

Отклик зарядовой подсистемы на структурные, орбитальные и магнитные фазовые переходы в двойных манганитах $R\text{BaMn}_2\text{O}_6$

Е.В. Мостовщикова¹, С.В. Наумов¹, А. Степанов¹, С.Г. Титова², С.В. Пряничников², Е.В. Стерхов²

¹Институт физики металлов имени М.Н. Михеева УрО РАН, г. Екатеринбург

²Институт металлургии УрО РАН, г. Екатеринбург

Оксиды марганца и редкоземельных ионов со структурой перовскита $R_{1-x}A_x\text{MnO}_3$ (где R – редкоземельный элемент, А – щелочноземельный элемент) – особый класс материалов, который, не смотря на то, что известен с середины прошлого века, привлекает внимание до настоящего времени. Возникший в конце прошлого века бум в исследовании этих материалов был вызван обнаружением в них эффекта уменьшения электросопротивления при приложении внешнего магнитного поля, который в некоторых составах достигал колоссальных значений и был назван колоссальным магнитосопротивлением. Дальнейшее изучение этих материалов позволило обнаружить влияние магнитного поля и на другие свойства вблизи температур фазовых переходов, в результате чего манганиты стали рассматриваться, как материалы перспективные не только для магниторезистивных приложений, но и для магнитокалорики, магнитооптики и пр. Кроме того, в этих материалах имеется тесная взаимосвязь структурной, магнитной, орбитальной и зарядовой подсистем, которая оказывается в ряде случаев настолько сильной, что формирование особой упорядоченной структуры при сохранении номинального химического состава приводит к существенному изменению физических свойств. В частности, в манганитах, в которых в качестве редкоземельного иона выбран барий, а концентрация ионов бария и редкоземельных ионов равна, т.е. в манганитах вида $R_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_3$, послойное упорядочение редкоземельных ионов и бария (называемое упорядочением в А-позиции) и переход к двойному манганиту $R\text{BaMn}_2\text{O}_6$ приводит к существенному увеличению температур магнитных фазовых переходов (вплоть до комнатных температур) и появлению дополнительных структурных переходов и формированию зарядового и орбитального упорядочения. При этом температуры фазовых переходов и их порядок, а также характеристики формируемых фаз существенно зависят от вида редкоземельного иона. Установление обусловленности изменений физических свойств кристаллических материалов является фундаментальной научной проблемой, решение которой необходимо для модификации известных или создания новых функциональных материалов с прогнозируемыми характеристиками.

В большей части публикаций рассматриваются порошковые или поликристаллические образцы двойных манганитов $R\text{BaMn}_2\text{O}_6$, для которых достаточно детально исследованы структурные и магнитные свойства и фазовые переходы и орбитальное и зарядовое упорядочение. При этом зарядовая подсистема недостаточно изучена, что связано с определенными сложностями измерения традиционного электросопротивления на образцах такого вида из-за вклада в измеряемые характеристики границ зерен. Одним из подходящих методов изучения зарядовой подсистемы и установления особенностей проводимости является изучение оптических свойств в области спектра, где преимущественно свет взаимодействует с носителями заряда, которая находится между краем фундаментального поглощения и областью поглощения света колебаниями решетки. Для манганитов, как и многих других полупроводников, эта область приходится на ближний инфракрасный диапазон. Измерение пропускания света в этой спектральной области позволяет обнаружить (если есть) смену типа проводимости, т.е. «переход металл-изолятор».

Объектами исследования в работе являлись манганиты $R\text{BaMn}_2\text{O}_6$ с $R = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$, или $\text{Nd}_{1-x}\text{Sm}_x$. Выбор этих составов объяснялся тем, что манганиты $\text{NdBaMn}_2\text{O}_6$ находятся на своеобразной границе, которая делит двойные манганиты на материалы с разным порядком фазовых переходов и разным основным магнитным состоянием. Для

манганитов с $R=La$ или Pg при понижении температуры происходит переход из парамагнитного в ферромагнитное состояние, а затем в антиферромагнитное состояние А-типа, при котором в плоскостях вдоль ab формируется ферромагнитное упорядочение, а между плоскостями – антиферромагнитное. При этом переход в антиферромагнитное состояние сопровождается структурным фазовым переходом. Для манганитов с Sm и более тяжелыми редкоземельными ионами при охлаждении сначала наблюдается структурный фазовый переход и зарядовое и орбитальное упорядочение, при котором происходит попарное выстраивание орбитально-упорядоченных слоев, затем при более низких температурах происходит фазовый переход со сменой типа выстраивания орбитально-упорядоченных слоев с попарного на поочередный, а при более низких температурах – переход в антиферромагнитное состояние СЕ типа с формированием зигзагообразных цепочек. Представляет интерес проследить эволюцию в зарядовой подсистеме при смене вида редкоземельного иона в ряду $Pr-Nd-Sm$ и установить взаимосвязь со структурными, магнитными и зарядово-орбитальными фазовыми переходами.

