

**ОБЪЕДИНЕННЫЙ ИНСТИТУТ ЯДЕРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ**

14-2012-56

На правах рукописи

УДК 538.91

**БОБРИКОВ**  
Иван Анатольевич

**СТРУКТУРНОЕ И МАГНИТНОЕ МЕЗОСКОПИЧЕСКОЕ  
ФАЗОВОЕ РАССЛОЕНИЕ В СЛОЖНЫХ ОКСИДАХ  
ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ**

Специальность: 01.04.07 — физика конденсированного  
состояния

Автореферат диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Дубна 2012

Работа выполнена в Лаборатории нейтронной физики им. И.М. Франка Объединенного института ядерных исследований (г. Дубна, Московская обл., Россия).

Научный руководитель: доктор физико-математических наук, профессор  
**Балагуров Анатолий Михайлович**

Официальные оппоненты: **Плакида Николай Максимилианович**, доктор физико-математических наук, профессор, Лаборатория теоретической физики ОИЯИ, главный научный сотрудник

**Садыков Равиль Асхатович**, кандидат физико-математических наук, Лаборатория нейтронных исследований ИЯИ РАН, заведующий сектором конденсированных сред

Ведущая организация: НИЦ «Курчатовский институт», Отделение синхротронно-нейтронных исследований

Защита состоится “\_\_” июня 2012 г. в \_\_ часов на заседании диссертационного совета Д 720.001.06 при Лаборатории нейтронной физики и Лаборатории ядерных реакций Объединенного института ядерных исследований (141980, г. Дубна Московской области).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Объединенного института ядерных исследований.

Автореферат разослан “\_\_” \_\_\_\_\_ 2012 г.

Ученый секретарь диссертационного совета  
кандидат физико-математических наук



А. Г. Попекко

## Общая характеристика работы

**Актуальность работы.** Сложные оксиды переходных металлов представляют собой широкий класс соединений, приготовленных на основе *d*-металла (Mn, Cu, Co ..) и еще одного или нескольких катионов. В настоящей работе рассмотрены сложные оксиды кобальта и марганца с общей химической формулой  $A_{1-x}A'_xBO_3$ , где А - редкоземельный элемент (иногда комбинация редкоземельных элементов), А' - щелочноземельный элемент,  $0 < x < 1$ , В = Mn, Co. Интерес к такому типу соединений связан с открытием в сложных оксидах марганца (манганитах) в начале 1990-х годов эффекта колоссального магнетосопротивления (КМС). Суть эффекта состоит в том, что электрическое сопротивление материала резко уменьшается, если на него накладывается внешнее магнитное поле. Причиной уменьшения сопротивления является фазовый переход из диэлектрического в металлическое состояние, температура которого (обычно она лежит в диапазоне от 100 до 200 К) может быть сдвинута наложением магнитного поля (см. обзор [1]). Среди манганитов со структурой перовскита уже найдены составы, КМС-эффект в которых достигает  $10^4$  и больше [2]. Технологические приложения таких соединений могут быть весьма разнообразны и эффективны. В частности, рассматривается возможность применения манганитов и в новой развивающейся ветви электроники – спинтронике, где спин электрона является носителем информации [3], [4].

В сложных оксидах кобальта КМС-эффект незначителен. Большинство практических приложений этих материалов, основано на таких их свойствах, как высокая электронная и ионная проводимости и каталитическая активность. Коэффициент ионной диффузии в кобальтитах на несколько порядков выше, чем в манганитах, что создает лучшие предпосылки для газового транспорта. Так, оксиды кобальта находят применение в твердотельных оксидных источниках питания, кислородных мембранах, устройствах катализа, мембранных реакторах для окисления гидроуглеродов, газовых сенсорах и термоэлектрических устройствах [5].

Однако не только многообразием практических применений объясняется столь большой интерес исследователей к этим соединениям. С точки зрения физики манганиты и кобальтиты интересны, прежде всего, тесной взаимосвязью их электронной, решеточной и спиновой подсистем. Сейчас уже очевидно, что исключительно важную роль в физике манганитов играют неоднородные состояния, проявляющиеся, например, в сосуществовании в кристалле двухфазных областей мезоскопических размеров (~2000 Å) с разным типом электропроводности, но с одинаковой средней электронной плотностью.

Например, одним из удивительных явлений, обнаруженных в ходе интенсивных исследований перовскитных манганитов является кислородный изотопический эффект, проявляющийся в значительном изменении температуры перехода из парамагнитного-диэлектрического в ферромагнитное-металлическое состояние при замене изотопа  $^{16}\text{O}$  на  $^{18}\text{O}$ . Оказалось, что в его основе лежит двухфазность основного состояния и перколяционный переход, сопровождающийся резким уменьшением объема ферромагнитной металлической фазы в пользу диэлектрической антиферромагнитной фазы. Однозначного ответа на вопрос о причинах возникновения термодинамически стабильного смешанного состояния со столь большими характерными размерами областей пока нет и, соответственно, исследования каким-то образом проясняющие ситуацию представляются своевременными и весьма актуальными.

В настоящей диссертационной работе некоторые особенности явления фазового расслоения изучены на примере нескольких составов манганитов и кобальтитов  $((\text{La/Pr})_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ ,  $(\text{Sm/Nd/Tb})_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ ,  $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$ ), демонстрирующих не только общие закономерности этого явления, но и интересные индивидуальные физические эффекты и аномалии, присущие только этим составам. В частности, оказалось, что возникающие в кристалле мезоскопические области с разным типом электропроводности, обладают и разным типом магнитной структуры, что дало основания искать проявление расслоения и в атомной структуре. Сведения о структуре кристаллов и ее изменениях под действием внешних факторов получены с помощью дифракции нейтронов и синхротронного излучения, причем эксперименты выполнялись на дифрактометрах, обладающих высокой светосилой и, главное, высокой разрешающей способностью. Последнее оказалось исключительно важным, т.к. величина структурных эффектов расслоения кристалла на фазы оказывалась, как правило, очень малой.

