

# Зарядовое упорядочение, внутренние структурные параметры и магнитная восприимчивость $\text{Nd}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ : движущие силы фазового перехода

А.Б. Безносков, Е.Л. Фертман, В.А. Десненко

*Физико-технический институт низких температур им. Б.И. Веркина НАН Украины  
пр. Ленина, 47, г. Харьков, 61103, Украина*

E-mail: beznosov@ilt.kharkov.ua

Статья поступила в редакцию 30 октября 2007 г., после переработки 12 марта 2008 г.

Исследованы температурные зависимости длин диагоналей  $d_{\text{Mn-O}}$  октаэдра  $\text{MnO}_6$  и магнитной восприимчивости  $\chi$   $\text{Nd}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$  в интервале температур 100–290 К. Обнаружены аномалии функций  $d_{\text{Mn-O}}(T)$  и  $\chi(T)$  в области зарядового упорядочения ( $T_{CO} \approx 212$  К). Резкое уменьшение диагонали  $d_{\text{Mn-O}_{2s}}$  согласуется с представлениями о фазовом переходе, согласно которым пространственная модуляция плотности заряда происходит за счет модуляции длин связей Mn–Mn. Наиболее вероятными движущими силами перехода являются пайерлсовская решеточная неустойчивость и ян-теллеровская неустойчивость октаэдров  $\text{MnO}_6$  на ионах  $\text{Mn}^{3+}$ . Протяженный гистерезис зависимости  $\chi(T)$  в парамагнитной области косвенно свидетельствует о том, что переход сопровождается структурным фазовым расслоением. Параметры зависимости  $\chi(T)$  указывают на образование в системе ферромагнитных кластеров, состоящих из одной, двух или трех пар ионов  $\text{Mn}^{3+}\text{--Mn}^{4+}$  в температурных интервалах  $274 \text{ К} \leq T \leq 290 \text{ К}$ ,  $224 \text{ К} \leq T \leq 252 \text{ К}$  и  $130 \text{ К} \leq T \leq 198 \text{ К}$  соответственно.

Досліджено температурні залежності довжин діагоналей  $d_{\text{Mn-O}}$  октаедра  $\text{MnO}_6$  та магнітної сприйнятливості  $\chi$   $\text{Nd}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$  в інтервалі температур 100–290 К. Виявлено аномалії функцій  $d_{\text{Mn-O}}(T)$  і  $\chi(T)$  в області зарядового впорядкування ( $T_{CO} \approx 212$  К). Різке зменшення діагонали  $d_{\text{Mn-O}_{2s}}$  погодиться з уявленнями про фазовий перехід, згідно з яким просторова модуляція щільності заряду відбувається за рахунок модуляції довжин зв'язків Mn–Mn. Найбільш імовірними рушійними силами переходу є пайерлсовська граткова нестійкість і ян-теллерівська нестійкість октаєдрів  $\text{MnO}_6$  на іонах  $\text{Mn}^{3+}$ . Протяжний гистерезис залежності  $\chi(T)$  у парамагнітній області є непрямим свідомством про те, що перехід супроводжується структурним фазовим розшаруванням. Параметри залежності  $\chi(T)$  указують на утворення в системі феромагнітних кластерів, що складаються з однієї, двох або трьох пар іонів  $\text{Mn}^{3+}\text{--Mn}^{4+}$  у температурних інтервалах  $274 \text{ К} \leq T \leq 290 \text{ К}$ ,  $224 \text{ К} \leq T \leq 252 \text{ К}$  та  $130 \text{ К} \leq T \leq 198 \text{ К}$  відповідно.

PACS: **71.30.+h** Переходы металл–изолятор и другие электронные переходы;  
71.70.Gm Обменное взаимодействие;  
81.30.Kf Мартенситные превращения.

Ключевые слова: манганиты, зарядовое упорядочение, структурное фазовое расслоение, длины химических связей, магнитная восприимчивость.

## 1. Введение

Узкозонный манганит  $\text{Nd}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$  — один из перспективных материалов современной электроники, обладающих большой величиной магниторезистивного эффекта (его сопротивление падает примерно на 7 порядков в магнитном поле 50 кЭ при температуре  $T \sim 20$  К [1]). К существенным элементам физики этого и родственных ему соединений, тесно связанным с

формированием электропроводности и, соответственно, магниторезистивного эффекта, относится явление зарядового упорядочения (ЗУ) [2].

Распространенное представление о том, что при ЗУ происходит образование сверхструктуры с фиксацией ионов различной валентности одного из элементов соединения (в манганитах, о которых идет речь в настоящей статье, — ионов  $\text{Mn}^{3+}$  и  $\text{Mn}^{4+}$ ) на определенных

узлах кристаллической решетки, в настоящее время подвергается пересмотру [3,4]. В качестве альтернативы предлагается волна зарядовой плотности (ВЗП), в которой вероятность присутствия ионов  $\text{Mn}^{3+}$  или  $\text{Mn}^{4+}$  на определенном узле кристаллической решетки определяется только их концентрацией (т.е. отлична от 0 или 1), а пространственная модуляция плотности заряда происходит за счет модуляции длин связей  $\text{Mn-Mn}$  (*bond-centered charge density wave* [3]). Длина волны не обязательно соизмерима с периодом кристаллической решетки, а пространственная область формирования такой структуры может представлять собой квазиодномерные образования — страйпы [4]. Имевшая место ранее (т.е. до образования ВЗП) эквивалентность узлов кристаллической решетки, занимаемых ионами марганца, в такой волне нарушается и определяется теперь их соответствием определенным значениям фазы волны (т.е. определенным величинам локальных деформаций исходной структуры). Это, очевидно, должно отразиться на вероятности переноса электронов между ионами  $\text{Mn}^{3+}$  и  $\text{Mn}^{4+}$  через промежуточный кислород, т.е. на величине ферромагнитного (ФМ) двойного обмена Зинера [5,6].