Несмотря на то, что в литературе имеется информация о структурных и магнитных свойствах манганитов $PrBaMn_2O_6$, $NdBaMn_2O_6$ и $SmBaMn_2O_6$, нами были синтезированы подобные манганиты, чтобы иметь возможность провести весь набор структурных, магнитных и оптических исследований на одних и тех же образцах. Это имеет принципиальное значение, поскольку такие материалы могут иметь разные отклонения от стехиометрии или упорядочения в А-позиции в зависимости от метода приготовления, поэтому важно исследовать образцы, синтезированные в одинаковых условиях. Образцы твердых растворов $Nd_{1-x}Sm_xBaMn_2O_6$ были синтезированы и исследованы впервые. Их изучение позволило более точно определить границу на фазовой диаграмме, на которой происходит смена порядка разных фазовых переходов.

Подробные структурные исследования методом порошковой дифракции в широком температурном интервале, во-первых, подтвердили формирование упорядоченной в А-позиции структуры, а во-вторых, позволили не только установить тип кристаллической структуры, но и определить температуры структурных фазовых переходов. Магнитные измерения позволили определить температуры магнитных фазовых переходов. Оказалось, что в манганите с $R=Pg$ с одной стороны, и в манганитах с $R=Nd_{1-x}Sm_x$ с другой стороны порядок и характер структурных и магнитных фазовых переходов при понижении температуры различается. При этом в целом полученные данные согласуются с известными в литературе, что свидетельствует об отсутствии значительного отклонения от стехиометрии и упорядочения в А-позиции.

Для определения характера проводимости в рассматриваемых материалах были измерены температурные зависимости пропускания света в спектральном интервале между областями фундаментального и решеточного поглощения. При анализе полученных зависимостей использовался подход, основанный на том, что коэффициент поглощения линейно зависит от высокочастотной проводимости, которая в свою очередь пропорциональна статической проводимости, измеряемой при исследовании транспортных свойств, и некой функции от частоты электромагнитного излучения, которая определяется особенностями носителей заряда в материале. Следовательно, при фиксированной частоте температурная зависимость пропускания света в предположении зарядовой однородности материала имеет такой же характер, что и температурная зависимость электросопротивления. Несмотря на то, что количественные параметры носителей заряда из таких измерений извлечь затруднительно, такой подход позволяет сделать качественные выводы о характере проводимости и его изменении в зависимости от температуры.

Измеренные температурные зависимости пропускания света исследованных материалов имеют немонотонный характер, т.е. имеются «переходы металл-изолятор». При этом с одной стороны обращает на себя внимание то, что эти зависимости

различаются для манганитов с разными редкоземельными ионами. С другой стороны, сравнение полученных кривых с данными структурных и магнитных исследований свидетельствуют о том, что ниже температуры структурных переходов во всех образцах имеют сильную полупроводниковую зависимость (рост пропускания света при охлаждении), а ниже температуры Кюри или температуры Нееля антиферромагнитной фазы, характеризующейся наличием ферромагнитного обмена, – «металлическую». При этом в случае образцов манганитов со смесью неодима и самария подобие температурных зависимостей пропускания света коррелирует с близким характером температурных зависимостей намагниченности этих образцов.

Таким образом, в результате проведенных исследований структурных, магнитных и оптических свойств упорядоченных двойных манганитов RBaMn_2O_6 ($\text{R}=\text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Nd}_{1-x}\text{Sm}_x$) обнаружен «отклик» зарядовой подсистемы на фазовые переходы в структурной, магнитной и орбитальной подсистемах в виде смены характера проводимости, продемонстрирована корреляция изменений проводимости с типом и последовательностью структурных и магнитных фазовых переходов. «Металлический» характер проводимости в двойных манганитах обнаруживается при наличии ферромагнитных корреляций (ферромагнитного упорядочения или А-антиферромагнитного состояния с ферромагнитным взаимодействием в плоскости), а также при смене характера орбитального упорядочения.

Полученные результаты имеют значение для понимания эволюции свойств, происходящих в этом классе материалов, и для объяснения различных эффектов влияния магнитного поля на свойства двойных манганитов, которые могут рассматриваться как материалы, перспективные для прикладных приложений.

Работа выполнена в рамках гос. задания Минобрнауки Шифр «Спин», г.р. № 122021000036-3. Публикация подготовлена по материалам статей «The origin of the structural transition in double-perovskite manganite $\text{PrBaMn}_2\text{O}_6$ » (E.V. Sterkhov, et al, Journal of Alloys and Compounds (2022) V. 892. P. 162034, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.162034>) и «A-site isovalent substitution effect in the double manganites $\text{Nd}_{1-x}\text{Sm}_x\text{BaMn}_2\text{O}_6$ » (E.V. Sterkhov et al., Materials Today Communications (2023) V. 34. P. 105005, <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2022.105005>).