

Атомная структура, транспортные и магнитные свойства системы $\text{Sm}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$

© С.М. Дунаевский, А.И. Курбаков, В.А. Трунов, Д.Ю. Чернышов, В.В. Попов*,
В.В. Чернышев**, Х. Родригес-Карвахаль***

Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова Российской академии наук,
188350 Гатчина, Ленинградская обл., Россия

*Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

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

***Лаборатория Леона Бриллюэна,
91191 Сакле, Франция

(Поступила в Редакцию 10 ноября 1997 г.)

Впервые представлены результаты нейтронных исследований температурных зависимостей атомной структуры, а также удельного сопротивления, дифференциальной магнитной восприимчивости и магнитосопротивления керамической системы $^{154}\text{Sm}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x \sim 0.16-0.4$). Образцы ($x \geq 0.3$) с орторомбической симметрией элементарной ячейки при понижении температуры переходят из "диэлектрического" в "металлическое" состояние и обладают эффектом "колоссального" магнитосопротивления, достигающего при температуре жидкого азота 90% в магнитных полях до 30 кОе. При меньшем уровне допирования ($x \leq 0.25$) соединение имеет моноклинную структуру. Температурная зависимость удельного сопротивления таких составов в отсутствие внешнего магнитного поля имеет "диэлектрический" вид при понижении температуры до 77 К.

Повышенный интерес к изучению электрических, магнитных и структурных характеристик оксидов переходных металлов со структурой перовскита связан с обнаружением в частично замещенных манганатах $\text{La}_{1-x}\text{L}_x\text{MnO}_3$ ($\text{L} = \text{Ca}, \text{Ba}, \text{Sr}$ и другие двухвалентные ионы) эффекта "колоссального" отрицательного магнитосопротивления (КМС) [1,2]. В основе физического объяснения отрицательного магнитосопротивления лежит механизм двойного обмена Зинера [3], который при определенной концентрации "дырок" (ионов Mn^{+4}) $x \sim 0.16-0.4$ дает качественную картину возникновения ферромагнетизма, металлической проводимости и КМС в перовскитах. При других уровнях легирования наблюдаются переходы в различные антиферромагнитные фазы, сопровождающиеся в ряде случаев ($x \sim 0.5$) [4,5] зарядовым и орбитальным упорядочением. В настоящее время наибольший интерес проявляется к изучению свойств таких частично замещенных перовскитов, которые вместо лантана содержат атомы других редкоземельных элементов (Pr, Nd, Sm и т.п.). Полное или частичное замещение атомов лантана в $\text{La}_{1-x}\text{L}_x\text{MnO}_3$ приводит к необычайно резкому изменению транспортных и магнитно-резистивных свойств перовскита вплоть до исчезновения перехода в "металлическое" состояние при достаточно высоком уровне легирования ($x \sim 0.3$) [6,7].

В данной работе нами впервые представлены результаты нейтронных исследований температурных зависимостей атомной структуры, а также удельного сопротивления, дифференциальной магнитной восприимчивости и магнитосопротивления системы $\text{Sm}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x \sim 0.16-0.4$), исследовавшейся ранее в работах [8,9]. Образцы $\text{Sm}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.16-0.4$) были синтезированы в соответствии со стандартной керамической

технологией. Все они отжигались на воздухе в течение 24 h при $T = 1000^\circ\text{C}$. Химический состав образцов дополнительно контролировался при помощи рентгеновского флуоресцентного анализа, который с точностью $\sim 2\%$ показал то же содержание атомов Sm, Sr и Mn в соединении, что и традиционный химический анализ.

1. Нейтронографические структурные исследования

Впервые выполнены прецизионные структурные исследования образцов состава $^{154}\text{Sm}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, полностью обогащенных ^{154}Sm -изотопом самария, при двух концентрациях стронция: $x = 0.25, 0.4$. Кристаллическая структура рассматриваемых соединений определялась по данным нейтронной порошковой дифракции.

