

ВЛИЯНИЕ ИЗОТОПИЧЕСКОГО СОСТАВА И МИКРОСТРУКТУРЫ НА КРИСТАЛЛИЧЕСКОЕ И МАГНИТНОЕ ФАЗОВОЕ СОСТОЯНИЕ В $R_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$

А. М. Балагуров^{a*}, И. А. Бобриков^a, В. Ю. Помякушин^b, Д. В. Шептяков^b,
Н. А. Бабушкина^c, О. Ю. Горбенко^d, М. С. Картавцева^d, А. Р. Кауль^d

^aОбъединенный институт ядерных исследований
141980, Дубна, Московская обл., Россия

^bPaul Scherrer Institut
5232, Villigen PSI, Schweiz

^cРоссийский научный центр «Курчатовский институт»
123182, Москва, Россия

^dМосковский государственный университет им. М. В. Ломоносова
119992, Москва, Россия

Поступила в редакцию 20 июля 2007 г.

Представлены результаты структурных нейтронных экспериментов по определению кристаллических и магнитных фазовых состояний перовскитоподобных манганитов $Re_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$ ($Re = {}^{152}Sm, Nd_{0.772}Tb_{0.228}, Nd_{0.544}Tb_{0.456}$). Эксперименты выполнены для выявления микроскопических причин гигантского кислородного изотопического эффекта, открытого недавно в $Sm_{1-x}Sr_xMnO_3$ для $x \approx 0.5$. Показано, что при низких температурах во всех изученных составах происходит расслоение на две кристаллические фазы P_1 и P_2 , которые имеют одинаковую пространственную симметрию, но различающиеся типы ян-теллеровских искажений октаэдров MnO_6 и магнитного упорядочения атомов Mn. Успеху структурного анализа способствовали необычно большие различия в параметрах элементарных ячеек сосуществующих фаз. Фаза P_1 ферромагнитна и MnO_6 -октаэдры лишь слегка искажены. Фаза P_2 антиферромагнитна (А-тип упорядочения), в ней MnO_6 -октаэдры сильно сжаты в апикальном направлении. Относительные объемы, занимаемые фазами P_1 и P_2 в кристалле, зависят от среднего радиуса А-катиона и при замещении ${}^{16}O$ на ${}^{18}O$ перераспределяются в пользу фазы P_2 . Полученные данные однозначно свидетельствуют о перколяционной природе перехода металл–изолятор в соединении с Sm при кислородном изотопическом замещении, вследствие резкого (с 65 % до 13 %) уменьшения доли ферромагнитной фазы P_1 . Величина упорядоченного магнитного момента Mn в фазах P_1 и P_2 изменяется от $1.7\mu_B$ до $3.5\mu_B$ во всех изученных составах. Данные об эволюции микроструктурных характеристик при фазовом переходе в расслоенное состояние свидетельствуют о том, что как исходный разброс в радиусах А-катионов, так и внутренние микронапряжения оказывают критическое влияние на формирование мезоскопического фазового расслоения.

PACS: 61.05.fm, 75.30.-m

1. ВВЕДЕНИЕ

Изотопическое замещение кислорода ${}^{16}O$ на ${}^{18}O$ в некоторых составах сложных оксидов марганца типа $R_{1-x}A_xMnO_3$, где R — редкоземельный, А —

щелочноземельный элемент, приводит к неожиданно большим сдвигам температуры Кюри (T_{FM}) ферромагнитного упорядочения в этих соединениях. Вначале в работе [1] было показано, что в $La_{0.8}Ca_{0.2}MnO_3$ T_{FM} понижается с 220 К примерно до 200 К при замене ${}^{16}O \rightarrow {}^{18}O$. Одновремен-

*E-mail: bala@nf.jinr.ru

но примерно на те же 20 К уменьшалась температура перехода этого соединения из диэлектрической в низкотемпературную металлическую фазу. Вскоре были обнаружены составы $(\text{LaNd})_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ [2] и $(\text{LaPr})_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ [3], в которых замена $^{16}\text{O} \rightarrow ^{18}\text{O}$ приводит не только к понижению температуры перехода изолятор–металл, но и к смене металлического состояния на диэлектрическое. Впоследствии это явление получило название «гигантский изотопический эффект».

Объяснение сдвига температуры перехода базируется на связи T_{FM} с шириной зоны проводимости и на идее поляронного сужения зоны проводимости, возникающего при изотопическом замещении в присутствии кооперативного эффекта Яна–Теллера. Идея поляронного сужения зоны проводимости упоминается уже в первой работе по изотопическому эффекту в манганитах [1] и подробно обсуждается в обзоре [4]. В этой модели ширина зоны зависит от колебательных частот атомов кислорода, формирующих октаэдры MnO_6 , которые, в свою очередь, зависят от массы изотопа. Этот механизм дает правильное, в том числе количественное, объяснение отрицательному сдвигу T_{FM} в манганитах, но оказывается недостаточным для объяснения гигантского изотопического эффекта. Ситуация прояснилась после нейтронных дифракционных экспериментов [5–8], в которых было показано, что в исходных составах (с изотопом ^{16}O) соединений $(\text{LaNd})_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ и $(\text{LaPr})_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ (далее LPCM) при низких температурах образуется двухфазное состояние. А именно, оказалось, что в кристаллах этих соединений образуются ферромагнитные (FM) и антиферромагнитные (AFM) области с типичными размерами около 10^3 \AA , а относительный объем, занимаемый FM-фазой, уменьшается при замене $^{16}\text{O} \rightarrow ^{18}\text{O}$. Эти данные подтвердили выдвинутое в работе [2] предположение о том, что переход металл–изолятор (M–I-переход), возникающий из-за изотопического подавления FM-взаимодействий, имеет перколяционную природу. Впоследствии в работе [9] были изучены эффекты частичного замещения ^{16}O на ^{18}O и было показано, что до 40 % содержания ^{18}O сопротивление при низких температурах имеет металлический характер, а при большем содержании ^{18}O составы во всем интервале температур остаются диэлектриками. Расчет показал, что смена характера поведения сопротивления при содержании ^{18}O примерно 40 % соответствует перколяционному (около 19 %) порогу наличия металлической фазы. Современные методы визуализации неоднородного магнитного состояния [10, 11] также показали пер-

коляционную природу проводимости, возникающей при мезоскопическом расслоении кристалла на ферромагнитную металлическую (FM-M) и антиферромагнитную диэлектрическую (AFM-I) фазы.

На важность учета перколяционных эффектов для понимания физики манганитов указывалось многократно (см., например, работы [12, 13]) и в настоящее время эта концепция является общепринятой [4]. Таким образом, вопрос о механизме гигантского изотопического эффекта сводится к вопросу о причинах возникновения равновесного мезоскопического фазового расслоения некоторых составов манганитов на FM-M- и AFM-I-области. Необходимо подчеркнуть, что имеется принципиальная разница между этим пространственно-неоднородным состоянием с типичными размерами доменов около 10^3 \AA и обычно рассматриваемым микроскопическим фазовым расслоением, масштаб которого (около $15\text{--}20 \text{ \AA}$) регулируется кулоновским взаимодействием подвижных носителей [14, 15]. Мезоскопические области FM-M (со свободными зарядами) и AFM-I (с локализованными зарядами) имеют одинаковую электронную плотность и их размеры не связаны с электростатическими силами. Этот тип фазового расслоения является сравнительно новым для физики кристаллов и необходим поиск причин, приводящих к равновесному сосуществованию фаз с различными физическими свойствами.

Одна из возможных причин была рассмотрена в работе [16], где в рамках модели Изинга расчеты по методу Монте-Карло показали, что флуктуации химического состава в соседних элементарных ячейках кристалла и, как следствие, разброс в валентных углах Mn–O–Mn могут приводить к появлению трехмерных мезоскопических кластеров, различающихся типом проводимости. Другим важным фактором стабилизации мезоскопического двухфазного состояния, который никак не проявляется в случае микроскопического фазового расслоения, является различие в атомных плотностях (мольных объемах) сосуществующих фаз. Внутри кристаллитов, типичный размер которых составляет около 10^4 \AA , на неориентированных границах фаз возникает поле деформации со сложной конфигурацией. Это приводит к дальнедействующим внутренним напряжениям внутри кристаллитов [17, 18]. Соответствующие энергетический вклад и величина микронапряжений зависят от размеров зерен, морфологии границ, степени дефектности и других особенностей микроструктуры. Прямым доказательством важности микроструктурных эффектов явились результаты, полученные в недавней работе [8], где изучались об-

разцы LPCM с изотопами ^{16}O и ^{18}O , приготовленные различными методами. Эксперименты показали влияние различной микроструктуры образцов на мезоскопическое фазовое расслоение в них и далее на степень проявления изотопических эффектов.

Недавно гигантский кислородный изотопический эффект был найден в манганитах с отличным от LPCM уровнем и типом легирования, а именно, в $\text{Sm}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ (далее SSM) с $x = 0.475, 0.5$ [19]. Наше предварительное нейтронное дифракционное исследование [20] показало, что так же, как в случае с LPCM при низкой температуре составы с изотопом ^{16}O находятся в двухфазном (FM-M + AFM-I)-состоянии, тогда как после замены $^{16}\text{O} \rightarrow ^{18}\text{O}$ остается только AFM-I-фаза. В этой работе было также обнаружено, что в SSM возникает A-тип антиферромагнитного упорядочения, в отличие от составов LPCM, в которых диэлектрическая фаза имела псевдо- CE -тип AFM-порядка. Отсюда был сделан вывод, что изотопический M-I-переход в манганитах не зависит от конкретного типа AFM-структуры и соответствующего ей типа орбитального порядка.

Результаты подробного исследования состава $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ с помощью электронной микроскопии и дифракции нейтронов были недавно опубликованы в работе [21]. Авторы подтвердили образование в этом соединении ниже $T = 135$ К двух кристаллографических фаз (металлической и диэлектрической) с ромбической симметрией, но сильно различающимися параметрами решетки. Кроме того, в работе [21] были получены указания на то, что при определенных предположениях о магнитной структуре металлической фазы величина среднего упорядоченного магнитного момента Mn в диэлектрической фазе близка к $4\mu_B$ при 1.5 К. Эта величина резко отличается от номинального значения $3.5\mu_B$ для смеси катионов Mn^{3+} и Mn^{4+} 50:50. В качестве объяснения столь необычного результата авторы работы [21] цитируют работу [22], где теоретически рассмотрена возможность образования так называемых магнитных Mn-O^- -Mn-поляронов с магнитным моментом близким к $3.9\mu_B$.

