

Длинноволновый ИК спектр двойных слоистых редкоземельных манганитов $\text{Pr}_{1,2}\text{Sr}_{1,8}\text{Mn}_2\text{O}_7$ и $\text{Nd}_{1,2}\text{Sr}_{1,8}\text{Mn}_2\text{O}_7$

В.С. Курносов, В.В. Пишко, В.В. Цапенко

Физико-технический институт низких температур им. Б.И. Веркина НАН Украины
пр. Ленина, 47, г. Харьков, 61103, Украина
E-mail: kurnosov@ilt.kharkov.ua

Статья поступила в редакцию 28 декабря 2006 г., после переработки 20 апреля 2007 г.

Измерены спектры далекого инфракрасного отражения монокристаллов манганитов $\text{Pr}_{1,2}\text{Sr}_{1,8}\text{Mn}_2\text{O}_7$ и $\text{Nd}_{1,2}\text{Sr}_{1,8}\text{Mn}_2\text{O}_7$ в диапазоне энергий $50\text{--}500\text{ см}^{-1}$ при температурах от 10 до 297 К. Проведено отнесение наблюдаемых в этом диапазоне фононных линий к определенным колебательным модам в приближении высокосимметричной тетрагональной фазы $I4/mmm$. В кристалле $\text{Pr}_{1,2}\text{Sr}_{1,8}\text{Mn}_2\text{O}_7$ обнаружено аномальное поведение энергии одного из решеточных фонов (242 см^{-1} при комнатной температуре). Температурная зависимость частоты соответствующей линии поглощения имеет излом при $T \approx 180\text{ К}$, ниже которой наблюдается аномальное смягчение этой моды. Высказано предположение о возможном фазовом переходе кристалла в зарядово-упорядоченное состояние и предложен механизм частотной реакции фонона, основанный на эффекте изменения валентности ионов Pr.

Виміряно спектри далекого інфрачервоного відбиття монокристалів манганітів $\text{Pr}_{1,2}\text{Sr}_{1,8}\text{Mn}_2\text{O}_7$ та $\text{Nd}_{1,2}\text{Sr}_{1,8}\text{Mn}_2\text{O}_7$ в діапазоні енергій $50\text{--}500\text{ см}^{-1}$ при температурах від 10 до 297 К. Проведено віднесення фононних ліній, що спостерігаються в цьому діапазоні, до певних коливальних мод у наближенні високосимметричної тетрагональної фази $I4/mmm$. В кристалі $\text{Pr}_{1,2}\text{Sr}_{1,8}\text{Mn}_2\text{O}_7$ знайдено аномальну температурну поведінку енергії одного з ґраткових фононів (242 см^{-1} при кімнатній температурі). Температурна залежність частоти відповідної лінії поглинання має злам при $T \approx 180\text{ К}$, нижче якої спостерігається аномальне пом'якшення цієї моди. Зроблено припущення щодо можливого фазового переходу кристалла у зарядово-упорядкований стан та запропоновано механізм частотної реакції фонона, що ґрунтується на ефекті зміни валентності іонів Pr.

PACS: 78.30.-j Инфракрасные и рамановские спектры;
63.20.Kr Фонон-электронные и фонон-фононные взаимодействия.

Ключевые слова: манганит, фонон, колебательная мода, фазовый переход.

Введение

Исследования пероскитоподобных марганцевых оксидов, содержащих редкоземельные и щелочноземельные металлы, в последнее время вызывают повышенный интерес среди исследователей как фундаментального, так и прикладного направлений вследствие существования в этих соединениях гигантского магниторезистивного эффекта. Наиболее простая форма этих соединений — так называемые трехмерные манганиты, общая химическая формула которых $\text{R}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ ($0 \leq x \leq 1$), где R — редкоземельный элемент, принимающий в соединении валентность $3+$,

A — двухвалентный щелочноземельный металл. Зарядовый баланс приводит к тому, что ионы марганца проявляют валентность $3+$ и $4+$, а параметр x соответствует концентрации Mn^{4+} . В этой структуре прослеживаются слои связанных вершинами октаэдров MnO_6 , между которыми располагаются ионы щелочноземельных и редкоземельных металлов. Родственные структуры, в смысле упаковки марганцево-кислородных октаэдров, но уже другой размерности, получают, если между слоями октаэдров включить дополнительные плоскости с химической формулой (R, A)O. В случае, когда такие включения следуют после каждого

перовскитоподобного фрагмента, образуется слоистая структура с общей формулой $R_{1-x}A_{1+x}MnO_4$. Когда такое включение происходит через каждые два слоя, формула структуры будет $R_{2-2x}A_{1+2x}Mn_2O_7$. По такому принципу может быть построен и дальнейший ряд родственных структур, который называется серией Руддлесдена-Поппера и описывается общей формулой $\{(R, A)MnO_3\}_n\{(R, A)O\}$. При $n = \infty$ получается формула трехмерного манганита, при $n = 1$ и 2 — описанные выше слоистые производные. Следует отметить, что в слоистых структурах соседние слои сдвинуты на половину периода решетки в диагональном направлении друг относительно друга, так что высокосимметричная прафаза описывается пространственной группой $I4/mmm$. Интерес к слоистому семейству $R_{2-2x}A_{1+2x}Mn_2O_7$ продиктован пониженной размерностью этих систем, которая предоставляет дополнительные степени свободы для всех типов элементарных возбуждений [1,2]. Естественная слоистая химически однородная система магнитоконцентрированных бислоев, разделенных диэлектрическими блокирующими монослоями (R, A)O, формирует в наноразмерном масштабе гетероструктуру, в которой возможен туннельный транспорт носителей, и которая может выступать как спин-вентильная среда [3]. Интерес к этой системе особенно возрос с открытием, по аналогии с трехмерными манганитами, в одном из ее представителей, $La_{1,2}Sr_{1,8}Mn_2O_7$, колоссального магниторезистивного эффекта [4] ($MR \cong 20\ 000\%$ при $T = 129\ K$ и $H = 7\ Tл$).

Основной особенностью всех этих соединений является возможность управляемого изменения соотношения ионов Mn с различной валентностью. Присутствие в кристалле таких соседствующих ионов в принципе предполагает существование полупроводниковой проводимости за счет прыжковой миграции «лишних» электронов или, что тоже самое, дырок с узла на узел, если этому не препятствуют какие-либо правила запрета. Четыре или три электрона в незаполненной d -оболочке иона Mn в октаэдрической координации кислородных лигандов, формирующих кристаллическое поле кубической симметрии, заполняют, согласно правилу Хунда, орбитали t_{2g} и e_g , причем на e_g -орбитали находится один электрон в трехвалентном ионе Mn. Основным состоянием четырех- и трехвалентных ионов Mn являются термы ${}^4F_{3/2}$ и 5D_0 соответственно.

Согласно сложившемуся подходу к классификации состояний разновалентных ионов Mn в манганитах и их взаимодействию между собой, считается, что три t_{2g} низкоэнергетических электрона ответственны за антиферромагнитное суперобменное взаимодействие с соседями, в то время как высокоэнергетический e_g -электрон, имеющий возможность прыжковой миг-

рации, с одной стороны осуществляет процесс протекания тока, а с другой — так называемый механизм двойного обмена, который имеет ферромагнитный знак. При строгой коллинеарности и антипараллельности спинов соседних парамагнитных ионов перенос электрона сильно запрещен, поэтому антиферромагнитная фаза ассоциируется в манганитах с диэлектрическим состоянием. Скос спинов соседних парамагнитных ионов, а тем более их параллельность (ферромагнитная фаза), разрешает перенос e_g -электрона на вакантную орбиталь соседнего иона, формируя «металлическое» состояние манганита.

Присутствие одного e_g -электрона в конфигурации может приводить к ян-теллеровскому тетрагональному искажению в расположении окружающих ион лигандов, при котором снимается вырождение энергий $d_{3z^2-r^2}$ и $d_{x^2-y^2}$ орбиталей. Какая из орбиталей будет иметь наименьшую энергию, зависит от знака искажения октаэдра лигандов и приводит к различного типа орбитальному упорядочению. Кроме того, соответствующее пространственное распределение электронной плотности создает анизотропию в вероятности прыжковых переходов между соседними узлами и, соответственно, в электропроводности и двойном обменном взаимодействии. Сильная связь между подвижностью носителей тока, магнитным порядком и структурными искажениями, что единогласно отмечают авторы всех работ по манганитам, делает весьма сложным построение теории, адекватно учитывающей все особенности тонкого баланса между разнообразными возможными фазами и характером переходов между ними [5–8].

