

Фазовая диаграмма $\text{Sm}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ -перовскитных манганитов

© А.И. Курбаков

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

E-mail: kurbakov@pnpi.spb.ru

(Поступила в Редакцию 16 июля 2008 г.)

В окончательной редакции 12 ноября 2008 г.)

Представлена магнитная и структурная фазовая диаграмма перовскитных манганитов $\text{Sm}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($0.16 \leq x \leq 0.67$), построенная на основе их систематических исследований методом порошковой нейтронной дифракции высокого разрешения. Продемонстрирована четкая взаимосвязь между тонкими особенностями и температурной эволюцией кристаллических структур и соответствующими типами низкотемпературного магнитного упорядочения. Выявлены корреляционные соотношения между кристаллическим строением, спиновым упорядочением ионов марганца и физическими свойствами самарий-стронциевой серии манганитов, полученными из температурных магнитных и транспортных измерений.

PACS: 75.47.Lx, 75.47.Gk, 75.25.+z, 61.05.F-, 64.75.Jk, 71.30.+h, 61.66.Fn

1. Введение

Широко и всесторонне исследуемые в последние годы манганиты $R_{1-x}A_x\text{MnO}_3$ (R — лантаноид; A — щелочноземельный или некоторый другой металл в двухвалентном состоянии) с кристаллической структурой типа перовскита являются прототипами сильнокоррелированных систем, в которых спиновые, зарядовые и орбитальные степени свободы проявляют себя одновременно и где классические упрощения, которые позволяют пренебречь некоторыми взаимодействиями для детального изучения других, несправедливы. Особый интерес вызывают корреляция между индуцированными легированием электропроводностью и ферромагнетизмом исходно диэлектрических соединений, наличие эффекта отрицательного колоссального магнитного сопротивления (КМС), когда удельное сопротивление образца (ρ) при приложении к нему внешнего магнитного поля (H) уменьшается во много раз, и внутренняя негомогенность манганитов, инициирующая разнообразные виды фазового разделения. Все это приводит к богатым фазовым диаграммам, демонстрирующим разнообразие фаз с необычными спиновыми, зарядовыми, решеточными и орбитальными упорядочениями и цепочки фазовых переходов в зависимости от концентрации A -элемента (x), изменения температуры и приложения внешнего магнитного поля.

Нейтроннографические исследования, позволяющие определять тип упорядочения магнитных моментов ионов марганца и виды кристаллического строения, особенно тонкие детали искажений MnO_6 -октаэдров (углы и длины связей в MnO_6 , способы электронного орбитального порядка или беспорядка и т.п.), имеют в физике манганитов большое значение. Одной из целей настоящей работы и является задача показать, что трактовка физических процессов в сложных сильнокоррелированных манганитных системах только по результатам макроизмерений (без привлечения структурных данных адекватного качества) может оказаться недостаточно глубокой.

В качестве объектов исследований выбраны самарий-стронциевые манганиты, представляющие значительный научный интерес и интенсивно изучаемые в последнее время [1–11]. Однако нейтронографические исследования кристаллических и магнитных структур манганитов, содержащих самарий, из-за очень большого сечения поглощения нейтронов природным самарием практически не проводились. Отсутствовали детальные данные о кристаллических и магнитных структурах Sm – Sr -системы, знание которых просто необходимо для объяснения всех физических явлений в указанных соединениях. Фактически только наша группа на протяжении многих лет проводила такие исследования с применением нейтронной порошковой дифракции высокого разрешения на образцах, синтезированных с применением изотопов самария ^{152}Sm и ^{154}Sm . В настоящей работе представлена магнитная и структурная фазовая диаграмма $\text{Sm}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($0.16 \leq x \leq 0.67$) перовскитных манганитов, построенная по результатам наших многолетних систематических исследований указанной системы методом порошковой нейтронной дифракции высокого разрешения, магнитных и транспортных измерений как опубликованных ранее [12–22], так и новых неопубликованных данных. В качестве исходного материала взяты фазовые диаграммы для самарий-стронциевых манганитов, полученные на основе магнитных и транспортных макроизмерений керамических [1] и монокристаллических [8,10] образцов.

Проведенные ранее исследования керамических образцов Sm – Sr -системы методами измерения температурных и полевых зависимостей электросопротивления и намагниченности [1] 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 [8]. Кроме того, в работе [8] для составов с $x \geq 0.5$ найдены две различные области диаграммы. В области концентраций $0.5 \leq x \leq 0.575$ ниже температуры Нееля

(T_N) наблюдается чисто антиферромагнитное состояние без спонтанной намагниченности, тогда как в области $0.6 \leq x \leq 0.67$ обнаружен дополнительный низкотемпературный магнитный переход к новой фазе, проявляющийся слабым ненулевой ферромагнитный момент.