Дифракция высокого разрешения на синхротронном источнике была использована в работе [23] для изучения поведения микроструктуры состава $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ с изотопами ^{16}O и ^{18}O в широком диапазоне температур. В частности, было найдено, что при охлаждении образцов ширины дифракционных пиков резко увеличиваются при температуре структурного фазового перехода. При дальнейшем охлаждении дифракционные пики от SSM-16 стано-

вятся уже, тогда как пики от SSM-18 продолжают уширяться. Авторы заключают, что уровень микроскопической структурной неоднородности резко возрастает в случае доминирования AFM-I-фазы.

После открытия гигантского кислородного изотопического эффекта в составах $\text{Sm}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ с $x \approx 0.5$ на основании данных по магнитной восприимчивости и электрической проводимости была построена их фазовая диаграмма, а с некоторыми составами выполнены нейтронные дифракционные эксперименты [20, 24, 25]. В этих исследованиях было показано, что общие свойства (включая тип магнитного упорядочения) составов $\text{Re}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ остаются весьма близкими, если в качестве Re используется Sm, или смесь $(\text{Nd}_{1-y}\text{Tb}_y)$ с таким же, как у Sm средним ионным радиусом, т.е. если $(1-y)r_{\text{Nd}} + yr_{\text{Tb}} = r_{\text{Sm}}$. В результате оказалось возможным для подробных нейтронных дифракционных экспериментов использовать составы $(\text{Nd}_{1-y}\text{Tb}_y)_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ (далее NTSM) вместо SSM. Это позволило получить хорошую точность структурных данных, что было недостижимо на составах с Sm из-за его слишком сильного поглощения тепловых нейтронов.

В настоящей работе представлены новые экспериментальные результаты по составам $\text{Re}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ ($\text{Re} = \text{Sm}, \text{Nd}_{0.544}\text{Tb}_{0.456}, \text{Nd}_{0.772}\text{Tb}_{0.228}$). Нейтронные дифракционные эксперименты подтвердили перколяционную природу перехода металл-изолятор при замене изотопа ^{16}O на ^{18}O в соединении с Sm. Сравнительно большая разница в параметрах элементарных ячеек сосуществующих фаз позволила провести детальный анализ их атомной и магнитной структур. Кроме того, получена детальная информация об эволюции кристаллической микроструктуры (микронапряжений и характерных размеров когерентных областей) в ходе перехода от одно- к двухфазному состоянию, что позволило сделать некоторые общие выводы о процессе мезоскопического фазового расслоения.

2. ПРИГОТОВЛЕНИЕ ОБРАЗЦОВ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ТЕХНИКА

Образцы $(\text{Nd}_{1-y}\text{Tb}_y)_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ готовились, как ранее и $\text{Sm}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, с помощью методики «бумажного синтеза»: водным раствором смеси нитратов соответствующих металлов пропитывались беззольные бумажные фильтры, которые высушивались (120°C) и затем сжигались. Полученный порошок отжигался при $T = 700^\circ\text{C}$ в течение 2 ч

для декарбонизации. После прессования проводилось спекание керамики при $T = 1200^\circ\text{C}$ в течение 12 ч. Содержание Nd и Tb в NTSM выбиралось на основе данных об ионных радиусах из таблиц Шеннона [26] для 9-кратной координации А-катионов, принятой для манганитов с ромбической симметрией структуры. А именно, использовались значения: $r_{\text{Nd}} = 1.163 \text{ \AA}$, $r_{\text{Tb}} = 1.095 \text{ \AA}$, $r_{\text{Sm}} = 1.132 \text{ \AA}$, $r_{\text{Sr}} = 1.310 \text{ \AA}$. В настоящей работе изучались два состава NTSM: $y = 0.228$ (образец S_1 , $\langle r_A \rangle = 1.229 \text{ \AA}$) и $y = 0.456$ (образец S_2 , $\langle r_A \rangle = 1.221 \text{ \AA}$), массой около 4 г каждый. Содержание Nd и Tb в первом из них подбиралось для моделирования свойств состава $(\text{Nd}_{0.5}\text{Sm}_{0.5})_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$, а во втором образце — для моделирования свойств $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$.

При синтезе составов с самарием для уменьшения поглощения нейтронов использовался изотоп ^{152}Sm . Изотопное замещение ($^{16}\text{O} \rightarrow ^{18}\text{O}$) в составах SSM проводилось при $T = 950^\circ\text{C}$ и давлении кислорода 1 бар в течение 500 ч. Два образца массой около 100 мг каждый обогащались изотопом кислорода одновременно: один помещался в естественный кислород (99.7% $^{16}\text{O}_2$), другой — в атмосферу, обогащенную до 92% изотопом $^{18}\text{O}_2$. Электрическое сопротивление образцов измерялось обычным четырехконтактным методом в диапазоне температур от $T = 4.2 \text{ K}$ до $T = 300 \text{ K}$. Измерения вещественной части ас-магнитной восприимчивости выполнялись в ас-магнитном поле на частоте 667 Гц при амплитуде 0.4 Э. В табл. 1 приведены изученные составы, их обозначения и некоторые важные макроскопические свойства.

Температурные зависимости сопротивления $\rho(T)$ для $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ с изотопами ^{16}O и ^{18}O , показанные на рис. 1а, ясно указывают на смену металлического состояния на диэлектрическое при замене $^{16}\text{O} \rightarrow ^{18}\text{O}$. Магнитные восприимчивости для этих двух составов показаны на рис. 1б, из которого очевидно значительное уменьшение объема, занимаемого FM-фазой в образце SSM-18. На вставке к рис. 1б показано нелинейное поведение функции $1/\chi$ ниже 250 К, которое, по-видимому, связано с возникновением антиферромагнитных корреляций. Зависимости электрического сопротивления и вещественной части магнитной восприимчивости для образцов NTSM (S_1 и S_2) показаны на рис. 2. Оба состава являются диэлектриками и демонстрируют сложное поведение восприимчивости.

Кристаллические и магнитные структуры образцов изучались на нескольких нейтронных дифрактометрах: HRFD (импульсный реактор ИБР-2 в Дубне, Россия), HRPT и DMC (оба

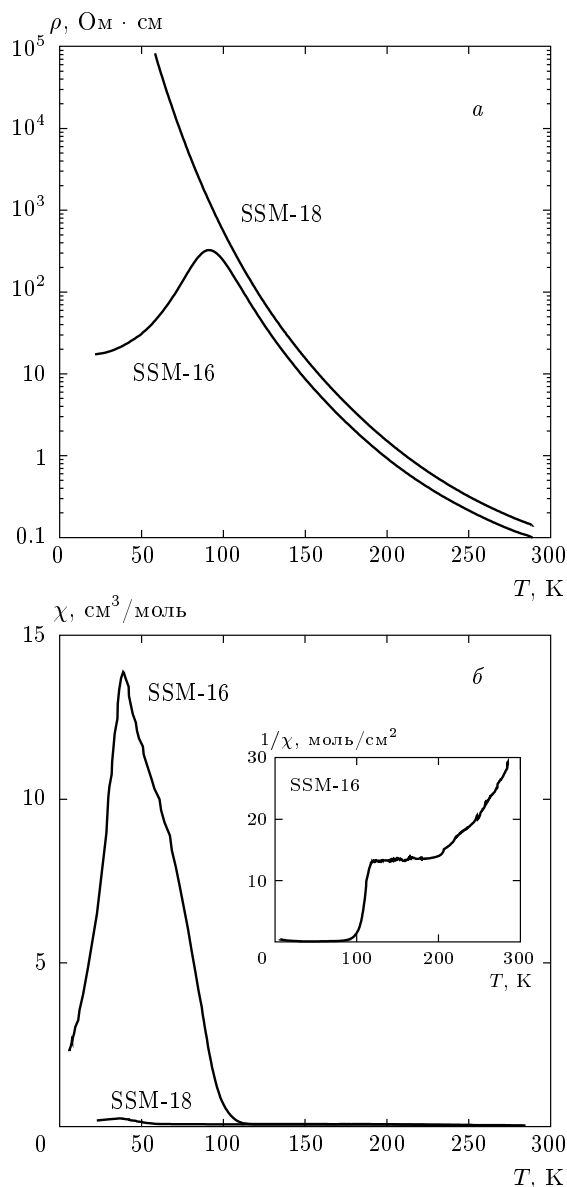


Рис. 1. Температурные зависимости электрического сопротивления (а) и магнитной восприимчивости (б) для $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ (SSM) с изотопами ^{16}O и ^{18}O . Зависимость $1/\chi(T)$ для SSM-16 показана на вставке

на источнике SINQ, PSI, Швейцария). Первые два являются дифрактометрами высокого разрешения с $\Delta d/d \approx 0.001$, что помогло провести анализ сосуществующих фаз и эффектов уширения дифракционных пиков. DMC в основном использовался для измерения магнитного вклада в дифракционные спектры. Дополнительно образец S_1 был изучен на порошковом дифрактометре высокого разрешения Materials Sciences Beamline

Таблица 1. Состав, обозначение в тексте, средний радиус A -катиона, параметр катионного беспорядка $\sigma_A^2 = \langle r_A^2 \rangle - \langle r_A \rangle^2$ и температура Кюри исследованных образцов. Здесь приведены T_C , определенные по максимуму абсолютной величины $d\chi(T)/dT$

Состав	Обозначение	$\langle r_A \rangle, \text{Å}$	$\sigma_A^2, \text{Å}^2$	T_C, K	Примечание
$\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Mn}^{16}\text{O}_3$	SSM-16	1.221	$7.91 \cdot 10^{-3}$	90	плохой металл
$\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Mn}^{18}\text{O}_3$	SSM-18	1.221	$7.91 \cdot 10^{-3}$	—	изолятор
$(\text{Nd}_{0.772}\text{Tb}_{0.228})_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$	NTSM- S_1	1.229	$6.40 \cdot 10^{-3}$	170	изолятор
$(\text{Nd}_{0.544}\text{Tb}_{0.456})_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$	NTSM- S_2	1.221	$8.49 \cdot 10^{-3}$	70	изолятор

на источнике синхротронного излучения SLS (PSI) при нескольких характерных температурах. Нейтронные дифракционные спектры измерялись в широком диапазоне температур (2–300 К) и, как правило, при нагревании образцов. Анализ данных выполнялся с помощью программ MRJA [27] и FullProf [28] с использованием встроенных таблиц для длин когерентного рассеяния и магнитных формфакторов. Примеры измеренных на HRPT при $T = 290 \text{ K}$ и $T = 10 \text{ K}$ спектров образца S_1 и результат их обработки по методу Ритвельда показаны на рис. 3 и 4.