В пределах достаточно больших диапазонов изменения параметра замещения x , который определяет концентрацию ионов Mn^{4+} в манганитах, возможно также варьировать средним размером ионов щелочно-редкоземельной подрешетки, заменяя соответствующие ионы их аналогами с отличным ионным радиусом. Это позволяет оказывать «химическое» давление на MnO_6 октаэдры, управляя их параметрами (длиной связей Mn–O и, следовательно, транспортными свойствами), степенью искажения (расщеплением энергий $d_{3z^2-r^2}$ и $d_{x^2-y^2}$ орбиталей, а следовательно, характером обменного взаимодействия и орбитального упорядочения). Все эти эксперименты на огромном количестве объектов проводились с конечной целью — получить рецепт целенаправленного управления полезными физическими свойствами, такими, например, как магниторезистивный эффект [1,9–12].

Манганиты, синтезированные на базе иона Pr, имеют, по свидетельству [13], существенное отличие магнитных и транспортных свойств от широко исследуемых соединений на базе La. С одной стороны, ионы La и Pr в трехвалентном состоянии имеют различные

ионные радиусы — 1,22 и 1,06 Å соответственно [14]. С другой, ион La может иметь в соединениях валентность максимум 3+, в то время как для Pr эта величина может составлять и 4+ [14]. Таким образом, дырки, производимые за счет введения ионов двухвалентного щелочноземельного металла, могут локализоваться именно на ионах Pr, приводя их валентность к значению 4+. Эти дырки не участвуют в процессе электрической проводимости, поскольку дырочные уровни Pr^{4+} занимают положение по энергии ниже, чем дырочная зона Mn. При приложении внешнего магнитного поля дно дырочной зоны Mn понижается с ростом поля быстрее, чем дырочные уровни Pr^{4+} . В некотором критическом поле эти энергии сравниваются, и дырки переходят в зону Mn. Здесь они участвуют в формировании непрямого обмена, что стабилизирует ферромагнитное состояние. При дальнейшем увеличении поля может произойти метамагнитный переход, сопровождаемый переходом изолятор—металл [15].

Первая качественная модель реализации магнитных структур и решеточных искажений в трехмерных перовскитоподобных манганитах была дана Goodenough [6] еще в 1955 г. Его теория ковалентных и полуковалентных взаимодействий парамагнитных ионов с соседними кислородными лигандами и посредством последних между собой позволила дать качественное объяснение экспериментально наблюдаемой фазовой диаграмме в ряду твердых растворов $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$. После обнаружения гигантского магниторезистивного эффекта в подобных соединениях интерес к ним возрос с новой силой. Огромное количество экспериментальных находок и теоретических моделей и предсказаний сделано за последние годы. Обнаружены эффекты фазового расслоения, зарядового упорядочения как ближнего, так и дальнего порядка. Системы демонстрируют многообразие структурных изменений, тесно связанных с изложенными выше факторами. Авторы многих работ сходятся в одном: многообразие фаз в этих системах связано с конкурирующими взаимодействиями различного рода, тонкий баланс между которыми легко нарушается при малых изменениях концентрации дырок (параметр x), температуры, внешнего магнитного поля, ионных радиусов редкоземельных и щелочноземельных ионов, размерности системы и др. Несмотря на большие усилия в попытке построить теорию явлений, наблюдаемых в манганитах, она все еще не существует. В некоторых частных случаях конкретных структур существует несомненный успех, но общего описания всего круга явлений в манганитах все еще нет. Кроме того, активность экспериментаторов приносит все новые данные о поведении тех или иных представителей ряда манганитов. Конечно же, основное внимание ученых прико-

вано к соединениям La–Sr ряда, поскольку именно в этих соединениях наблюдается гигантский магниторезистивный эффект. Количество исследований, посвященных другим представителям семейства манганитов, с другими редкоземельными и щелочными ионами, значительно меньше, хотя с точки зрения продвижения к единой модели физических явлений и свойств манганитов такие данные весьма важны.

В настоящей работе поставлена задача исследования спектров соединений, родственных по структуре манганитам La–Sr ряда, но включают Pr и Nd. Цель работы — проведение сравнительного анализа фоновых спектров в ряду близких по структуре соединений, а также поиск особенностей поведения фононов, которые связаны с наличием в них ионов с переменной валентностью.

Экспериментальная методика и результаты

В настоящей работе проведены исследования спектров отражения монокристаллов $\text{Pr}_{1,2}\text{Sr}_{1,8}\text{Mn}_2\text{O}_7$ и $\text{Nd}_{1,2}\text{Sr}_{1,8}\text{Mn}_2\text{O}_7$ в области ДИК поглощения $50\text{--}550\text{ см}^{-1}$ в диапазоне температур от 10 до 297 К. Регистрацию спектров производили с помощью фурье-спектрометра ЛАФС-1000 с оптико-акустическим преобразователем ОАП-7М в качестве приемника, оборудованным криогенно-охлаждаемой ячейкой для исследуемого образца. Образцы монокристаллов имели характерные размеры $3,5 \times 2,2 \times 0,8$ мм. Спектры отражения (рис. 1) регистрировались от естественных скользящих поверхностей (0, 0, 1). Многократное накопление спектров с последующим их суммированием позволило существенным образом улучшить соотношение сигнал/шум.

Спектры оптической проводимости (рис. 2) вычисляли с помощью процедуры преобразования Крамерса-Кронига спектров отражения. Поскольку в наших исследованиях не представлялась возможность записи спектров отражения в широком диапазоне частот, вплоть до ультрафиолетового, для преобразования Крамерса-Кронига в качестве данных в среднем и ближнем ИК, а также в видимом и ближнем УФ диапазонах использовались спектры других манганитов [16–19]. Конечно, для получения корректных (по абсолютной величине) данных оптической проводимости требуется регистрация спектра отражения во всем диапазоне частот, вплоть до частот, где диэлектрическая проницаемость ϵ становится неотличимой от 1. Однако точный вид спектра отражения в высокочастотном диапазоне практически не влияет на частотное положение пиков оптической проводимости в области низких частот, диапазоне колебаний кристаллической решетки. Существенной модификации при вариациях высокочастотного участка спектра отражения подвер-