В качестве причины образования ВЗП рассматривают пайерлсовскую структурную неустойчивость [3,4]. Существенно, что в результате перехода Пайерлса вместо частично заполненной зоны электронных состояний образуются две зоны — полностью заполненная и полностью свободная. Таким образом, происходит диэлектризация системы, благоприятствующая антиферромагнитному (АФМ) упорядочению за счет сверхобмена Крамерса–Андерсона [6–7]. При этом двойной обмен оказывается существенно ослабленным, но не исключенным полностью, так как запрет на перенос электронов между ионами  $\text{Mn}^{3+}$  и  $\text{Mn}^{4+}$ , находящимися в разных фазах ВЗП, снимается как за счет термической активации (при отличной от нуля температуре), так и за счет неопределенности одноузельных электронных энергий, обусловленной нулевыми колебаниями в системе (особенно в ее магнитной составляющей). Конкуренция со сверхобменом и двойным обменом взаимодействий сохраняется в широком температурном диапазоне, но ниже температуры зарядового упорядочения  $T_{co}$  вероятность образования ФМ порядка оказывается гораздо ниже, чем АФМ.

Из экспериментальных работ, авторы которых полагают, что наблюдали ВЗП с соизмеримой сверхструктурой, образованной модулированным искажением межатомных расстояний, отметим прецизионный структурный анализ данных нейтронной дифракции на высококачественном монокристалле  $\text{Pr}_{0,60}\text{Ca}_{0,40}\text{MnO}_3$  [9]. Для описания пространственно когерентной локализации электрона на связях  $\text{Mn-Mn}$  авторы статьи [9] ввели термин «упорядочение зинеровских поляронов»

(*Zener polaron ordering*), используя введенное в работе [10] представление о поляронах Зинера (в данном случае — локализованных поляронах — «vibronic localized electronic states»).

Сравнительно недавно выяснилось, что особенности низкотемпературных свойств узкозонных манганитов существенно определяются наномасштабным фазовым расслоением, приводящим к сосуществованию зарядово упорядоченных и неупорядоченных областей, в которых развиваются антиферромагнитная и ферромагнитная структуры соответственно [11]. В  $\text{Nd}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$  при  $T < 70$  К сосуществуют две антиферромагнитные и ферромагнитная структуры [12]. Присутствие различных магнитных структур в одной температурной области дает основание предполагать наличие структурного (в кристаллографическом смысле) расслоения вещества. Такое расслоение, по-видимому, является результатом фазового превращения первого рода (мартенситного типа), сопровождающего зарядовое упорядочение при  $T_{co} \approx 212$  К [12]. В настоящей работе исследовано температурное поведение внутренних структурных параметров и намагниченности перовскитоподобного соединения  $\text{Nd}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$  в области зарядового упорядочения с целью уточнения характера этого фазового превращения и его движущих сил.

## 2. Эксперимент

Поликристаллические образцы для исследований были получены стандартным методом твердотельной реакции в смеси порошков  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$  и  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ , взятых в требуемой пропорции. Магнитные измерения были проведены с помощью СКВИД-магнитометра во внешнем магнитном поле  $H = 20$  Э в интервале температур 5–290 К в процессе охлаждения и отогрева образца. Эксперименты по упругому рассеянию нейтронов с длиной волны  $\lambda = 2,56$  Å выполнены на дифрактометре DMC SINQ (PSI Villigen, Switzerland). Детали эксперимента приведены в [12].

## 3. Результаты

Ниже 300 К соединение  $\text{Nd}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$  обладает кристаллической решеткой пространственной группы  $R\bar{3}m$ , является диэлектриком, а выше 123 К находится в парамагнитном состоянии с магнитной восприимчивостью  $\chi$ , подчиняющейся закону Кюри–Вейсса  $\chi = C/(T - \Theta)$  ( $C$  — константа Кюри,  $\Theta$  — парамагнитная температура Кюри). На рис. 1 представлена температурная зависимость обратной магнитной восприимчивости в расчете на формульную единицу соединения  $1/\chi_{f.u.}$  ( $\chi_{f.u.} = \chi V_{f.u.}$ ,  $\chi$  — объемная статическая магнитная восприимчивость,  $V_{f.u.}$  — объем формульной единицы). Как можно видеть на рис. 1, линейная температурная за-

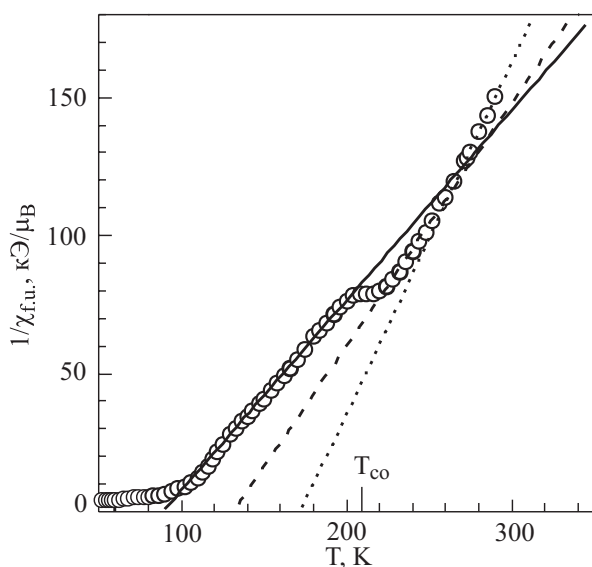


Рис. 1. Температурная зависимость обратной магнитной восприимчивости  $\text{Nd}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$  в поле  $H = 20$  Э в процессе нагрева в расчете на формульную единицу  $1/\chi_{f.u.}$ . Сплошной, пунктирной и точечной линиями обозначены зависимости  $1/\chi_{f.u.} = (T - \Theta)/C$  в интервалах 130–198 К, 224–252 К и 274–290 К соответственно.