3. СТРУКТУРНОЕ ФАЗОВОЕ РАССЛОЕНИЕ В NTSM

При комнатной температуре кристаллическая структура образцов NTSM (S_1 и S_2) и SSM хорошо описывается в обычной для перовскитных манганитов пространственной группе $Pnma$ и стандартным соотношением между параметрами решетки: $a \approx c \approx \sqrt{2}a_c \approx 5.4 \text{ Å}$, $b \approx 2a_c \approx 7.6 \text{ Å}$, где $a_c \approx 3.8 \text{ Å}$ — параметр элементарной ячейки кубического перовскита (далее эта фаза обозначается P_1). Измеренные дифракционные спектры не имеют каких-либо специфических особенностей, кроме довольно сильного уширения некоторых дифракционных пиков. Например, линии $(0k0)$ примерно в 1.5 раза шире остальных. Структурные параметры образцов для комнатной температуры приведены в табл. 2. В ней используются стандартные для группы $Pnma$ установка и обозначения атомов, а именно, кислород O1 образует связь Mn–O1–Mn вдоль оси b , кислород O2 образует две независимые связи в плоскости ac , Mn–O21 и Mn–O22. При низкой температуре в дифракционных спектрах появляются дополнительные пики от еще одной $Pnma$ -фазы (фаза P_2) (рис. 5), характерной особенностью кото-

рой является заметно более короткая, чем в фазе P_1 , ось b . Появление (при охлаждении) или исчезновение (при нагреве) фазы P_2 происходит в очень широком температурном интервале. При охлаждении образца S_1 первые признаки новых пиков появляются при $T \approx 250 \text{ K}$, тогда как хорошо определенными (узкими) пики фазы P_2 становятся только при температурах ниже 170 К. При нагревании образца S_1 выше 150 К узкие пики фазы P_2 исчезают, превращаясь в широкие распределения интенсивности, которые существуют примерно до 250 К. Эта эволюция была прослежена на нейтронном дифрактометре HRFD (рис. 6) и на синхротронном излучении, причем из-за большой собственной ширины пиков разрешающая способность в обоих случаях оказалась сравнимой.

Структурные параметры фазы P_1 надежно определяются при всех температурах, тогда как для фазы P_2 это может быть сделано только, если $T \leq 170 \text{ K}$ для образца S_1 и если $T \leq 80 \text{ K}$ для образца S_2 . Температурные зависимости параметров элементарной ячейки, межатомных расстояний Mn–O и валентных углов Mn–O–Mn для обеих фаз в образцах S_1 и S_2 показаны на рис. 7 и 8. Структурные данные при низкой температуре представлены в табл. 3. В двухфазном состоянии расстояния Mn–O21 и Mn–O22 не могут быть определены с достаточной точностью, поэтому указана только средняя величина $\langle \text{Mn–O} \rangle$.

В фазе P_1 все расстояния Mn–O (Mn–O1, Mn–O21 и Mn–O22) в октаэдрах близки между собой и только слегка изменяются с температурой. Параметр

$$\sigma_{JT} = \left[\frac{1}{3} \sum ((\text{Mn–O})_i - \langle \text{Mn–O} \rangle)^2 \right]^{1/2},$$

который характеризует отклонение октаэдров MnO_6 от регулярной формы, при комнатной температу-

Таблица 2. Структурные параметры образцов NTSM- S_1 , NTSM- S_2 и SSM-16, измеренные с помощью HRFD- (первые два) и HRPT- (третий) дифрактометров при комнатной температуре. Пространственная группа — $R\bar{3}m$ (№ 62), атомы Mn в позициях (4b) (0, 0, 0.5). Тепловые факторы для A-катионов и Mn фиксированы как 0.4 \AA^2 . Указаны также стандартные факторы R_e и R_w , величина χ^2 , параметр анизотропии решетки $\nu = b/(a^2 + c^2)^{1/2}$ и параметр σ_{JT}

Образец		NTSM- S_1	NTSM- S_2	SSM-16
a , \AA		5.4244(1)	5.4217(1)	5.4229(3)
b , \AA		7.6349(1)	7.6464(1)	7.6468(4)
c , \AA		5.4589(1)	5.4414(1)	5.4480(4)
ν		0.992	0.995	0.995
A (4c)	x	0.0081(6)	0.0153(4)	-0.004(18)
	y	0.25	0.25	0.25
	z	-0.0017(3)	-0.0022(3)	0.010(10)
O1 (4c)	x	0.4984(9)	0.4948(7)	0.498(6)
	y	0.25	0.25	0.25
	z	0.0524(3)	0.0555(3)	0.057(2)
	B , \AA^2	1.13(3)	1.01(3)	1.0
O2 (8d)	x	0.2623(5)	0.2722(3)	0.265(2)
	y	0.0276(1)	0.0291(1)	0.029(1)
	z	0.7347(4)	0.7321(4)	0.733(2)
	B , \AA^2	1.07(3)	1.01(3)	1.0
R_e , %; R_w , %; χ^2		8.9, 9.8, 4.4	9.4, 9.6, 3.4	3.0, 3.8, 1.6
Mn-O1, \AA		1.9301(4)	1.9355(4)	1.937(2)
Mn-O21, \AA		1.926(2)	1.924(2)	1.930(6)
Mn-O22, \AA		1.950(2)	1.955(2)	1.947(6)
$\langle \text{Mn-O} \rangle$, \AA		1.935	1.938	1.938
σ_{JT} , \AA		0.010	0.013	0.007
Mn-O1-Mn		162.95°(6)	162.00°(6)	161.5°(2)
Mn-O2-Mn		166.0°(1)	164.0°(1)	165.0°(4)
$\langle \text{Mn-O-Mn} \rangle$		164.5°	163.0°	163.4°

ре близок к 0.01 \AA (для сравнения, в LaMnO_3 , $\sigma_{JT} \approx 0.1 \text{ \AA}$) и уменьшается до 0.007 \AA при низкой температуре. Наоборот, в фазе P_2 октаэдры MnO_6 сильно искажены ($\sigma_{JT} \approx 0.03 \text{ \AA}$), причем связь Mn-O1 (в апикальном направлении) заметно короче, чем две другие. В образце NTSM- S_2

угол $\langle \text{Mn-O-Mn} \rangle$ систематически меньше, чем в NTSM- S_1 (примерно на 1.5° при $T = 290 \text{ K}$). Обычно предполагается, что ширина зоны проводимости в манганитах, определяющая температуру FM-перехода, в первом приближении пропорциональна углу $\langle \text{Mn-O-Mn} \rangle$. Например, для со-

Таблица 3. Структурные параметры фаз P_1 и P_2 в образцах NTSM- S_1 и NTSM- S_2 , измеренные с помощью HRFD-дифрактометра при $T = 10$ К. Для обеих фаз пространственная группа — *Pnma* (№ 62), атомы Mn в позициях (4b) (0, 0, 0.5). Тепловой фактор для Mn фиксирован как 0.2 \AA^2 . Указаны также стандартные факторы R_e и R_w , величина χ^2 , параметр анизотропии решетки $\nu = b/(a^2 + c^2)^{1/2}$ и параметр σ_{JT}

Образец/Фаза		S_1/P_1	S_1/P_2	S_2/P_1	S_2/P_2
Количество, %		49(1)	51(1)	72(2)	28(1)
a , \AA		5.4128(1)	5.4402(1)	5.4160(2)	5.4377(4)
b , \AA		7.6382(1)	7.5096(2)	7.6311(2)	7.5175(5)
c , \AA		5.4406(1)	5.4891(1)	5.4283(2)	5.4682(4)
ν		0.995	0.972	0.995	0.975
A (4c)	x	0.0192(5)	-0.0165(9)	0.0222(5)	-0.0253(19)
	y	0.25	0.25	0.25	0.25
	z	-0.0042(5)	-0.0008(5)	-0.0055(7)	0.0039(17)
	B , \AA^2	0.2	0.2	0.2	0.2
O1 (4c)	x	0.4936(9)	0.5084(14)	0.4936(9)	0.5246(25)
	y	0.25	0.25	0.25	0.25
	z	0.0556(5)	0.0575(6)	0.0609(7)	0.0460(19)
	B , \AA^2	0.94(2)	0.68(3)	0.95(2)	0.55(7)
O2 (8d)	x	0.2700(5)	0.2420(12)	0.2735(7)	0.2346(19)
	y	0.0276(2)	0.0263(2)	0.0283(3)	0.0283(6)
	z	0.7271(5)	0.7631(8)	0.7284(9)	0.7704(14)
	B , \AA^2	0.94(3)	0.68(3)	0.95(2)	0.55(7)
R_e , %; R_w , %; χ^2		0.068, 0.058, 2.1		0.073, 0.082, 2.4	
Mn-O1, \AA		1.934(1)	1.904(1)	1.937(1)	1.901(1)
Mn-O21, \AA		1.927(4)	1.964(4)	1.944(4)	1.964(4)
Mn-O22, \AA		1.951(4)	1.924(4)	1.930(4)	1.925(4)
$\langle \text{Mn-O} \rangle$, \AA		1.937	1.931	1.937	1.930
σ_{JT} , \AA		0.011	0.025	0.006	0.026
Mn-O1-Mn		161.9°	160.7°	160.2°	162.8°
Mn-O2-Mn		164.1°	167.4°	163.6°	165.0°
$\langle \text{Mn-O-Mn} \rangle$		163.0°	164.1°	161.9°	163.9°

ставов LPCM коэффициент, связывающий T_{FM} и $\langle \text{Mn-O-Mn} \rangle$, был найден равным 50 К/град [29]. Этот факт качественно объясняет более высокое (почти на 100 К) значение T_{FM} для NTSM- S_1 по срав-

нению с NTSM- S_2 . Дополнительной причиной более высокой величины T_{FM} может быть меньшая степень катионного беспорядка в S_1 по сравнению с S_2 (см. величину $\sigma_A^2 = \langle r_A^2 \rangle - \langle r_A^2 \rangle$ в табл. 1). Доля объ-