Для образца с $x = 0.25$ измерения были проведены на российско-французском многодетекторном дифрактометре высокого разрешения (HRPMD, ЛЛБ, Сакле, Франция) в широком температурном интервале ($T_{\text{exp}} = 1.5, 70, 140, 300 \text{ K}$) и времяпролетном дифрактометре "Мини-СФИНКС" (ПИЯФ, Гатчина, Россия) при $T_{\text{exp}} = 170 \text{ K}$. HRPMD использует постоянную длину волны $\lambda = 2.3433 \text{ \AA}$ и имеет рабочий диапазон $2\theta = 6-174^\circ$, "Мини-СФИНКС" позволяет получать дифрактограммы в диапазоне $d_{hkl} = 0.5-1.5 \text{ \AA}$.

Для соединения с $x = 0.25$ выбор стартовой структурной модели проводился из анализа положений 25 дифракционных пиков по данным HRPMD. Наименьшие отклонения экспериментальных положений пиков от вычисленных значений были получены при выборе моноклинной сингонии, причем моноклинные искажения

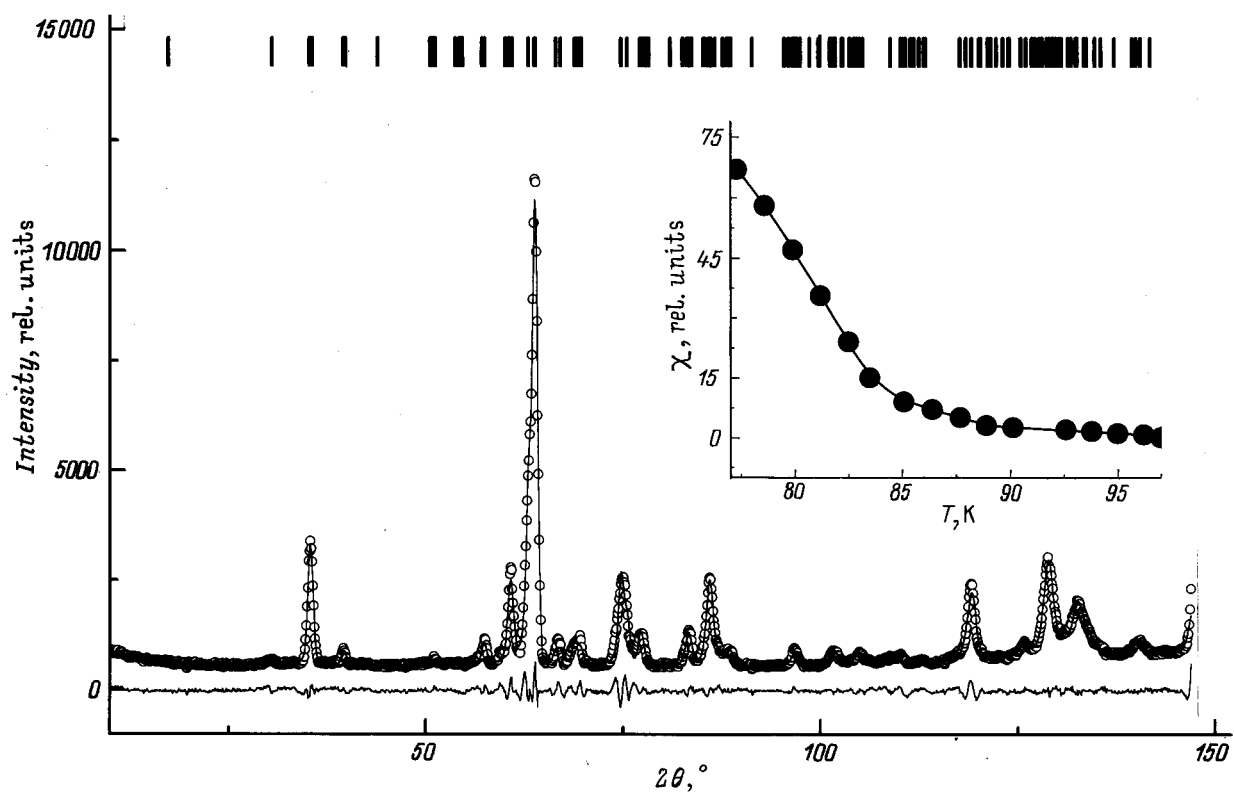


Рис. 1. Экспериментальный (HRPMD) (точки) и теоретический (линия) дифракционные спектры при $T_{\text{exp}} = 140$ К для образца состава $^{154}\text{Sm}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_3$. Внизу показана разностная кривая, вверху — положения дифракционных линий. На врезке — температурная зависимость дифференциальной магнитной восприимчивости $\chi(T)$.

