной структуры, в то время как в образце с ¹⁸O возникает чисто антиферромагнитный ($T_{AFM} = 150$ K) порядок. Температурные зависимости интенсивностей дифракционных пиков, связанных с зарядовым упорядочением, существенно разные в образцах с ¹⁶O и ¹⁸O и коррелируют с поведением их электрического сопротивления и магнитной структуры.

PACS: 61.12.Ld, 75.30.-m

Исследования последних лет показали, что низкотемпературное состояние манганитов с перовскитной структурой $A_{1-x}A'_xMn_{1-x}^{3+}Mn_x^{4+}O_3$, где А – La или редкоземельный ион, А' – щелочноземельный двухвалентный катион Ca, Sr и др., определяется балансом нескольких типов взаимодействий и может быть легко модифицировано изменением состава или внешним воздействием (см., например, обзоры [1, 2] и работу [3]). Фазовый переход из парамагнитного диэлектрического в ферромагнитное металлическое состояние (переход диэлектрик – металл) традиционно описывается в рамках модели "двойного обмена" [4], на основе которой были предсказаны возможные магнитные конфигурации и интерпретирована корреляция между магнитными и транспортными свойствами [5, 6].

Наблюдаемые особенности фазовых переходов в перовскитных манганитах (широко известных в настоящее время как СМР-соединения, что связано с обнаруженным в них эффектом "колоссального" магнитосопротивления [7]) не могут быть объяснены в рамках только модели двойного обмена и делают необходимым учет допол-

нительных эффектов (динамического и статического эффектов Яна – Теллера, упорядочения зарядов Mn^{3+} и Mn^{4+} в структуре и др.), для выяснения роли которых требуются целенаправленные эксперименты.

Особого внимания заслуживает исследование взаимосвязи электронной и фононной подсистем в манганитах. Большое число свидетельств важности этой взаимосвязи приведено в недавнем обзоре [8]. Прямым экспериментальным методом изучения влияния динамики колебаний атомов на физические свойства является изотопное замещение [9–11]. Так, в первой работе на эту тему [9] для соединения $La_{0.8}Ca_{0.2}MnO_3$ найдено, что температура Кюри понижается на 21 К при 95%-ном замещении ^{16}O на ^{18}O , что значительно превышает сдвиги температуры магнитных или электронных фазовых переходов в других ранее исследованных оксидах, например, ВТСП. В работе [11] эффект изотопного замещения исследован для соединения $(La_{1-y}Pr_y)_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ с $y = 0.75$, выбор которого основан на критической величине толерантного фактора перовскитной структуры для этого состава (~ 0.91), при которой структура становится особенно чувствительной к различным физическим воздействиям. Авторами [11] обнаружено, что этот состав с естественным изотопическим содержанием кислорода (99.7% ^{16}O , далее по тексту обозначен как O-16) становится металлом при $T \approx 100$ К, а для состава с обогащением изотопом ^{18}O на 85% (далее по тексту обозначен как O-18) происходит не просто уменьшение температуры перехода в металлическое состояние, а соединение остается диэлектрическим вплоть до 4 К (рис.1). Аналогичный эффект был обнаружен и в соединении $(La_{0.5}Nd_{0.5})_{0.67}Ca_{0.33}MnO_3$ [12].

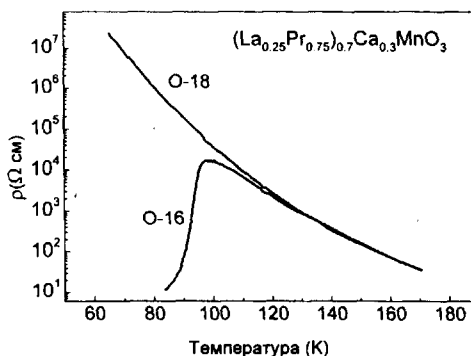


Рис.1. Зависимость сопротивления соединения $(La_{0.25}Pr_{0.75})_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ для образцов O-16 и O-18 от температуры в области фазового перехода образца O-16 в металлическое состояние ($T_{IM} \approx 100$ К). Сопротивление образца O-18 имеет полупроводниковую зависимость вплоть до гелиевой температуры

В настоящей работе изучено влияние на магнитную структуру изотопического замещения ^{16}O на ^{18}O в $(La_{1-y}Pr_y)_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ с $y = 0.75$. Так же, как это было сделано в нашей предыдущей работе [13] по составу с $y = 0.5$, мы использовали метод дифракции нейтронов для идентификации магнитной структуры и для выявления изменений атомной структуры, сопровождающих колоссальный изотоп-эффект.

