

P3-2005-36

С. Н. Бушмелева, В. Ю. Помякушин<sup>1</sup>,  
Е. В. Помякушина<sup>1,2</sup>, Д. В. Шептяков<sup>1</sup>,  
А. М. Балагуров

НЕЙТРОННОЕ ДИФРАКЦИОННОЕ УТОЧНЕНИЕ  
АТОМНОЙ И МАГНИТНОЙ СТРУКТУРЫ SrRuO<sub>3</sub>

---

<sup>1</sup> Лаборатория нейтронного рассеяния, ETHZ & PSI, CH-5232,  
Виллиген, Швейцария

<sup>2</sup> Лаборатория развития и методик, PSI, CH-5232, Виллиген,  
Швейцария

Нейтронное дифракционное уточнение атомной и магнитной структуры SrRuO<sub>3</sub>

В нейтронном дифракционном эксперименте получены прецизионные данные о кристаллической и магнитной структурах SrRuO<sub>3</sub>. В ферромагнитной фазе средний упорядоченный момент рутения составил  $\mu_{Ru}=(1,63 \pm 0,06) \mu_B$  при  $T=10$  К. Эта величина хорошо соответствует результатам недавних расчетов, предсказывающим возможность зонного ферромагнетизма в SrRuO<sub>3</sub> с частично подавленным упорядоченным моментом. Атомная структура SrRuO<sub>3</sub> остается практически неизменной в интервале температур 1,5–290 К. Установлено, что известный для SrRuO<sub>3</sub> «инварный» эффект (резкое уменьшение температурного коэффициента линейного расширения) при переходе в ферромагнитную фазу полностью определяется величиной разворота кислородных октаэдров друг относительно друга.

Работа выполнена в Лаборатории нейтронной физики им. И. М. Франка ОИЯИ.

Сообщение Объединенного института ядерных исследований. Дубна, 2005

Neutron Diffraction Refinement of SrRuO<sub>3</sub> Crystal and Magnetic Structures

In neutron diffraction experiment precision data about crystal and magnetic structures of SrRuO<sub>3</sub> have been obtained. In ferromagnetic state the ordered Ru magnetic moment is equal to  $\mu_{Ru}=(1.63 \pm 0.06) \mu_B$  at  $T=10$  K. This value agrees well with the results of recent calculations, predicting the possibility of the band ferromagnetism in SrRuO<sub>3</sub> with reduced ordered moment. Crystal structure of SrRuO<sub>3</sub> remains unchanged in the temperature range of 1.5–290 K. It was found also that the so-called «Invar effect» in SrRuO<sub>3</sub> (zero thermal expansion) below phase transition into ferromagnetic phase, is conditioned by mutual rotation of oxygen octahedra.

The investigation has been performed at the Frank Laboratory of Neutron Physics, JINR.

Communication of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna, 2005

## ВВЕДЕНИЕ

Соединение  $\text{SrRuO}_3$  является единственным известным ферромагнетиком ( $T_C \approx 160\text{--}165$  K) с металлической проводимостью среди перовскитоподобных структур с  $4d$ -элементом в  $B$ -подрешетке структуры. Этот факт, а также его необычные транспортные свойства, в частности, поведение электрического сопротивления в окрестности  $T_C$  [1], явились предметом уже сравнительно большого числа как теоретических, так и экспериментальных работ, опубликованных, в том числе, в последние годы (см., например, [2] и ссылки в ней). Магнетизм  $\text{SrRuO}_3$  обусловлен ионами рутения, находящимися в состоянии  $\text{Ru}^{4+}$  с конфигурацией  $t_{2g}^4 e_g^0$  (все  $4d$ -электроны на  $t_{2g}$ -уровне), с номинальным спином  $S=1$  (низкоспиновая конфигурация). Действительно, в нескольких работах (см., например, [3, 4]) из данных по магнитной восприимчивости  $\text{SrRuO}_3$  при высоких температурах было найдено, что эффективный магнитный момент ( $\mu_{\text{eff}}=2\mu_B(S(S+1))^{1/2}$ , где  $S$  — спин атома) составляет около  $2,8 \mu_B$ , что соответствует  $S=1$ . Измерения намагниченности моно- и поликристаллических образцов  $\text{SrRuO}_3$  в полях вплоть до 30 Тл при низких температурах дали величину упорядоченного магнитного момента Ru заметно меньшую, чем  $2 \mu_B$  (в разных работах получены значения от  $0,8 \mu_B$  до  $1,6 \mu_B$ ) [4], что может свидетельствовать о сильных электронных корреляциях в  $\text{SrRuO}_3$ . Расчеты электронной структуры, выполненные в работе [5], подтвердили возможность зонного ферромагнетизма в  $\text{SrRuO}_3$  с частично подавленным упорядоченным моментом, для которого было получено значение  $\mu_{\text{Ru}}=1,45 \mu_B$ . Несколько другой подход, использованный в [6, 7], также привел к ферромагнитному состоянию с  $\mu_{\text{Ru}}=1,17 \mu_B$  для идеализированной кубической структуры  $\text{SrRuO}_3$  и  $\mu_{\text{Ru}}=1,59 \mu_B$  для реальной ромбической симметрии.