**Основные цели и задачи работы.** Основной целью работы являлось исследование магнито-структурных мезоскопически расслоенных состояний в сложных оксидах переходных металлов, выявление общих причин их возникновения и особенностей проявления в конкретных составах манганитов и кобальтитов, связь неоднородности структуры и гигантского изотопического эффекта, обнаруженного в некоторых из них.

Для достижения указанной цели были поставлены задачи:

1. Получить максимально полную информацию об атомной и магнитной структуре сложных оксидов переходных металлов (в частности  $(\text{Nd/Tb})_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ ,  $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ ,  $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$ ) с помощью дифракции

нейтронов и синхротронного излучения высокого разрешения в широком диапазоне температур.

- Исследовать микроскопические структурные особенности сопутствующие возникновению фазового расслоения в ряде сложных оксидов марганца  $(\text{La/Pr})_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ ,  $(\text{Nd/Tb})_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$  и кобальта  $(\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3)$ . Показать связь между неоднородным состоянием и гигантским изотопическим эффектом в  $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ .
- Определить магнито-структурные причины упруго-магнитной аномалии, наблюдающейся в составе  $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$  при  $T \approx 120$  K.

#### **Положения, выносимые на защиту:**

- Структурное и магнитное фазовое расслоение в  $\text{R}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$  ( $\text{R} = \text{Sm}, \text{Nd/Tb}$ ) при низких температурах.
- Особенности эволюции микроструктуры в составах  $(\text{Nd/Tb})_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$  – изменение с температурой характерных размеров когерентных областей и микронапряжений в них.
- Перколяционная природа «гигантского изотопического эффекта» в  $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ .
- Объяснение природы упруго-магнитной аномалии в  $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$  (PSCO) при низких температурах ( $T \approx 120$  K) и особой роли Pr в структурном фазовом переходе.

**Научная новизна.** Все полученные научные результаты являются новыми для физики сложных оксидов переходных металлов. Для всех изученных составов определены атомная и магнитная структуры и их изменения с температурой. Впервые достоверно установлена связь между изменениями микроструктуры кристалла и возникающими в нем неоднородными состояниями. Для составов с половинным допированием установлена связь разного типа искажений кислородных октаэдров с типом магнитного упорядочения. В составе с кобальтом найдена новая структурная фаза, с возникновением которой связана имеющаяся в нем магнитная аномалия.

**Научная и практическая значимость работы.** Полученные в диссертационной работе экспериментальные результаты важны для формирования представлений о роли фазово-расслоенных неоднородных состояний в физике сложных оксидов. В работе наглядно продемонстрированы новые возможности дифракции нейтронов и синхротронного излучения для структурного анализа неоднородных состояний. Полученные экспериментальные результаты важны для теоретического анализа физических свойств сложных оксидов и их связи со структурными параметрами и для

последующего структурного дизайна функциональных материалов с заданными свойствами.

**Личный вклад автора.** Все результаты, приведенные в диссертации, получены самим автором или при его непосредственном участии. Автор участвовал в постановке задач, решаемых в рамках диссертационной работы, самостоятельно проводил основные эксперименты и обрабатывал результаты, принимал участие в интерпретации полученных данных, осуществлял подготовку статей к публикации. Автор не участвовал в синтезе образцов и изучении их макросвойств (температурная зависимость сопротивления, намагниченности, модуля Юнга).

**Апробация работы.** Основные результаты диссертации были представлены на следующих российских и международных конференциях: XVIII Совещание по использованию рассеяния нейтронов в исследованиях конденсированного состояния (Заречный, 2004), XIX Совещание по использованию рассеяния нейтронов в исследованиях конденсированного состояния (Обнинск, 2006), X международный, междисциплинарный симпозиум «Порядок и беспорядок в оксидах» (Лоо, 2007), европейская школа «4th Central European Training School on Neutron Scattering» (Будапешт, Венгрия, 2007), XII-ой научной конференции молодых ученых и специалистов (Дубна, 2008), XX Совещание по использованию рассеяния нейтронов в исследованиях конденсированного состояния (Гатчина, 2008), Advanced Workshop on «Neutron probing for compositional and structural characterisation of materials and biological samples» (Нидерланды, 2009), «International Conference on Neutron and X-ray Scattering» (Малайзия, 2009), «Международной конференции по суперпроводимости и магнетизму» (Турция, 2010), «International Conference on Neutron and X-ray Scattering» (Тайвань, 2011), Международное рабочее совещание «Современные ядерно-физические методы исследования в физике конденсированных сред» (Минск, Белоруссия, 2011), Научной школе «Phase transition» (Швейцария, 2011).

**Публикации.** По материалам диссертации опубликовано 6 работ в реферируемых журналах [A1-A6].

**Структура диссертации.** Диссертация состоит из введения, пяти глав, списка сокращений и обозначений, заключения, списка цитируемой литературы. Диссертация содержит 116 страниц машинописного текста, включая 48 рисунков, 11 таблиц и 114 библиографических ссылок.

## Содержание диссертации

**Во введении** дано обоснование актуальности работы, сформулированы цели и задачи, результаты, выносимые на защиту. Дается характеристика научной новизны ценности полученных результатов. Кратко изложена структура и содержание диссертации.