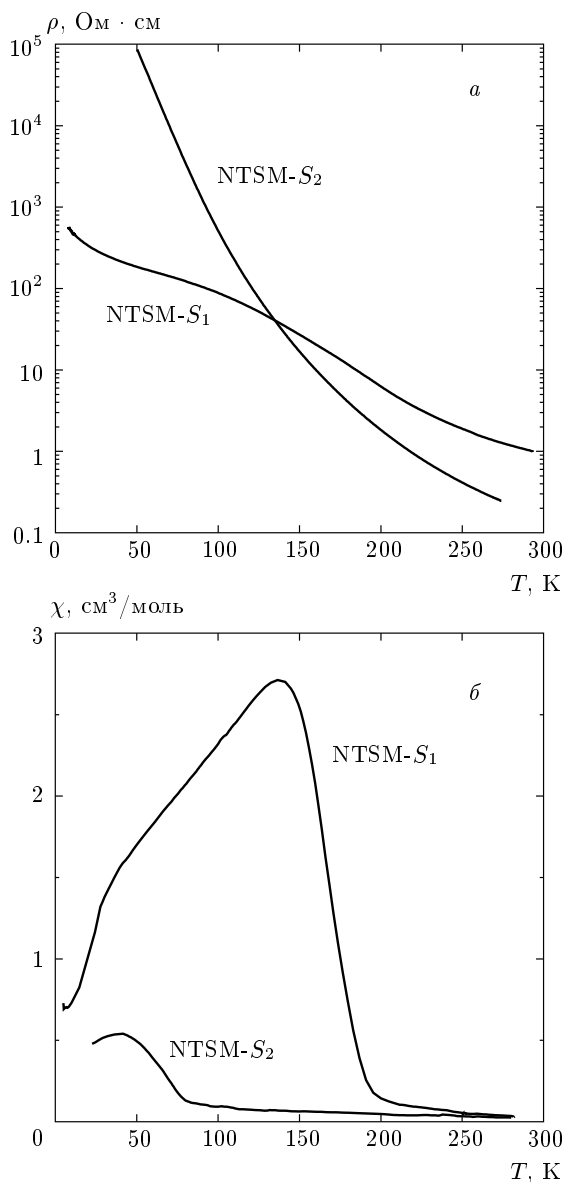


Рис. 2. Температурные зависимости электрического сопротивления (а) и магнитной восприимчивости (б) для составов NTSM- S_1 и NTSM- S_2

ема занятая фазой P_2 быстро растет сразу после перехода, а затем почти не изменяется с температурой, составляя около 50 % для образца S_1 (рис. 9).

Поведение образца S_2 в зависимости от температуры было найдено аналогичным. Отличия состоят в том, что температура появления фазы P_2 заметно меньше ($T < 150$ K) и объем, занимаемый ею, также меньше (примерно 28 % при $T = 10$ K), чем для S_1 . Подчеркнем еще раз, что большая разница между параметрами элементарных ячеек фаз P_1 и P_2 позволила определять содержание каждой фазы

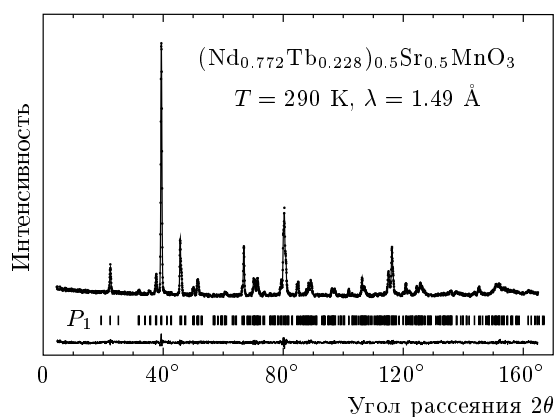


Рис. 3. Дифракционный спектр NTSM- S_1 , измеренный на HRPT/SINQ при $T = 290$ K и обработанный по методу Ритвельда. Вертикальные штрихи указывают рассчитанные положения дифракционных пиков основной фазы

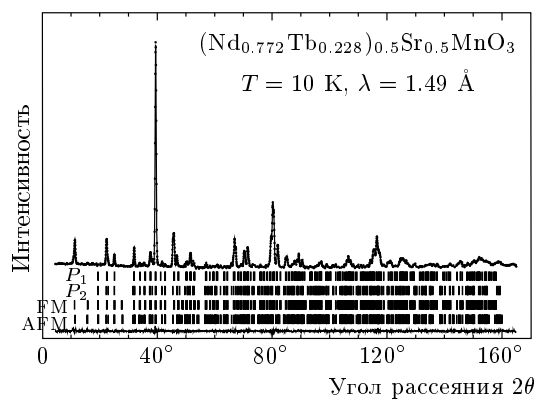


Рис. 4. Дифракционный спектр NTSM- S_1 , измеренный на HRPT/SINQ при $T = 10$ K и обработанный по методу Ритвельда. Вертикальные штрихи указывают рассчитанные положения дифракционных пиков кристаллических фаз P_1 и P_2 , магнитных FM- и AFM-фаз

в образцах S_1 и S_2 с довольно высокой (около 2 %) точностью.

4. ЭВОЛЮЦИЯ МИКРОСТРУКТУРЫ

Высокое качество нейтронограмм, измеренных для NTSM- S_1 на дифрактометре HRPT, дало возможность получить сведения об основных характеристиках микроструктуры образца: среднем размере (L) когерентно рассеивающих областей и статических флуктуациях параметров элементарной ячейки

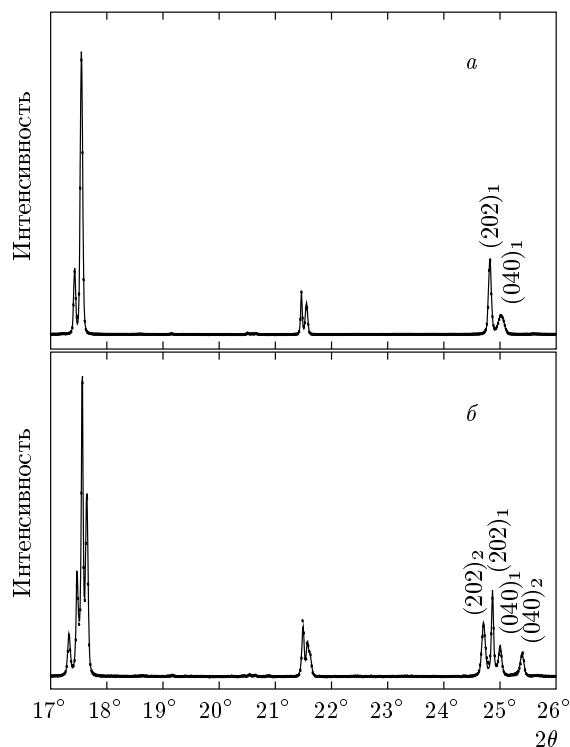


Рис. 5. Сравнение дифракционных спектров NTSM- S_1 , измеренных на синхротронном источнике SLS ($\lambda = 0.827 \text{ \AA}$) при комнатной (а) и низкой (б) температурах. Сплошная линия — вычисленная по методу Ритвельда функция для одной (а) и двух (б) фаз. Показаны индексы Миллера пиков, расположенных около угла рассеяния 25°

(микронапряжениях, $\Delta d/d$). Анализ эволюции микроструктуры необходим для понимания сценария процесса фазового расслоения: идет ли он вследствие нуклеации новой фазы в матрице исходной фазы или, например, FM- и AFM-фазы появляются независимо в разных кристаллических зернах. Определение параметров микроструктуры основано на анализе вклада образца в ширину дифракционных пиков с помощью специальной опции программы FullProf [30]. Для этого из дифракционного спектра стандартного образца $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{F}_{14}$ (NAC), измеренного при двух длинах волн (1.494 \AA и 1.886 \AA), извлекалась функция разрешения HRPT. Спектры от NTSM- S_1 измерялись при комнатной температуре при этих же длинах волн, а в ходе их обработки учитывалась анизотропия микронапряжений, что позволило получить высокое качество описания спектров ($\chi^2 \approx 1.6$). Из спектра, измеренного при $\lambda = 1.494 \text{ \AA}$, были извлечены следующие значения параметров микроструктуры: средний раз-

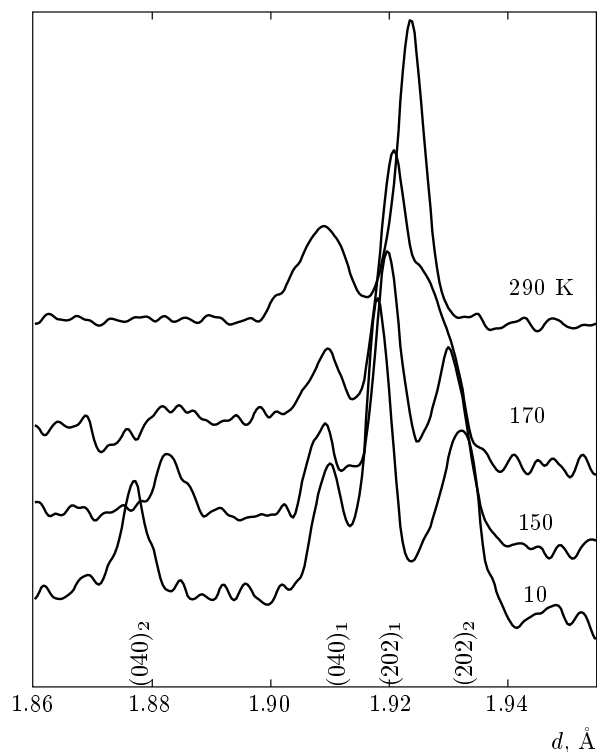


Рис. 6. Эволюция дифракционного спектра NTSM- S_1 при переходе от одно- к двухфазному состоянию. Показан небольшой участок спектров, измеренных при нескольких температурах. Указаны индексы Миллера с принадлежностью к первой или второй фазе

мер когерентных областей $L = 1698 \text{ \AA}$, средняя величина микронапряжений $\Delta d/d = 0.11 \%$, максимальные микронапряжения вдоль осей решетки $\Delta a/a = 0.06 \%$, $\Delta b/b = 0.24 \%$, $\Delta c/c = 0.09 \%$. Аналогично для $\lambda = 1.886 \text{ \AA}$ получено $L = 1511 \text{ \AA}$, $\Delta d/d = 0.10 \%$, $\Delta a/a = 0.05 \%$, $\Delta b/b = 0.23 \%$, $\Delta c/c = 0.08 \%$. Можно видеть, что оба набора параметров хорошо соответствуют друг другу. Особенно стоит отметить совпадение среднего размера областей в обоих наборах в пределах $\pm 100 \text{ \AA}$ и малую величину неопределенности в средней величине микронапряжений, близкую к 10% .