На  $\text{SrRuO}_3$  выполнено несколько нейтронных дифракционных экспериментов [2, 8–12], но только в работе [8] была определена величина упорядоченного момента  $\mu_{\text{Ru}}=(1,4 \pm 0,4) \mu_B$ . Большая ошибка полученного значения связана с малостью эффекта и с быстрым спадом магнитного формфактора Ru при увеличении переданного импульса, так что магнитный вклад был измерен только в первом дифракционном пике. В остальных нейтронных работах изучалась кристаллическая структура соединения при комнатной и повышенных температурах (вплоть до  $\sim 1250$  K в [11]), при которых симметрия  $\text{SrRuO}_3$

последовательно повышается от ромбической до тетрагональной ( $T_c=825$  К) и затем до кубической ( $T_c=945$  К) [13]. Только в работе [10] было проведено сравнение структуры  $\text{SrRuO}_3$  при комнатной температуре и  $T=100$  К, т. е. в области существования ферромагнитной (ФМ) фазы. Каких-либо значимых изменений структуры при переходе в ФМ-состояние найдено не было.

В работе [14] проведено подробное рентгеновское исследование температурной зависимости параметров элементарной ячейки  $\text{SrRuO}_3$  в интервале от 12 до 300 К и показано, что переход в ФМ-состояние сопровождается аномалией в поведении параметров и, соответственно, объема ячейки,  $V_c$ , заключающейся в том, что величины двух из трех параметров ниже точки перехода ( $T_C \approx 160$  К) становятся практически независимыми от температуры («инвариантный» эффект). Сравнение зависимости  $V_c(T)$  при  $T \leq T_C$  с моделью Дебая и с поведением намагниченности, а также с поведением  $V_c(T)$  для  $\text{CaRuO}_3$ , не являющегося ферромагнетиком, позволило авторам [14] сделать вывод о связи аномалии в термическом расширении с ферромагнетизмом этого соединения.

Недавно нами были изучены составы  $(\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x)(\text{Mn}_{1-x}\text{Ru}_x)\text{O}_3$  при  $x$  от 0,125 до 0,875 [15], в которых согласованное допирование  $A$ - и  $B$ -подрешеток перовскитной структуры приводит к подавлению механизма двойного обмена между ионами Mn. Было показано, что при  $x \geq 0,25$  магнитное состояние составов определяется ферромагнитным упорядочением в парах Ru–Ru и Mn–Mn и антиферромагнитным упорядочением в парах Mn–Ru. Эффективно возникает состояние, которое было названо «статистический ферромагнетик», с величиной среднего упорядоченного магнитного момента, линейно зависящей от концентрации (Sr/Ru). В изученном интервале концентраций линейная аппроксимация экспериментальных данных привела к  $\mu_{\text{Mn}}=(3,74 \pm 0,15) \mu_B$  и  $\mu_{\text{Ru}}=(1,34 \pm 0,25) \mu_B$ . Последнее значение согласуется с расчетными величинами, полученными в [5] и [6, 7], хотя почти 20%-я ошибка в  $\mu_{\text{Ru}}$  дает возможность говорить лишь о качественном соответствии.