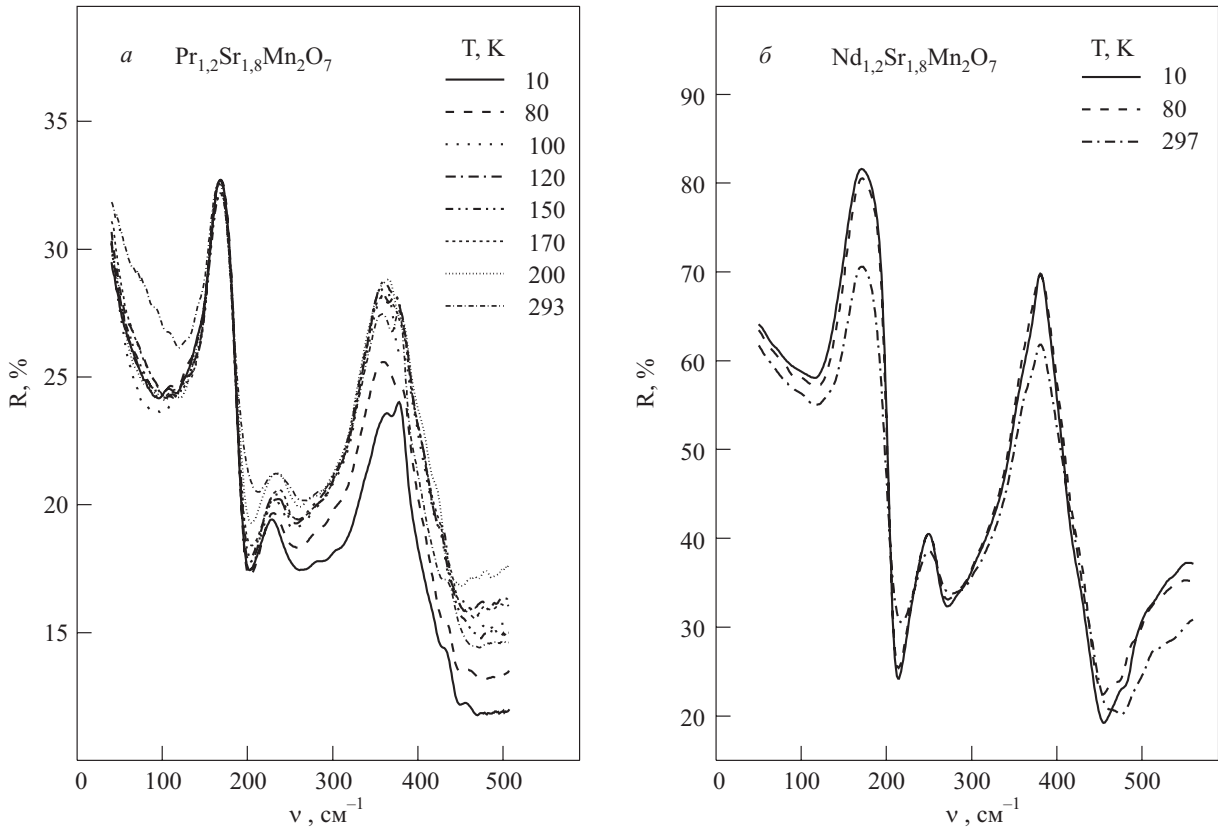


Рис. 1. Экспериментальные спектры ДИК отражения в фоновой области частот кристаллов $\text{Pr}_{1,2}\text{Sr}_{1,8}\text{Mn}_2\text{O}_7$ (а) и $\text{Nd}_{1,2}\text{Sr}_{1,8}\text{Mn}_2\text{O}_7$ (б) при различных температурах. Спектральное разрешение $2,4 \text{ cm}^{-1}$.

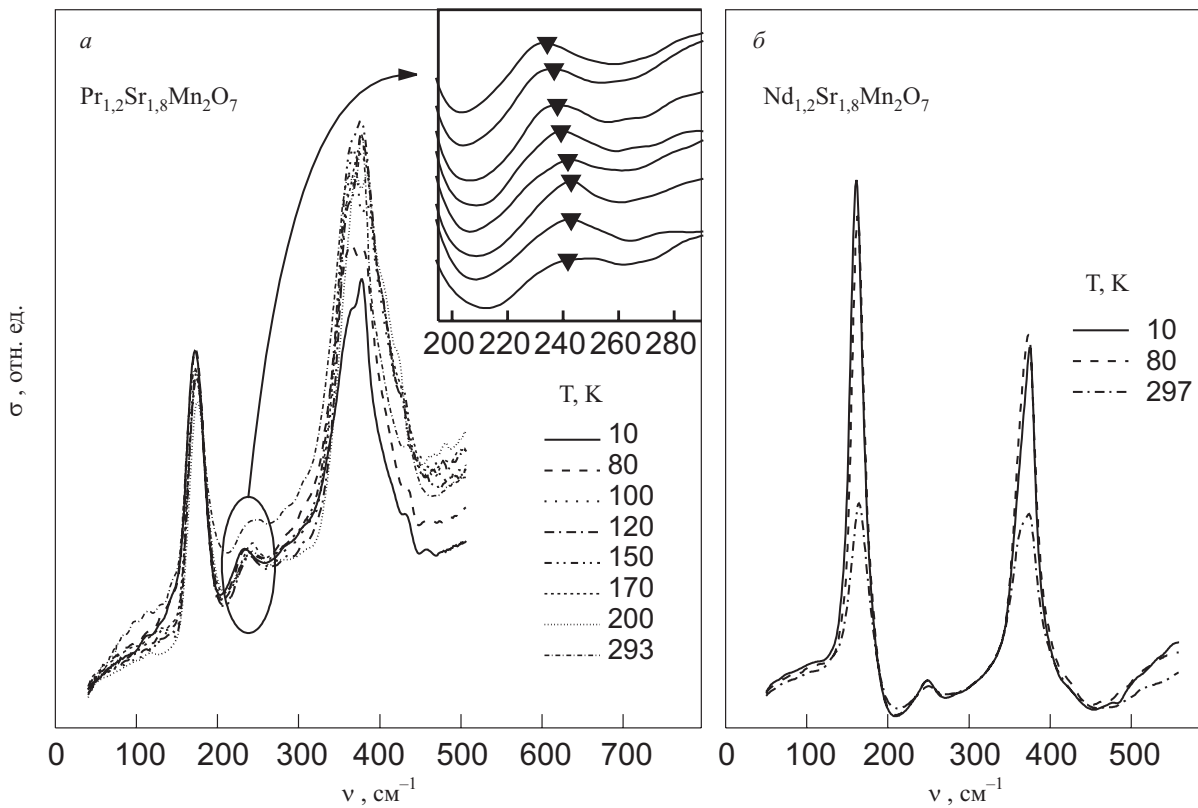


Рис. 2. Температурная эволюция спектров оптической проводимости σ в области частот фоновых возбуждений кристаллов $\text{Pr}_{1,2}\text{Sr}_{1,8}\text{Mn}_2\text{O}_7$ (а) и $\text{Nd}_{1,2}\text{Sr}_{1,8}\text{Mn}_2\text{O}_7$ (б) при различных температурах. Об абсолютных значениях σ см. текст. На вставке показано частотное поведение пика в области 240 cm^{-1} ; положение максимума отмечено треугольниками. Спектры разнесены по вертикальной шкале. Верхний спектр соответствует температуре 10 К.

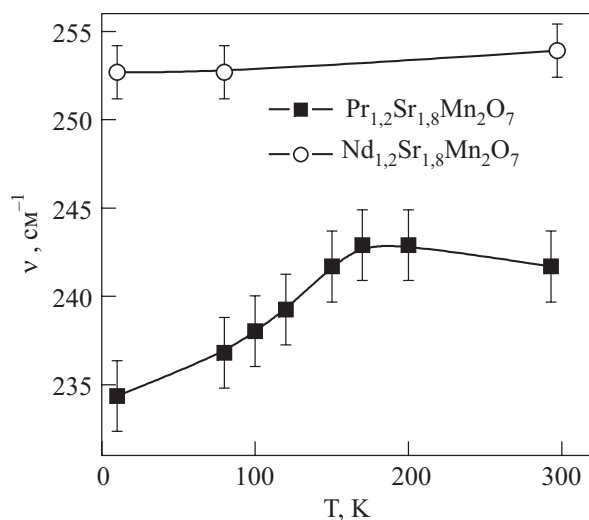


Рис. 3. Температурное поведение линий, соответствующих фононам с энергиями 242 см^{-1} (в кристалле $\text{Pr}_{1,2}\text{Sr}_{1,8}\text{Mn}_2\text{O}_7$) и 253 см^{-1} (в кристалле $\text{Nd}_{1,2}\text{Sr}_{1,8}\text{Mn}_2\text{O}_7$) при комнатной температуре.

гаются в основном широкие полосы, связанные с электронными переходами, в том числе и с участием поляронов, в основном в областях спектра выше 4000 см^{-1} . Их низкочастотные склоны формируют бесструктурную, монотонно зависящую от частоты фоновую часть спектра оптической проводимости в области фононных частот. Использование модельной экстраполяции спектра отражения с последующим преобразованием Крамерса–Кронига, естественно, неадекватно воспроизводит именно эту фоновую часть спектра оптической проводимости. Анализ литературных данных по родственным манганитам показал, что все они, не взирая на размерность системы и химический состав катионов, имеют весьма характерный и весьма сходный, как по виду, так и по интенсивности, спектр оптического отражения [16–23]. Можно ожидать поэтому, что приведенные в настоящей работе спектры оптической проводимости демонстрируют правильное частотное положение фононных пиков.

В исследуемый диапазон частот для обоих соединений попадают три нижайшие фононные возбуждения с симметрией E_u в представлениях пространственной группы $I4/mmm$. Их энергии при комнатной температуре имеют значения 185 , 242 и 375 см^{-1} для Pr-соединения и 165 , 257 , 375 см^{-1} для Nd. Температурная зависимость спектров выявила практическую независимость частот всех этих линий от температуры, кроме линии в $\text{Pr}_{1,2}\text{Sr}_{1,8}\text{Mn}_2\text{O}_7$, соответствующей фонону с энергией 242 см^{-1} . Температурное поведение ее частоты в сравнении с линией, соответствующей такого же типа фонону в Nd-соединении, показано на рис. 3.