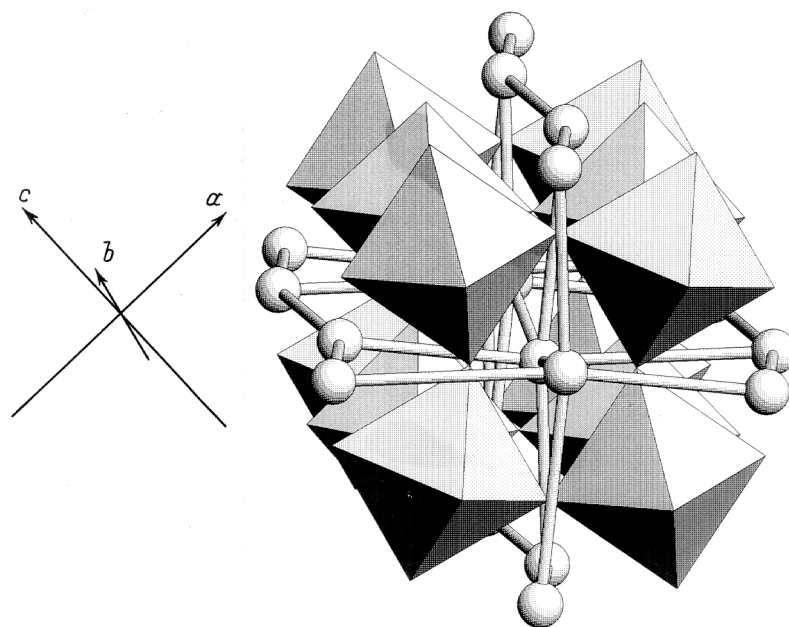


Рис. 2. Схематическое изображение фрагмента структуры $^{154}\text{Sm}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_3$. Атомы кислорода образуют октаэдры, атомы марганца находятся внутри октаэдров (не показаны), атомы Sm (Sr) изображены шарами.

были малы ($\gamma - 90^\circ \approx 0.7^\circ$). Поэтому в уточнении структурных параметров методом Ритвельда (программа MRIA [10]) использовались две модели: орторомбическая ($Pnma$, N62) и моноклинная ($P112_1/a$, N14, центросимметричная установка). По критерию минимума параметра качества подгонки нами был выбран вариант моноклинной структуры (критерий качества подгонки $\chi^2 = 3.05$ при $T_{\text{exp}} = 300$ К) при использовании данных HRPMD (область больших d_{hkl}). Результаты обработки спектров "Мини-СФИНКСА" (область малых d_{hkl} и как следствие большое количество сильно перекрывающихся пиков) не позволили сделать однозначный выбор структуры для данного образца.