Основной целью настоящей работы являлось получение экспериментальных данных о магнетизме  $\text{SrRuO}_3$ , необходимых для прецизионного сравнения с теоретическими расчетами и для интерпретации результатов по составам  $(\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x)(\text{Mn}_{1-x}\text{Ru}_x)\text{O}_3$ . Оказалось, что полученный нами результат для среднего упорядоченного момента Ru ( $\mu_{\text{Ru}}=(1,63 \pm 0,06) \mu_B$ ) в пределах экспериментальной ошибки согласуется с расчетом, проведенным в [6, 7]. Параллельно были получены прецизионные данные о поведении кристаллической структуры  $\text{SrRuO}_3$  в интервале температур от 1,5 до 290 К. Эти данные могут оказаться интересными для последующего сравнения с поведением структуры соединения  $\text{CaRuO}_3$ , которое изоструктурно  $\text{SrRuO}_3$  при комнатной температуре и обладает металлической проводимостью, но не становится ферромагнетиком при низких температурах [4].

## ЭКСПЕРИМЕНТ

Поликристаллический образец  $\text{SrRuO}_3$  был синтезирован методом твердофазного синтеза из стехиометрической смеси  $\text{RuO}_2$  и  $\text{SrCO}_3$  (чистота исходных реагентов не менее 99,99%) при температурах 700–1150° С в течение как минимум 100 ч на воздухе с несколькими промежуточными перетираниями. Рентгеновский и синхротронный эксперименты (рис. 1) (источник SLS

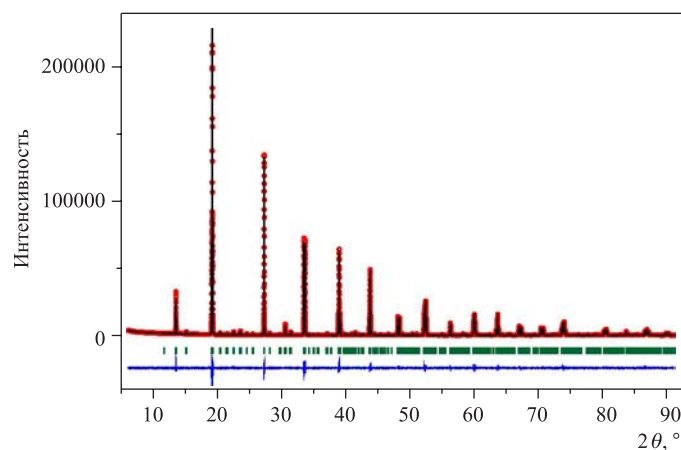


Рис. 1. Дифракционный спектр, полученный на синхротронном источнике SLS и обработанный по методу Ритвельда. Приведены экспериментальные точки, расчетные и разностные кривые. Положения брэгговских рефлексов показаны вертикальными метками

в PSI, Швейцария) показали высокую степень кристалличности, отсутствие примесных фаз и соответствие структуры известным данным. При комнатной температуре  $\text{SrRuO}_3$  кристаллизуется в типичной для многих перовскитных структур ромбической пространственной группе  $Pnma$ , с параметрами элементарной ячейки  $a \approx c \approx \sqrt{2}a_c \approx 5,5 \text{ \AA}$ ,  $b \approx 2a_c \approx 7,8 \text{ \AA}$ , где  $a_c \approx 3,9 \text{ \AA}$  — параметр идеальной кубической ячейки перовскита.

Нейтронные эксперименты (ND) были выполнены на дифрактометрах HRPT [16] (в диапазоне от 1,5 до 290 К) и DMC (в диапазоне от 10 до 290 К) на источнике SING в PSI. HRPT является дифрактометром высокого разрешения, что позволило получить информацию о кристаллической структуре соединения (параметрах элементарной ячейки и координатах атомов) с высокой точностью. DMC предназначен для измерения дифракционных спектров при больших  $d_{hkl}$  со средним разрешением. Примеры спектров, измеренных на HRPT и DMC, спектров при комнатной температуре и обработанных по методу Ритвельда с помощью программы FullProf [17] показаны на рис. 2 и 3.