Колебательный спектр перовскитоподобных манганитов

Прежде чем перейти к обсуждению экспериментальных результатов, следует рассмотреть классификацию колебательных мод обсуждаемых классов манганитов.

Вследствие наблюдаемых в манганитах различного типа упорядочений, связанных с искажениями решетки, даже для представителей одного кристаллического типа существует множество фаз с различной симметрией и объемом элементарной ячейки. Тем не менее существование высокотемпературной прафазы $I4/mmm$ (D_{2h}^{18}) с одной формульной единицей в примитивной ячейке для всех слоистых представителей упомянутого выше ряда позволяет сопоставлять частоты характерных колебаний общих кристаллических мотивов. Авторы работы [24] использовали подобного рода анализ для уточнения отнесения отдельных спектральных линий в рамановском спектре манганитов к определенным модам фундаментальных колебаний.

Все фундаментальные колебательные моды двух- и однослойных слоистых манганитов приведены в табл. 1, в которой представлены количество мод и их симметрия для отдельных ионов. Необходимо отметить, что для всех мод, преобразующихся по одномерным представлениям группы $I4/mmm$, смещения ионов происходят вдоль оси c (ось 4-го порядка). В то время как для мод, соответствующих двумерным представлениям этой группы, смещения лежат строго в базисной плоскости.

Вполне установившееся отнесение наблюдаемых спектральных линий к определенным колебательным модам дано в литературных источниках в основном для рамановского рассеяния света. По свидетельству многих авторов (см., например, [8,25]), в рассеянии света не наблюдаются формально активные моды с симметрией E_g , а наблюдаются только моды симметрии A_{1g} и B_{1g} . В ДИК поглощении же, наоборот, вследствие пластинчатой морфологии роста кристаллов с наиболее развитой поверхностью (001) и возможностью проводить измерения лишь спектров отражения можно наблюдать только моды E_u . Данных по отнесению этих ИК активных мод в литературе весьма мало, а сравнение с рамановскими данными затруднительно по причине строго ортогональной поляризации смещений ионов в модах, формирующих ИК и рамановские спектры.

Можно сделать лишь качественное отнесение наблюдаемых в эксперименте частот, базируясь на принципе подобия и наследования мод базового кубического перовскита в его слоистых одинарных и двойных производных структурах. Структурный мотив двойного слоистого перовскита приведен на рис. 4. Колебательные моды кубического, двухслойного и одно-

Таблица 1. Состав колебательных представлений для манганитов семейств $R_{1-x}A_{1+x}MnO_4$ и $R_{2-2x}A_{1+2x}Mn_2O_7$. Активные в рамановском рассеянии (g) и ИК поглощении (u) представления показаны жирным шрифтом. Символом O_z обозначены вершинные кислороды, O_{xy} — плоскостные, O_0 — внутренние вершинные кислороды в двухслойном манганите

Ион	Неприводимые представления $I4/mmm$									
	A_{1g}	A_{2g}	B_{1g}	B_{2g}	E_g	A_{1u}	A_{2u}	B_{1u}	B_{2u}	E_u
Семейство $R_{1-x}A_{1+x}MnO_4$										
Mn							1			1
$R_{1-x}A_{1+x}$	1				1		1			1
O_z	1				1		1			1
O_{xy}							1	1		2
Колебательное представление $\Gamma_{osc} = \Gamma_{opt} + \Gamma_{acust}$, где										
$\Gamma_{opt} = 2A_{1g} + 2E_g + 3A_{2u} + 1B_{2u} + 4E_u$, $\Gamma_{acust} = 1A_{2u} + 1E_u$										
Семейство $R_{2-2x}A_{1+2x}Mn_2O_7$										
Mn	1				1		1			1
$(R_{2-2x}A_{1+2x})_1$ внутрислоевой								1		1
$(R_{2-2x}A_{1+2x})_2$ межслоевой	1				1		1			1
O_0							1			1
O_z	1				1		1			1
O_{xy}	1	1			2		1	1		2
Колебательное представление $\Gamma_{osc} = \Gamma_{opt} + \Gamma_{acust}$, где										
$\Gamma_{opt} = 4A_{1g} + B_{1g} + 5E_g + 5A_{2u} + 1B_{2u} + 6E_u$, $\Gamma_{acust} = 1A_{2u} + 1E_u$										

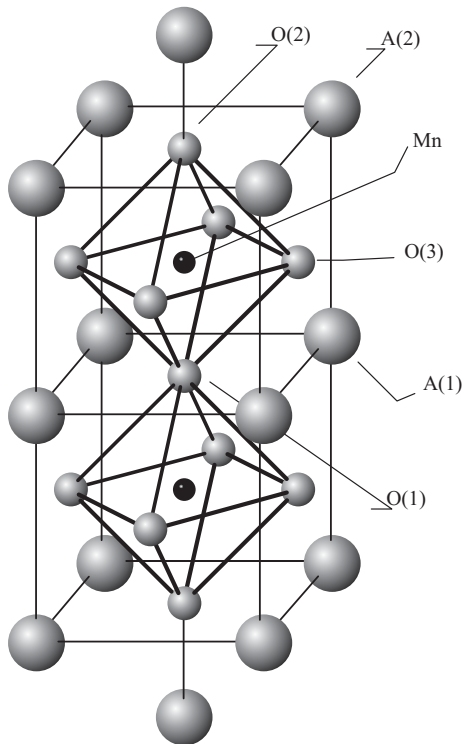


Рис. 4. Элемент структуры двухслойного манганита. В позициях А находятся трех- и двухвалентные катионы.

слоистой манганитов показаны условно на рис. 5. Если проследить генезис колебательных мод, начиная от наиболее простой и симметричной трехмерной структуры, можно с достаточной степенью точности указать частотное отнесение по крайней мере некоторых спектральных линий в эксперименте. Литератур-

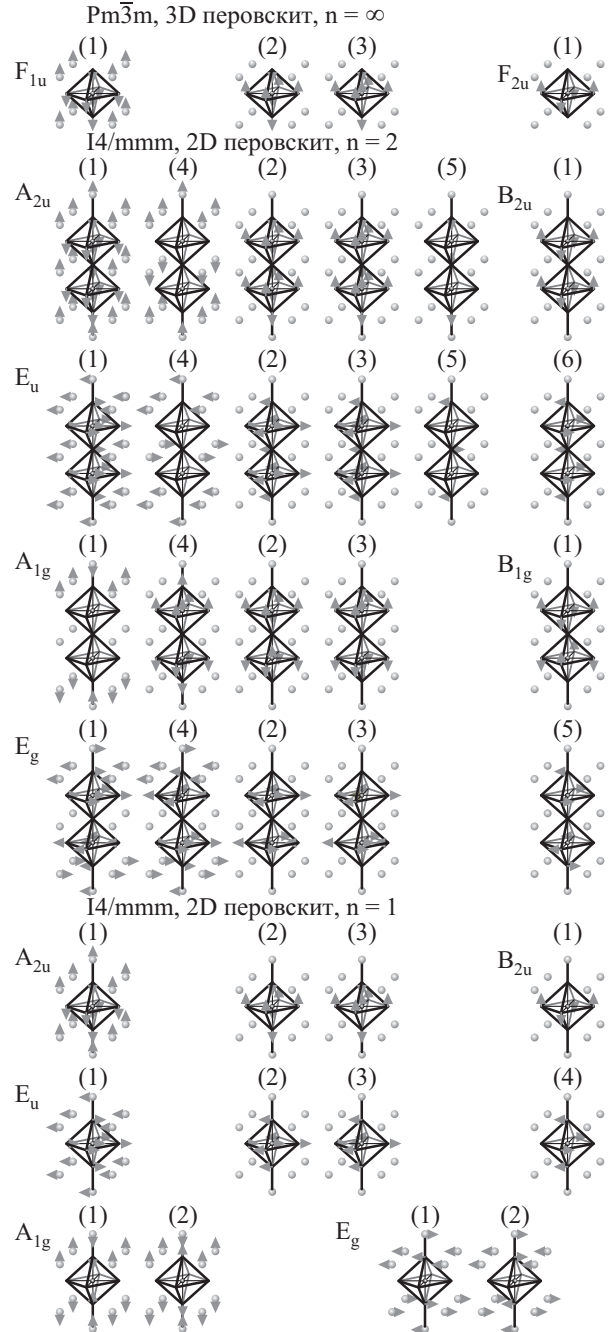


Рис. 5. Характер смещений ионов в фундаментальных оптических модах трехмерного манганита (кубическая фаза $Pm\bar{3}m$), слоистого двойного и однослойного (тетрагональная фаза $I4/mmm$). Масштаб относительных смещений ионов не соблюден. Нумерация мод, преобразующихся по соответствующему неприводимому представлению, дана по принципу максимального подобия модам базовой кубической решетки перовскита (см. подробности в тексте).