В работе [10], в которой фазовая диаграмма Sm–Sr соединений подробно изучалась в районе 50% легирования с малым шагом по концентрации стронций 0.1, показано, что в окрестности $x = 0.5$ изменение x на 1% существенно модифицирует основное состояние. Идентифицируются три различные фазы как функции x : ферромагнитный (ФМ) металл ($x \leq 0.48$), орбитально (ОО) или зарядоупорядоченный (СО) диэлектрик (СО/ОО) ($x = 0.49$ и 0.5) и антиферромагнитный (АФМ) неметалл $x \geq 0.51$. СО/ОО-диэлектрик проявляется только при $x = 0.49$ и 0.5 , и сосуществование двух фаз наблюдается только при $x = 0.49$ (ФМ-металл + СО/ОО-диэлектрик). Более того, из измерений рентгеновского диффузионного рассеяния найдено, что для $x = 0.48$ и 0.51 локальное (short-range) СО/ОО существует (исчезает) выше (ниже) температур Кюри (T_C) и Нееля (T_N) соответственно. Поэтому в $\text{Sm}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ -монокристаллах конкуренция между ФМ-, СО/ОО- и АФМ-состояниями становится доминирующей в окрестности $x = 0.5$ и трикритические особенности проявляются в x -зависимой электронной фазовой диаграмме. Поэтому на диаграмме точка ($x \approx 0.5$, $T \approx 120$ К) рассматривается как мультикритическая точка, возле которой три фазы конкурируют друг с другом.

Неполнота всех опубликованных до сих пор диаграмм заключается в том, что они построены только на основании макроизмерений температурных зависимостей магнитных восприимчивостей, намагниченностей и удельного сопротивления. Структурная информация или совсем отсутствует, или представлена незначительно по результатам электронной дифракции [1] и данным по структуре родственных манганитов, например $\text{Nd}(\text{Pr})\text{—Sr}$ [8].

2. Эксперимент

2.1. Приготовление и аттестация образцов. Образцы для нейтронных дифракционных исследований с целью подавления очень большого поглощения нейтронов изотопом ^{149}Sm , содержащимся в природном самарии, синтезировались с использованием изотопов ^{152}Sm и ^{154}Sm . Были изготовлены образцы составов $x = 0.16, 0.25, 0.30, 0.40, 0.45, 0.50, 0.55, 0.63$ и 0.67 .

В исследованиях использовались образцы манганитов, приготовленные и аттестованные в лаборатории CRISMAT университета г. Канн (Франция) по методике, описанной, например, в [19,21]. Для сравнения несколько составов было приготовлено на химическом факультете МГУ (Москва) с применением „бумажного синтеза“ [15]. Нейтронографическое сравнение образцов одного состава, приготовленных по этим двум довольно

сильно различающимся методикам, при всех температурах от гелиевой до комнатной показало их практическую идентичность [15]. Аттестация образцов на стехиометрию, монофазность и гомогенность состава в отдельных кристаллитах проводилась методами электронной микроскопии, энергодисперсионным спектроскопическим анализом, рамановской спектроскопией, рентгеновской и электронной дифракцией, йодометрическим титрованием, электронным парамагнитным резонансом.

2.2. Нейтронная порошковая дифракция. Нейтронно-дифракционные измерения проводились на российско-французском семисекционном семидесяти-счетчиковом порошковом нейтронном дифрактометре высокого разрешения G4.2 [23], размещенном на холодном нейтронноводе реактора Орфей в лаборатории Леона Бриллюэна, Сакле, Франция (ORPHEE, LLB, Saclay).

Нейтроннограммы измерялись в суперпозиционном режиме на монохроматических нейтронах с длиной волны $\lambda = 2.34 \text{ \AA}$ в угловом диапазоне $3 \leq 2\theta \leq 174^\circ$ при температурах от 1.5 К до комнатной в криопечи. В процессе измерений образец в виде порошка помещался в ванадиевый цилиндрический контейнер диаметром 8 mm.

Определение типов кристаллических и магнитных структур и извлечение их параметров из экспериментальных нейтроннограмм проводилось по методу Ритвельда при помощи пакета программ FULLPROF и FULLPROF Suite [24].