висимость величины  $1/\chi_{f.u.}(T)$  в интервале 100–300 К дважды изменяет параметры\*. Существенное их изменение, выразившееся в горизонтальном сдвиге прямой  $1/\chi_{f.u.} = (T - \Theta)/C$ , происходит в окрестности  $T_{co}$ . Такой сдвиг, отражающий скачок эффективного обменного взаимодействия между ионами марганца при переходе через  $T_{co}$  [12], свидетельствует, очевидно, об изменениях в электронной структуре окисла, в первую очередь в октаэдрах  $\text{MnO}_6$ . Действительно, как можно видеть на рис. 2, при переходе через 212 К длина  $d_{\text{Mn-O}2s}$  химической связи  $\text{Mn-O}2s$  (эта связь лежит в плоскости  $ac$ , в которой как раз и происходит зарядовое упорядочение [1]) скачком изменяется (подробный анализ погрешности определения величины скачка содержится в Приложении 2). В этой же температурной области скачком изменяются и параметры решетки  $a$  и  $c$ , а вместе с ними и объем формульной единицы соединения [12]. Принимая во внимание также хорошо наблюдаемый температурный гистерезис магнитной восприимчивости (рис. 3), можно утверждать, что в рассматриваемой температурной области происходит фазовый переход первого рода.

#### 4. Обсуждение результатов

##### 4.1. Внутренние структурные параметры

При изучении свойств манганитов особый интерес представляет температурное поведение внутренних

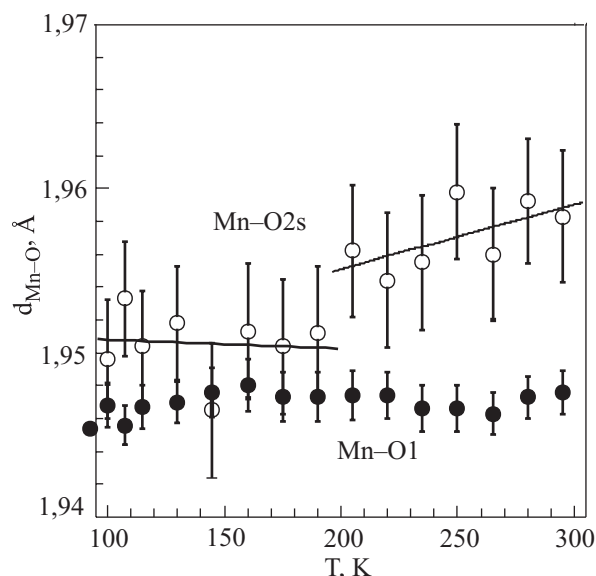


Рис. 2. Температурные зависимости длин связей марганец-кислород  $d_{\text{Mn-O}}$  в  $\text{Nd}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ ;  $\text{Mn-O}2s$  — связи в плоскости  $ac$ ,  $\text{Mn-O}1$  — связи вдоль оси  $b$  структуры  $Pnma$  [12]. Сплошные линии — прямые, подобранные методом наименьших квадратов в интервалах  $200 \text{ K} \leq T \leq 300 \text{ K}$  и  $100 \text{ K} \leq T \leq 200 \text{ K}$ .

структурных параметров [13] — длин связей  $\text{Mn-O}$  и углов  $\text{Mn-O-Mn}$  между этими связями. Эти параметры определяют величины ионной и ковалентной связей и, таким образом, характеризуют энергию сис-

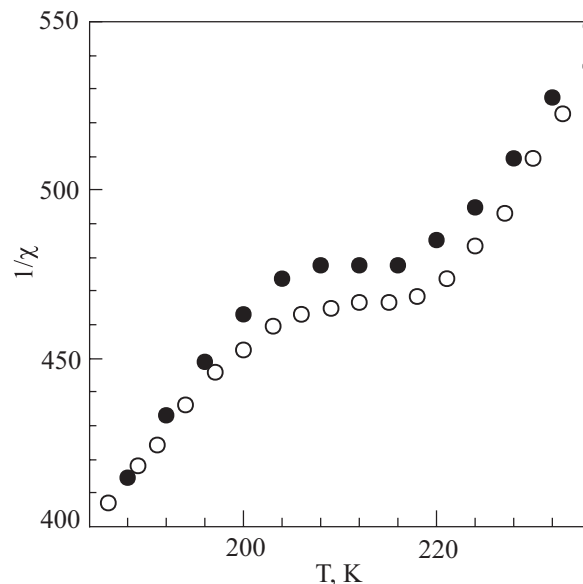


Рис. 3. Температурный гистерезис магнитной восприимчивости  $\text{Nd}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$  в области зарядового упорядочения в поле  $H = 20$  Э: охлаждение (○), нагрев (●). Связь с восприимчивостью в расчете на формульную единицу дается соотношением  $1/\chi_{f.u.} = 0,1652/\chi$   $\text{K}\cdot\text{Å}^3/\mu\text{B}$ .

\* Линейность зависимости  $1/\chi(T)$  в  $\text{Nd}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$  в приближении молекулярного поля, которое используется ниже при анализе данных, является заведомо приближенной, что обсуждается в Приложении 1.

темы. В соединении  $\text{Nd}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$  все три расстояния от иона Mn до ближайших ионов кислорода O1 и O2 различны выше  $T_{co}$ . Кроме приведенных на рис. 2 «коротких осей» Mn–O1 и Mn–O2s октаэдров  $\text{MnO}_6$ , имеется еще «длинная ось» Mn–O2l, температурное поведение которой не представляет в данном случае интереса, поскольку изменение ее длины  $\Delta d_{\text{Mn-O2l}} = d_{\text{Mn-O2l}}(190 \text{ K}) - d_{\text{Mn-O2l}}(205 \text{ K})$  при переходе через  $T_{co}$  мало по сравнению с разностью длин осей Mn–O2l и Mn–O1  $d_{\text{Mn-O2l}} - d_{\text{Mn-O1}}$  в этой температурной области.