Дифракционные спектры от NTSM- S_1 , измеренные в интервале от комнатной температуры до 200 K (однофазное состояние), обрабатывались в предположении анизотропных микронапряжений и изотропной формы областей. В двухфазном состоянии при более низких температурах удалось определить только средние величины для микронапряжений и размеров блоков. В целом, ширина пиков постепенно растет при охлаждении образца до температуры

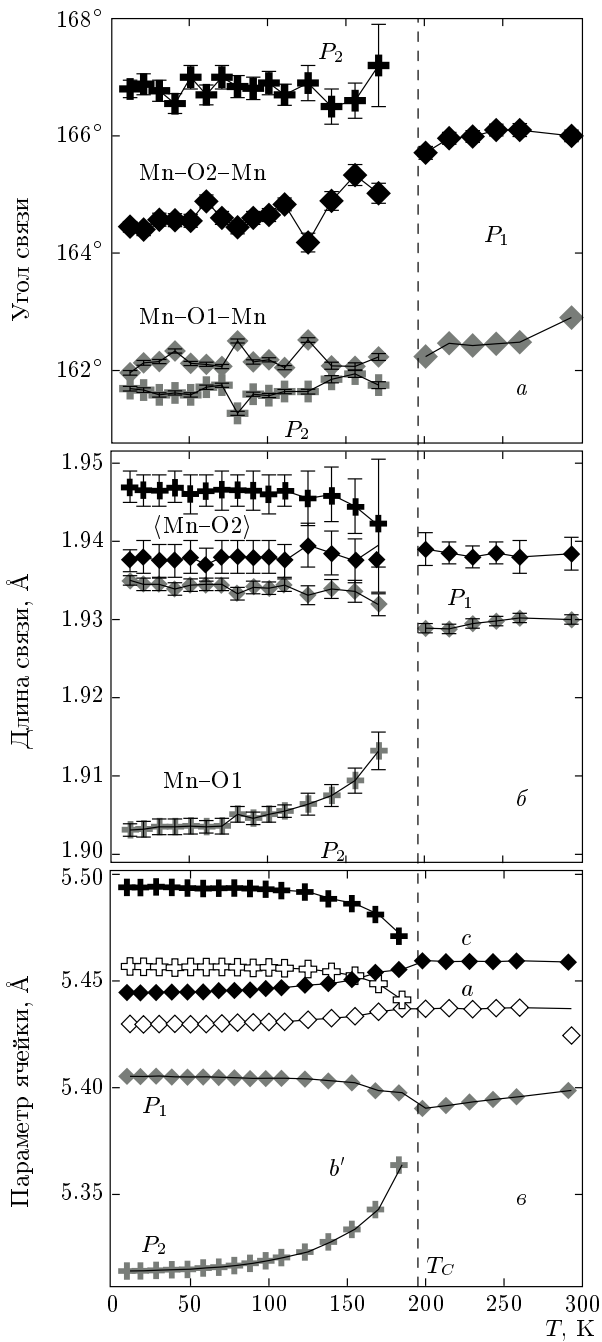


Рис. 7. Температурные зависимости валентных углов Mn–O–Mn (*a*) межатомных расстояний Mn–O (*б*) и параметров элементарной ячейки ($b' = b/\sqrt{2}$) (*в*) в фазах P_1 (ромбы) и P_2 (кресты) для образца S_1 , построенные по результатам обработки дифракционных данных с HRPT. Для кривых на рис. *в* размер символов больше, а для некоторых кривых на рис. *a* и *б* сравним с экспериментальными ошибками. Вертикальная линия указывает температуру возникновения дальнего FM-порядка

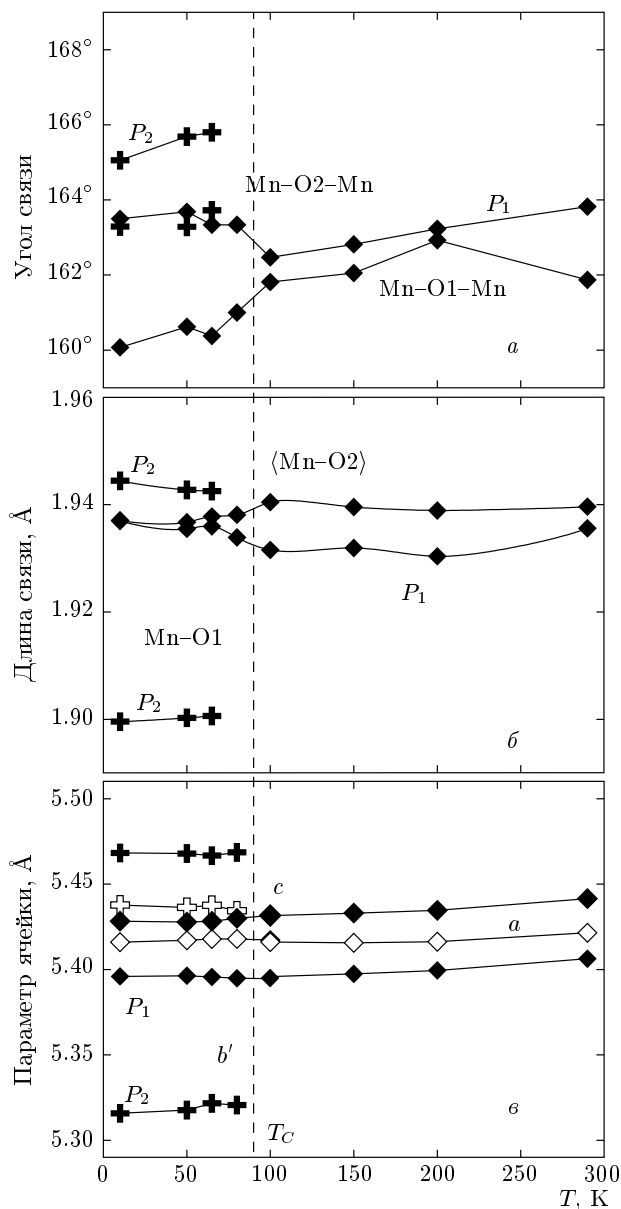


Рис. 8. Температурные зависимости валентных углов Mn–O–Mn (*a*) межатомных расстояний Mn–O (*б*) и параметров элементарной ячейки ($b' = b/\sqrt{2}$) (*в*) в фазах P_1 (ромбы) и P_2 (кресты) для образца S_2 , построенные по результатам обработки дифракционных данных с HRFD. Для кривых на рис. *в* размер символов больше, а для некоторых кривых на рис. *a* и *б* сравним с экспериментальными ошибками. Вертикальная линия указывает температуру возникновения дальнего FM-порядка

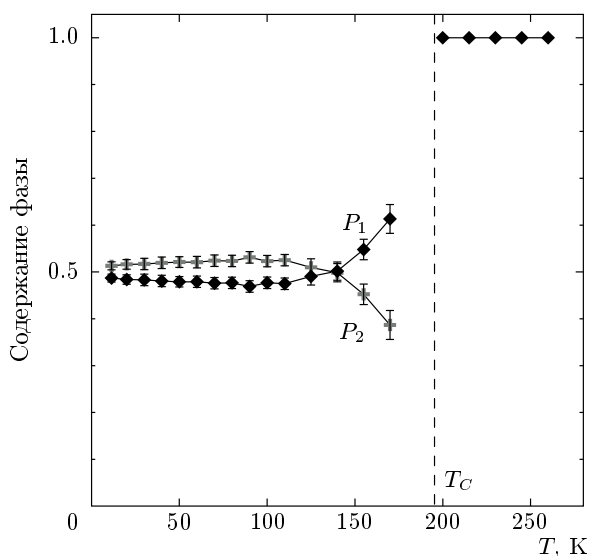


Рис. 9. Доли фаз P_1 и P_2 в образце NTSM- S_1 как функции температуры. Вертикальная линия указывает температуру возникновения дальнего FM-порядка

перехода в двухфазное состояние. Ширины пиков в фазах P_1 и P_2 заметно различаются: при гелиевой температуре пики в фазе P_2 примерно в 2 раза шире, чем в фазе P_1 (аналогичные данные приведены в работе [23]). Причину этого можно понять, анализируя данные, представленные на рис. 10, где показаны температурные зависимости микронапряжений и размеров когерентных блоков. При всех температурах микронапряжения в обеих фазах практически совпадают, и после сильного увеличения вблизи температуры фазового перехода стремятся к величине, близкой к имевшейся при комнатной температуре. Размер блоков в фазе P_2 может быть оценен с хорошей точностью, а именно, он составляет около 500 Å при всех температурах ниже 160 К. Экспериментальные значения размера блоков в фазе P_1 определяются с большим разбросом, составляя в среднем около 1200 Å. Эта величина близка к предельному размеру, который может быть определен на дифрактометре HRPT, что и приводит к разбросу точек. Таким образом, большая ширина дифракционных пиков в фазе P_2 связана с эффектом размера — средний размер когерентно рассеивающих областей в этой фазе примерно в 2 раза меньше, чем в фазе P_1 .