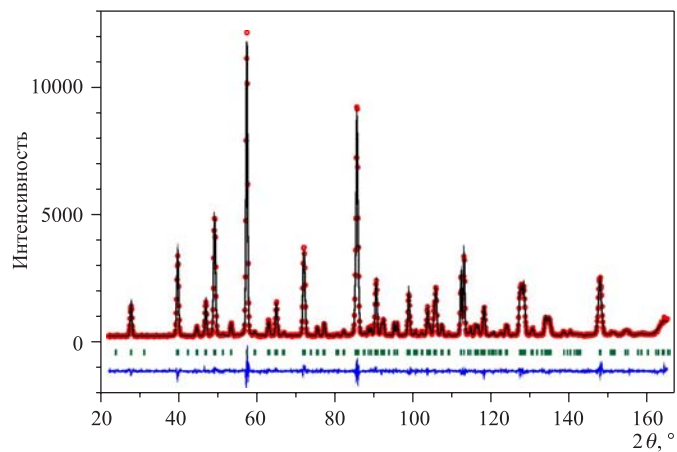


Рис. 2. Дифракционный спектр, полученный на дифрактометре HRPT и обработанный по методу Ритвельда. Приведены экспериментальные точки, расчетные и разностные кривые. Положения брэгговских рефлексов показаны вертикальными метками

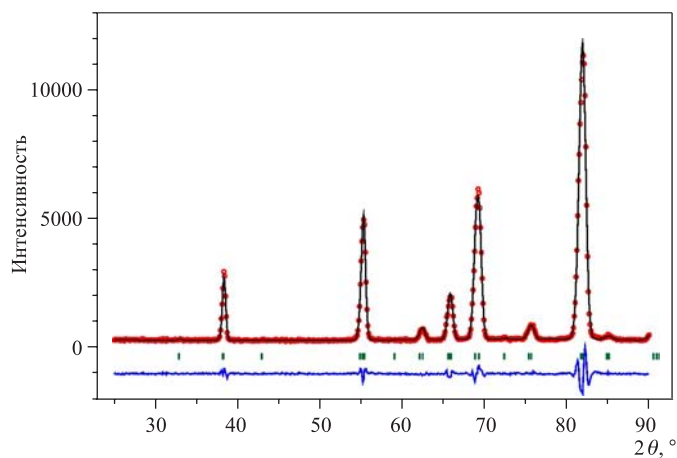


Рис. 3. Дифракционный спектр, полученный на дифрактометре DMS и обработанный по методу Ритвельда. Приведены экспериментальные точки, расчетные и разностные кривые. Положения брэгговских рефлексов показаны вертикальными метками

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

1. *Атомная структура.* Результаты уточнения атомной структуры по дифракционным спектрам, измеренным на нейтронном дифрактометре HRPT

при нескольких характерных температурах, представлены в таблице. При  $T=290$  К они хорошо соответствуют нейтронным дифракционным данным, опубликованным в литературе [9–11]. Содержание кислорода соответствует стехиометрическому ( $n_{\text{O}}=3,01 \pm 0,01$ ). На рис. 4 представлены относитель-

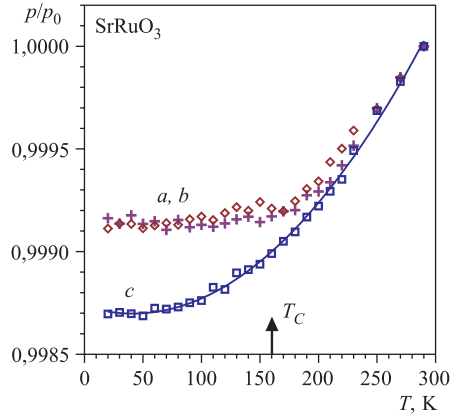


Рис. 4. Относительные изменения параметров элементарной ячейки с температурой, полученные по результатам измерений на дифрактометре HRPT. Стрелкой показана температура ферромагнитного перехода