3. Результаты экспериментов

Данные нейтронных измерений позволяют сделать вывод, что материалы серии $\text{Sm}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ с концентрацией стронция $0.16 \leq x \leq 0.55$ при комнатной температуре кристаллизуются в ромбическую пространственную группу $Pbnm$ (№ 62 в International tables for crystallography). Однако соотношение параметров элементарной ячейки изменяется с x . До состава $x = 0.4$ решетка $Pbnm$ отвечает так называемой O -структурной фазе с соотношением параметров: $b > a > c/\sqrt{2}$. Начиная с концентрации $x = 0.45$ до $x = 0.55$ наблюдается $Pbnm$ -решетка O' -типа ($a > b > c/\sqrt{2}$). Для $x \geq 0.63$ кристаллическая структура образцов описывается тетрагональной пространственной группой $I4/mcm$ (№ 140 в International tables for crystallography). Концентрационные зависимости постоянных решетки и объема элементарной ячейки при комнатной температуре представлены на рис. 1.

При гелиевой температуре $T = 1.5$ К кристаллическая структура большинства исследованных манганитов соответствует комнатной. Но имеются и исключения. Так, для состава $\text{Sm}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ при $T \sim 180$ К наблюдается структурный переход из высокотемпературного O - в O' -состояние [12]. А в соединении с $x = 0.5$ был обнаружен структурный фазовый переход при $T = 135$ К от высокотемпературной фазы $Pbnm$ пространственной группы к смеси двух фаз — ромбической $Pbnm$ и моноклинной $P2_1/m$ (№ 11 в International tables for

Некоторые структурные и магнитные характеристики $\text{Sm}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ манганитов

Соединение	$\langle r_A \rangle, \text{Å}$	$\sigma^2, \text{Å}$	$m_F, \mu_B/\text{Mn}$	$m_{AF}, \mu_B/\text{Mn}$	<i>S.G.</i> (300 K)	<i>S.G.</i> (1.5 K)
$\text{Sm}_{0.84}\text{Sr}_{0.16}\text{MnO}_3$	1.1605	0.00426	1.80(5)	0.91(3)	<i>Pbnm</i> (<i>O</i>)	<i>Pbnm</i> (<i>O</i>)
$\text{Sm}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_3$	1.1765	0.00594	2.54(6)	0.3(2)	<i>Pbnm</i> (<i>O</i>)	<i>Pbnm</i> (<i>O</i>)
$\text{Sm}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_3$	1.1854	0.00665	2.55(5)	0.63(4)	<i>Pbnm</i> (<i>O</i>)	<i>Pbnm</i> (<i>O</i>)
$\text{Sm}_{0.60}\text{Sr}_{0.40}\text{MnO}_3$	1.2032	0.00780	2.46(5)	0.54(3)	<i>Pbnm</i> (<i>O</i>)	<i>Pbnm</i> (<i>O'</i>)
$\text{Sm}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$	1.2121	0.00784	3.36(5)	—	<i>Pbnm</i> (<i>O'</i>)	<i>Pbnm</i> (<i>O'</i>)
$\text{Sm}_{0.52}\text{Sr}_{0.48}\text{MnO}_3$	1.2174	0.00791	3.27(7)	—	<i>Pbnm</i> (<i>O'</i>)	<i>Pbnm</i> (<i>O'</i>)
$\text{Sm}_{0.50}\text{Sr}_{0.50}\text{MnO}_3$	1.2210	0.00792	2.62(6)	4.1(1)	<i>Pbnm</i> (<i>O'</i>)	<i>Pbnm</i> (<i>O'</i>) + <i>P2₁/m</i>
$\text{Sm}_{0.45}\text{Sr}_{0.55}\text{MnO}_3$	1.2299	0.00784	—	2.97(2) _{A-AF}	<i>Pbnm</i> (<i>O'</i>)	<i>Pbnm</i> (<i>O'</i>)
$\text{Sm}_{0.37}\text{Sr}_{0.63}\text{MnO}_3$	1.2441	0.00749	—	2.82(2) _{C-AF}	<i>I4/mcm</i>	<i>I4/mcm</i>
$\text{Sm}_{0.33}\text{Sr}_{0.67}\text{MnO}_3$	1.2513	0.00701	—	3.05(2) _{C-AF}	<i>I4/mcm</i>	<i>I4/mcm</i>

Примечание. Размерные параметры катионов $\langle r_A \rangle$ и σ^2 рассчитаны на основе данных по ионным радиусам Sm и Sr, взятым из таблиц Шеннона [25] для девятикратной координации. Ферро- и антиферромагнитные компоненты момента ионов марганца m_F и m_{AF} получены из полнопрофильной обработки магнитных вкладов в экспериментальные нейтронограммы при 1.5 К. Для концентраций строения $x > 0.5$ вместе с величиной магнитного момента указан тип антиферромагнитного упорядочения А-типа (A-AF) или С-типа (C-AF). *S.G.* — виды пространственных кристаллографических групп, полученные из полнопрофильной обработки ядерных вкладов в экспериментальные нейтронограммы при 300 и 1.5 К.