Зарядовое упорядочение возникает, когда длина «короткой оси» Mn–O2s  $d_{\text{Mn-O2s}}$  скачком уменьшается и становится примерно равной (в пределах неопределенности ее значения в данном эксперименте) длине оси Mn–O1  $d_{\text{Mn-O1}}$ . Изменение всех длин осей Mn–O приводит к выигрышу в энергии электростатического взаимодействия между ионами октаэдра  $\text{MnO}_6$ , поскольку при этом (при переходе между 205 и 190 K) среднее расстояние между ионами Mn и O уменьшается: разности  $\Delta d_{\text{Mn-O}}$  равны  $\Delta d_{\text{Mn-O2s}} = -5 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}$ ,  $\Delta d_{\text{Mn-O2l}} = 3,7 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}$  и  $\Delta d_{\text{Mn-O1}} = 10^{-4} \text{ \AA}$ .

Большая неопределенность полученных в эксперименте значений длины малой оси Mn–O2s является косвенным свидетельством структурного расслоения фаз, поскольку обработка данных нейтронной дифракции была проведена в однофазном приближении. Следует отметить, что получить данные по мартенситной структуре, появляющейся в узкозонных манганитах в связи с зарядовым упорядочением, из дифракционных экспериментов крайне сложно. Нам известны лишь три работы [9, 14, 15], где такие данные обсуждаются. Дифракционные спектры, полученные в настоящей работе, позволяют лишь уверенно констатировать аномальное уширение некоторых спектральных линий, указывающее на наличие в соединении более сложных кристаллических структур. В то же время надежность однозначного определения этих структур по полученным в эксперименте данным недостаточна для более детального их обсуждения.

В интервале температур 100–300 K углы Mn–O–Mn изменяются слабее, чем длины связей Mn–O (относительные изменения углов Mn–O1–Mn и Mn–O2s–Mn находятся на уровне относительных изменений длины связи Mn–O1), так что в главном приближении зарядовое упорядочение отражается только на длине связи Mn–O2s. В связи с этим рассмотрение температурного поведения углов Mn–O–Mn в контексте данной статьи не представляет интереса.

#### 4.2. Температурный гистерезис восприимчивости

Характерный признак мартенситного превращения — протяженный температурный гистерезис физических свойств системы. Гистерезисное поведение маг-

нитной восприимчивости  $\text{Nd}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$  во всей исследованной области температур действительно наблюдается. В контексте собственных структурных превращений основной интерес привлекает поведение магнитной восприимчивости в парамагнитной области, где отсутствуют эффекты от температурного изменения конфигураций магнитных доменов, спинового или кластерного стекла. Как можно видеть на рис. 3, протяженный температурный гистерезис  $\chi$  хорошо определен в области ЗУ  $\text{Nd}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ . Сравнение с данными [16] показывает, что имеется определенная аналогия с протяженным гистерезисом магнитной восприимчивости, наблюдаемым в широкозонном [2] манганите  $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_3$  в области мартенситного превращения. Различие состоит в основном в величине расхождения значений  $\chi$  при охлаждении и нагреве: в  $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_3$  амплитуда гистерезиса больше, что естественно, поскольку в этом соединении мартенситный переход происходит в ферромагнитном состоянии [17]. Результаты настоящей статьи, в сравнении с данными [11], дают основание предполагать, что зарядовое упорядочение в  $\text{Nd}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$  сопровождается структурным превращением, имеющим мартенситный (бездиффузионный) характер. В контексте же идеологии переходов Пайерлса с образованием ВЗП [4] зарядовое упорядочение неотделимо от структурного перехода (в манганитах он состоит, скорее всего, в образовании квазиодномерных структур — страйпов).

#### 4.3. Магнитные кластеры

В работе [15] мезоскопическое структурное фазовое расслоение исследовано в прецизионных экспериментах по нейтронному рассеянию в родственном соединении  $\text{Pr}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$ . Ниже 200 K в нем обнаружены брегговские пики зарядово-упорядоченной сверхструктурной фазы, сосредоточенной в доменах размерами 500–2000 Å. Процесс мезоскопического фазового расслоения может заметно отразиться и на магнитных свойствах, что сулит дополнительные возможности его исследования. В магнитоконцентрированных веществах спиновые корреляции на не слишком больших расстояниях сохраняются выше температур магнитного упорядочения. Очевидно, что при минимизации энергии системы, определяющей структурные превращения, вклад обменной энергии может представлять интерес, если размер доменов структурных фаз при мезоскопическом расслоении соизмерим с радиусом спиновых корреляций: в этом случае образование таких доменов может иметь связь с образованием кластеров скоррелированных спинов. Флуктуации спиновых конфигураций в таких кластерах затрудняют их наблюдение дифракционными методами, но можно ожидать, что наличие скоррелированного поведения группы спинов должно замет-

но отразиться на парамагнитной восприимчивости. Как видно на рис. 1, в температурном интервале  $130\text{ K} \leq T \leq 290\text{ K}$  имеются три области выполнения закона Кюри–Вейсса