**Первая глава** посвящена обзору литературных источников по свойствам исследуемых соединений. Дается краткий экскурс в историю возникновения научного интереса к сложным оксидам переходных металлов. Излагаются некоторые основные сведения по атомной и магнитной структуре манганитов и кобальтитов, а основное внимание в обзоре литературы уделено природе неоднородных состояний, в частности мезоскопическому фазовому расслоению, т.е. явлению, непосредственно связанному с основной темой диссертации.

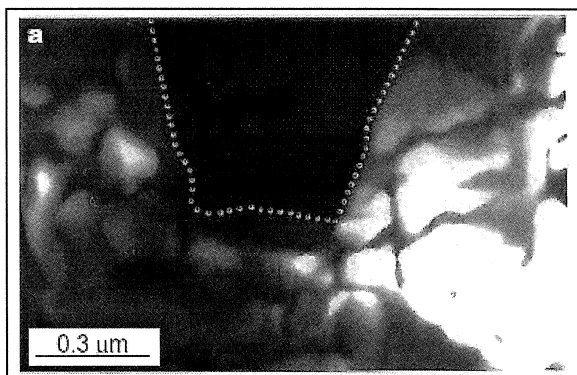


Рис. 1. Пример мезоскопического расслоения в  $\text{La}_{0.25}\text{Pr}_{0.375}\text{Ca}_{0.375}\text{MnO}_3$  на FM металлическую фазу (темный цвет) и AFM диэлектрическую (светлый цвет). Изображение получено с помощью электронной микроскопии в работе [6].

Во **второй главе** описана методика синтеза образцов. А также изложены их основные макроскопические физические свойства. В таблице 1 приведены изученные составы, их обозначения и некоторые значимые характеристики. Образцы синтезировались на Химическом факультете МГУ, изотопическое замещение выполнено в НИЦ «Курчатовский институт». Для соединения  $(\text{Nd}_{1-y}\text{Tb}_y)_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$  (NTSM) с  $y = 0.456$  (образец S2,  $\langle r_A \rangle = 1.221 \text{ \AA}$ ) содержание Nd и Tb подбиралось для моделирования свойств  $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$  (SSM), проявляющего гигантский изотопический эффект – средний радиус  $A$  катиона в NTSM-S2 такой же, как в составе SSM. Необходимость синтеза образца на основе Nd/Tb для моделирования свойств SSM вызвана ограниченными

возможностями синтезировать SSM с изотопом  $^{152}\text{Sm}$  в достаточном количестве для проведения прецизионных нейтронных экспериментов. Естественная смесь изотопов Sm имеет очень большое сечение поглощения нейтронов, что делает невозможным необходимые нейтронные исследования.

Таблица 1. Состав, обозначение в тексте, температура Кюри исследованных образцов. В примечании показан тип проводимости по поведению температурной кривой электрического сопротивления.

Состав	Обозначение	$T_c$ , K	Примечание
$(\text{La}_{0,25}\text{Pr}_{0,75})_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{Mn}^{16}\text{O}_3$	LPCM-16	110	плохой металл
$(\text{La}_{0,25}\text{Pr}_{0,75})_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{Mn}^{18}\text{O}_3$	LPCM-18		изолятор
$\text{Sm}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Mn}^{16}\text{O}_3$	SSM-16	90	плохой металл
$\text{Sm}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Mn}^{18}\text{O}_3$	SSM-18		изолятор
$(\text{Nd}_{0,772}\text{Tb}_{0,228})_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{MnO}_3$	NTSM-S1	170	изолятор
$(\text{Nd}_{0,544}\text{Tb}_{0,456})_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{MnO}_3$	NTSM-S2	70	изолятор
$\text{Pr}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_3$	PSCO	226	плохой металл

На рис. 2, для примера, приведены температурные зависимости электрического сопротивления и магнитной восприимчивости состава SSM, обогащенного различными изотопами кислорода.

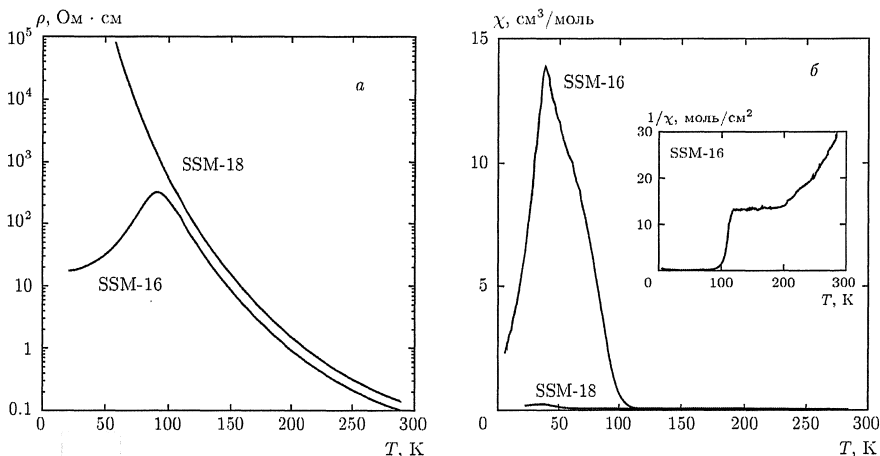


Рис. 2. Температурные зависимости электрического сопротивления (а) и магнитной восприимчивости (б) для  $\text{Sm}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{MnO}_3$  (SSM) с  $^{16}\text{O}$  и  $^{18}\text{O}$  изотопами. Зависимость  $1/\chi(T)$  для SSM-16 показана на вставке [7].