crystallography) групп. Последняя сингония в отличие от ромбической разрешает две различные позиции ионов Mn и, таким образом, допускает зарядовое упорядочение ионов Mn^{3+} и Mn^{4+} . Отметим, что реально полученная для $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ моноклинная структура метрически совпадает с *Pbnm* (угол моноклинности составляет $90.03(3)^\circ$). В результате кристаллическое строение $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ -манганита при низких температурах может рассматриваться как смесь двух фаз *Pbnm*, когерентно связанных по атомным позициям в элементарной ячейке, но различающихся параметрами решеток. С понижением температуры от 135 до 75 К количество высокотемпературной фазы плавно уменьшается и соответственно увеличивается количество второй фазы. Ниже $T = 75$ К, когда наступает полное магнитное упорядочение ионов марганца, перераспределение между фазами стабилизируется на уровне 36:64% [19]. Полученные из полнопрофильной обработки ядерных вкладов в экспериментальные нейтронограммы при 300

и 1.5 К типы пространственных кристаллографических групп для исследуемых составов сведены в таблицу.

Важнейшей характеристикой деформации основного структурного элемента манганитов, MnO_6 -октаэдра, являются длины Mn–O-связей в нем. По нейтронной дифракции получено, что для составов $0.16 \leq x \leq 0.50$ наблюдается соотношение $\text{Mn-O}21 > \text{Mn-O}1 > \text{Mn-O}22$, т.е. величина апикальной связи находится между экваториальными длинами. У двухфазного при низких температурах соединения $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ деформация марганец-кислородного октаэдра различна у каждой фазы. У кристаллической фазы, соответствующей ФМ-упорядочению, наблюдается такое же соотношение. У низкотемпературной А-АФМ-фазы соотношение длин связей становится другим: $\text{Mn-O}21 > \text{Mn-O}22 > \text{Mn-O}1$. И апикальная связь остается самой маленькой при дальнейшем увеличении концентрации стронция.

Что касается спинового упорядочения ионов марганца при низких температурах, то в результате нейтронографических исследований получено, что в диапазоне концентраций $0.16 \leq x \leq 0.45$ исследуемые манганиты имеют фазоразделенное металлическое основное состояние с сосуществованием ФМ-фазы и некоторого количества антиферромагнитной фазы А-типа (А-АФМ) с преобладанием ферромагнетизма. А-АФМ-структура представляет собой ферромагнитно упорядоченные магнитные моменты ионов Mn в плоскостях с антиферромагнитным упорядочением между соседними плоскостями, т.е. фактически двумерное пространственное ферромагнитное упорядочение. Соотношение ФМ- и АФМ-компонент можно определить по соотношению их магнитных моментов, представленных в таблице. Отметим практически полное отсутствие антиферромагнитного вклада для состава $\text{Sm}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_3$. Основное состояние соединений с $x = 0.45$ и 0.48 является однородным металлическим ферромагнитным [13–15]. Характер аномалий физических свойств вокруг $T_C \sim 120$ К, включая КМС, подтверждает, что переход становится четко переходом первого рода. Наличие однородного ФМ-состояния при

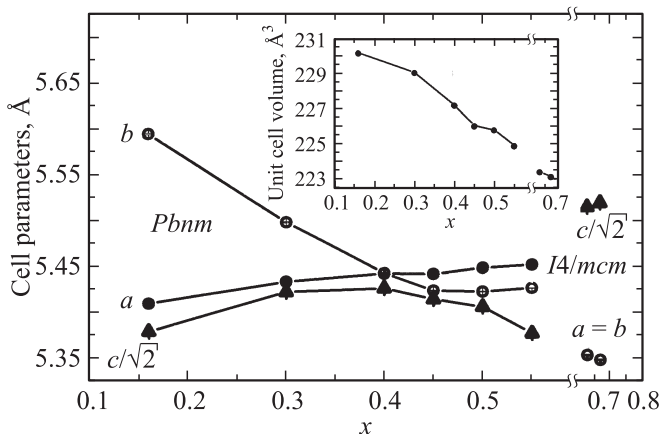


Рис. 1. Концентрационные зависимости параметров элементарной ячейки — постоянных решетки и объема (на вставке) — для манганитов $\text{Sm}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ -серии при комнатной температуре.