Образцы были приготовлены 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 час. Окончательная термообработка проводилась отжигом спрессованных таблеток при 1200°C на воздухе в течение 12 час.

Процесс обогащения состава $(La_{0.25}Pr_{0.75})_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ изотопами кислорода проходил при $T = 950^\circ\text{C}$ при $p = 1$ атм. Одновременно отжигались два образца массой по 5 г: один в атмосфере ^{16}O (обогащение 99.7%), другой – в атмосфере ^{18}O (обогащение 85%). В двух кварцевых трубках, расположенных параллельно в печи, находились платиновые тигли с порошками. Каждая трубка была частью замкнутого контура. В одном контуре циркулировал кислород ^{16}O , в другом – кислород ^{18}O . Было проведено 11 последовательных смен атмосферы кислорода в контуре. Обедненный в результате обмена газообразный кислород удалялся из контура и контур заполняли "свежим" кислородом ^{18}O с изотопическим обогащением 85%. Общее время отжига при 950°C составило 100 час. Содержание ^{18}O в полученном образце составило 75%, как следовало из изменения веса образца и результатов масс-спектрометрического анализа атмосферы кислорода в контуре.

Нейтронтографические эксперименты были выполнены на дифрактометре DMC в Институте П.Шеррера на источнике SINQ. Дифракционные спектры измерялись в режиме отогрева образца в диапазоне от 12 до 293 К. Образцы упаковывались в герметичный ванадиевый контейнер (8 мм диаметром и 40 мм высотой), заполненный гелием. Магнитная структура анализировалась по дифракционным спектрам, измерявшимся на длине волны $\lambda = 2.5616 \text{ \AA}$. Уточнение по методу Ритвельда (программа FULLPROF, пространственная группа $Pnma$) проводилось в диапазоне углов рассеяния $2\theta = 10 - 90^\circ$, что соответствует интервалу d_{hkl} от 1.8 до 14.7 \AA .

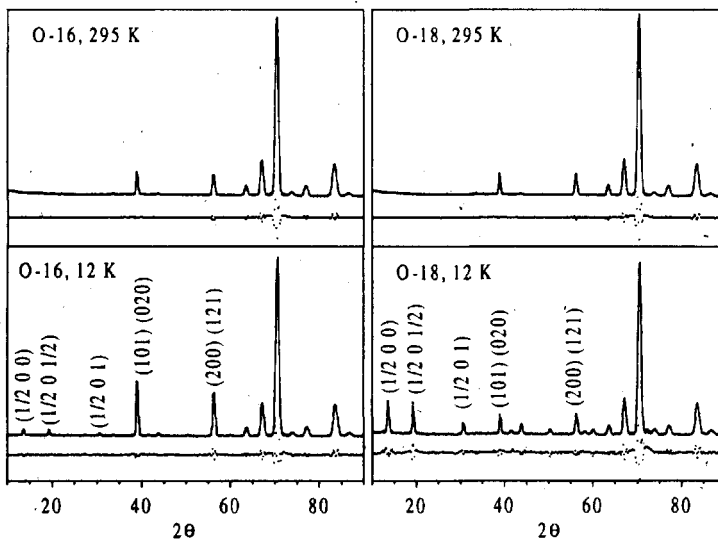


Рис.2. Дифракционные спектры образцов O-16 и O-18 измеренные при комнатной температуре (верхние рисунки) и при $T = 12$ К (нижние рисунки). При комнатной температуре спектры не отличаются друг от друга. При низкой температуре видно значительно увеличенную интенсивность AFM пиков $(1/2 0 0)$ и $(1/2 0 1/2)$ образца O-18, в то время как в спектре образца O-16 увеличена интенсивность FM пиков $(101)/(020)$ и $(200)/(121)$. Нижние кривые на рисунках представляют собой разность измеренной и вычисленной по методу Ритвельда интенсивностей и демонстрируют их хорошее соответствие

Очевидно, что необходимым условием для корректного сравнения результатов, получаемых на образцах с изотопным замещением, является их кристаллографическая идентичность. Обработка дифракционных спектров, измеренных при ком-