Синтез оксидов кобальта является непростой химической задачей особенно с точки зрения заданной стехиометрии по кислороду. Для проверки возможного влияния процедуры синтеза на найденные свойства, синтез порошка  $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$  (PSCO) был произведен в двух различных лабораториях (НИЦ НАН/Беларусь и LDM PSI/Швейцария). Последующие нейтронные эксперименты обнаружили полную идентичность основной фазы синтезированных образцов PSCO.

На рисунках ниже показаны зависимости намагниченности и модуля Юнга от температуры для этого соединения (рис. 3). В PSCO происходят два магнитных перехода при  $T_c \approx 226$  К и  $T_A \approx 120$  К [8, 9]. На рис.3 видно, что при  $T_A$  ферромагнитная структура сохраняется, но поведение намагниченности во внешнем магнитном поле носит аномальный характер. При  $T_c$  и  $T_A$  на кривой Юнга видны аномалии упругих свойств, что указывает на перестройку кристаллической структуры.

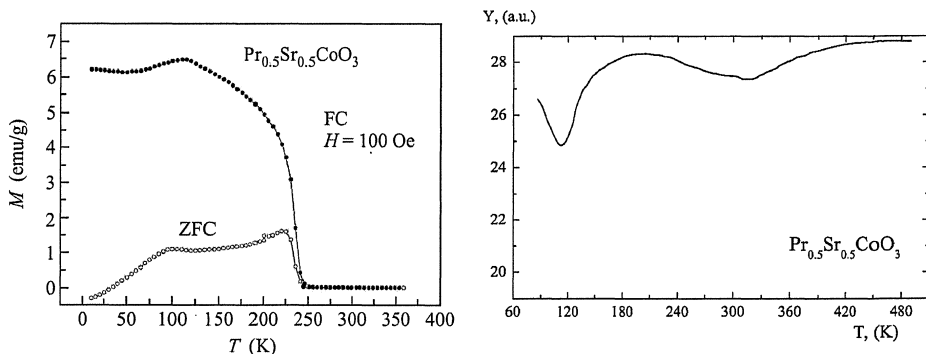


Рис. 3. Слева зависимость намагниченности PSCO от температуры. При  $T \approx 120$  К видно аномальное поведение кривой намагниченности [9]. Справа зависимость Модуля Юнга для PSCO от температуры [9]. Аномалии упругих свойств совпадают с магнитными аномалиями.

**Вторая глава** посвящена описанию экспериментальных методов, использованных для получения результатов, легших в основу работы. Представлены схемы и параметры экспериментальных установок (нейтронных и синхротронных дифрактометров).

Основным экспериментальным методом в диссертационной работе являлась дифракция тепловых нейтронов высокого разрешения – она одновременно позволяла исследовать кристаллическую и магнитную структуру соединений, с большой точностью определять положения атомов кислорода. Дополнительно к нейтронной дифракции использовалась дифракция

синхротронного излучения. Она позволила дополнить и проверить результаты по параметрам кристаллической решетки структурных фаз, а также с большой точностью определить тип и количество примесей в образцах.

Основные результаты по кристаллической структуре соединений были получены на ФДВР (Фурье-дифрактометр высокого разрешения, реактор ИБР-2), работающего с использованием метода времени пролета [10]. Данные по магнитным структурам и дополнительные данные по кристаллическим структурам образцов были получены на нейтронных дифрактометрах с постоянной длиной волны HRPT и DMC на источнике SINQ/PSI [11]. Приведено сравнение разрешающей способности дифрактометров высокого разрешения ФДВР и HRPT (рис. 4). Показано, что на ФДВР можно значительно точнее и увереннее определять параметры элементарной ячейки присутствующих в образце фаз в случаях двух- или многофазного состояния. Дифрактометр HRPT лучше подходит для определения структурных характеристик кристалла (межатомных расстояний и валентных углов) поскольку в области малых  $d_{hkl}$  сосредоточено большое число дифракционных пиков, а разрешение ФДВР в этой области хуже, чем у HRPT.

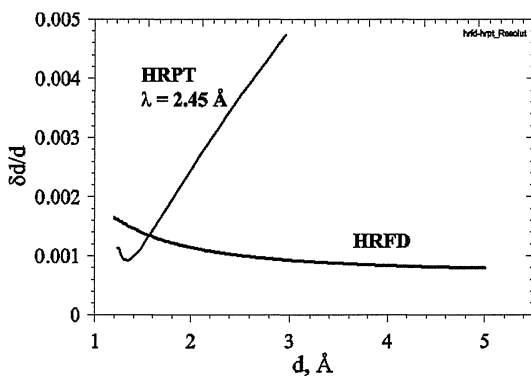


Рис. 4. Сравнение функций разрешения для дифрактометров HRPT и ФДВР (HRFD). Разрешение ФДВР практически не зависит от межплоскостного расстояния.

**В третьей главе** конкретизированы поставленные задачи исследования и представлены результаты нейтронных и синхротронных экспериментов по определению кристаллических и магнитных фазовых состояний перовскитоподобных манганитов  $(La_{0.25}Pr_{0.75})_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$  и  $Re_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$  ( $Re = {}^{152}Sm, Nd_{0.772}Tb_{0.228}$  и  $Nd_{0.544}Tb_{0.456}$ ).

Проведен детальный структурный анализ состава  $(La_{0.25}Pr_{0.75})_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$  (LPCM-75) с изотопом  ${}^{16}O$ , в котором ранее в работе [12] было установлено

сосуществование двух магнитных фаз при  $T \leq 110$  К и найдены косвенные свидетельства, что их кристаллическая структура не одинакова. Показано, что различия в атомной структуре этих фаз слишком незначительны и напрямую не могут быть выявлены. Однако найденные дополнительные косвенные признаки – уширение дифракционных пиков при температурах магнитного фазового расслоения – подтверждают их существование. Полученные результаты послужили основанием для продолжения поиска свидетельств структурных различий сосуществующих фаз в манганитах.