температурах ниже T_C является неожиданным еще и по той причине, что для этих же образцов парамагнитное состояние по измерениям малоуглового нейтронного рассеяния, мюонной спиновой релаксации (μSR) и нелинейного магнитного отклика найдено магнитно-неоднородным и проявляющим сложное температурное поведение [13,14]. Состав с $x = 0.5$ снова демонстрирует фазоразделенное основное состояние с сосуществованием ФМ- и А-ФМ-фаз, но уже с преобладанием антиферромагнетизма. ФМ- и А-ФМ-фазы в данном соединении соответствуют высоко- и низкотемпературным кристаллическим фазам, описанным выше. Поведение сопротивления, подобное металлам, наблюдается только ниже 50 К и связано с ФМ-фазой. А-ФМ-фаза является диэлектрической [19]. Основное состояние манганита состава $x = 0.55$ при низких температурах представляет собой однофазный А-ФМ-диэлектрик [21]. Соединения с $x = 0.63$ [22] и 0.67, которые обладают тетрагональной кристаллической структурой $I4/mcm$ во всем исследованном температурном диапазоне от 1.5 до 288 К, проявляют при низких температурах основное магнитное состояние однофазного антиферромагнитного диэлектрика С-типа (С-АФМ). С-АФМ-структура представляет собой ферромагнитное упорядочение магнитных моментов ионов Mn в цепочках и антиферромагнитное упорядочение между соседними цепочками, т.е. фактически одномерное пространственное ферромагнитное упорядочение.

Таким образом, мы нашли довольно неожиданную для манганитов магнитную фазовую диаграмму, на которой гомогенные ферромагнитные состояния существуют в довольно узких областях концентрации стронция вокруг $x = 0.25$ и 0.45, окруженные широкими областями с фазоразделенными состояниями.

4. Обсуждение результатов

Многочисленные исследования манганитов показали, что они демонстрируют различные физические свойства в зависимости от соотношения сил конкурирующих взаимодействий, таких как антиферромагнитный суперобмен, ферромагнитный двойной обмен, кулоновское отталкивание, зарядовые и орбитальные упорядочения. В первую очередь эти соотношения сил зависят от уровня легирования x , а при определенном x управляются двумя параметрами: средним размером А-катиона $\langle r_A \rangle$ и параметром катионного разупорядочения σ^2 .

Под А-катионами понимаются ионы, находящиеся в А-позиции элементарной ячейки манганита, т.е. в данном случае ионы Sm и Sr. Величины $\langle r_A \rangle = x_{Sm}r_{Sm} + x_{Sr}r_{Sr}$ и $\sigma^2 = \sum x_i r_i^2 - \langle r_A \rangle^2 = (x_{Sm}r_{Sm}^2 + x_{Sr}r_{Sr}^2) - \langle r_A \rangle^2$ для исследованных составов $Sm_{1-x}Sr_xMnO_3$ представлены в таблице. Ионные радиусы Sm и Sr взяты из работы [25] для девятикратной координации А-катионов, что хорошо соответствует искаженной решетке перовскита. Эти параметры непосредственно связаны с шириной зоны

e_g -электронов, которая определяет реализацию возможности переноса проводящего электрона в e_g -состоянии между соседними позициями Mn. Уменьшение $\langle r_A \rangle$ приводит к увеличению наклонов MnO_6 -октаэдров по отношению к идеальной кубической перовскитной структуре и, таким образом, уменьшению пространственного перекрытия Mne_g - и $O2p\sigma$ -орбиталей и соответственно к уменьшению ширины зоны. Это уменьшение в свою очередь приводит к усилению конкурирующих взаимодействий.

Ситуация с другим размерным параметром — σ^2 — более сложная и не до конца понятная. Разупорядочение в размере катионов сильно воздействует на степень связи электрон–решетка. Большие величины σ^2 приводят к росту разброса в интеграле перескоков электронов для соседних позиций Mn. Это способствует электронной локализации и тенденции к образованию антиферромагнетизма в фазоразделенном состоянии. При постоянных валентности Mn и величине $\langle r_A \rangle$ увеличение σ^2 вызывает ослабление магнитных взаимодействий (как ферромагнитного, так и антиферромагнитного) и дестабилизирует зарядовое упорядочение. Согласно всем проведенным исследованиям, в системе $Sm_{1-x}Sr_xMnO_3$ ФМ-металлическое состояние с относительно низкими для манганитов температурами Кюри простирается примерно до $x = 0.5$. Распространение ФМ-области до таких больших x объясняется наличием относительно большой ширины эффективной одноэлектронной зоны, тогда как низкие величины T_C — большими σ^2 .