Таблица 2. Энергии фундаментальных колебаний манганитов. Отнесение сделано с учетом литературных данных. Номера мод даны в соответствии с обозначениями на рис. 5. Приведены только фундаментальные колебания в рамках высокосимметричных групп $Pm\bar{3}m$ и $I4/mmm$ (неприводимые представления приведены в колонке Г). Индекс n обозначает тип структуры в серии Руддлсдена-Поппера

№	Г	$\nu, \text{см}^{-1}$	$T, \text{К}$	Источник	n	Соединение
1	F_{1u}	170	300	[22]	∞	$\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$
1	F_{1u}	220 (?)	300	[20]	∞	$\text{Bi}_{0,18}\text{Ca}_{0,82}\text{MnO}_3$
1	A_{2u}	172	10	[8] ¹	2	$\text{LaSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$
1	E_u	170	10	[19]	2	$\text{La}_{1,2}\text{Sr}_{1,8}\text{Mn}_2\text{O}_7$
1	E_u	185	290	[16] ²	1	$\text{La}_{1/2}\text{Sr}_{3/2}\text{MnO}_4$
1	E_u	163	10	[8] ¹	2	$\text{LaSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$
1	A_{1g}	178	10	[8]	2	$\text{LaSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$
1	A_{1g}	170	296	[25]	2	$\text{La}_{1,2}\text{Sr}_{1,8}\text{Mn}_2\text{O}_7$
1	A_{1g}	180	296	[25]	2	$\text{Nd}_{1,2}\text{Sr}_{1,8}\text{Mn}_2\text{O}_7$
1	A_{1g}	185	296	[24]	2	$\text{LaSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$
1	A_{1g}	222	10	[8]	1	$\text{La}_{1/2}\text{Sr}_{3/2}\text{MnO}_4$
4	E_u	213	10	[8] ¹	2	$\text{LaSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$
4	E_u	225	10	[19]	2	$\text{La}_{1,2}\text{Sr}_{1,8}\text{Mn}_2\text{O}_7$
4	A_{2u}	196	10	[8] ¹	2	$\text{LaSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$
4	A_{1g}	247	10	[8]	2	$\text{LaSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$
4	A_{1g}	243	296	[25]	2	$\text{La}_{1,2}\text{Sr}_{1,8}\text{Mn}_2\text{O}_7$
4	A_{1g}	246	296	[24]	2	$\text{LaSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$
2	F_{1u}	330	300	[22]	∞	$\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$
2	F_{1u}	307, 347, 436	300	[20]	∞	$\text{Bi}_{0,18}\text{Ca}_{0,82}\text{MnO}_3$
2	A_{2u}	348	10	[8] ¹	2	$\text{LaSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$
2	E_u	350	10	[8] ¹	2	$\text{LaSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$
2	E_u	370	10	[19]	2	$\text{La}_{1,2}\text{Sr}_{1,8}\text{Mn}_2\text{O}_7$
2	E_u	379	290	[16] ²	1	$\text{La}_{1/2}\text{Sr}_{3/2}\text{MnO}_4$
1	B_{1g}	330	10	[8]	2	$\text{LaSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$
1	B_{1g}	324	296	[25]	2	$\text{La}_{1,2}\text{Sr}_{1,8}\text{Mn}_2\text{O}_7, \text{Nd}_{1,2}\text{Sr}_{1,8}\text{Mn}_2\text{O}_7$
1	B_{1g}	325	296	[24]	2	$\text{LaSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$
4	E_u	282	290	[16] ²	1	$\text{La}_{1/2}\text{Sr}_{3/2}\text{MnO}_4$
6	E_u	293	10	[8] ¹	2	$\text{LaSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$
2	A_{1g}	466	10	[8]	2	$\text{LaSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$
2	A_{1g}	450	296	[25]	2	$\text{La}_{1,2}\text{Sr}_{1,8}\text{Mn}_2\text{O}_7, \text{Nd}_{1,2}\text{Sr}_{1,8}\text{Mn}_2\text{O}_7$
2	A_{1g}	456	300	[3]	2	$\text{LaSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$
2	A_{1g}	460	296	[24]	2	$\text{LaSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$
5	A_{2u}	490	10	[8] ¹	2	$\text{LaSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$
2	A_{1g}	520	10	[8]	1	$\text{La}_{1/2}\text{Sr}_{3/2}\text{MnO}_4$
3	F_{1u}	580	300	[22]	∞	$\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$
3	F_{1u}	555	300	[20]	∞	$\text{Bi}_{0,18}\text{Ca}_{0,82}\text{MnO}_3$
3	E_u	630	290	[16] ²	1	$\text{La}_{1/2}\text{Sr}_{3/2}\text{MnO}_4$
3	E_u	602	10	[8] ¹	2	$\text{LaSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$
3	E_u	615	290	[19]	2	$\text{La}_{1,2}\text{Sr}_{1,8}\text{Mn}_2\text{O}_7$
3	A_{1g}	570	296	[25]	2	$\text{La}_{1,2}\text{Sr}_{1,8}\text{Mn}_2\text{O}_7$
3	A_{1g}	583	10	[8]	2	$\text{LaSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$
3	A_{1g}	573	300	[3]	2	$\text{LaSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$
3	A_{1g}	576	296	[24]	2	$\text{LaSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$

¹ Данные для энергий ИК-активных мод взяты из ссылки [33] данной работы, где они приведены со ссылкой на неопубликованные результаты.

² Данные для энергий E_u -мод взяты из рисунка 4 этой работы, иллюстрирующего температурную эволюцию спектра отражения в фоновом диапазоне частот.

ные данные по различным типам манганитов с их систематизацией по типам колебательных мод приведены в табл. 2. Предложенную в настоящей работе схему наследования мод кубической перовскитной структуры в слоистых манганитах (см. табл. 2 и рис. 5) можно обосновать следующим.

Моды $A_{2u}(1)$, $E_u(1)$ являются прямыми «потомками» самой низкочастотной моды $F_{1u}(1)$ кубической структуры. Они соответствуют антифазному относительному смещению октаэдров MnO_6 и катионной подрешетки. Моды $A_{1g}(1)$ и $E_g(1)$ для двухслойной структуры «подобны» этой моде на половине расстояния до границы зоны Бриллюэна, ее LO- и TO-компонентам соответственно. По-видимому, небольшая ширина этой колебательной зоны приводит к близости экспериментальных частот рамановских $A_{1g}(1)$ -линий с линиями $E_u(1)$ и $F_{1u}(1)$ в ИК спектрах.

В двухслойных структурах ($n = 2$) вследствие наличия двух позиций катионов, позиции $A(1)$ и $A(2)$ на рис. 4, добавляются еще низкочастотные моды, связанные с антифазными колебаниями этих неэквивалентных катионных подрешеток. Моды типа $E_u(4)$ и $A_{2u}(4)$ соответствуют TO- и LO-компонентам моды $F_{1u}(1)$ кубической структуры на границе зоны Бриллюэна. Рассуждения, приведенные в предыдущем пункте, позволяют сделать вывод, что их частоты не должны сильно отличаться от частоты моды $F_{1u}(1)$ и соответствующих мод $A_{1g}(1)$ и $E_g(1)$, обсуждаемых выше. Это соответствие вполне выполняется. Моде же $A_{1g}(4)$ уже не имеет столь легко просматриваемого соответствия. По характеру смещений ионов она, скорее всего, соответствует акустической ветви на границе зоны Бриллюэна в кубическом манганите.