$$\chi_i^{-1} = C_i^{-1}(T - \Theta_i), \quad (1)$$

отличающиеся значениями параметров  $C_i$  и  $\Theta_i$  ( $i=1, 2, 3$ ) соответствующей линейной зависимости (1):  $C_1 = 0,13\text{ K}$ ,  $\Theta_1 = 172\text{ K}$  в интервале  $274\text{ K} \leq T \leq 290\text{ K}$ ;  $C_2 = 0,19\text{ K}$ ,  $\Theta_2 = 132\text{ K}$  при  $224\text{ K} \leq T \leq 252\text{ K}$ ;  $C_3 = 0,24\text{ K}$ ,  $\Theta_3 = 89\text{ K}$  для  $130\text{ K} \leq T \leq 198\text{ K}$ . Проведенный анализ данных показал (см. Приложение 3), что в интервале температур 274–290 К полученное значение константы Кюри  $C_1$  может быть объяснено формированием в системе ферромагнитных кластеров ( $\uparrow\uparrow$ ), образованных (за счет ферромагнитного двойного обмена) минимум из двух ионов  $\text{Mn}^{3+}$  и  $\text{Mn}^{4+}$ . Всего в таких кластерах должно находиться ~45% ионов, при условии, что корреляции между остальными ионами (~44% из которых представляют ионы  $\text{Mn}^{3+}$  и ~11% —  $\text{Mn}^{4+}$ ) отсутствуют. Возможно (но, очевидно, менее вероятно) формирование ФМ кластеров и из большего числа частиц ( $\uparrow\uparrow\dots\uparrow\uparrow$ ), но в этом случае общее относительное количество ионов Mn, содержащихся во всех таких кластерах, должно быть существенно меньше 45%. Для достижения наблюдаемой величины  $C_2$  в интервале 224–252 К должны образоваться, как минимум, кластеры ( $\uparrow\uparrow\uparrow$ ) из двух пар ионов  $\text{Mn}^{3+}$  и  $\text{Mn}^{4+}$ . Такие кластеры должны содержать в общей сложности 58% ионов Mn (вне кластеров остаются, соответственно ~38% ионов, представленных ионами  $\text{Mn}^{3+}$ , и ~4% — ионами  $\text{Mn}^{4+}$ ). В интервале 130–198 К (область «упорядоченных поляронов» Зинера [9] ниже точки зарядового упорядочения  $T_{co}$ ), как следует из величины  $C_3$ , наиболее вероятно образование кластеров ( $\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow$ ) из трех пар ионов  $\text{Mn}^{3+}$  и  $\text{Mn}^{4+}$ , объединяющих, в общей сложности, также ~58% ионов Mn (соответственно, и состав «свободных» ионов такой же, как в предыдущем случае).

#### 4.4. Обменные взаимодействия

Как следует из рис. 1, ферромагнитный характер спиновых корреляций установлен в парамагнитной области в интервале  $130\text{ K} < T < 290\text{ K}$ . Между 130 и 123 К константа Кюри уменьшается, что свидетельствует об уменьшении магнитного момента кластеров. Это происходит из-за того, что возможности образования ФМ кластеров при этих температурах уже исчерпаны (нет необходимого количества пар ионов  $\text{Mn}^{3+}\text{--Mn}^{4+}$ ) и начинают образовываться кластеры с ФМ–АФМ конфигурациями: ( $\downarrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow$ ), ( $\downarrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\downarrow$ ), ( $\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\downarrow$ ) и т.п. Причина такого поведения системы заключается, как мы полагаем, в

том, что ФМ обмен превышает АФМ обмен только для ближайших соседей Mn–Mn (этого можно ожидать исходя из природы конкурирующих двойного обмена и сверхобмена). Как следует из химической формулы соединения (на каждую формульную единицу может приходиться не более одной ФМ пары  $\text{Mn}^{3+}\text{--Mn}^{4+}$ ) и его кристаллической структуры (близкой к кубической), число таких соседей ограничено тремя парами. Поэтому в процессе понижения температуры наступает такой момент, когда направления магнитных моментов «избыточных» (см. предыдущий раздел) ионов  $\text{Mn}^{3+}$ , разделяющих ФМ кластеры, начинают коррелировать с направлениями магнитных моментов этих кластеров, образуя с ними АФМ конфигурации. Константа Кюри, характеризующая магнитные моменты кластеров, понижается. К конкуренции ФМ и АФМ «молекулярных полей» от ближайших ионов Mn добавляется АФМ вклад более далеких соседей (удаленных на расстояния, превышающие два минимальных) [18,19], поскольку ФМ двойной обмен, в отличие от АФМ сверхобмена, для них исключен. Процесс «разбавления» ФМ кластеров АФМ «вкраплениями» продолжается до температуры Нееля (в данном случае до ~123 К), при которой кластеры объединяются в один глобальный АФМ «кластер», в котором АФМ «молекулярное поле» от ближайших и более далеких соседей Mn–Mn превышает ФМ «молекулярное поле», создаваемое только ближайшими соседями Mn–Mn (согласно [20],  $\lambda_{AF}/\lambda_{FM} = -1,78$ ;  $\lambda_{AF}$  и  $\lambda_{FM}$  — соответственно константы таких АФМ и ФМ молекулярных полей в  $\text{Nd}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ ).

Таким образом, результаты настоящего исследования показывают, что обменные взаимодействия не могут влиять на баланс энергий, обуславливающий образование сверхструктур в  $\text{Nd}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$  в парамагнитной области. Размер магнитных кластеров оказывается слишком малым по сравнению с вероятными размерами доменов ожидаемых сверхструктур.

#### Выводы

Полученные данные позволяют связать изменения электронных, магнитных и структурных характеристик системы  $\text{Nd}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$  в области зарядового упорядочения. Резкое уменьшение длины связи Mn–O<sub>2s</sub> при ЗУ согласуется с последними представлениями о явлении, согласно которым пространственная модуляция плотности заряда происходит за счет модуляции длин связей Mn–Mn. Наиболее вероятные движущие силы перехода — пайерлсовская решеточная неустойчивость [3,4] и ян-теллеровская неустойчивость октаэдров  $\text{MnO}_6$  на ионах  $\text{Mn}^{3+}$ . Протяженный температурный гистерезис магнитной восприимчивости в парамагнитной области является косвенным свидетельством того, что фазовый переход имеет мар-

тенситный (бездиффузионный) характер и сопровождается структурным фазовым расслоением. Большая погрешность измеренной длины связи  $\text{Mn}-\text{O}_2s$  при однофазной обработке данных нейтронной дифракции также косвенно свидетельствует о структурном фазовом расслоении. Увеличенные значения параметров температурной зависимости магнитной восприимчивости указывают на образование в системе ферромагнитных кластеров, состоящих, наиболее вероятно, из одной, двух или трех пар ионов  $\text{Mn}^{3+}-\text{Mn}^{4+}$  в зависимости от температуры.