В работе [26] показано, что при концентрациях легирования двухвалентным металлом $x > 0.5$ e_g -электроны делокализованы в А-ФМ-состоянии аналогично случаю ферромагнетизма. В ФМ-состоянии делокализация существует изотропно, тогда как в состоянии типа А-ФМ перекрытие ($d_{x^2-y^2}$)-орбиталей Mn с $2p\sigma$ -орбиталями кислорода приводит к псевдо-2D-уровню и делокализации e_g -электронов в плоскости.

Наши нейтронные измерения, которые в смысле идентификации типа орбитального упорядочения являются все-таки косвенными, тем не менее позволяют делать предположения о типе орбитального упорядочения e_g -электронов Mn в антиферромагнитных фазах на основании прецизионного определения величин длин связей Mn–O в MnO_6 -искаженном октаэдре. Появление орбитального $d_{x^2-y^2}$ -упорядочения сопровождается анизотропным сжатием кислородных октаэдров вдоль направления, перпендикулярного плоскости, в которой расположены e_g -орбитали, а появление $d_{3z^2-r^2}$ -орбитального упорядочения, наоборот, сопровождается анизотропным удлинением кислородных октаэдров вдоль направления, в котором e_g -орбитали ориентированы.

По результатам расчетов длин связей из нейтронных данных, представленных выше, в отношении орбитального упорядочения в системе $Sm_{1-x}Sr_xMnO_3$ можно утверждать, что с увеличением x происходит изменение вида поляризации e_g -электронной орбиты марганца от

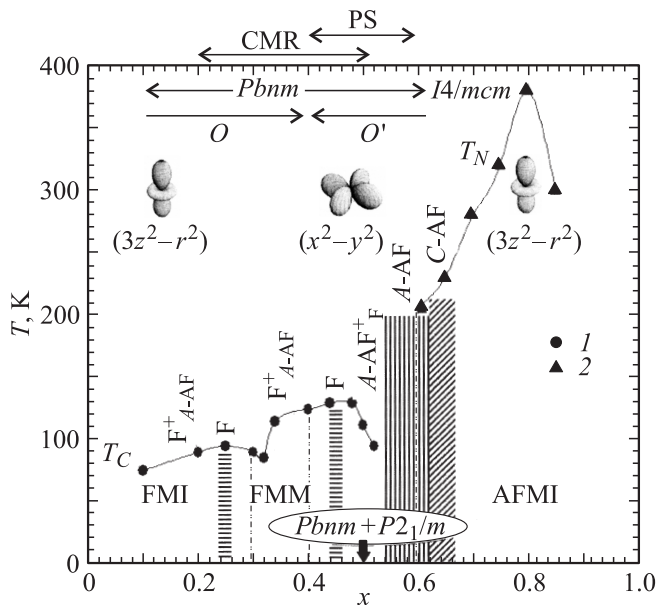


Рис. 2. Магнитная и структурная фазовая диаграмма $\text{Sm}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$. Точки 1 и 2 соответствуют значениям T_C и T_N из работы [1]. Области существования колоссального магнитосопротивления (CMR) и фазового разделения (PS) отмечены сверху стрелками [1]. Горизонтальные надписи, определяющие тип основного состояния, предполагаемые из макроизмерений (FMI — ферромагнитный диэлектрик, FMM — ферромагнитный металл, AFMI — антиферромагнитный диэлектрик), также взяты из [1]. Вертикальные надписи соответствуют нейтронным данным: F — однородный ферромагнетик, A-AF — однородный антиферромагнетик A-типа; C-AF — однородный антиферромагнетик C-типа; F_{A-AF}^+ или $A-AF_{F^+}$ — фазоразделенные магнитные системы со смесью ферромагнетизма и антиферромагнетизма, при доминировании ФМ или АФМ соответственно. Заштрихованные зоны демонстрируют области однородного магнитного состояния: горизонтальная штриховка — ФМ, вертикальная — A-АФМ, диагональная — C-АФМ. Показаны также области разного типа кристаллического строения $Pbnm$ (O и O') и $I4/mcm$ (при всех температурах) и смесь $Pbnm + P2_1/m$ (только при низких температурах). Схематично представлены предполагаемые виды орбитального упорядочения в антиферромагнитных фазах $(3z^2 - r^2)$ и $(x^2 - y^2)$.