Пример экспериментального спектра, снятого при 1.5 К, и результаты его обработки представлены на рис. 1. Структурные параметры приведены в таблице. На рис. 2 показан фрагмент структуры соединения $^{154}Sm_{0.75}Sr_{0.25}MnO_3$. Как видно из этого рисунка, соединение обладает искаженной структурой перовскита. Искажения проявляются не только в разворотах и деформации октаэдров кислорода [11], но и зигзагообразных смещениях атомов подрешетки Sm(Sr). В целом наблюдаемая структура подобна описанной в [11] структуре замещенного $LaMnO_3$, за исключением малого моноклинного искажения. Аналогичная структура наблюдалась в незамещенном $LaMnO_3$ [12]. Из таблицы следует, что с температурой меняются в основном координаты атомов кислорода и постоянные решетки. Таким образом, температурная эволюция геометрии решетки сводится к изменению объема, отношения осей элементарной ячейки и степени искажения кислородных октаэдров. Моноклинный угол в исследованном температурном ин-

Структурные параметры $^{154}Sm_{0.75}Sr_{0.25}MnO_3$ при различных температурах. Атомы марганца занимают позиции с координатами 1/2, 0, 0 и 0, 1/2, 1/2

		T, K			
		300	140	70	1.5
Sm	x	0.035	0.042	0.043	0.044
	y	0.242	0.237	0.237	0.238
	z	-0.014	-0.024	-0.022	-0.018
O1	x	0.483	0.491	0.492	0.492
	y	0.262	0.242	0.247	0.248
	z	0.055	0.057	0.049	0.043
O2	x	0.289	0.297	0.302	0.313
	y	0.044	0.034	0.035	0.034
	z	0.742	0.710	0.703	0.694
O3	x	0.686	0.713	0.718	0.725
	y	0.539	0.541	0.545	0.548
	z	0.296	0.307	0.306	0.306
a, Å		5.479	5.5062	5.498	5.494
b, Å		7.686	7.672	7.672	7.675
c, Å		5.453	5.435	5.435	5.436
$\gamma, ^\circ$		90.23	90.49	90.47	90.50

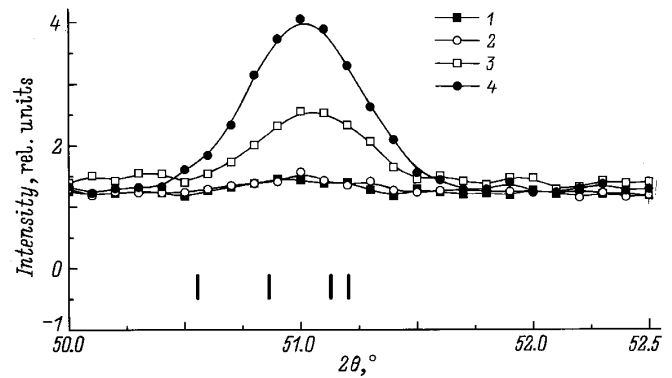


Рис. 3. Часть дифракционного спектра при различных температурах, иллюстрирующая появление магнитного вклада (К): 1 — 300, 2 — 140, 3 — 70, 4 — 1.5. Внизу указаны положения структурных рефлексов.

тервале остается примерно постоянным ($\gamma \approx 90.5^\circ$). Необходимо отметить, что температурные изменения объема, длин связей и углов носят немонокотный характер. Для интерпретации полученных результатов требуется проведение дополнительных структурных исследований, желательно на монокристаллах $^{154}Sm_{1-x}Sr_xMnO_3$ различного состава.

В процессе обработки спектров, снятых при $T = 70$ и 1.5 К, с понижением температуры наблюдался рост интенсивности пика, показанного на рис. 3. Учитывая температурную зависимость восприимчивости, малую степень моноклинных искажений и анализ магнитных вкладов в рассеяние, приводимый в [12], авторы склонны расценивать это как указание на появление ферромагнитного упорядочения в подрешетке марганца.

Для образца состава $^{154}Sm_{0.6}Sr_{0.4}MnO_3$ была проведена структурная аттестация по данным, полученным на дифрактометре "Мини-СФИНКС" при комнатной температуре. В отличие от образца с $x = 0.25$ наилучшее согласие экспериментальной и вычисленной дифрактограмм получено для орторомбической структурной модели ($Pnma$, N62). Экспериментальный спектр и результаты обработки представлены на рис. 4, постоянные решетки составили $a = 5.435$ Å, $b = 7.661$ Å, $c = 5.433$ Å.