натной температуре, что образцы O-16 и O-18 действительно являются идентичными, в частности, по содержанию кислорода с точностью ± 0.03 . Лучшую точность дает сравнение параметров элементарной ячейки обоих образцов. Их измерение, проведенное при комнатной температуре на нейтронном дифрактометре высокого разрешения ФДВР в Дубне, дало следующие результаты: $a = 5.45657(7) \text{ \AA}$, $b = 7.69294(9) \text{ \AA}$, $c = 5.44788(8) \text{ \AA}$ для O-16 и $a = 5.45673(6) \text{ \AA}$, $b = 7.69315(8) \text{ \AA}$, $c = 5.44786(7) \text{ \AA}$ для O-18, то есть параметры элементарных ячеек совпадают с точностью 0.002 – 0.004%. Сравнение с известными зависимостями параметров ячейки манганитов от количества кислорода (см., например, [14]) приводит в этом случае к верхней оценке ± 0.002 для разницы в кислородном содержании образцов O-16 и O-18. Данные химического анализа образцов O-16 и O-18 методом иодометрии, описанном в [15], согласуются с этой оценкой: содержание кислорода в O-16 отвечает индексу $x = 2.995 \pm 0.008$, а в O-18 – индексу $x = 2.996 \pm 0.005$ в общей формуле $(\text{La}_{0.25}\text{Pr}_{0.75})_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_x$.

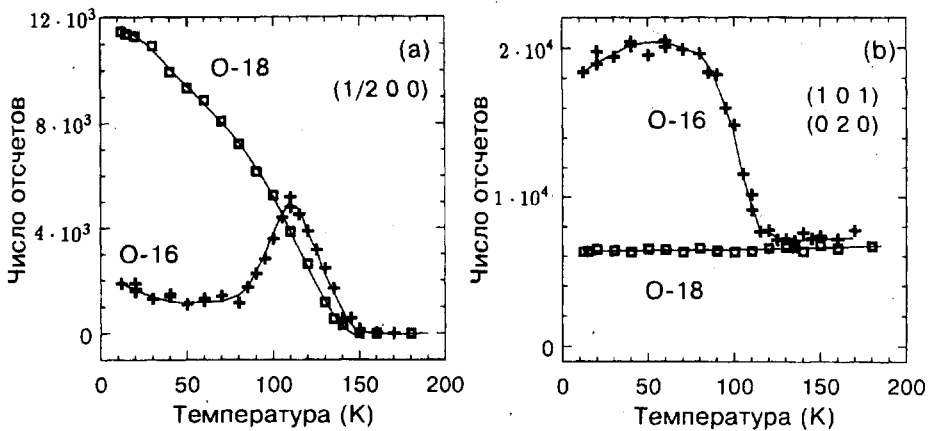


Рис.3. Зависимости от температуры интенсивностей характерных дифракционных пиков образцов O-16 и O-18: (а) AFM пика (1/2 0 0), (б) FM пиков (101)/(020). Уменьшение при $T < 50 \text{ K}$ интенсивности пиков (101)/(020) образца O-16 связано с упорядочением магнитных моментов Pr. Линии проведены для удобства восприятия

На рис.2 показаны характерные нейтронограммы, измеренные на образцах O-16 и O-18 при комнатной температуре и $T = 12 \text{ K}$. Видно, что с понижением температуры на нейтронограммах обоих образцов появляются сверхструктурные рефлексы типа (1/2 0 0) и (1/2 0 1/2) при $2\theta = 13.6^\circ$ и 19.2° , связанные с установлением антиферромагнитного (AFM) порядка. Интенсивность этих пиков значительно больше для образца O-18. На нейтронограмме от O-16 при $T = 12 \text{ K}$ хорошо заметен увеличенный вклад в ядерные брэгговские пики типа (101)/(020) и (200)/(121) при $2\theta = 39^\circ$ и 56° , который возникает при установлении ферромагнитного (FM) порядка. Зависимости от температуры интенсивностей AFM и FM пиков в обоих образцах показаны на рис.3. Для O-18 интенсивность AFM пиков монотонно возрастает при понижении температуры, для O-16 зависимость имеет немонотонный характер с максимумом при $T \approx 110 \text{ K}$, который коррелирует с возникновением FM компоненты в соответствующих брэгговских пиках. Интенсивность пиков (101)/(020) образца O-16 (рис.3б) ниже 50 K несколько уменьшается, что по аналогии с работой [16] может быть интерпретировано как результат упорядочения магнитных моментов атомов

Рг. Для образца O-18 FM вклад в дифракционные пики в пределах достигнутой статистической точности ($\sim 1.3\%$) отсутствовал.