ные изменения параметров элементарной ячейки с температурой, полученные на HRPT. Все три параметра почти линейно уменьшаются от комнатной температуры до  $T_C \approx 165$  К с температурным коэффициентом линейного расширения  $\alpha$  около  $8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  (что является обычной величиной для оксидов), затем  $\alpha$  быстро уменьшается и становится близким к нулю ниже 150 К для  $a$  и  $b$  и ниже 60 К для  $c$ . Межатомные расстояния Ru–O1, Ru–O21 и Ru–O22 (рис. 5) во всем температурном диапазоне лишь незначительно отличаются друг от друга, что свидетельствует об отсутствии ян-теллеровских искажений октаэдров  $\text{RuO}_6$ , в соответствии с низкоспиновым состоянием иона  $\text{Ru}^{4+}$ .

Параметр  $\sigma_{JT} = \sqrt{\frac{1}{3} \sum_i [(Ru-O)_i - \langle Ru-O \rangle]^2}$ , характеризующий вели-

чину искажения октаэдров для  $\text{SrRuO}_3$  при комнатной температуре, равен  $2 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}$ , что примерно в 40 раз меньше, чем для  $\text{LaMnO}_3$ , в котором  $\text{Mn}^{3+}$  является активным ян-теллеровским ионом. Фактически можно говорить о регулярности октаэдров  $\text{RuO}_6$  с - расстоянием  $d_{\text{Ru-O}}=(1,986 \pm 0,002) \text{ \AA}$  во всем исследованном температурном диапазоне. Ромбическая симметрия структуры  $\text{SrRuO}_3$  связана с взаимными разворотами октаэдров вокруг осей элементарной ячейки на углы  $\sim 17^\circ$ . Соответственно два независимых валентных угла Ru–O–Ru близки к  $163^\circ$  при комнатной температуре и уменьшаются при-