В результате исследований  $\text{Re}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$  было найдено, что при низких температурах в этих составах происходит расслоение на две кристаллические фазы  $P1$  и  $P2$ , которые имеют одинаковую пространственную симметрию, но различающиеся типы ян-теллеровских искажений октаэдров  $\text{MnO}_6$  и магнитного упорядочения атомов  $\text{Mn}$ . Успеху структурного анализа способствовали высокая разрешающая способность нейтронных и синхротронных дифрактометров (рис. 5), на которых велись эксперименты.

Фаза  $P2$  возникает в NTSM-S1 при  $T \approx 250$  К, а в NTSM-S2 при  $T \approx 150$  К. Для SSM-16 температура появления фазы  $P2$ , предположительно, совпадает с величиной, полученной для состава NTSM-S2.

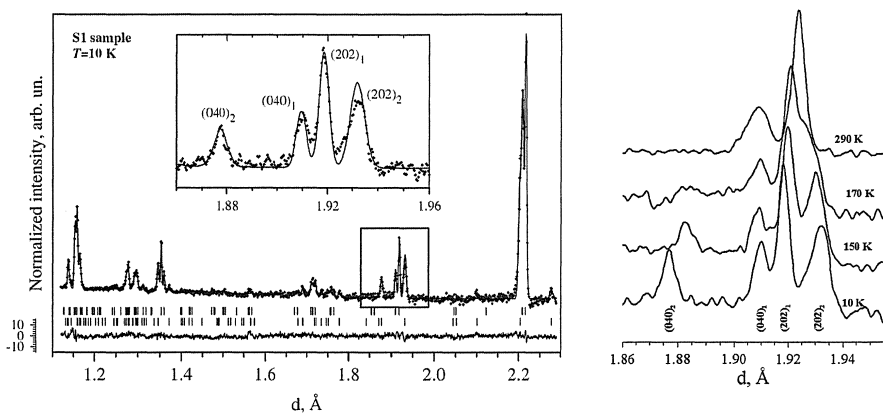


Рис. 5. Слева дифракционный спектр NTSM-S1, измеренный на ФДВР/ИБР-2 при  $T=10$  К и обработанный по методу Ритвельда. Вертикальные штрихи указывают рассчитанные положения дифракционных пиков двух структурных фаз. На вкладке показан участок дифракционного спектра, на котором четко виден вклад двух структурных фаз. Справа эволюция участка дифракционного спектра NTSM-S1, отображенного на вкладке левого рисунка, при переходе от одно - к двухфазному состоянию и видно появление новой структурной фазы при понижении температуры. Указаны индексы Миллера с принадлежностью к первой и ко второй фазе.

Фаза *P1* ферромагнитна и  $\text{MnO}_6$  октаэдры лишь слегка искажены. Фаза *P2* антиферромагнитна (А-тип упорядочения), в ней  $\text{MnO}_6$  октаэдры сильно сжаты в апикальном направлении. Относительные объемы, занимаемые фазами *P1* и *P2* в кристалле, зависят от среднего радиуса А-катиона и при замещении  $^{16}\text{O}$  на  $^{18}\text{O}$  для состава SSM перераспределяются в пользу фазы *P2*. 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 металлической фазы *P1*. Величина упорядоченного магнитного момента Mn в фазах *P1* и *P2* изменяются от 1.7 до 3.5  $\mu_B$  во всех изученных составах. Что говорит как о частичном, так и, в некоторых случаях, полном упорядочении ионов марганца во всем объеме образца. Т.к. в составах с половинным допированием щелочноземельным элементом соотношение  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}=1/1$ , то, в случае полного упорядочения ионов марганца, величина среднего упорядоченного момента на один ион марганца составит 3.5  $\mu_B$ .

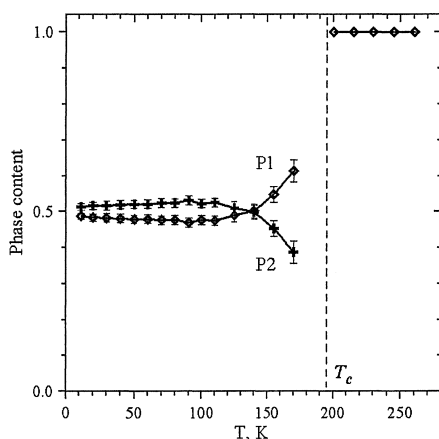


Рис. 6. Доли фаз *P1* и *P2* в образце NTSM-S1 как функции температуры. Вертикальная линия указывает температуру возникновения дальнего FM порядка.

При анализе микроструктурных характеристик двухфазного состояния образцов NTSM удалось определить только средние величины для микронапряжений и размеров 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 *P2* может быть оценен с хорошей точностью, а именно, он составляет около 500 Å при всех температурах ниже 160 К (для NTSM-S1). Экспериментальные значения размера блоков в фазе *P1* определяются с большим разбросом, составляя в среднем около 1000 Å.

Полученные в результате исследования 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.

В пятой главе изложены результаты изучения магнитной и кристаллической структуры металлического ферромагнетика  $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$ , проявляющего магнито-упругую аномалию в районе  $T \approx 120$  К.