2. Транспортные и магнитные свойства

Нами были проведены измерения температурных зависимостей удельного сопротивления $\rho(T)$ ($T = 4.2-300$ К) и дифференциальной магнитной восприимчивости $\chi(T)$ ($T = 77-300$ К) как на обычных ($x = 0.3$), так и на обогащенных образцах $Sm_{1-x}Sr_xMnO_3$ ($x = 0.25, 0.4$). Температурные зависимости $\rho(T)$ исследованного соединения (рис. 5) имеют типичный для манганатов вид с максимумом при $T_m \sim 90$ К для $x = 0.3$, $T_m \sim 125$ К для $x = 0.4$. В интервале температур от 30 до 4.2 К $\rho(T)$ практически не изменяется, оставаясь

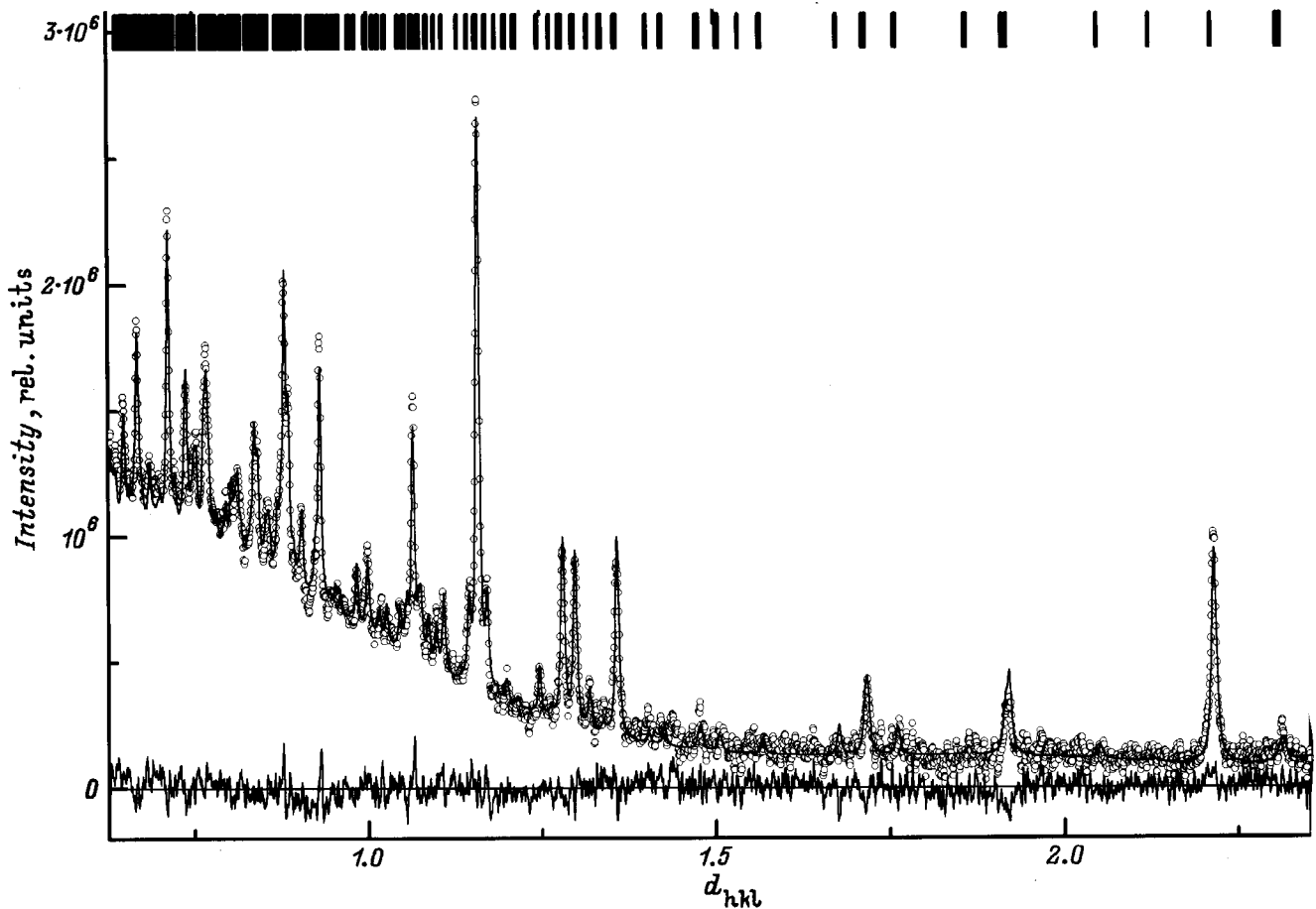


Рис. 4. Экспериментальный ("Мини-СФИНКС") (точки) и теоретический (линия) дифракционные спектры при комнатной температуре образца состава $^{154}\text{Sm}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$. Внизу показана разностная кривая,верху — положения дифракционных линий.

достаточно большой по величине ($\rho \sim 10^2 \Omega \cdot \text{cm}$). Такое поведение $\rho(T)$ в "металлической" области мы связываем как с наличием межзеренных границ, обеспечивающих достаточно высокое остаточное сопротивление, так и с существованием (в отсутствие внешнего магнитного поля) разупорядоченных в магнитном отношении областей (доменов). Образцы составов с $x \leq 0.25$ в отсутствие внешнего магнитного поля при понижении температуры не переходят в "металлическое" состояние. С понижением температуры ниже комнатной у всех образцов наблюдается характерный для диэлектриков экспоненциальный