Уточнение магнитной структуры образца O-16 проводилось в модели из двух антиферромагнитных фаз AFM1 и AFM2 и ферромагнитной фазы FM1 с магнитными моментами на атомах Mn. Фаза AFM1 описывалась в удвоенной по параметру a кристаллической ячейке с вектором распространения $\mathbf{k}_1 = (1/2 \ 0 \ 0)$, фаза AFM2 – в удвоенной по параметрам a и c ячейке с вектором распространения $\mathbf{k}_2 = (1/2 \ 0 \ 1/2)$. Для образца O-18 уточнение магнитной структуры проводилось аналогичным образом, но без FM компоненты. Значения магнитных моментов Mn практически не зависят от их ориентации. Перебор вариантов с различными направлениями моментов вдоль базисных направлений привел к наилучшему согласию между измеренными и вычисленными интенсивностями при ориентации Mn моментов вдоль оси b в AFM фазах и вдоль оси c в FM фазе. На рис.4 показаны зависимости уточненных магнитных моментов μ_{AFM1} , μ_{AFM2} , μ_{FM} от температуры. Образующаяся в образце O-16 магнитная структура может быть представлена как неколлинеарная (скошенная) ферромагнитная, аналогичная структуре, наблюдавшейся для составов $Pt_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ [3] и $Pt_{0.65}(Ca_{0.7}Sr_{0.3})_{0.35}MnO_3$ [17]. В образце O-18 произошло не только подавление электрической проводимости, но и полное подавление ферромагнитной компоненты, что до сих пор не наблюдалось в составах с Pt с естественным содержанием изотопов кислорода. Таким образом, изотопное замещение не свелось к простому сдвигу по магнитной фазовой диаграмме $T_c(\langle T_A \rangle)$, а привело к принципиально новому магнитному состоянию.

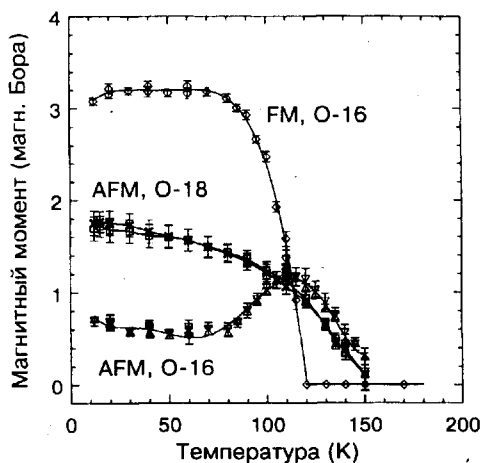


Рис.4. Зависимости от температуры величины магнитных моментов Mn (в магнетонах Бора) для FM и AFM компонент образца O-16 и AFM компонент образца O-18. Для образца O-16 точки при некоторых температурах измерялись дважды. В обоих образцах величины AFM моментов для подрешеток с разными векторами распространения практически совпадают. Линии проведены для удобства восприятия

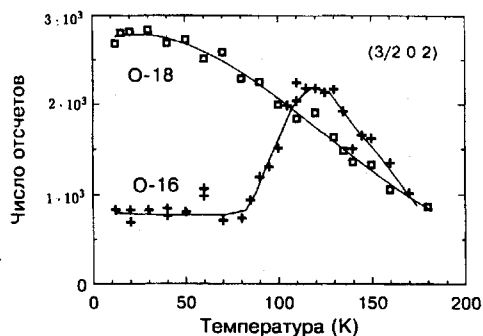


Рис.5. Зависимости от температуры интенсивности SO пика (3/2 0 2) образцов O-16 и O-18. При комнатной температуре этот пик отсутствует. Для образца O-16 точки при некоторых температурах измерялись дважды. Линии проведены для удобства восприятия

В обоих образцах AFM упорядочению ($T_{AFM} \approx 150$ K) предшествует возникновение слабых сверхструктурных рефлексов типа (3/2 0 2) при $T_{SO} \approx 180$ K

(рис.5). Возникновение таких рефлексов связывается с зарядовым упорядочением (СО-упорядочение) катионов Mn^{3+}/Mn^{4+} , приводящем к удвоению периода решетки вдоль a и понижению пространственной симметрии структуры до моноклинной $P2_1/m$ [18], хорошо изученным для состава $Pt_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ [3, 19].