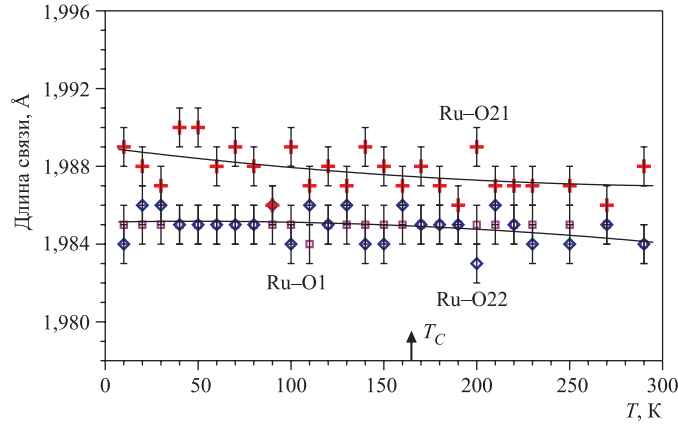


Рис. 5. Зависимости от температуры длин связи Ru–O1, Ru–O21 и Ru–O22

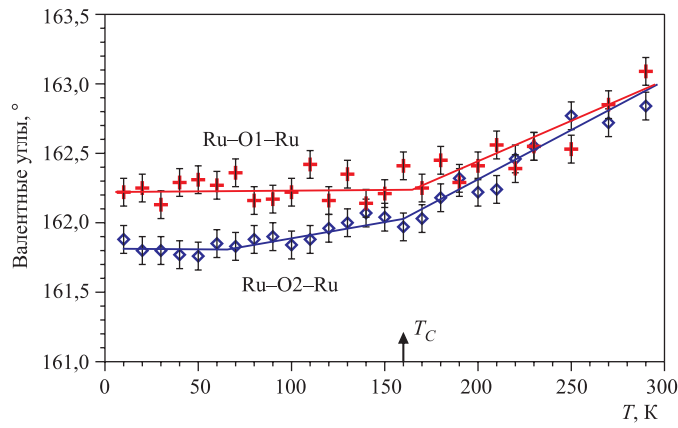


Рис. 6. Зависимость от температуры валентных углов Ru–O1–Ru и Ru–O2–Ru

мерно на  $1^\circ$  при понижении температуры (рис. 6). В отличие от расстояний Ru–O, на температурных зависимостях валентных углов переход в ФМ-фазу проявляется достаточно ясно в виде излома аппроксимирующих экспериментальные точки прямых. Этот излом соответствует резкому (примерно в 30 раз) уменьшению температурного коэффициента линейного расширения для параметров  $a$  и  $b$ . Полученные данные подтверждают возникновение в  $\text{SrRuO}_3$  найденного в [14] «инварного» эффекта при переходе в ФМ-фазу, причем, как следует из полученных структурных данных, сокращение параметров элементарной ячейки полностью определяется увеличением разворотов кислородных октаэдров друг относительно друга. Соответственно малое значение



**Параметры атомной структуры SrRuO<sub>3</sub>, полученные на дифрактометре HRPT при нескольких характерных температурах**

Параметры	Температура		
	1,5 К	100 К	290 К
<i>a</i> , Å	5,53168(3)	5,53052(5)	5,53533(5)
<i>b</i> , Å	7,84543(4)	7,84449(8)	7,85105(9)
<i>c</i> , Å	5,56648(2)	5,56593(4)	5,57286(5)
Sr (4 <i>c</i> ) <i>x</i>	0,02029(15)	0,0199(3)	0,0167(3)
<i>y</i>	0,25	0,25	0,25
<i>z</i>	0,9967(2)	0,9969(4)	0,9978(4)
<i>B</i> , Å <sup>2</sup>	0,12(1)	0,18(2)	0,54(3)
Ru (4 <i>b</i> ) <i>x</i>	0	0	0
<i>y</i>	0	0	0
<i>z</i>	0,5	0,5	0,5
<i>B</i> , Å <sup>2</sup>	0,005(11)	0,07(2)	0,14(2)
O1 (4 <i>c</i> ) <i>x</i>	0,4964(2)	0,4957(3)	0,4966(4)
<i>y</i>	0,25	0,25	0,25
<i>z</i>	0,0557(2)	0,0551	0,0522(5)
<i>B</i> , Å <sup>2</sup>	0,20(1)	0,24(2)	0,50(2)
O2 (8 <i>d</i> ) <i>x</i>	0,2784(1)	0,2791(2)	0,2771(2)
<i>y</i>	0,0281(1)	0,0279(2)	0,0268(2)
<i>z</i>	0,7221(1)	0,7219(2)	0,7237(3)
<i>B</i> , Å <sup>2</sup>	0,20(1)	0,24(2)	0,50(2)

температурного коэффициента расширения в ФМ-фазе связано с малым или нулевым изменением угла разворота октаэдров в этой фазе.

В целом структура SrRuO<sub>3</sub> в диапазоне от 1 до 290 К остается практически неизменной. С учетом данных работы [13] можно говорить о неизменности кристаллической структуры этого соединения от 1,5 К вплоть до  $T \approx 685$  К, при которой начинается постепенный переход из *Pnma* в ромбическую же группу *Imma*, взаимные развороты октаэдров RuO<sub>6</sub> в которой организованы иначе, чем в исходной группе.

2. *Магнитная структура.* В дифракционных спектрах, измеренных на ДМС, никаких дополнительных пиков при понижении температуры не возникало, что свидетельствует об отсутствии антиферромагнитного порядка. Ферромагнитное (ФМ) упорядочение проявляется в небольшом увеличении интенсивности некоторых ядерных пиков при низких температурах (рис. 7).