рост сопротивления с энергией активации $\approx 0.15 \text{ eV}$, в то время как парамагнитная восприимчивость до 120 К остается практически постоянной. В районе 90 К для образцов с $x = 0.25$ и 0.3 имеет место резкий рост $\chi(T)$, свидетельствующий о переходе в магнитоупорядоченное состояние. Необычным является поведение магнитной восприимчивости образцов с $x = 0.4$. В интервале температур от 120 до 77 К она растет практически линейно, в то время как на зависимости $\rho(T)$ наблюдается максимум при $T = 125 \text{ K}$.

Изменения магнитосопротивления образцов с $x = 0.3$ и 0.4 были выполнены в полях до 30 кОе четырехзондовым методом при 77 К и комнатной температуре. Параметр, характеризующий эффект ГМС, определялся нами как $\delta(H, T) = [R(H, T) - R(0, T)]/R(0, T)$, где H — внешнее магнитное поле. В поле $H = 25 \text{ кОе}$ имеет место падение сопротивления, характерное для КМС. Для образца с $x = 0.3$ максимальное падение сопротивления достигает 90% при 87 К, а для $x = 0.4$ оно равно приблизительно 80% вблизи 120 К.

3. Обсуждение результатов

Методом порошковой нейтронной дифракции впервые определена структура $^{154}\text{Sm}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.25, 0.4$) в температурном интервале 1.5–300 К. Ритвельдовский анализ дифракционных спектров позволил определить положение атомов в элементарной ячейке моноклинной структуры. Предварительный анализ дифракционных данных при $T = 1.5$ и 70 К вместе с данными по магнитной восприимчивости указывает на