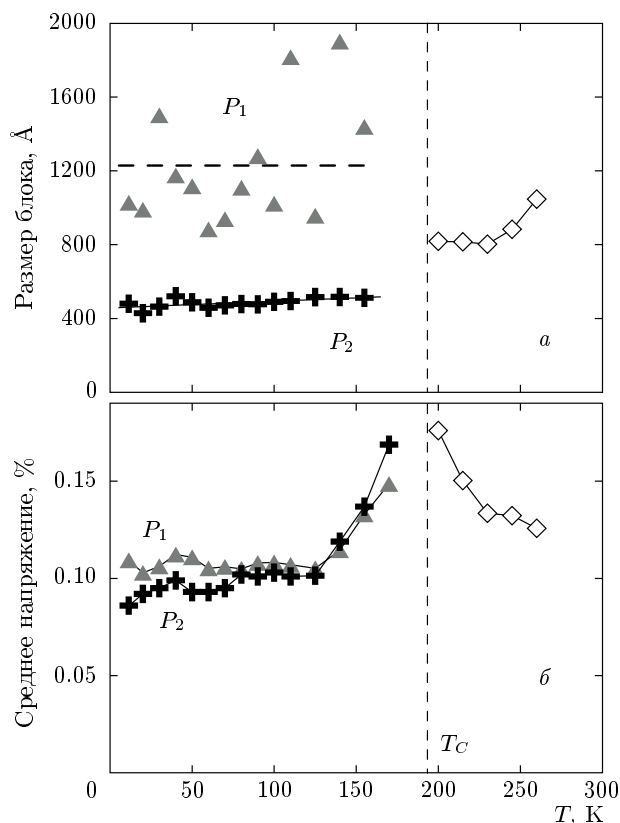


Рис. 10. Температурные зависимости размеров когерентных блоков (а) и микронапряжений (б) в однофазном состоянии (ромбы) и в фазах P_1 (треугольники) и P_2 (крестики) в образце NTSM- S_1 . Вертикальная линия указывает температуру возникновения дальнего FM-порядка

5. МАГНИТНАЯ СТРУКТУРА СОСТАВОВ NTSM

Как следует из данных по магнитной восприимчивости (рис. 2) образцов NTSM- S_1 и NTSM- S_2 , они становятся ферромагнитными при $T_C \approx 200$ К (S_1) и $T_C \approx 100$ К (S_2). Нейтронные дифракционные данные свидетельствуют, что действительно ниже этих температур магнитные моменты Mn упорядочены ферромагнитно в фазе P_1 . Нейтронные данные свидетельствуют также о том, что моменты Mn упорядочиваются и в фазе P_2 , причем антиферромагнитно по А-типу (AFM_A-структура). Благодаря большой разнице в параметрах решеток фаз P_1 и P_2 соответствие между кристаллическими и магнитными фазами устанавливается однозначно. Ниже $T = 50$ К для обоих образцов наблюдалось типичное уменьшение интенсивностей некоторых дифракционных пиков с FM-вкладом, что указывает

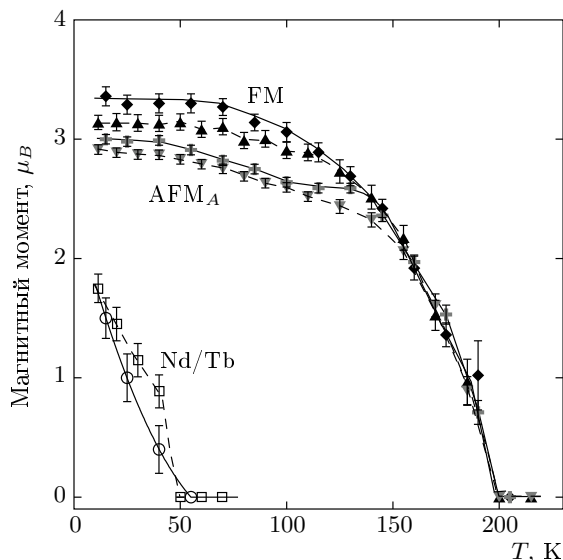


Рис. 11. Температурные зависимости магнитных моментов Mn в FM- и AFMA-фазах и момента (Nd/Tb) в FM-фазе в образце NTSM-S₁. Величины моментов нормированы на долю фазы в образце. Экспериментальные точки получены после обработки данных с DMC (сплошная линия, ромбы и кресты для FM- и AFMA-фаз, круги для Nd/Tb) и данных с HRPT (штриховая линия, треугольники и перевернутые треугольники для FM- и AFMA-фаз, квадраты для Nd/Tb)

на ферромагнитное упорядочение моментов редкоземельных атомов (Nd/Tb) в том же, что и для Mn-направления.

Температурные зависимости упорядоченных магнитных моментов в образце S₁ показаны на рис. 11. Заметна небольшая систематическая разница в данных, полученных на HRPT и DMC, но в целом соответствие между ними хорошее. Видно, что FM- и AFMA-порядок возникает и развивается с температурой синхронно, что соответствует отмеченному ранее факту практической независимости от температуры относительных объемов, занимаемых фазами P₁ и P₂ ниже T_C ≈ T_N. При T ≤ 10 K среднее значение магнитных моментов (μ_{FM} = 3.36 ± 0.08 μ_B, μ_{AFM} = 3.00 ± 0.04 μ_B) лишь ненамного меньше номинальной для состава с Mn³⁺/Mn⁴⁺ = 1/1 величины 3.5 μ_B, т.е. моменты атомов Mn во всем объеме образца в обеих фазах почти полностью упорядочены. Направление моментов совпадает с осью c ячейки в обеих, P₁ и P₂, фазах. Стоит еще раз подчеркнуть, что обработка дифракционных спектров выполнялась в двухфазной модели, что позволило независимо

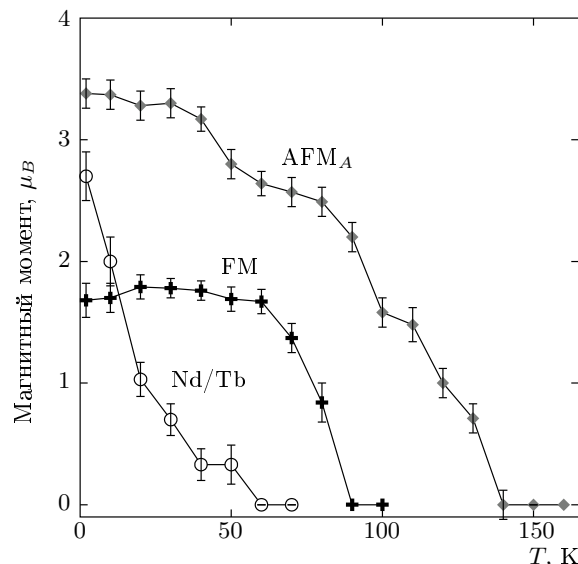


Рис. 12. Температурные зависимости магнитных моментов Mn в FM- и AFMA-фазах и момента (Nd/Tb) в FM-фазе в образце NTSM-S₂. Величины моментов нормированы на долю фазы в образце. Экспериментальные точки получены после обработки данных с DMC

определить как объемы, занятые каждой фазой, так и величины магнитных моментов в них.

Аналогичные зависимости были получены для образца NTSM-S₂ (рис. 12). Основное отличие от состава S₁ состоит в том, что AFMA-структура в фазе P₂ начинает формироваться существенно раньше (T_N ≈ 140 K), чем возникает FM-порядок (T_C ≈ 90 K) в фазе P₁. Большая величина момента редкоземельного катиона (Nd/Tb) в этом образце соответствует большему содержанию Tb, у которого собственный магнитный момент почти в 3 раза выше, чем у Nd. Так же, как в образце S₁, при низкой температуре AFMA магнитный момент (μ_{AFM} = (3.38 ± 0.06) μ_B) близок к предельному значению, но FM-момент неожиданно мал (μ_{FM} = (1.68 ± 0.07) μ_B). Экспериментальные величины FM- и AFMA-моментов для всех изученных составов приведены в табл. 4.

6. КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ И МАГНИТНАЯ СТРУКТУРЫ Sm_{0.5}Sr_{0.5}MnO₃ С ИЗОТОПАМИ ¹⁶O И ¹⁸O

Для дифракционных исследований составов с Sm использовались образцы, обогащенные изотопами ¹⁵²Sm, ¹⁶O и ¹⁸O, что не позволило приготовить

Таблица 4. Магнитные данные, полученные на DMC при $T = 10$ К для NTSM- S_1 и при $T = 2$ К для NTSM- S_2 и SSM. Структура AFM-фазы А-типа, μ_{Re} — FM-магнитный момент А-катиона (Nd/Tb), P_1/P_2 — относительное содержание фаз P_1 и P_2 . Для SSM-18 найден только дальний AFM-порядок. Для образцов NTSM температуры перехода получены в эксперименте на DMC. Величины моментов нормированы на долю фазы в образце

Образец	T_C	T_N	μ_{FM}	μ_{AFM}	μ_{Re}	P_1/P_2
NTSM- S_1	195	195	3.36(8)	3.00(4)	1.7(2)	51/49
NTSM- S_2	90	140	1.68(7)	3.38(6)	2.7(2)	72/28
SSM-16	—	—	3.5(2)	3.1(3)	—	65/35
SSM-18	—	—	—	2.0(1)	—	13/87

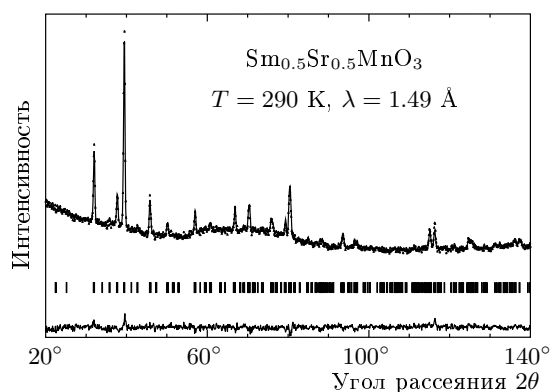


Рис. 13. Дифракционный спектр образца SSM-16, массой 0.1 г, измеренный на HRPT/SINQ при $T = 290$ К и обработанный по методу Ритвельда. Вертикальные штрихи указывают рассчитанные положения дифракционных пиков кристаллической фазы

их в количестве большем, чем 0.1 г. Соответственно, количество измеренных спектров и набранная в них статистика были ограниченными. Удалось измерить только один дифракционный спектр с высоким разрешением — для образца SSM-16 при комнатной температуре на дифрактометре HRPT (рис. 13). Уточненные параметры структуры (табл. 2) оказались весьма близки к параметрам образцов NTSM.

Ранее опубликованные в нашей работе [20] дифракционные данные по магнитной структуре состава $^{152}\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ с ^{16}O и ^{18}O были определены при обработке спектров в однофазном приближении. После получения новых сведений по со-

существованию двух структурных фаз в составах NTSM, дифракционные спектры от SSM были обработаны заново, уже в двухфазной модели. Это позволило заметно улучшить качество обработки спектров, т. е. удалось установить, что и в составах SSM при низкой температуре происходит расслоение на P_1 - и P_2 -фазы, параметры которых близки к параметрам фаз в образце NTSM- S_2 . В образце SSM с изотопом ^{16}O , который является металлом при низкой температуре, фаза P_1 с регулярными октаэдрами MnO_6 занимает около 65 % объема. Магнитный момент при $T = 2$ К составляет $(3.5 \pm 0.2)\mu_B$ в FM-фазе и $(3.1 \pm 0.3)\mu_B$ в AFM-фазе, т. е. так же, как для NTSM- S_1 , можно считать, что практически весь объем образца магнитно упорядочен. В диэлектрическом SSM-составе с изотопом ^{18}O относительный объем, занятый фазой P_1 , составляет только 13 % и дальний FM-порядок отсутствует. Остальной объем образца занят фазой P_2 с AFM-структурой ($T_N \approx 100$ К) и $\mu_{Mn} = (2.00 \pm 0.07)\mu_B$ при $T = 2$ К (табл. 4).

7. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Из представленных в предыдущем параграфе новых дифракционных данных по фазовому расслоению в SSM-16 следует, что при низкой температуре в этом соединении металлическая P_1 - и диэлектрическая P_2 -фазы сосуществуют в соотношении 65/35. Замена $^{16}\text{O} \rightarrow ^{18}\text{O}$ изменяет это соотношение на 13/87. Этот факт позволяет однозначно интерпретировать обнаруженную в работе [19] смену низкотемпературного металлического состояния на диэлектрическое при замене ^{16}O на ^{18}O как перколяционный переход вследствие резкого уменьшения доли ферромагнитной металлической фракции. Так же, как в составах LPCM-75 [6], замена изотопа кислорода в SSM приводит к изменению магнитного состояния: вместо сосуществующих FM- и AFM-областей остается только дальний AFM-порядок, что связывается с действием поляронного механизма сужения зоны проводимости при увеличении массы кислорода. В этом отношении изотопические переходы металл-изолятор в SSM и LPCM аналогичны, а именно, в обоих случаях близость по энергиям металлической и диэлектрической фаз и возможность их сосуществования в образцах с ^{16}O благоприятствуют гигантскому изотопическому эффекту. Таким образом, как уже отмечалось во Введении, основным является вопрос о причинах возникновения равновесного неоднородного состояния на мезоскопическом масштабе размеров.

Для манганитов, имеющих уровень допирования $x = 0.5$, расслоение на различные фазы было обнаружено во многих экспериментах, начиная с работы [31], где изучалось соединение $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$, причем сосуществующие фазы обладали одинаковой или похожей кристаллографической симметрией, но разными структурными особенностями и разной магнитной структурой. Как правило, обнаруживается сосуществование FM-M- и AFM-I-фаз, как, например, в $(\text{La}, \text{Ca})\text{MnO}_3$ [32] и $(\text{La}, \text{Sr})\text{MnO}_3$ [33], хотя в $(\text{Pr}, \text{Ca})(\text{Mn}, \text{Ga})\text{O}_3$ [34] было найдено сосуществование двух диэлектрических фаз: AFM-*CE* и AFM-псевдо-*CE*. В некоторых из этих работ рассматриваются данные о микроструктуре образцов, полученные из анализа эффектов уширения дифракционных пиков. Так, в работе [33] для сосуществующих в пределах одного зерна FM- и AFM_A-доменов в $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ с помощью программы GSAS были получены средние микронапряжения соответственно около 0.2 % и около (0.3–0.4) %. В работе [34] анализировались синхротронные дифракционные спектры от $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Mn}_{0.97}\text{Ga}_{0.03}\text{O}_3$ с введением анизотропного уширения пиков в обоих сосуществующих фазах. Авторы указывают, что микронапряжения в антиферромагнитной псевдо-*CE*-фазе на порядок больше, чем во второй AFM_{CE}-фазе и интерпретируют это как следствие беспорядка, вносимого зарядовым упорядочением в первой фазе. В этой же работе было найдено, что фазовое расслоение становится видимым при температуре около 250 К и ниже, т. е. заметно выше температуры возникновения магнитного упорядочения ($T_N < 100$ К для обеих фаз). Авторы заключают, что магнитный переход никак не связан с явлением фазового расслоения и возникающими при этом микроструктурными эффектами, происхождение которых является чисто кристаллографическим. Следует отметить, что, несмотря на найденные многочисленные интересные экспериментальные факты, ключевой вопрос об исходных причинах феномена фазового расслоения игнорируется во всех цитированных работах.

Для интерпретации полученных в настоящей работе данных об эволюции с температурой параметров микроструктуры образца NTSM-S₁ (рис. 10) следует вспомнить зависимость $1/\chi(T)$, показанную на вставке к рис. 1. Ее сложный характер предполагает существование неоднородного состояния уже в парамагнитной области при $T \leq 240$ К. Как показано в работе [19], где проведен анализ кривых $1/\chi'(T)$ для составов $\text{Sm}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ с различным уровнем легирования, такое поведение может быть интерпретиро-

вано в рамках картины взаимодействующих и конкурирующих FM- и AFM-корреляций, возможно, сопровождаемых возникновением зарядового упорядочения зарядов Mn (СО-состояния). Хотя в дифракционных спектрах (включая спектры, измеренные на синхротроне) наших образцов достоверных признаков СО-состояния не было найдено, можно предположить, что оно, тем не менее, существует на мезоскопическом уровне, а дальний СО-порядок подавляется из-за больших флуктуаций в радиусах А-катионов, типичных для манганитов со Sr. В этом случае реалистичным объяснением полученных результатов может быть модель, предложенная в работе [35] при интерпретации фазового расслоения в соединении $\text{Nd}_{0.55}(\text{Sr}_{0.17}\text{Ca}_{0.83})_{0.45}\text{MnO}_3$, а именно, можно предположить, что при понижении температуры сначала (около 240 К) образуются области с некоторой степенью зарядового и орбитального упорядочения, в то время как в остальном объеме образца продолжает сохраняться исходное неупорядоченное парамагнитное состояние. При дальнейшем понижении температуры дальний FM- и AFM-порядки возникают соответственно в неупорядоченных и зарядово- и орбитально-упорядоченных областях, причем, как показано в работе [36], при наличии СО-порядка и упорядочении орбиталей типа $(x^2 - z^2)$ (координаты для установки *Pnma*) именно AFM_A-структура соответствует правилам Гуденафа–Канамори. Упорядочение именно этого типа орбиталей однозначно следует из наблюдаемого сильного апикального сжатия октаэдров MnO_6 в фазе *P*₂. Такой сценарий естественным образом объясняет постоянство размеров областей, занятых *P*₁- и *P*₂-фазами, а также слабую зависимость от температуры объемных долей этих фаз. Причиной для исходного расслоения на неупорядоченные и СО-области могут являться флуктуации химического состава образцов, приводящие, как было упомянуто во Введении, к появлению трехмерных мезоскопических кластеров, различающихся типом проводимости. Эффекты химического беспорядка в наших образцах заведомо не малы вследствие большой дисперсии ($\sigma^2 = \langle r_A^2 \rangle - \langle r_A \rangle^2$) в радиусах А-катионов, которая составляет $(6.4\text{--}8.5) \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^2$.

Данные, представленные на рис. 10, позволяют отметить еще несколько интересных особенностей температурной эволюции микроструктуры. Во-первых, микронапряжения сравнительно невелики как в однофазном состоянии, так и при низких температурах, составляя 0.5–0.25 от уровня микронапряжений в $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ [33]. Следовательно, они никак не связаны с дисперсией радиусов

A-катионов, так как эта величина в наших образцах примерно в 20 раз больше, чем в $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$. Заметное уменьшение среднего размера блоков (дифракционной когерентной длины) для P_2 -фазы ниже температуры перехода, очевидно, связано с сильным изменением параметров ее элементарной ячейки по сравнению с исходной фазой, так как сильный скачок объема приводит к дополнительному измельчению кластеров этой фазы. Наконец, обращает на себя внимание то, что микронапряжения практически одинаковы в обеих фазах, и, следовательно, они не связаны с локальными эффектами, например, с искажениями решетки из-за орбитального упорядочения, которое различно в фазах P_1 и P_2 . Наиболее вероятной причиной их возникновения является существенное несоответствие в плотностях металлической и диэлектрической фаз и, как следствие, появление на фазовых границах внутри непрерывных кристаллических областей поля деформаций (сводящихся в керамическом материале в целом к сумме разнонаправленных сил). В этом случае равенство микронапряжений в фазах является естественным следствием сосуществования обеих фаз в одном кристаллическом зерне при примерно равном отношении занимаемых ими объемов. Сложная топология границ между фазами, наблюдаемая с помощью магнито-оптической визуализации [11], благоприятствует более полному выравниванию микронапряжений внутри областей.

Следует заметить, что только образец SSM-16 имеет температурную зависимость сопротивления металлического типа при температурах ниже $T_{FM} \approx 90$ К. Очевидно, что это определяется большим (около 65 %) содержанием FM-фазы, которая является металлической. Для обоих образцов NTSM приходится предполагать диэлектрический характер FM-фазы P_1 , так как при всех температурах ее доля заметно выше перколяционного предела. При комнатной температуре NTSM- S_2 имеет одинаковые с SSM-16 средний радиус *A*-катионов, расстояния Mn–O, углы Mn–O–Mn и сравнимое электрическое сопротивление. Их температуры перехода в FM-фазу также очень близки, но только в составе SSM-16 наблюдается переход из диэлектрического в металлическое состояние. Возможной причиной диэлектрических свойств FM-фазы в NTSM- S_2 может быть беспорядок на локальном уровне. Действительно, малая величина FM-момента в NTSM- S_2 предполагает, что фаза P_1 в этом образце только частично магнитно упорядочена. Предполагая, что верхняя граница для магнитного момента есть $3.5\mu_B$, мы можем оценить относительный упорядоченный объем

как $\delta_0 = (\mu_{FM}/3.5)^2 \cdot \delta_{P_1} \approx 0.17$, где $\mu_{FM} = 1.68\mu_B$ — упорядоченный FM-момент, $\delta_{P_1} = 0.72$ — относительное содержание фазы P_1 в этом образце. Можно видеть, что действительно δ_0 несколько меньше, чем перколяционный предел, который должен быть около 0.19. Тем не менее это предположение не может быть корректным для образца NTSM- S_1 , так как перенормированный аналогичным образом упорядоченный магнитный момент становится слишком большим, больше чем $5\mu_B$ при $T \approx 10$ К. Возможно также, что для этих составов их диэлектрическое поведение связано с близостью среднего валентного угла $\langle \text{Mn-O-Mn} \rangle$ к критической для локализации заряда величине. При этом любой дополнительный эффект, например, сильный уровень микронапряжений, может перевести систему в изолирующее состояние.

Специфической особенностью образца NTSM- S_1 является примерное равенство температур возникновения FM- и AFM-порядков. Эти температуры управляются разными физическими механизмами, и их совпадение вряд ли может быть случайным. В описанном выше сценарии фазового расслоения, когда FM- и AFM-фазы возникают в пространственно-разделенных сосуществующих парамагнитных и СО-областях, синхронное их появление может быть результатом взаимного влияния, т. е. появление одной из них индуцирует образование другой. Совпадение температур образования FM- и AFM-фаз означает, кроме того, примерное равенство их свободных энергий. Соответственно можно предполагать, что состояние с максимальной энтропией достигается при равенстве объемов, занимаемых этими фазами в образце, что и наблюдается в эксперименте (рис. 9).

8. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Нейтронные и синхротронные дифракционные эксперименты с манганитами $\text{R}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ ($\text{R} = \text{Sm}, \text{Nd}_{0.772}\text{Tb}_{0.228}, \text{Nd}_{0.544}\text{Tb}_{0.456}$) показали, что при низкой температуре в них возникает пространственное расслоение на области с характерными размерами 500–1000 Å, структуры которых (кристаллическая и магнитная) отличаются друг от друга. Большое различие в параметрах элементарных ячеек сосуществующих фаз позволило провести их детальный структурный анализ. Кроме того, удалось получить данные по эволюции микроструктуры — изменению с температурой характерных размеров когерентных областей, микронапряжений

в них и долей объема образца, занимаемой FM- и AFM-фазами.

В составе с Sm при расслоении также образуются две фазы: одна с металлической проводимостью, почти регулярными октаэдрами MnO_6 и ферромагнитной структурой, другая фаза диэлектрическая, с сильно искаженными октаэдрами MnO_6 и AFM_A-структурой. Замена в этом составе изотопа кислорода ^{16}O на ^{18}O приводит к резкому уменьшению доли объема, занимаемой FM-М-фазой ниже перколяционного предела (с 65 % до 13 %) и, как следствие, к переходу из низкотемпературного металлического в диэлектрическое состояние («гигантский изотопический эффект»).

Для интерпретации процесса расслоения приходится предполагать, что при охлаждении образцов в кристаллических зернах в результате флуктуаций сначала появляются области с упорядочением орбиталей типа $(x^2 - z^2)$ и упорядочением Mn^{3+} и Mn^{4+} в шахматном порядке. При дальнейшем охлаждении именно в этих областях возникает новая структурная фаза с сильно искаженными (сжатыми в апикальном направлении) MnO_6 -октаэдрами. Исходная структура, MnO_6 -октаэдры в которой лишь слегка искажены, занимает оставшуюся часть объема зерен. Дальний FM- и AFM-порядки появляются в областях соответственно с регулярной и искаженной структурой октаэдров. Можно предполагать, что причиной для структурного расслоения является химическая неоднородность составов, проявляющаяся, в частности, в сильных флуктуациях радиусов А-катионов [16]. Большие внутренние микронапряжения, возникающие из-за несоответствия параметров элементарных ячеек сосуществующих фаз, являются фактором, стабилизирующим неоднородное состояние. На примере состава NTSM- S_1 показано, что уровень микронапряжений одинаков в обеих фазах, т. е. они регулируются не локальными причинами, а напряжениями на границах областей, появляющимися из-за существенного несоответствия в кристаллических плотностях металлической и диэлектрической фаз. Эти наблюдения подтверждают ключевую роль обеих причин — химических флуктуаций и микроструктурных эффектов — в формировании мезоскопического фазового расслоения, продемонстрированную в недавних экспериментах с серией составов $(\text{La}_{1-y}\text{Pr}_y)_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ [8].

Похожие эффекты, в том числе изотопические, наблюдались ранее в составах с уровнем легирования $x = 0.3$ [2, 6], в которых при низких температурах возникает расслоение на области FM-М и AFM-I (псевдо-*СЕ*-типа) мезоскопических размеров. Мож-

но заключить, таким образом, что независимо от уровня легирования, типа антиферромагнитного порядка в диэлектрических областях и сопутствующего орбитального упорядочения именно мезоскопическое фазовое расслоение является необходимым фактором для возникновения гигантского изотопического эффекта. Его реализация в том или ином конкретном случае зависит от относительных объемов металлической и диэлектрической фаз до и после изотопического замещения.

Авторы благодарны В. Г. Симкину за помощь в проведении экспериментов на HRFD, А. Н. Талденкову за помощь в определении характеристик образцов и плодотворные обсуждения, В. Л. Аксенову и К. И. Кугелю за полезное обсуждение результатов работы. Дифракционные эксперименты были выполнены на импульсном реакторе ИБР-2 (Дубна, ОИЯИ), источнике нейтронов SINQ и источнике синхротронного излучения SLS (Villigen, PSI). Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты №№ 06-02-16032, 06-03-33070, 06-02-81018, 07-02-00681, 07-02-91567), а также в рамках инициативного проекта РНЦ «Курчатовский институт».

ЛИТЕРАТУРА

1. G. M. Zhao, K. Conder, H. Keller, and K. A. Muller, *Nature (London)* **381**, 676 (1996).
2. G. M. Zhao, H. Keller, J. Hofer, A. Shengelaya, and K. A. Muller, *Sol. St. Comm.* **104**, 57 (1997).
3. N. A. Babushkina, L. M. Belova, O. Yu. Gorbenko, A. R. Kaul, A. A. Bosak, V. I. Ozhigin, and K. I. Kugel, *Nature (London)* **391**, 159 (1998).
4. L. P. Gor'kov and V. Z. Kresin, *Phys. Rep.* **400**, 149 (2004).
5. M. R. Ibarra, G. M. Zhao, J. M. De Teresa, B. Garcia-Landa, Z. Arnold, C. Marquina, P. A. Algarabel, H. Keller, and C. Ritter, *Phys. Rev. B* **57**, 7446 (1998).
6. A. M. Balagurov, V. Yu. Pomjakushin, D. V. Sheptyakov, V. L. Aksenov, N. A. Babushkina, L. M. Belova, A. N. Taldenkov, A. V. Inyushkin, P. Fischer, M. Gutmann, L. Keller, O. Yu. Gorbenko, and A. R. Kaul, *Phys. Rev. B* **60**, 383 (1999).
7. A. M. Balagurov, V. Yu. Pomjakushin, D. V. Sheptyakov, V. L. Aksenov, P. Fischer, L. Keller, O. Yu. Gorbenko, A. R. Kaul, and N. A. Babushkina, *Phys. Rev. B* **64**, 024420 (2001).

8. V. Yu. Pomjakushin, D. V. Sheptyakov, K. Conder, E. V. Pomjakushina, and A. M. Balagurov, *Phys. Rev. B* **75**, 054410 (2007).
9. N. A. Babushkina, A. N. Taldenkov, L. M. Belova, E. A. Chistotina, O. Yu. Gorbenko, A. R. Kaul, K. I. Kugel, and D.I. Khomskii, *Phys. Rev. B* **62**, R6081 (2000).
10. M. Uehara, S. Mori, C. H. Chen, and S.-W. Cheong, *Nature (London)* **399**, 560 (1999).
11. M. Tokunaga, Y. Tokunaga, and T. Tamegai, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 037203 (2004).
12. Л. П. Горьков, В. З. Кресин, *Письма в ЖЭТФ* **67**, 985 (1998).
13. D. Khomskii, *Physica B* **280**, 325 (2000).
14. Э. Л. Нараев, *УФН* **165**, 529 (1995).
15. М. Ю. Каган, К. И. Кугель, *УФН* **171**, 577 (2001).
16. J. Burgu, A. Moreo, and E. Dagotto, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 097202 (2004).
17. K. H. Ahn, T. Lookman, and A. R. Bishop, *Nature (London)* **428**, 401 (2004).
18. P. Littlewood, *Nature (London)* **399**, 529 (1999).
19. N. A. Babushkina, E. A. Chistotina, O. Yu. Gorbenko, A. R. Kaul, D. I. Khomskii, and K. I. Kugel, *Phys. Rev. B* **67**, 100410(R) (2003).
20. N. A. Babushkina, E. A. Chistotina, I. A. Bobrikov, A. M. Balagurov, V. Yu. Pomjakushin, A. I. Kurbakov, V. A. Trunov, O. Yu. Gorbenko, A. R. Kaul, and K. I. Kugel, *J. Phys.: Condens. Matter* **17**, 1975 (2005).
21. A. I. Kurbakov, A. V. Lazuta, V. A. Ryzhov, V. A. Trunov, I. I. Larionov, C. Martin, A. Maignan, and M. Hervieu, *Phys. Rev. B* **72**, 184432 (2005).
22. G. Zheng and C. H. Patterson, *Phys. Rev. B* **67**, 220404R (2003).
23. A. N. Styka, Y. Ren, O. Yu. Gorbenko, N. A. Babushkina, and D. E. Brown, *J. Appl. Phys.* **100**, 103520 (2006).
24. 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).
25. А. М. Балагуров, И. А. Бобриков, В. Ю. Помякушин, Д. В. Шептяков, Н. А. Бабушкина, О. Ю. Горбенко, М. С. Картавцева, А. Р. Кауль, *Письма в ЖЭТФ* **82**, 672 (2005).
26. R. D. Shannon, *Acta Cryst. A* **32**, 751 (1976).
27. V. B. Zloказov and V. V. Chernyshev, *J. Appl. Cryst.* **25**, 447 (1992).
28. T. Roisnel and J. Rodriguez-Carvajal, *J. Mater. Sci. Forum* **378–381**, 118 (2001).
29. A. M. Balagurov, V. Yu. Pomjakushin, D. V. Sheptyakov, V. L. Aksenov, N. A. Babushkina, L. M. Belova, O. Yu. Gorbenko, and A. R. Kaul, *Eur. Phys. J. B* **19**, 215 (2001).
30. <http://www.ill.fr/dif/soft/fp>.
31. P. G. Radaelli, D. E. Cox, M. Marezio, and S.-W. Cheong, *Phys. Rev. B* **55**, 3015 (1997).
32. Q. Huang, J. W. Lynn, R. W. Erwin, A. Santoro, D. C. Dender, V. N. Smolyaninova, K. Ghosh, and R. L. Greene, *Phys. Rev. B* **61**, 8895 (2000).
33. O. Chmaissem, B. Dabrowski, S. Kolesnik, J. Mais, J. D. Jorgensen, and S. Short, *Phys. Rev. B* **67**, 094431 (2003).
34. C. Yaicle, F. Fauth, C. Martin, R. Retoux, Z. Jirak, M. Hervieu, B. Raveau, and A. Maignan, *Sol. St. Chem.* **178**, 1652 (2005).
35. A. Machida, Y. Moritomo, E. Nishibori, M. Takata, M. Sakata, K. Ohoyama, S. Mori, N. Yamamoto, and A. Nakamura, *Phys. Rev. B* **62**, 3883 (2000).
36. T. Mizokawa and A. Fujimori, *Phys. Rev. B* **56**, R493 (1997).