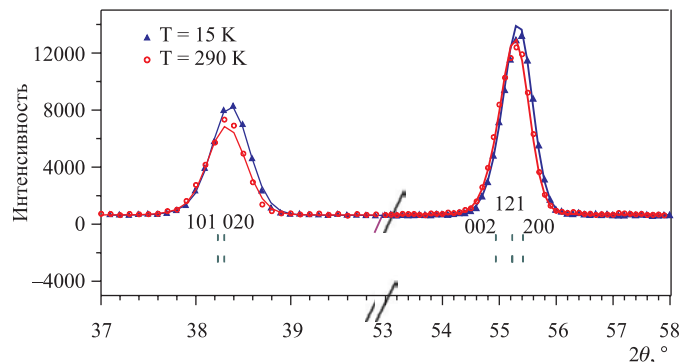


Рис. 7. Фрагменты нейтронных дифракционных спектров SrRuO<sub>3</sub>, измеренные на дифрактометре DMC при  $T=10$  К и  $T=300$  К. Показаны экспериментальные точки, расчетные кривые

Уточнение величины магнитного момента проведено с помощью программы FullProf. В качестве магнитного формфактора использовался формфактор Ru<sup>1+</sup>, т.к. данные по формфактору Ru<sup>4+</sup> в литературе отсутствуют. Из-за малости эффекта магнитного упорядочения в интенсивностях дифракционных пиков существенной становится корреляция между величиной момента и тепловыми факторами атомов. Наиболее надежный результат был получен

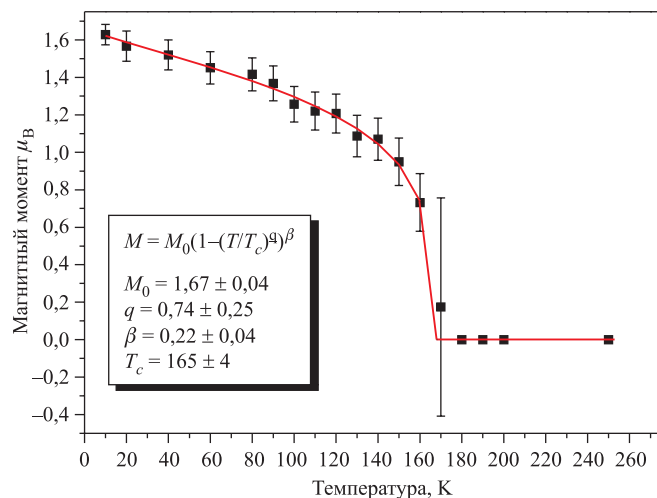


Рис. 8. Температурная зависимость среднего упорядоченного магнитного момента рутения, полученная при совместном уточнении данных HRPT и DMC. Кривая соответствует аппроксимации экспериментальных точек формулой  $M(T) = M_0[1 - (T/T_c)^q]^\beta$ . В рамке представлены значения варьируемых параметров после уточнения

при совместной обработке спектров, измеренных на дифрактометрах DMC и HRPT, а именно,  $\mu_{Ru}=(1,63 \pm 0,06) \mu_B$  при  $T=10$  К. Температурная зависимость величины упорядоченного магнитного момента рутения показана на рис. 8. Ее аппроксимация эмпирической формулой  $\mu(T)/\mu(0) = [1 - (T/T_c)^q]^\beta$  привела к температуре перехода  $T_c=(165 \pm 4)$  К. Остальные параметры из-за сравнительно небольшого числа точек и значительных статистических ошибок определяются со слишком большими погрешностями, чтобы их анализировать.

Перекрытие дифракционных пиков не позволило однозначно определить направление магнитного момента относительно осей ячейки, однако анализ формы пиков (101)/(020) и (220)/(022) показывает, что наиболее вероятным является его направление вдоль оси  $a$ .

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе получены прецизионные нейтронные дифракционные данные об атомной и магнитной структурах  $SrRuO_3$  в диапазоне от 1 до 290 К. Показано, что атомная структура соединения в этом диапазоне, а с учетом данных работы [13] вплоть до  $T \approx 685$  К, остается практически неизменной как по симметрии, так и по расстояниям между атомами. Температурные изменения параметров элементарной ячейки  $SrRuO_3$  и, соответственно, обнаруженный в работе [14] «инвариантный» эффект при переходе в ФМ-фазу полностью определяются разворотами кислородных октаэдров друг относительно друга.