При понижении температуры от 1100 К до 15 К PSCO испытывает ряд структурных переходов. При высоких температурах структура этого соединения соответствует идеальному перовскиту (пр. гр.  $Pm\bar{3}m$ ). Переход в ромбоэдрическую фазу (пр. гр.  $R\bar{3}c$ ) происходит в районе 800 К (пример измеренной дифрактограммы на рис. 7). При  $T \approx 330$  К начинается переход в ромбическую структуру. Ниже 150 К появляются признаки новой низкосимметричной фазы, которая была идентифицирована как триклинная. Полная диаграмма структурных фаз кристалла приведена на рис. 8. Из нее видно, что переходные области, в которых фазы сосуществуют, занимают довольно широкие интервалы температур ( $\sim 100$  К).

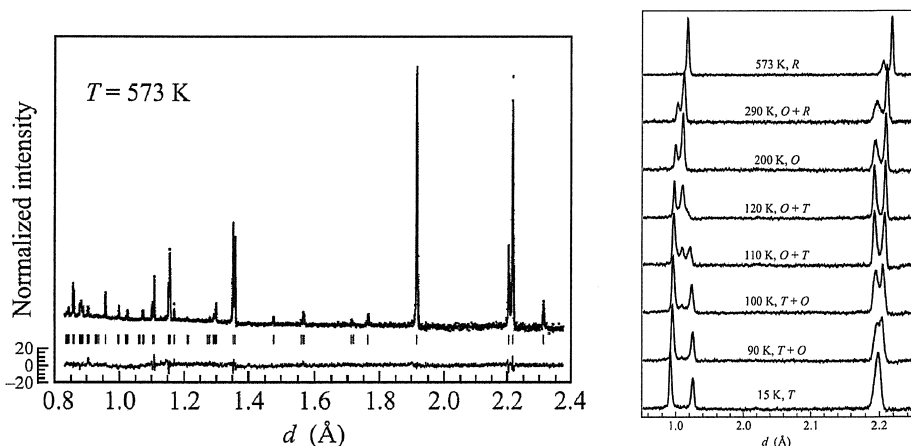


Рис. 7. Слева нейтронный дифракционный спектр  $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$ , измеренный на ФДВР/ИБР-2 при  $T = 573$  К и обработанный по методу Ритвельда. Вертикальные штрихи указывают рассчитанные положения дифракционных пиков в фазе  $R\bar{3}c$ . Разностная кривая нормирована на стандартное отклонение в точке. Справа участок дифракционного спектра PSCO, измеренного при различных температурах. На картинке обозначены температура (от 15 до 573 К) и структурные фазы ( $R = R\bar{3}c$ ,  $O = Imma$ ,  $T = I-1$ ).

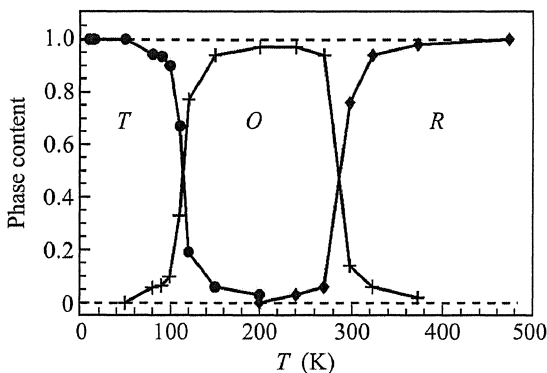


Рис. 8. Содержание различных структурных фаз  $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$  – триклинной, ромбической и ромбоэдрической – в диапазоне от 10 до 480 К. Диаграмма построена по данным, полученным на ФДВР на образце, синтезированном в НАН/Беларусь. Кубическая фаза возникает при нагревании до  $T \approx 800$  К.

Максимальные различия метрики решетки новой фазы от ортогональной (основная фаза при комнатной температуре) наблюдаются в интервале температур от 150 до 100 К, тогда как ниже 80 К отличия углов от  $90^\circ$  не превышает  $0.2^\circ$ . Таким образом, основным вариантом обработки дифракционных спектров при  $T < 150$  К являлась комбинация пространственных групп  $Im\bar{3}m + P\bar{1}$  с примерно одинаковым объемом элементарных ячеек. Для расчетов вместо  $P\bar{1}$  использовалась нестандартная группа  $I\bar{1}$ . Использование такой группы допускается, т.к. отсутствуют какие-либо признаки пиков с  $h + k + l \neq 2n$ . Структурное фазовое расслоение сохраняется вплоть до 50 К для состава PSCO, синтезированного в НАН/Беларусь. Для PSCO, синтезированного в PSI/Швейцария, остатки ромбической фазы видны и при более низких значениях  $T$ . Разница в температурах исчезновения ромбической фазы может быть объяснена разной степенью химической однородности составов PSCO синтезированных в различных лабораториях. Однако различий в температурах структурных переходов, симметрии кристаллических и магнитных фаз, величинах  $T_c$  и  $T_A$  для обоих образцов PSCO выявлено не было. Главным структурным различием сосуществующих при низких температурах фаз является конфигурация атомов кислорода вокруг празеодима (рис. 9) и, в некоторой степени, кобальта.