Моды $F_{1u}(2)$ и $F_{1u}(3)$ трехмерной структуры описывают различного типа внутренние колебания октаэдров MnO_6 . Эти колебания имеют более локальный характер, поэтому резонно предположить, что дисперсия частот колебаний, наследующих их характер в слоистых производных, будет невелика. Как видно из табл. 2, для мод, порожденных от $F_{1u}(3)$, частоты достаточно близки во всех рассматриваемых структурах. Такое же заключение можно сделать и о модах, несимметричных относительно операции инверсии для структур всех типов и обозначенных индексом 2. Моды же $A_{1g}(2)$ в двухслойных манганитах снова соответствуют моде $F_{1u}(2)$ на границе зоны Бриллюэна кубического кристалла. Из раман-активных мод наиболее близки по характеру смещений ионов к модам кубического кристалла $F_{1u}(2)$ и $F_{1u}(3)$ моды $E_g(2)$ и $E_g(3)$. К сожалению, невозможность их экспериментального наблюдения не позволяет провести и сравнение их частот, что было бы важной оценкой адекватности предложенного метода классификации.

Моды $B_{1g}(1)$ для двухслойной структуры являются порождением неактивной в ИК поглощении моды $F_{2u}(1)$ кубической структуры. Аналогичный характер относительных смещений ионов имеют моды $B_{2u}(1)$, $E_u(6)$ и $E_g(5)$ в двухслойной структуре и моды $B_{2u}(1)$ и $E_u(4)$ в однослойной. Из имеющихся экспериментальных данных по рамановскому рассеянию света видно, что частота моды $B_{1g}(1)$ близка к диапазону частот мод, порождаемых модой $F_{1u}(2)$ кубической структуры. Если предположить, что и все остальные «потомки» имеют близкие частоты, то экспериментально наблюдаемые в ИК спектрах линии, соответствующие фононам с энергиями 293 см^{-1} в двухслойной структуре и 282 см^{-1} в однослойной, могут быть отнесены к модам $E_u(6)$ и $E_u(4)$ соответственно (табл. 2). Близость частот этих мод свидетельствует в пользу сделанных допущений.

Обсуждение

На основании приведенного в предыдущем разделе анализа можно предположительно отнести самые низкочастотные линии, соответствующие возбуждениям с энергиями 185 и 165 см^{-1} , в двух исследуемых соединениях $Pr_{1,2}Sr_{1,8}Mn_2O_7$ и $Nd_{1,2}Sr_{1,8}Mn_2O_7$, к модам относительного смещения катионной подрешетки относительно слоевой структуры, составленной из MnO_6 октаэдров (рис. 4). Эта мода в наших обозначениях имеет номер 1 (рис. 5). Ее частотное положение соответствует частотам нижней фонной моды и для многих других представителей манганитов (см. табл. 2). Заметное отличие частот в соединениях Pr и Nd не может быть объяснено в терминах изотопического сдвига, поскольку массы Pr и Nd составляют 141 и 144 а.е.м., т.е. достаточно близки. Частотный сдвиг может отслеживать изменение параметров структуры, ее плотности, которая, в свою очередь, связана с изменением среднего значения ионного радиуса катионной подсистемы. Для пары Pr^{3+} и Nd^{3+} это различие также не выглядит слишком весомым. Согласно [14], ионные радиусы для этих ионов составляют $1,06$ и $1,04 \text{ \AA}$ соответственно. Это различие гораздо меньше по сравнению с La^{3+} , чей радиус, по тем же данным, составляет $1,22 \text{ \AA}$.

В отличие от трехмерных и однослойных манганитов, в структуре которых имеется только одна позиция для редкоземельных и/или щелочноземельных катионов, двухслойные структуры содержат уже две неэквивалентные позиции. В литературе не обсуждается вопрос о вероятности заполнения этих двух позиций ионами различного типа, хотя возможность различного распределения катионов двух типов может приводить к дисперсии физических свойств конкретных образцов с одинаковым химическим составом. Так, для

формально весьма близких по всем размерным и массовым параметрам ионов Pr^{3+} и Nd^{3+} тем не менее наблюдается весьма существенное отличие параметров кристаллической решетки: $a = 3,835 \text{ \AA}$, $c = 20,157 \text{ \AA}$ для $\text{Nd}_{1,2}\text{Sr}_{1,8}\text{Mn}_2\text{O}_7$ [1], $a = 3,834 \text{ \AA}$, $c = 20,260 \text{ \AA}$ для $\text{Pr}_{1,4}\text{Sr}_{1,6}\text{Mn}_2\text{O}_7$, $a = 3,851 \text{ \AA}$, $c = 19,935 \text{ \AA}$ для $\text{PrSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ [9]. Видно, что по мере увеличения индекса x базисный параметр a возрастает, а c уменьшается, следовательно, можно предположить, что для $\text{Pr}_{1,2}\text{Sr}_{1,8}\text{Mn}_2\text{O}_7$ решетка более рыхлая в базисе, но более плотная вдоль тетрагональной оси. Из этих данных снова невозможно заключить ничего определенного относительно порядка следования частот самого низкоэнергетического E_u -фонона в этой паре соединений.

Казалось бы, более рыхлая в базисной плоскости решетка должна была бы проявлять и более низкую частоту такого колебания, в то время как эксперимент демонстрирует обратное. На рис. 5 эта E_u -мода для двухслойного соединения отмечена номером 1. Рядом показана мода (предположительно также низкочастотная), имеющая номер 4. На самом деле, векторы смещений ионов в наиболее низкочастотной моде содержат линейную комбинацию смещений в модах 1 и 4, т.е. в этой моде может присутствовать относительное смещение катионов из двух неэквивалентных позиций, обозначенных на рис. 4 как $A(1)$ и $A(2)$. Таким образом, частота этой моды будет зависеть от величины приведенной массы катионной подрешетки, которая, в свою очередь, зависит от разности в вероятности заполнения тяжелыми по сравнению со Sr ионами Pr или Nd этих позиций. Возможно, что именно с этим в основном и связана достаточно большая разница в частотах этих фононов.

Наиболее высокочастотные линии из обсуждаемых экспериментальных спектров соответствуют колебательным возбуждениям с энергией 375 см^{-1} в обоих соединениях. Согласно приведенному в предыдущем разделе анализу, мы относим их к модам типа 2 (табл. 2, рис. 5). Их энергия весьма близка к приведенным в литературе данным для энергии соответствующих мод. Они формируются в основном из внутренних «изгибных» колебаний октаэдров MnO_6 и должны слабо чувствовать катионную подрешетку.

При комнатной температуре возбуждения с энергиями 242 и 257 см^{-1} в кристаллах Pr и Nd соответственно, вероятнее всего, по своему частотному положению соответствуют моде, отмеченной номером 4 на рис. 5. Рассуждения, приведенные выше при обсуждении различия частот линий, соответствующих возбуждениям 185 и 165 см^{-1} , в равной степени относятся и к этим модам. Необходимо подчеркнуть, что для данных мод порядок следования по частоте обратный. Это еще раз подтверждает правильность отнесения их

к четвертому типу, поскольку возрастание приведенной массы для одной из двух смешанных мод приводит к ее уменьшению для второй. Аналогией такого поведения можно назвать расщепление частот взаимодействующих колебаний.

В предыдущем разделе было отмечено, что мода 4 по своему характеру соответствует поперечной компоненте моды $F_{1u}(1)$ в трехмерном перовските на границе зоны Бриллюэна. Неудивительно поэтому, что ее экспериментально наблюдаемая интенсивность более чем на порядок меньше, чем у моды типа 1.

Аномальная температурная зависимость частот фононов в манганитах наблюдается не впервые. Обычно всякого рода аномалии фононного спектра проявляются в связи с фазовыми переходами, приводящими к магнитному упорядочению или к смене магнитной фазы, которым так или иначе сопутствуют изменения характера орбитального упорядочения e_g -электронов и соответствующие локальные или кооперативные искажения кислородных октаэдров вокруг Mn^{3+} .