Для ферромагнитно-упорядоченного момента Ru получено  $\mu_{Ru} = (1,63 \pm 0,06) \mu_B$  при  $T=10$  К. Эта величина в пределах экспериментальной ошибки совпадает со значением  $\mu_{Ru}=1,59 \mu_B$ , определенной из расчетов электронной структуры, выполненных в работе [6]. В то же время сравнительно большая (около 4%) экспериментальная ошибка не позволяет утверждать, что наш результат противоречит расчету в работе [5], где получено  $\mu_{Ru}=1,45 \mu_B$ . В любом случае, наши данные подтверждают зонный ферромагнетизм в  $SrRuO_3$  с частично подавленным упорядоченным моментом.

### Благодарности

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант РФФИ №03-02-16954. Нейтронные эксперименты выполнены на нейтронном источнике SINQ в Институте П. Шерера (Виллиген, Швейцария).

## ЛИТЕРАТУРА

1. Klein L., Dodge J. S., Ahn C. H., Snyder G. J., Geballe T. H., Beasley M. R., Kapitulation A. // Phys. Rev. Lett. 1996. V. 77. P. 2774.
2. Dabrowski B., Chmaissem O., Klamut P. W., Kolesnik S., Maxwell M., Mais J., Ito Y., Armstrong B. D., Jorgensen J. D., Short S. // Phys. Rev. B. 2004. P. 70. P. 014423.
3. Itoh M., Shikano M., Shimura T. // Phys. Rev. B. 1995. V. 51. P. 16432.
4. Cao G., McCall S., Shepard M., Crow J. E., Guertin R. P. // Phys. Rev. B. 1997. V. 56. P. 321.
5. Allen P. B., Berger H., Chauvet O., Forro L., Jarlborg T., Junod A., Revaz B., Santi G. // Phys. Rev. B. 1996. V. 53. P. 4393.
6. Singh D. J. // J. Appl Phys. 1996. V. 79. P. 4818.
7. Mazin I. I., Singh D. J. // Phys. Rev. B. 1997. V. 56. P. 2556.
8. Longo J. M., Raccach P. M., Goodenough J. B. // J. Appl. Phys. 1968. V. 39. P. 1327.
9. Jones C. W., Battle P. D., Lightfoot P., Harrison W. T. A. // Acta Cryst. C. 1989. V. 45. P. 365.
10. Gardner J. S., Balakrishnan G., Paul M. K. D. // Physica C. 1995. V. 252. P. 303.
11. Chakoumakos B. C., Nagler S. E., Misture S. T., Christen H. M. // Physica B. 1998. V. 241–243. P. 358.
12. Kennedy B. J., Hunter B. A. // Phys. Rev. B. 1998. V. 58. P. 653.
13. Kennedy B. J., Hunter B. A., Hester J. R. // Phys. Rev. B. 2002. V. 65. P. 224103.
14. Kiyama T., Yoshimura K., Kosuge K., Ikeda Y., Bando Y. // Phys. Rev. B. 1996. V. 54. P. R756.
15. Balagurov A. M., Bushmeleva S. N., Pomjakushin V. Yu., Sheptyakov D. V., Amelichev V. A., Gorbenko O. Yu., Kaul A. R., Gan'shina E. A. // Phys. Rev. B. 2004. V. 70. P. 014427.
16. Fischer P., Frey G., Koch M., Koennecke M., Pomjakushin V., Schefer J., Thut R., Schlumpf N., Buerge R., Greuter U., Bondt S., Berruyer E. // Physica B. 2000. V. 276–278. P. 146.
17. Roisnel T., Rodríguez-Carvajal J. // Materials Science Forum. 2001. V. 378. P. 118–123.

Получено 25 марта 2005 г.

Редактор *М. И. Зарубина*

Подписано в печать 29.06.2005.

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

Усл. печ. л. 0,93. Уч.-изд. л. 1,32. Тираж 300 экз. Заказ № 54953.

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

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

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