Ферромагнитная структура в PSCO ( $\mu_{\text{Co}} \approx 1.7 \mu_B$  при 1.5 К) возникает при 234 К с моментом, лежащим в базисной плоскости структуры, тогда как ниже 130 К возникает компонента вдоль длинной оси ячейки. Зависимость от

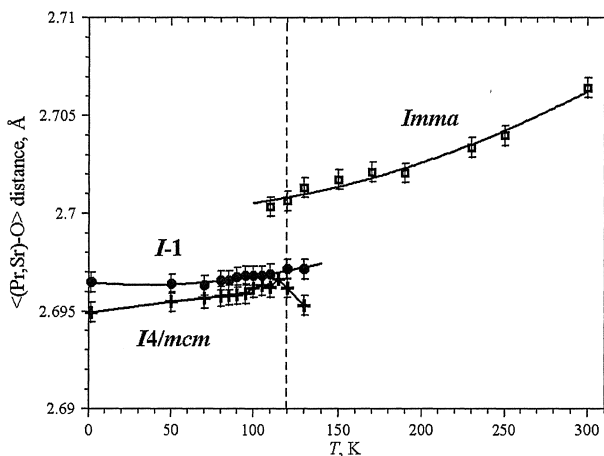


Рис. 9. Зависимость от температуры среднего расстояния (Pr,Sr)-O в кубооктаэдре (Pr,Sr)O<sub>12</sub> в ромбической (*Imma*) и триклинной (*I* $\bar{1}$ ) фазах. Для низкой температуры показаны два варианта обработки данных - *Imma* + *I* $\bar{1}$  (квадраты) и *I4/mcm* + *Imma* (кресты). Условная граница между фазами показана пунктирной линией.

температуры упорядоченного магнитного момента кобальта и ее описание феноменологической формулой  $\mu(T) = \mu(0)[1 - (T/T_C)^q]^\beta$  показано на рис. 10. Возникновение новой структурной фазы и смена ориентации магнитного момента объясняют аномалии физических и магнитных свойств этого соединения, наблюдавшиеся ранее при температурах  $\sim 120$  К.

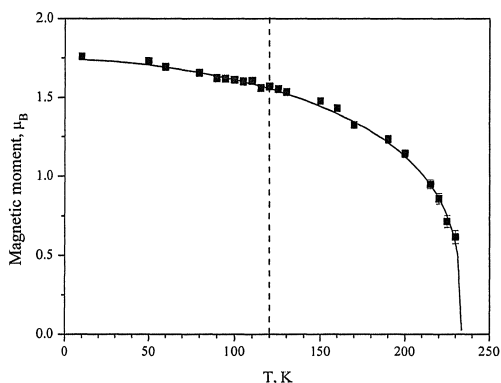


Рис. 10. Зависимость от температуры среднего (для двух фаз) упорядоченного магнитного момента кобальта и ее описание феноменологической формулой  $\mu(T) = \mu(0)[1 - (T/T_C)^q]^\beta$  с параметрами:  $\mu(0) = 1.74 \mu_B$ ,  $T_C = 233.8$  К,  $q = 1.79$ ,  $\beta = 0.31$ .

В заключении сформулированы основные результаты работы.

### Основные результаты:

1. Нейтронные и синхротронные дифракционные эксперименты с манганитами  $\text{Re}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$  ( $\text{Re} = \text{Sm}, \text{Nd/Tb}$ ) показали, что при низкой температуре в них возникает расслоение на две кристаллические фазы, структура которых имеет одинаковую пространственную симметрию, но различающиеся типы ян-теллеровских искажений октаэдров  $\text{MnO}_6$  и магнитного упорядочения атомов Mn. Впервые удалось провести детальный структурный анализ сосуществующих фаз. Показано, что одна из них ферромагнитная и металлическая (FM-M) и  $\text{MnO}_6$  октаэдры в ней лишь слегка искажены. Другая фаза антиферромагнитная и диэлектрическая (AFM-I, A-тип упорядочения), в ней  $\text{MnO}_6$  октаэдры сильно сжаты в апикальном направлении.

2. Получены данные по эволюции микроструктуры составов  $(\text{Nd/Tb})_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$  – изменению с температурой характерных размеров когерентных областей и микронапряжений в них. Показано, что для обоих образцов микронапряжения практически одинаковы в сосуществующих структурных фазах при низкой температуре и достигают своих максимальных значений при температуре возникновения магнитного порядка. Размеры когерентных областей структурных фаз мало изменяются после точки перехода и составляют приблизительно  $1000 \text{ \AA}$  для FM-M фазы и  $500 \text{ \AA}$  для AFM-I фазы.

3. На составе с Sm изучено влияние замены изотопа кислорода  $^{16}\text{O}$  на  $^{18}\text{O}$  и установлено, что она приводит к уменьшению доли объема, занимаемой FM-M фазой с 65% до 13%. Столь резкое уменьшение объема проводящей фазы переводит вещество из металлического в диэлектрическое состояние, т.е. “гигантский изотопический эффект”, открытый ранее в манганитах, имеет перколяционную природу.

4. Полученные по оксидам марганца структурные и микроструктурные данные позволяют утверждать, что в формировании термодинамически стабильного, мезоскопически расслоенного двухфазного состояния в манганитах ключевую роль играют две причины – химические флуктуации состава, приводящие к флуктуациям квантовомеханических характеристик, управляющих транспортом электронов, и случайное поле микронапряжений, возникающее на границах FM-M и AFM-I областей вследствие их структурного несоответствия.

5. Объяснена природа необычного поведения  $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$  (PSCO) при низких температурах ( $T \approx 120 \text{ K}$ ). Установлено, что ниже  $170 \text{ K}$  в PSCO начинает формироваться новая низкосимметричная структурная фаза и при температурах



в районе 120 К ее объемная доля начинает уже заметно превышать долю исходной ромбической фазы. В структурном отношении сосуществующие фазы отличаются конфигурацией кислорода вокруг (Pr/Sr) и, в некоторой степени, Со. Магнитная структура новой фазы остается ферромагнитной, но с другим направлением упорядоченного момента относительно кристаллографических осей.