Так, в поликристалле $\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$ при переходе в ферромагнитно упорядоченное состояние ($T_C = 250 \text{ K}$) наблюдается рост энергий фононов $T_{1u}(2)$ от $330 (T_C)$ до $337 (150 \text{ K}) \text{ см}^{-1}$ и $T_{1u}(3)$ от $577 (T_C)$ до $593 (150 \text{ K}) \text{ см}^{-1}$, который удалось объяснить поляронной моделью с учетом динамики решетки [22].

В монокристалле $\text{Bi}_{0,18}\text{Ca}_{0,72}\text{MnO}_3$ «дополнительный», по выражению авторов работы [20], фонон с энергией 436 см^{-1} проявляет аномальное смягчение приблизительно на 20 см^{-1} после перехода в зарядово-упорядоченную фазу ($T_{CO} \approx 210 \text{ K}$). Этот фонон в Bi-соединении авторами отнесен к моде типа 2. Убытие его частоты при понижении температуры трактуется авторами [20] в терминах сильной электрон-фононной связи как реакция на зарядовое упорядочение. Аномальное смягчение фононов с энергиями порядка 600 и 490 см^{-1} при переходе в зарядово-упорядоченную фазу в соединениях ряда $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ при значениях индекса замещения $x = 0,11, 0,125$ и $0,14$ отмечают и авторы работы [26]. Этот эффект, по их мнению, отражает взаимодействие избранных фононных мод с возникающими, так называемыми орбитальными, поляронами.

В слоистом соединении $\text{La}_{1,2}\text{Sr}_{1,8}\text{Mn}_2\text{O}_7$ авторами [25] отмечено температурное поведение $B_{1g}(1)$ -фонона 322 см^{-1} при 300 K , очень напоминающее картину, представленную в настоящей работе (см. рис. 3). Энергия этого фонона быстро возрастает приблизительно на 9 см^{-1} при понижении температуры до $T_C \approx 120 \text{ K}$, а затем смягчается примерно на 3 см^{-1} к низким температурам. Авторы [25] считают, что это связано с тем же механизмом, что и в работе [22], приводящим, однако, не к ужесточению, а к смягчению

моды. Они полагают, что выше T_C существует термоактивированное движение поляронов малого радиуса, с которым связаны зарядовые флуктуации, вызывающие локальное нарушение симметрии и связывании моды $B_{1g}(1)$ с модами, собственные колебания атомов в которых лежат в плоскости двойного слоя. Немного выше T_C находится температура перехода металл–изолятор ($T_{MI} = 130$ К), при которой наблюдается максимум удельного сопротивления кристалла и прекращается прыжковое движение поляронов малого радиуса. Частота $B_{1g}(1)$ -фонона при этой температуре интерпретируется как частота невозмущенной решетки. Смягчение частоты при дальнейшем уменьшении температуры ниже T_C объясняется возникновением и развитием теперь уже поляронов большого радиуса, связывание фонона с которыми приводит к эффекту, подобному парамагнитному режиму. К подобным выводам приходят и авторы [27].

В этом же кристалле, но методом ДИК поглощения [19] установлено, что $E_u(3)$ -фонон 615 см^{-1} при 300 К претерпевает подобное же ужесточение при понижении температуры до T_C приблизительно на 11 см^{-1} с последующим смягчением до 616 см^{-1} при низких температурах. Объяснение подобной аномалии сродни тому, которое было приведено в предыдущем абзаце.

Все перечисленные аномалии так или иначе связаны с фазовыми превращениями в магнитной и зарядовой подсистемах манганитов и наблюдались в соединениях, претерпевающих переход в ферромагнитную металлическую фазу. Соединения, исследуемые в настоящей работе, относятся к изоляторам. Nd-содержащие кристаллы во многих исследованиях используются как диэлектрические аналоги веществ с проводящей фазой. $\text{Nd}_{1,2}\text{Sr}_{1,8}\text{Mn}_2\text{O}_7$ — парамагнитный изолятор при всех температурах [1,25,28–30]. Это связывают с «химическим» давлением, вызванным слишком малым ионным радиусом Nd^{3+} , что в слоистых системах приводит к вытянутой вдоль оси c форме октаэдров MnO_6 и, соответственно, энергетически более выгодной орбитали $d_{3z^2-r^2}$ для e_g -электронов. В результате у этого соединения межслоевая проводимость оказывается выше, чем проводимость вдоль слоев [1]. Для соединения $\text{Nd}_{1,1}\text{Sr}_{1,9}\text{Mn}_2\text{O}_7$ с близким индексом замещения, согласно [5], существует переход в антиферромагнитную фазу при $T_N = 120$ К. Однако к подобным данным приходится относиться аккуратно. Так, в работе [29] исследованы процессы синтеза двухслойных манганитов. Для соединений Nd–Sr ряда авторы этой статьи отмечают, что только соединение с $x = 0,4$ вырастает монофазным и является парамагнитным диэлектриком. Все остальные концентрации демонстрируют присутствие смеси различных фаз, таких как орторомбический манганит,

т.е. $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, слоистые манганиты и остатки непрореагировавших исходных реагентов. Они претерпевают переход изолятор–металл и ферромагнитно упорядочиваются при низких температурах. Действительно, спектры кристалла $\text{Nd}_{1,2}\text{Sr}_{1,8}\text{Mn}_2\text{O}_7$ ($x = 0,4$) в наших экспериментах демонстрируют узкие четкие фононные линии во всем диапазоне температур, что соответствует хорошей однородности образца.

Соединение $\text{Pr}_{1,2}\text{Sr}_{1,8}\text{Mn}_2\text{O}_7$, по имеющимся литературным данным, также не имеет никаких фазовых переходов при температурах ниже комнатной [28,31]. Из известных ближайших по концентрации замещения соединений известно, что $\text{Pr}_{1,4}\text{Sr}_{1,6}\text{Mn}_2\text{O}_7$ ($x = 0,3$) имеет $T_{MI} = 85$ К, а $\text{PrSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ ($x = 0,5$) не переходит в металлический режим [9]. В $\text{PrSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$, однако, наблюдается антиферромагнитное упорядочение при $T_N = 130$ К [28].

Ни одна из перечисленных выше температур переходов для слоистых соединений с Pr не коррелирует с температурой характерного пика (~ 180 К) в зависимости энергии фонона $E_u(4)$ (242 см^{-1} при комнатной температуре), полученной в настоящей работе (рис. 3). Кроме того, во всех аномалиях температурного поведения фононов, описанных выше, участвуют моды, затрагивающие внутренние степени свободы MnO_6 октаэдров. Никто из авторов этих работ не приводит данных об аномальном поведении низкочастотных, так называемых решеточных, мод. Обычно эти моды достаточно устойчивы, и только сильные перестройки, связанные с большими смещениями или разворотами структурных комплексов, при структурных фазовых переходах могут существенно повлиять на их частоты.

Для двухслойных манганитов достаточно хорошо известна концентрационная фазовая диаграмма только в La–Sr серии [32]. В этих соединениях наблюдается зарядовое упорядочение при $x \geq 0,5$ при $T_{CO} = T_N = 210$ К. Для соединений Pr такие данные нам не известны. По аналогии с наблюдаемым смягчением фонона в $\text{Bi}_{0,18}\text{Ca}_{0,72}\text{MnO}_3$ [20] можно предположить, что в исследуемом кристалле $\text{Pr}_{1,2}\text{Sr}_{1,8}\text{Mn}_2\text{O}_7$, возможно, также происходит фазовый переход в зарядово-упорядоченное состояние. При этом, как уже отмечалось во введении, возможно, изменяется концентрация ионов Pr с различной валентностью [20] по схеме $\text{Pr}^{3+} \rightarrow \text{Pr}^{4+} + e^-$. Следует учесть еще и тот факт, что такой процесс может иметь разную вероятность для различных позиций, занимаемых ионами Pr в кристалле. Ионный радиус Pr^{4+} еще меньше, чем у Pr^{3+} и, если это ионы в позициях $A(1)$ (рис. 4), т.е. в полостях двойного перовскитного слоя, то связь между ними и перовскитным остовом ослабевает. Это может приводить к уменьшению частоты соответствующей моды, в которой катионная подрешетка движется от-

носителем двойного слоя из октаэдров MnO_6 . Именно к такому типу моды в настоящей работе и отнесена линия ДИК поглощения $E_u(4)$ 242 см^{-1} . О возможной сильной связи катионной подрешетки в манганитах с электронами в перовскитоподобных слоях и распределением зарядов было указано еще в работе Goodenough [6].