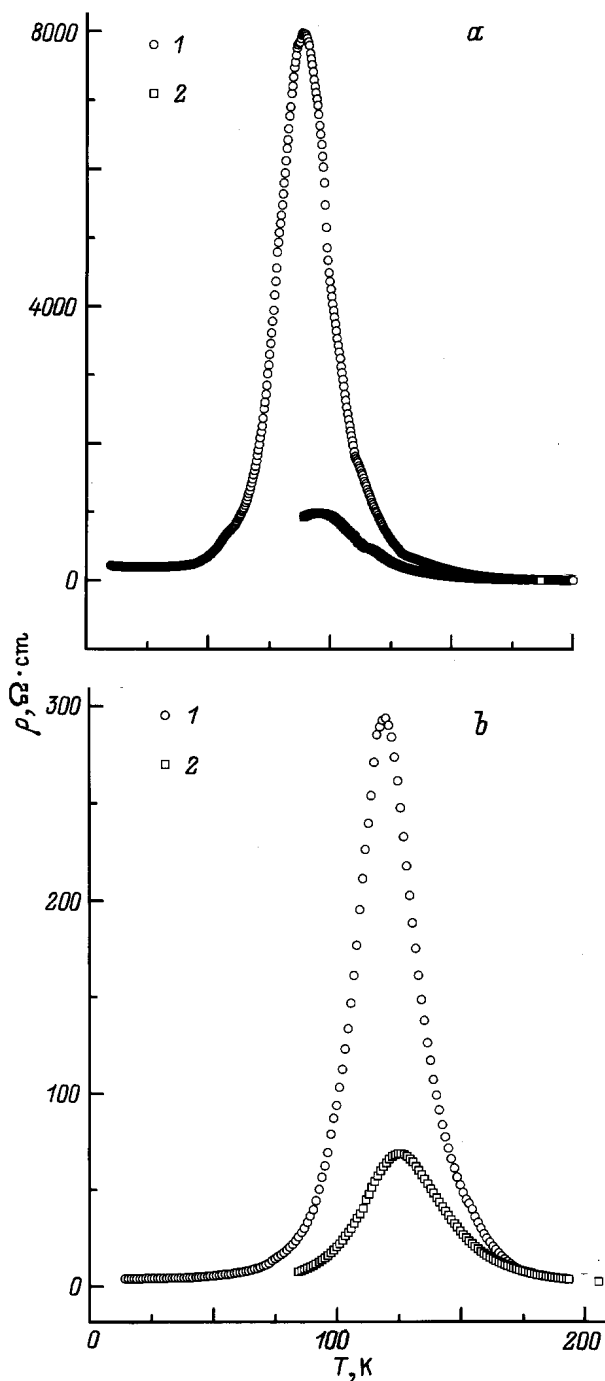


Рис. 5. Температурные зависимости удельного сопротивления образцов $^{154}\text{Sm}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ (а) и $^{154}\text{Sm}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ (б). 1 — данные получены без внешнего магнитного поля, 2 — при внешнем магнитном поле $H = 26$ (а) и 24 кОе (б).

ферромагнитное упорядочение в исследуемом образце. Последнее обстоятельство требует проведения детальных температурных исследований магнитной структуры образцов. Особый интерес представляют измерения намагниченности и структурных параметров при температурах ниже T_m . Высокое остаточное сопро-

тивление образцов может свидетельствовать о неполном ферромагнитном упорядочении, так как сопротивление совершенных монокристаллов и тонких пленок манганатов лантана в "металлической" фазе при полном магнитном упорядочении в области низких температур близко к нулю и подчиняется зависимости $\rho(M) = \text{const} \cdot [1 - (M/M_s)^2]$, где M — намагниченность образца, зависящая от температуры, M_s — намагниченность насыщения.