Приведенные экспериментальные результаты показывают, что при $T > T_{CO}$ образцы О-16 и О-18 кристаллографически идентичны и аналогичны другим CMR соединениям с таким же соотношением катионов Mn^{3+} и Mn^{4+} . Ниже $T = T_{CO} \approx 180$ К в обоих образцах начинается процесс зарядового упорядочения. При $T = T_{AFM} \approx 150$ К магнитные моменты марганца начинают упорядочиваться антиферромагнитно, образуя структуру с двумя векторами распространения $k_1 = (1/2 \ 0 \ 0)$ и $k_2 = (1/2 \ 0 \ 1/2)$ (псевдо-СЕ-структура [3]). Таким образом, до 110 К процессы СО и AFM упорядочения в обоих образцах развиваются идентично. Ниже $T = T_{FM} \approx 110$ К в образце О-16 начинается FM упорядочение моментов марганца. Следует особо отметить, что изотопическое замещение кислорода не привело к изменению T_{CO} и T_{AFM} .

В работе [20] показано, что состав $(La_{1-y}Pr_y)_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ с $y = 0.75$ находится вблизи границы между металлическим и диэлектрическим состояниями и даже относительно слабое воздействие, в том числе изотопическое замещение кислорода [11], способно перевести одно состояние в другое. Возможная микроскопическая модель такого перехода, в которой величина интеграла перескока электронов между соседними ионами связывается с приведенной массой ионов, изложена в [20]. В настоящей работе определена магнитная структура соединения $(La_{0.25}Pr_{0.75})_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ и показано, что при изотопическом замещении ^{16}O на ^{18}O изменение электронного состояния (металл – диэлектрик) полностью коррелирует с изменениями магнитной структуры (неколлинеарный ферромагнетик – чистый антиферромагнетик) и процессом зарядового упорядочения катионов Mn^{3+} и Mn^{4+} .

Работа поддерживалась грантами Российского фонда фундаментальных исследований (проекты 96-02-17823, 97-02-16665, 96-15-96738 и 97-03-32979) и ИНТАС-РФФИ (проекты I-96-0639 и IR-97-1954).

1. C.N.R.Rao, A.K.Cheetham, and R.Mahesh, Chem. Mater. **8**, 2421 (1996).
2. A.P.Ramirez, J.Phys.: Condens. Matter. **9**, 8171 (1997).
3. D.Cox, P.G.Radaeli, M.Marezio, and S.-W.Cheong, Phys. Rev. **B57**, 3305 (1998).
4. C.Zener, Phys. Rev. **82**, 403 (1951).
5. J.B.Goodenough, Phys. Rev. **100**, 564 (1955).
6. Z.Jirak, S.Krupicka, Z.Simsa et al., J.Magn. Magn. Mater. **53**, 153 (1985).
7. S.Jin, M.McCormac, T.H.Tiefel et al., J. Appl. Phys. **76**, 6929 (1994).
8. A.J.Millis, Nature (London) **392**, 147 (1998).
9. G.M.Zhao, K.Conder, H.Keller, and K.A.Muller, Nature (London) **381**, 676 (1996).
10. J.P.Frank, I.Isaac, W.Chen et al., Phys. Rev. **B58**, 5189 (1998).
11. N.A.Babushkina, L.M.Belova, O.Yu.Gorbenko et al., Nature (London) **391**, 159 (1998).
12. G.M.Zhao, H.Keller, J.Hofer et al., Sol. St. Comm. **104**, 57 (1997).
13. А.М.Балагуров, В.Ю.Помякушин, В.Л.Аксенов и др., Письма в ЖЭТФ **67**, 672 (1998).
14. C.Ritter, M.R.Ibarra, J.M.De Teresa et al., Phys. Rev. **B56**, 8902 (1997).
15. I.G.Krogh Andersen, E.Krogh Andersen et al., J. Solid. State Chem. **113**, 320 (1994).
16. Z.Jirak, S.Vratislav, and J.Zajicek, Phys. Stat. Sol. (a) **52**, K39 (1979).
17. H.Yoshizawa, R.Kajimoto, H.Kawano et al., Phys. Rev. **B55**, 2729 (1997).
18. P.G.Radaeli, D.E.Cox, M.Marezio, and S.-W.Cheong, Phys. Rev. **B55**, 3015 (1997).
19. H.Yoshizawa, H.Kawano, Y.Tomioka, and Y.Tokura, Phys. Rev. **B52**, R13145 (1995).
20. N.A.Babushkina, L.M.Belova, V.I.Ozhogin et al., J. Appl. Phys. **83**, 7369 (1998).