Авторы признательны Д.В. Шептякову за сотрудничество и полезные обсуждения, Д.Д. Халявину за предоставление образцов для исследований, В.В. Еременко и Н.Ф. Харченко за интерес к работе.

Работа поддержана грантом НАН Украины № 3-026/2004 программы «Наносистемы, наноматериалы та нанотехнології», договор №1/07-Н.

### Приложение 1

Модель молекулярного поля для  $\text{Nd}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$  в парамагнитной области приводит к нелинейной зависимости обратной магнитной восприимчивости от температуры. Причина в том, что система состоит минимум из трех сортов магнитных моментов ( $\mu_{\text{Nd}}$ ,  $\mu_{\text{Mn}^{3+}}$  и  $\mu_{\text{Mn}^{4+}}$ ) и, соответственно, содержит минимум шесть силовых параметров, описывающих ФМ и АФМ обменные взаимодействия между этими моментами (если рассматривать в этой схеме спиновые кластеры, то задача еще более усложняется). Поэтому вместо одного уравнения молекулярного поля для системы из одного сорта магнитных моментов следует рассматривать систему минимум из трех уравнений. Результирующая зависимость  $1/\chi(T)$  имеет ферромагнитный характер и приближается к линейной, вообще говоря, только в высокотемпературном пределе. При этом коэффициент при  $T$  приближается к истинной обратной константе Кюри, которая представляет собой сумму соответствующих констант для магнитных моментов, составляющих систему [6]. Однако в данном случае две трети ионов обмениваются валентностью (а с ней и магнитным моментом и обменными силовыми параметрами) быстрее, чем на это может отреагировать спиновая конфигурация ближайшего ионного окружения. Поэтому эти две трети ионов следует рассматривать в модели молекулярного поля как обладающие промежуточными валентностями и, соответственно, промежуточными магнитными моментами и силовыми параметрами. Внутри этой наиболее многочисленной группы ионов действует и самое сильное в системе ферромагнитное обменное взаимодействие (см. разд. 4.4). С учетом того, что силовые параметры для немногочисленной группы ионов Nd на порядок меньше, чем для ионов Mn, резу-

льтирующая зависимость  $1/\chi(T)$  слабо отличается от линейной уже при температурах, превышающих примерно в 1,5 раза парамагнитную температуру Кюри, определяемую сильным ферромагнитным обменом. Таким образом, анализ полученной в работе зависимости  $1/\chi(T)$  может быть достаточно продуктивным в модели с одним силовым параметром и аддитивной по компонентам константе Кюри. Отметим также, что изменением константы Кюри за счет линейного расширения также можно пренебречь в рассматриваемой температурной области (это, разумеется, не относится к силовому параметру — парамагнитной температуре Кюри, которая существенно зависит от межатомных расстояний).

### Приложение 2

Метод наименьших квадратов, используемый для получения параметров линейной аппроксимации  $y = A + BT$  экспериментальных значений длины оси  $d_{\text{Mn}-\text{O}_2s}$  (рис. 2), дает скачок  $d_{\text{Mn}-\text{O}_2s}$  при  $T \sim 200$  К, равный  $0,005 \text{ \AA}$ . При этом стандартное отклонение

$$SD = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N [y_i - (A + BT_i)]^2}{N - 2}}$$

экспериментальных значений  $y_i$  от найденной линейной зависимости составило  $0,00175 \text{ \AA}$  справа от 200 К и  $0,00213 \text{ \AA}$  слева от 200 К. Отсюда видно, что упомянутый скачок величины  $d_{\text{Mn}-\text{O}_2s}$  существенно превышает случайный разброс данных, что обосновывает необходимость его учета при анализе эксперимента.

Отметим также, что неопределенность значений  $d_{\text{Mn}-\text{O}_2s}$  (величина «усов» на рис. 2) при  $T \sim 200$  К составила  $0,004 \text{ \AA}$ , что на 20% меньше скачка  $d_{\text{Mn}-\text{O}_2s}$ . Эта неопределенность не влияет на надежность определения величины скачка, поскольку обусловлена не дисперсией экспериментальных данных (последняя дается величиной  $SD$ , которая в два раза меньше «усов»), а неопределенностью возможных типов кристаллических структур, которые могут быть ответственны за наблюдаемые в эксперименте соответствующие неразрешенные дифракционные линии (как видно на рис. 2, величины «усов» для  $d_{\text{Mn}-\text{O}_2s}$  и  $d_{\text{Mn}-\text{O}1}$  постоянны в рассматриваемом температурном интервале, независимо от величины дисперсии экспериментальных данных). Таким образом, факт наличия таких «усов» (происходящих от неразрешенных дифракционных линий) в соответствии с данными рис. 3 и представлениями о поведении мартенситных систем свидетельствует о фазовом расслоении в системе.

Необходимость разбиения температурного интервала  $100 \text{ K} \leq T \leq 300 \text{ K}$  на рис. 2 на два участка для

линейной аппроксимации следует не только из магнитных данных, но и из данных собственно рис. 2: аппроксимация данных одной линейной функцией на всем указанном интервале приводит к увеличению стандартного отклонения  $SD$  до  $0,00232 \text{ \AA}$ .