**Основное содержание диссертации опубликовано в следующих работах:**

- A1. А.М. Балагуров, **И.А. Бобриков**, В.Ю. Помякушин, Д.В. Шептяков, Н.А. Бабушкина, О.Ю. Горбенко, М.С. Картавцева, А.Р. Кауль. Магнито-структурное фазовое расслоение и гигантский изотопический эффект в  $R_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$ . // Письма в ЖЭТФ. 2005. Т.82. №9. С.672.
- A2. А.М. Балагуров, **И.А. Бобриков**, В.Ю. Помякушин, Д.В. Шептяков, Н.А. Бабушкина, О.Ю. Горбенко, М.С. Картавцева, А.Р. Кауль. Влияние изотопического состава и микроструктуры на кристаллическое и магнитное фазовое состояние в  $R_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$ . // Журнал экспериментальной и теоретической физики. 2008. Т.133. №3. С. 605.
- A3. А.М. Балагуров, **И.А. Бобриков**, Д.В. Карпинский, И.О. Троянчук, В.Ю. Помякушин, Д.В. Шептяков. Последовательные структурные фазовые переходы в  $Pr_{0.5}Sr_{0.5}CoO_3$  в диапазоне 10 – 1120 К. // Письма в ЖЭТФ. 2008. Т. 88. №8. С. 608.
- A4. А.М. Балагуров, **И.А. Бобриков**, В.Ю. Помякушин, Е.В. Помякушина, Д.В. Шептяков, И.О. Троянчук. Структурные аномалии в  $Pr_{0.5}Sr_{0.5}CoO_3$  при низких температурах. // Письма в ЖЭТФ. 2011. Т.93. №5. С.293.
- A5. 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, K.I. Kugel. The effect of oxygen isotope substitution on the phase diagram of nearly half-doped  $R_{1-x}Sr_xMnO_3$  manganites (R=Sm, NdTb, NdEu). // J. of Phys.: Condensed Matter. 2005. V. 17. P. 1975 - 1984.
- A6. А.М. Balagurov, **I.A. Bobrikov**, V.Yu. Pomjakushin, D.V. Sheptyakov, N.A. Babushkina, O.Yu. Gorbenko, A.R. Kaul. Structural origin of the giant oxygen isotope effect in  $Re_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$  perovskites. // Physica B. 2006. V. 385-386, P. 94-96.

## Список цитируемой литературы

1. Нагаев Э.Л. Манганиты лантана и другие магнитные проводники с гигантским магнитосопротивлением. // Успехи физических наук. 1996. Т. 166, № 8. С. 833.
2. Rao C.N.R., Vanitha P.V., Cheetham A.K. Phase Separation in Metal Oxides. // Chem. Eur. J. 2003. V. 9. P. 829.
3. I. Pallecchi. Current-driven hysteresis effects in manganite spintronics devices. // Phys. Rev. B. 2006. V. 74 P. 014434.
4. S. Valencia, Z. Konstantinovic, D. Schmitz, A. Gaupp, Ll. Balcells, and B. Martínez. Interfacial effects in manganite thin films with different capping layers of interest for spintronic applications. // Phys. Rev. B. 2011. V. 84. P. 024413.
5. Н. Б. Иванова, С.Г. Овчинников, М.М. Коршунов, И.М. Ерёмин, Н.В. Казак. // Успехи физических наук. 2009. Т. 179, № 8. С. 837-860.
6. M. Uehara, S. Mori, C. H. Chen & S.-W. Cheong. Percolative phase separation underlies colossal magnetoresistance in mixed-valent manganites. // Nature. 1999. V.399. P.560.
7. Babushkina N.A., Chistotina E.A., Gorbenko O.Yu. Modification of the ground state in Sm-Sr manganites by oxygen isotope substitution. // Phys. Rev. B. 2003. V. 67. P.100410.
8. R. Mahendiran and P. Schiffer. Double magnetic transition in  $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$ . // Phys. Rev. B. 2003. V.68. P.024427.
9. Троянчук И.О., Карпинский Д.В., Чобот А.Н., Войцехович Д.Г., Добрянский В.М. Фазовые превращения в  $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ . // Письма в ЖЭТФ. 2006. Т.84. №3. С.180.
10. Аксенов В.Л., Балагуров А.М., Симкин В.Г. и др., Нейтронный фурье-дифрактометр высокого разрешения на импульсном источнике нейтронов ИБР-2. // Препринт ОИЯИ. 1996. С.14.
11. P. Fischer, G. Frey, M. Koch, M. Könnicke, V. Pomjakushin, J. Schefer, R. Thut, N. Schlumpf, R. Bürge, U. Greuter, S. Bondt, E. Berruyer. High-resolution powder diffractometer HRPT for thermal neutrons at SINQ. // Physica B. 2000. V. 276-278. P.146.
12. A.M. Balagurov, V.Yu Pomjakushin, D.V. Sheptyakov, V.L. Aksenov, N.A. Babushkina, L.M. Belova, O.Yu. Gorbenko, A.R. Kaul. Evolution of  $(\text{La}_{1-y}\text{Pr}_y)_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  crystal structure with A-cation size, temperature, and oxygen isotope substitution. // Eur. Phys. J. B. 2001. V.19. P.215.

Получено 21 мая 2012 г.

Отпечатано методом прямого репродуцирования  
с оригинала, предоставленного автором.

Подписано в печать 21.05.2012.

Формат 60 × 90/16. Бумага офсетная. Печать офсетная.

Усл. печ. л. 1,19. Уч.-изд. л. 1,29. Тираж 100 экз. Заказ № 57651.

Издательский отдел Объединенного института ядерных исследований  
141980, г. Дубна, Московская обл., ул. Жолио-Кюри, 6.

E-mail: [publish@jinr.ru](mailto:publish@jinr.ru)

[www.jinr.ru/publish/](http://www.jinr.ru/publish/)