Выводы

Измерены спектры ДИК отражения монокристаллов манганитов $Pr_{1,2}Sr_{1,8}Mn_2O_7$ и $Nd_{1,2}Sr_{1,8}Mn_2O_7$ в диапазоне энергий фононных мод $50\text{--}500\text{ см}^{-1}$ при температурах от 10 до 297 К.

На основании анализа частот фононов большого количества родственных манганитов проведено отнесение наблюдаемых в ДИК диапазоне линий к определенным колебательным модам в рамках высокосимметричной тетрагональной фазы.

Обнаружено, что из трех линий, соответствующих исследованному частотному диапазону, аномальное температурное поведение демонстрирует линия, соответствующая фонону с энергией 242 см^{-1} при комнатной температуре в $Pr_{1,2}Sr_{1,8}Mn_2O_7$, с характерной температурой перемены знака приращения частоты около 180 К, которая может соответствовать точке фазового перехода в этом кристалле. Данные об этом переходе в кристаллах $Pr_{1,2}Sr_{1,8}Mn_2O_7$ нам не известны.

Дано предположительное объяснение наблюдаемой аномалии, которая может быть связана с зарядовым упорядочением в $Pr_{1,2}Sr_{1,8}Mn_2O_7$, влекущим за собой перераспределение концентраций ионов Pr^{3+}/Pr^{4+} в двух неэквивалентных позициях в кристаллической решетке. Связанное с этим изменение энергии взаимодействия между кислородно-марганцевой и катионной подрешетками может служить причиной аномального смягчения обсуждаемой моды при понижении температуры ниже 180 К.

1. Y. Moritomo, Y. Maruyama, T. Akimoto, and A. Nakamura, *Phys. Rev.* **B56**, R7057 (1997).
2. T. Chatterji, L.P. Regnault, P. Thalmeier, R. Suryanarayanan, G. Dhalenne, and A. Revcolevschi, *Phys. Rev.* **B60**, R6965 (1999).
3. D.N. Argyriou, H.N. Bordallo, B.J. Campbell, A.K. Cheetham, D.E. Cox, J.S. Gardner, K. Hanif, A. dos Santos, and G.F. Strouse, *Phys. Rev.* **B61**, 15269 (2000).
4. Y. Moritomo, A. Asamitsu, H. Kuwahara, and Y. Tokura, *Nature* **380**, 141 (1996).
5. S. Okamoto, S. Ishihara, and S. Maekawa, *Phys. Rev.* **B63**, 104401 (2001).
6. J.B. Goodenough, *Phys. Rev.* **100**, 564 (1955).
7. R. Maezono and N. Nagaosa, *Phys. Rev.* **B61**, 1825 (2000).

8. K. Yamamoto, T. Kimura, T. Ishikawa, T. Katsufudji, and Y. Tokura, *Phys. Rev.* **B61**, 14706 (2000).
9. S. Chatterjee, P.H. Chou, C.F. Chang, I.P. Hong, and H.D. Yang, *Phys. Rev.* **B61**, 6106 (2000).
10. W. Archibald, J.-S. Zhou, and J.B. Goodenough, *Phys. Rev.* **B53**, 14445 (1996).
11. J. Dho, W.S. Kim, H.S. Choi, E.O. Chi, and N.H. Hur, *J. Phys. Soc. Jpn.* **70**, 2448 (2001).
12. Y. Moritomo, A. Nakamura, S. Mori, N. Yamamoto, K. Ohoyama, and M. Ohashi, *Phys. Rev.* **B56**, 14879 (1997).
13. E.L. Nagaev, *Phys. Rep.* **346**, 387 (2001).
14. J. Emsley, *Elements*, Clarendon Press, Oxford (1991).
15. E.L. Nagaev, *Phys. Lett.* **A273**, 258 (2000).
16. T. Ishikawa, K. Ookura, and Y. Tokura, *Phys. Rev.* **B59**, 8367 (1999).
17. M. Quijada, J. Černý, J.R. Simpson, H.D. Drew, K.H. Ahn, A.J. Millis, R. Shreekala, R. Ramosh, M. Rajeswari, and T. Venkatesan, *Phys. Rev.* **B58**, 16093 (1998).
18. Y. Okimoto, T. Katsufudji, T. Ishikawa, A. Arushibara, T. Arima, and Y. Tokura, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 109 (1995).
19. H.J. Lee, K.H. Kim, J.H. Jung, T.W. Noh, R. Suryanarayanan, G. Dhalenne, and A. Revcolevschi, *Phys. Rev.* **B62**, 11320 (2000).
20. H.L. Liu, S.L. Cooper, and S.-W. Cheong, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 4684 (1998).
21. K.H. Kim, J.H. Jung, and T.W. Noh, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 1517 (1998).
22. K.H. Kim, J.Y. Gu, H.S. Choi, G.W. Park, and T.W. Noh, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 1877 (1996).
23. J.H. Jung, K.H. Kim, T.W. Noh, E.J. Choi, and J. Yu, *Phys. Rev.* **B58**, R11043 (1998).
24. D.B. Romero, Y. Moritomo, J.F. Mitchell, and H.D. Drew, *Phys. Rev.* **B63**, 132404 (2001).
25. D.B. Romero, V.B. Podobedov, A. Weber, J.P. Rice, J.F. Mitchell, R.P. Sharma, and H.D. Drew, *Phys. Rev.* **B58**, R14737 (1998).
26. K.-Y. Choi, P. Lemmens, T. Sahaoui, G. Güntherodt, Yu.G. Pashkevich, V.P. Gnezdilov, and P. Reutler, *Phys. Rev.* **B71**, 174402 (2005).
27. L. Vasiliu-Doloc, S. Rosekranz, R. Osborn, S.K. Sinha, J.W. Lynn, J. Mesot, O.H. Seeck, G. Preosti, A.J. Fedro, and J.F. Mitchell, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 4393 (1999).
28. A.E. Pantoja, H.J. Trodahl, A. Fainstein, R.G. Pregliasco, R.G. Buckley, G. Balakrishnan, M.R. Lees, and D. Mck. Paul, *Phys. Rev.* **B63**, 132406 (2001).
29. K. Shah, D.K. Aswal, A. Singh, L.C. Gupta, S.K. Gupta, and V.C. Sahni, *Pramana J. Phys.* **58**, 1085 (2002).
30. P.D. Battle, N. Kasmir, J.E. Millburn, M.J. Rosseinsky, R.T. Patel, L.E. Spring, J.F. Vente, S.J. Blundell, W. Hayes, A.K. Klehe, A. Mihut, and J. Singleton, *J. Appl. Phys.* **83**, 6379 (1998).
31. M. Apostu, R. Suryanarayanan, A. Revcolevschi, H. Ogasawara, M. Yoshizawa, and N. Kobayashi, *Phys. Rev.* **B64**, 012407 (2001).
32. M. Kubota, H. Yoshizawa, Y. Moritomo, H. Fujioka, K. Hirota, and Y. Endoh, *J. Phys. Soc. Jpn.* **68**, 2202 (1999).

Long-wave IR spectra of the bilayer rear earth
manganites
 $\text{Pr}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$ and $\text{Nd}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$

V.S. Kurnosov, V.V. Pishko, and V.V. Tsapenko

The far-infrared (FIR) reflectance spectra of single crystal manganites $\text{Pr}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$ and $\text{Nd}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$ are measured in the energy range 50–500 cm^{-1} at temperatures from 10 to 297 K. The phonon lines observed in this range are assigned to definite vibrational modes in the approach of high symmetry tetragonal phase $I4/mmm$. The $\text{Pr}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$ crystal displays an anomalous temperature behavior of the energy of one of the

lattice phonons (242 cm^{-1} at room temperature). The temperature dependence of the corresponding line frequency exhibits a kink at $T \approx 180$ K, below which an anomalous softening of this mode is observed. An assumption about a possible phase transition of the crystal to a charge-ordered state is made, and a mechanism of the phonon frequency response is proposed, which is based on the effect of changing the Pr ions valence.

PACS: **78.30.-j** Infrared and Raman spectra;
63.20.Kr Phonon-electron and phonon-phonon interactions.

Keywords: manganite, phonon, vibrational mode, phase transition.