$(3z^2 - r^2)$ - к $(x^2 - y^2)$ -типу и затем опять к $(3z^2 - r^2)$ в антиферромагнитных фазах. При этом данный переход не является постоянным, а имеет разрывы при формировании делокализованного ФМ-состояния. В области дырочного легирования стронцием переход в A-АФМ-состояние тут же сопровождается изменением орбиталей от $(3z^2 - r^2)$ к $(x^2 - y^2)$, что естественно при переходе первого рода [27]. Такой тип перехода подтверждается всеми нашими экспериментами как нейтронными (по виду температурной зависимости величины магнитного момента марганца), так и измерениями температурных зависимостей второй гармоники намагниченности [12,14,19].

Важно, что соотношение длин связей в марганец-кислородном октаэдре не коррелирует с типом $Pbnm$

кристаллической решетки (O или O'), а оказывается связанным с типом магнитного упорядочения ионов Mn. Для ФМ-фаз всегда наблюдается соотношение $\text{Mn}-\text{O}21 > \text{Mn}-\text{O}1 > \text{Mn}-\text{O}22$. Для A-АФМ-упорядочения наблюдаются два варианта соотношений. В случае дырочного легирования самариевых манганитов стронцием ($x < 0.5$) соотношение длин связей аналогично их ферромагнитным фазам, а при $x > 0.5$ апикальная связь Mn-O1 становится самой короткой. При этом устанавливается антиферромагнитное диэлектрическое состояние. Для $x > 0.5$ температура Нееля значительно выше, чем температуры Нееля и Кюри для $x < 0.5$, т.е. здесь АФМ-структура более энергетически выгодна по сравнению с возможной ферромагнитной. В конкуренции между ФМ- и АФМ-состояниями побеждает антиферромагнетизм, и никакого эффекта КСМ для концентраций $x > 0.5$ не возникает.

На рис. 2 представлена итоговая фазовая диаграмма $\text{Sm}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($0.16 \leq x \leq 0.67$) перовскитных манганитов. Она построена на основе диаграммы из работы [1] с добавлением описанных выше результатов по кристаллическим и магнитным структурам, полученных из данных нейтронных экспериментов. Диаграмма из работы [1] взята в качестве исходной потому, что в ней все критические температуры (T_C и T_N) практически полностью совпадают с измеренными на наших образцах. Дополнительно нами отмечены области концентрации с разными типами кристаллического строения $Pbnm$ (O и O') и $I4/mcm$ (при всех температурах) и смесь $Pbnm + P2_1/m$ (только при низких температурах). Показано, где формируются гомогенные магнитные основные состояния (ФМ, A-АФМ и C-АФМ). Продemonстрировано, что в довольно широких диапазонах концентраций образуются фазоразделенные магнитные системы со смесью ферромагнетизма и антиферромагнетизма A-типа, причем в зависимости от состава преобладает тот или другой вид магнитного порядка (F_{A-AF}^+ или $A-AF_{F^+}$ при доминировании ФМ или АФМ соответственно). На диаграмме также схематически показаны типы орбитального упорядочения в антиферромагнитных фазах в зависимости от концентрации стронция.

5. Заключение

Основным результатом работы, по нашему мнению, является то, что реальная картина физических явлений в самарий-стронциевых манганитах значительно богаче, чем это следовало из макроизмерений. Продemonстрирована тенденция исследуемой системы к формированию упорядоченных фазоразделенных состояний как на кристаллическом, так в еще большей степени и на магнитном уровне. Наши новые результаты никак не противоречат, а только дополняют более ранние. В итоге выявлены корреляционные соотношения между кристаллическим строением, спиновым упорядочением ионов марганца и физическими свойствами самарий-

стронциевой серии манганитов, полученными из температурных магнитных и транспортных измерений.

В работе [10] авторы описывают критически зависящие от x свойства монокристаллических манганитов $\text{Sm}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($0.3 \leq x \leq 0.6$) как типичных представителей материалов для мультикритической фазовой конкуренции. Нами в исследованном диапазоне концентраций стронция обнаружено несколько критических концентраций. Первая, $x = 0.4$, соответствует составу, у которого наблюдается структурный переход от O к O' $Pbnt$ -решетке. Вторая, $x = 0.45$, определяет узкую область концентраций, в которой самарий-стронциевые манганиты проявляют чисто ферромагнитное основное состояние. Третья критическая концентрация, $x = 0.5$, связана с образованием при низких температурах неоднородного кристаллического состояния со смесью ромбической $Pbnt$ - и моноклинной $P2_1/m$ -структур. И четвертая, $x = 0.63$, отвечает структурному концентрационному переходу от ромбической $Pbnt$ к тетрагональной симметрии $I4/mcm$. Различие в типе $Pbnt$ -структур отражает разные виды орбитального упорядочения, которое изменяется от $(3z^2 - r^2)$ к $(x^2 - y^2)$ при увеличении x . Кристаллическая структура образцов с $x = 0.63$ и 0.67 при всех температурах описывается тетрагональной пространственной группой $I4/mcm$, так же как в области малых концентраций стронция, с $(3z^2 - r^2)$ -орбитальным упорядочением.