Полученные в настоящей работе данные о транспортных и магниторезистивных свойствах системы $\text{Sm}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ качественно могут быть поняты в рамках комбинированной модели двойного обмена [13] с учетом электрон-фононного взаимодействия [14], объясняющей температурную зависимость проводимости манганатов на основе концепции поляронов малого радиуса. В области высоких температур имеет место прыжковая проводимость поляронов, приводящая к зависимости сопротивления от температуры полупроводникового типа, которая и наблюдается в эксперименте. Пик сопротивления при определенной температуре отвечает "кроссоверу" от прыжкового механизма к квантовому туннелированию в металлической фазе. Численные расчеты, выполненные с использованием формулы Кубо для проводимости, показывают, что пик в зависимости $\rho(T)$ может быть получен даже в чистой поляронной модели. Двойной обмен ведет к более резкому уменьшению сопротивления ниже температуры перехода T_m от "диэлектрического" к "металлическому" характеру проводимости. Модель дает зависимость удельного сопротивления от намагниченности образца вида $\rho(M) = \text{const} \cdot [1 - (M/M_s)^2]$ [15]. Внешнее магнитное поле намагничивает вещество, уменьшает сопротивление и сдвигает пик в сторону высоких температур. Несмотря на несомненный успех, модель не может описать резкое падение сопротивления в области ниже T_m и дать количественную оценку этой температуры. Кроме того, она, как и большинство существующих теоретических подходов к объяснению КМС, рассматривает в перовскитах только кислородно-марганцевую подсистему, при этом считается, что атомы металлов ответственны лишь за создание нужного числа свободных носителей, и игнорируются их атомные магнитные свойства. Ясно, что при таком подходе свойства системы должны очень слабо зависеть от типа редкоземельного элемента, что противоречит не только нашим данным (низкое значение температуры перехода от "диэлектрического" к "металлическому" характеру проводимости T_m), но и результатам исследований соединения $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$, которое в отсутствие внешнего магнитного поля не переходит в металлическое состояние даже при понижении температуры до 20 К, оставаясь при этом в парамагнитном состоянии.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 96-02-18143) и программы "Нейтронные исследования вещества".

Список литературы

- [1] R. von Helmolt, J. Vecker, B. Holzapfel, L. Schultz, K. Samver. *Phys. Rev. Lett.* **71**, 14, 2331 (1993).
- [2] S. Jin, T.H. Tiefel, M. Mc-Cormack, R.A. Fastnacht, R. Ramesh, L.H. Chen. *Science* **264**, 5157, 413 (1994).
- [3] C. Zener. *Phys. Rev.* **82**, 2, 403 (1951).
- [4] Y. Tomioka, A. Asamitsu, Y. Moritomo, H. Kuwahara, Y. Tokura. *Phys. Rev. Lett.* **74**, 25, 5108 (1995).
- [5] T. Vogt, A.K. Cheetham, R. Mahendira, A.K. Raychaudhuri, R. Mahesh, C.N.R. Rao. *Phys. Rev.* **B54**, 21, 15 303 (1996).
- [6] G.H. Rao, J.R. Sun, J.K. Liang, W.Y. Zhou. *Phys. Rev.* **B55**, 6, 3742 (1997).
- [7] J. Borralt, M.R. Lees, G. Balakrishnan, D. Mc.K. Paul. *Appl. Phys. Lett.* **68**, 3, 424 (1996).
- [8] F. Damay, N. Nguyen, A. Maignan, M. Herveu, B. Raveau. *Solid. State Commun.* **98**, 12, 997 (1996).
- [9] С.М. Дунаевский, А.Л. Малышев, В.В. Попов, В.А. Трунов. *ФТТ* **39**, 10, 1831 (1997).
- [10] V.B. Zlokazov, V.V. Chernyshov. *J. Appl. Cryst.* **25**, 447 (1992).
- [11] С. Крупица. *Физика ферритов и родственных им магнитных окислов*. Мир, М. (1976).
- [12] Q. Huang, A. Santoro, J.W. Lynn, R.W. Erwin, J.A. Borchers. *Phys. Rev.* **B55**, 22, 14 987 (1997).
- [13] P.G. DeGennes. *Phys. Rev.* **118**, 1, 141 (1960).
- [14] J.D. Lee, B.I. Min. *Phys. Rev.* **B55**, 18, 12 454 (1997).
- [15] J. Appel. *Phys. Rev.* **141**, 2, 506 (1966).