### Приложение 3

Константа Кюри системы парамагнитных частиц равна

$$C = \frac{\mu_B^2}{3k_B V} \sum_v g_v^2 J_v (J_v + 1), \quad (\text{ПЗ.1})$$

где  $\mu_B$  — магнетон Бора,  $k_B$  — константа Больцмана,  $g_v$  — фактор Ланде,  $v$  — номер частицы в системе,  $J_v$  — угловой момент частицы, сумма распространяется по всем частицам системы, объем которой равен  $V$ . В высокотемпературном пределе, когда все магнитные кластеры разрушены,  $g_v$  и  $J_v$  в (ПЗ.1) определяются соответствующими значениями для свободных ионов  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$  и  $\text{Mn}^{4+}$ . Ввиду слабости обменных взаимодействий с участием ионов  $\text{Nd}^{3+}$  их вклад в  $C$  можно считать неизменным в интервале 130–290 К (они не образуют кластеры). Наиболее сильным в парамагнитной области, как показывает эксперимент, является ферромагнитное взаимодействие. Исходя из специфики системы можно утверждать, что его источник — двойной обмен Зинера [5,6] между ионами  $\text{Mn}^{3+}$  и  $\text{Mn}^{4+}$ . Поэтому наиболее вероятным является образование ферромагнитных кластеров, состоящих из пар ионов  $\text{Mn}^{3+}\text{--Mn}^{4+}$ , обозначенных в тексте символом ( $\uparrow\uparrow$ ). Всего такие пары могут содержать две трети ионов Mn. Оставшаяся треть ионов Mn, представленная ионами  $\text{Mn}^{3+}$ , могла бы стать резервуаром для образования АФМ кластеров. Появление таких кластеров, однако, привело бы к понижению константы Кюри, чего в интервале 130–290 К не наблюдается. Таким образом, вклад в  $C$  трети ионов Mn также следует считать неизменным в этом температурном интервале. Далее, в системе из двух третей ионов Mn выделяем часть пар  $\text{Mn}^{3+}\text{--Mn}^{4+}$ , которые могли бы образовать кластеры, чтобы получить наблюдаемое значение  $C$ . Полагаем при этом, что наиболее вероятны кластеры, состоящие из наименьшего числа частиц, позволяющего получить данное значение изменяемой части константы  $C$ . Таким образом, получают конфигурации кластеров и их количества, перечисленные в разд. 4.3.

На рис. 4 представлены три рассмотренных выше участка линейной зависимости  $1/\chi_{f.u.} = A_i + B_i T$ , использованных для определения параметров  $C_i$  и  $\Theta_i$  спиновой подсистемы методом наименьших квадратов. В подписи под рисунком указаны значения пара-

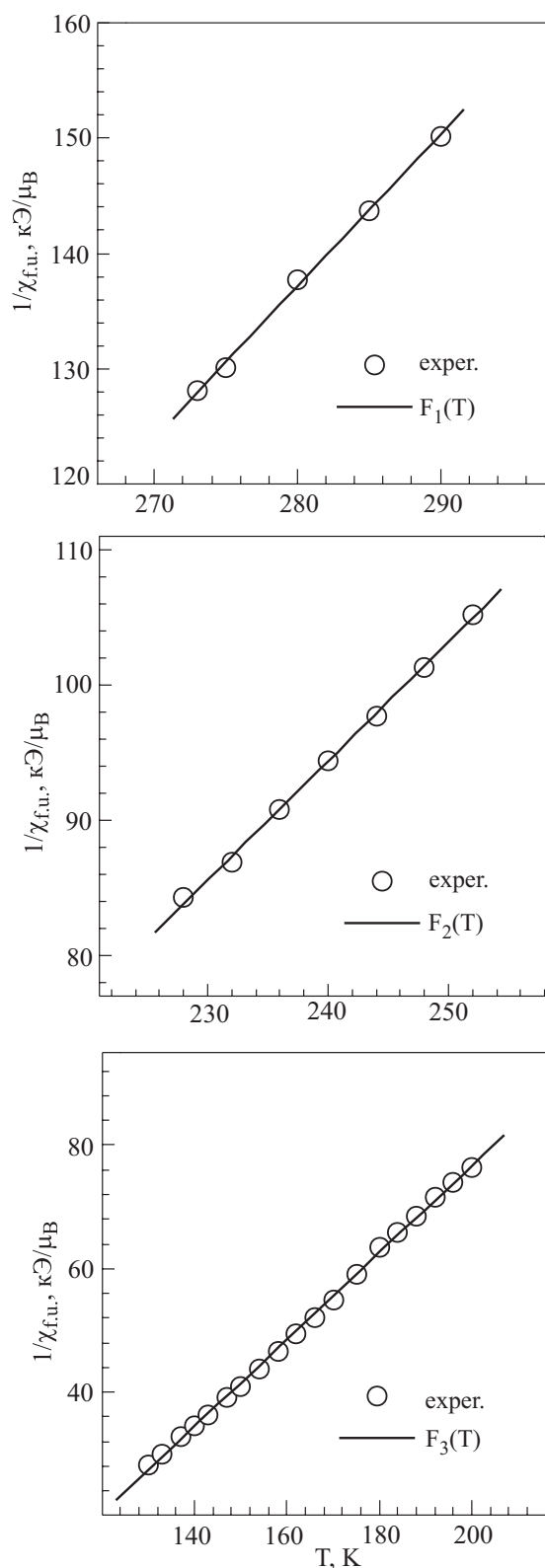


Рис. 4. Температурная зависимость обратной магнитной восприимчивости  $\text{Nd}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$  в поле  $H = 20 \text{ Э}$  в процессе нагрева в расчете на формульную единицу  $1/\chi_{f.u.}$ . Сплошные линии — прямые  $F_i(T) = A_i + B_i T$ , подобранные методом наименьших квадратов в интервалах 272–290 К (а), 228–252 К (б) и 130–200 К (в):  $A_1 = (-231,3 \pm 8,5) \text{ К}/\mu_B$ ,  $B_1 = (1,316 \pm 0,030) \text{ К}/\mu_B \text{ К}$ ;  $A_2 = (-116,9 \pm 3,5) \text{ К}/\mu_B$ ,  $B_2 = (0,880 \pm 0,015) \text{ К}/\mu_B \text{ К}$ ;  $A_3 = (-64,1 \pm 0,7) \text{ К}/\mu_B$ ,  $B_3 = (0,704 \pm 0,004) \text{ К}/\mu_B \text{ К}$ .