Автор глубоко признателен всем своим соавторам, а также сотрудникам ПИЯФ и LLB, участвовавшим в создании дифрактометра G4.2 и оказывавшим помощь при проведении экспериментов. Особая благодарность С. Martin, В.А. Трунову и А.В. Лазуте за значительный вклад в работу на разных ее этапах и конструктивные обсуждения.

Список литературы

- [1] C. Martin, A. Maignan, M. Hervieu, B. Raveau. Phys. Rev. B **60**, 12 191 (1999).
- [2] R. Borges, F. Ott, R.M. Thomas, V. Skumryev, J.M.D. Coey, J.I. Arnaudas, L. Ranno. Phys. Rev. B **60**, 12 847 (1999).
- [3] А.И. Абрамович, Л.И. Королева, А.В. Мичурин, О.Ю. Горбенко, А.Р. Кауль. ФТТ **42**, 1451 (2000).
- [4] E. Saitoh, Y. Tomioka, T. Kimura, Y. Tokura. Phys. Soc. Jpn. **69**, 2403 (2000).
- [5] А.М. Алиев, Ш.Б. Абдулвагидов, А.Б. Батдалов, И.К. Камиллов, О.Ю. Горбенко, В.А. Амеличев. Письма в ЖЭТФ **72**, 668 (2000).
- [6] A.I. Shames, A. Yakubovsky, V. Amelichev, O. Gorbenko, A. Kaul. Solid State Commun. **121**, 103 (2002).
- [7] N.A. Babushkina, E.A. Chistotina, O.Yu. Gorbenko, A.R. Kaul, D.I. Khomskii, K.I. Kugel. Phys. Rev. B **67**, 100 410 (2003).
- [8] V.Yu. Ivanov, A.A. Mukhin, V.D. Travkin, A.S. Prokhorov, A.M. Balbashov. J. Magn. Magn. Mater. **258–259**, 535 (2003).
- [9] Ю.Ф. Попов, А.М. Кадомцева, Г.П. Воробьев, А.А. Мухин, В.Ю. Иванов, К.И. Камиллов, Я.С. Штофич, А.М. Балбашов. ФТТ **46**, 1214 (2004).
- [10] Y. Tomioka, H. Hiraka, Y. Endoh, Y. Tokura. Phys. Rev. B **74**, 104 420 (2006).
- [11] A. Aslam, S.K. Hasanain, G. Hassnain Jaffari, M. Asim, S. Ali, P. Granitzer, H. Krenn, P. Knoll, W. Lang. J. Phys.: Cond. Matter **20**, 075 221 (2008).
- [12] 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).
- [13] 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).
- [14] 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).
- [15] 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).
- [16] 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).
- [17] А.И. Курбаков, В.А. Трунов, Ж. Андре. Кристаллография **49**, 995 (2004).
- [18] А.И. Курбаков, В.А. Трунов, К. Мартин, Ж. Андре. Кристаллография **50**, 217 (2005).
- [19] A.I. Kurbakov, A.V. Lazuta, V.A. Ryzhov, V.A. Trounov, I.I. Larionov, C. Martin, A. Maignan, M. Hervieu. Phys. Rev. B **72**, 184 432 (2005).
- [20] N.A. Babushkina, E.A. Chistotina, I.A. Bobrikov, A.M. Balagurov, V.Y. Pomjakushin, A.I. Kurbakov, V.A. Trounov, O.Yu. Gorbenko, A.R. Kaul, K.I. Kugel. J. Phys.: Cond. Matter **17**, 1975 (2005).
- [21] A.I. Kurbakov, C. Martin, A. Maignan. J. Phys.: Cond. Matter **20**, 104 233 (2008).
- [22] А.И. Курбаков, С. Мартин, А. Мaignan. ФТТ **50**, 266 (2008).
- [23] 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).
- [24] J. Rodriguez-Carvajal. Physica B: Cond. Matter **192**, 55 (1993).
- [25] R.D. Shannon. Acta Cryst. A **32**, 751 (1976).
- [26] H. Yoshizawa, H. Kawano, J.A. Fernandez-Baca, H. Kuwahara, Y. Tokura. Phys. Rev. B **58**, R 571 (1998).
- [27] Y. Endoh, H. Hiraka, Y. Tomioka, Y. Tokura, N. Nagaosa, T. Fujiwara. Phys. Rev. Lett. **94**, 017 206 (2005).