метров  $A_i$  и  $B_i$  и погрешности их определения. Низкие значения последних обосновывают рассмотрение картины формирования трех типов магнитных кластеров в рассматриваемом температурном интервале. Для наиболее высокотемпературного интервала  $274 \text{ K} \leq T \leq 290 \text{ K}$  относительные погрешности определения магнитных параметров составили  $\sim 2,3\%$  для  $C_1$  и  $\leq 6\%$  для  $\Theta_1$ , что на порядок меньше интервалов, отделяющих эти значения от соседних  $C_2$  и  $\Theta_2$ .

1. K. Liu, X.W. Wu, K.H. Ahn, T. Sulchek, C.L. Chien, and J.Q. Xiao, *Phys. Rev.* **B54**, 3007 (1996).
2. E. Dagotto, T. Hotta, and A. Moreo, *Phys. Rep.* **344**, 1 (2001).
3. D.I. Khomskii, *J. Magn. Magn. Mater.* **306**, 1 (2006).
4. S. Cox, J.C. Lashley, E. Rosten, J. Singleton, A. Williams, and P.B. Littlewood, *J. Phys.: Condens. Matter* **19**, 192201 (2007).
5. C. Zener, *Phys. Rev.* **82**, 403 (1951).
6. С. Крупи́чка, *Физика ферритов*, Т. 1, Мир, Москва (1976).
7. H.A. Kramers, *Physica* **1**, 182 (1934).
8. P.W. Anderson, *Phys. Rev.* **79**, 350 (1950).
9. A. Daoud-Aladine, J. Rodriguez-Carvajal, L. Pinsard-Gaudart, M.T. Fernandez-Diaz, and A. Revcolevschi, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 097205 (2002).
10. J.-S. Zhou and J.B. Goodenough, *Phys. Rev.* **B62**, 3834 (2000).
11. V. Podzorov, B.G. Kim, V. Kiryukhin, M.E. Gershenson, and S.-W. Cheong, *Phys. Rev.* **B64**, 140406 (2001).
12. E. Fertman, D. Sheptyakov, A. Beznosov, V. Desnenko, and D. Khalyavin, *J. Magn. Magn. Mater.* **293**, 787 (2005).
13. P.G. Radaelli, G. Iannone, M. Marezio, H.Y. Hwang, S.-W. Cheong, J.D. Jorgensen, and D.N. Argyriou, *Phys. Rev.* **B56**, 8265 (1996).
14. P.G. Radaelli, R.M. Ibberson, S.-W. Cheong, and J.F. Mitchell, *Physica* **B276**, 551 (2000).
15. P.G. Radaelli, R.M. Ibberson, D.N. Argyriou, H. Casalta, K.H. Andersen, S.-W. Cheong, and J.F. Mitchell, *Phys. Rev.* **B63**, 172419 (2001).
16. E.L. Fertman, A.B. Beznosov, V.A. Desnenko, L.N. Pal-Val, P.P. Pal-Val, and D.D. Khalyavin, *J. Magn. Magn. Mater.* **308**, 278 (2007).
17. A.B. Beznosov, V.A. Desnenko, E.L. Fertman, C. Ritter, and D.D. Khalyavin, *Phys. Rev.* **B68**, 054109 (2003).
18. Э.Л. Нагаев, *Физика магнитных полупроводников*, Наука, Москва (1979).

19. К.П. Белов, *Ферриты в сильных магнитных полях*, Наука, Москва (1972).
20. A.B. Beznosov, in: *2nd International Conference «Quantum Electrodynamics and Statistical Physics» (QEDSP2006)*, Book of Abstracts, NSC KIPT, Kharkov (2006), p. 177.

### Charge ordering, intrinsic structure parameters and magnetic susceptibility of $\text{Nd}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ : driving forces of the phase transition

A.B. Beznosov, E.L. Fertman, and V.A. Desnenko

Temperature dependences of the  $\text{MnO}_6$  octahedron diagonal lengths  $d_{\text{Mn-O}}$  and magnetic susceptibility  $\chi$  of  $\text{Nd}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$  have been studied in the temperature interval 100–290 K. Anomalies of the functions  $d_{\text{Mn-O}}(T)$  and  $\chi(T)$  in the charge ordering region ( $T_{co} \approx 212 \text{ K}$ ) are revealed. The sharp decrease of the  $d_{\text{Mn-O}_2}$  diagonal is in accordance with ideas on the phase transition, by which the charge density space modulation is due to the Mn–Mn bond length modulation. The Peierls lattice instability and the Jahn–Teller instability of the  $\text{MnO}_6$  octahedrons with the  $\text{Mn}^{3+}$  ions are the most probable driving forces of the transition. The extended hysteresis of the  $\chi(T)$  dependence in the paramagnetic region is indirect evidence that the transition is accompanied by the structural phase segregation. The parameters of the  $\chi(T)$  dependence indicate the formation of the ferromagnetic clusters in the system, which consist of one, two, or three pairs of  $\text{Mn}^{3+}$ – $\text{Mn}^{4+}$  ions in the temperature intervals  $274 \text{ K} \leq T \leq 290 \text{ K}$ ,  $224 \text{ K} \leq T \leq 252 \text{ K}$ , and  $130 \text{ K} \leq T \leq 198 \text{ K}$ , respectively.

PACS: **71.30.+h** Metal–insulator transitions and other electronic transitions;  
**71.70.Gm** Exchange interactions;  
**81.30.Kf** Martensitic transformations.

Keywords: manganites, charge ordering, structural phase segregation, bond lengths, magnetic susceptibility.