

PACS: 72.10.Di, 72.15.Gd, 62.50.-p, 73.61.-r

Ф.Н. Буханько

## ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В $La_{1-y}Pr_yMnO_{3+\delta}$ ( $0 \leq y \leq 1$ )-МАНГАНИТАХ

Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины  
ул. Р. Люксембург, 72, г. Донецк, 83114, Украина

Статья поступила в редакцию 9 июля 2012 года

*Методами дифракции рентгеновских лучей и измерений температурных и полевых зависимостей  $dc$ -намагниченности исследованы структурные и магнитные фазовые превращения в системе самодопированных манганитов  $La_{1-y}Pr_yMnO_{3+\delta}$  ( $\delta \approx 0.1$ ,  $0 \leq y \leq 1$ ). По данным рентгеноструктурного анализа было установлено, что при 300 К кристаллическая структура с ростом  $y$  изменяется от ромбоэдрической к псевдокубической с последующим переходом в орторомбическую фазу с ян-теллеровскими (ЯТ) искажениями кристаллической решетки. Низкотемпературные магнитные фазовые превращения хорошо коррелируют со структурными фазовыми переходами при 300 К, что свидетельствует о тесной связи электронной и магнитной подсистем  $La_{1-y}Pr_yMnO_{3+\delta}$ -манганитов с кристаллической решеткой. Впервые экспериментально исследовано влияние нестинга поверхности Ферми на магнитные и структурные свойства манганитов.*

**Ключевые слова:** самодопированные манганиты, фазовые превращения, ян-теллеровские искажения решетки, скошенное состояние спинов марганца, нестинг поверхности Ферми

### 1. Введение

Хорошо известно, что конкуренция между ферромагнитным и антиферромагнитным обменными взаимодействиями в допированных манганитах  $Ln_{1-x}A_xMnO_3$  ( $Ln = La, Pr, Nd$ ,  $A = Ca, Sr, Ba$ ) при достаточно низких температурах может привести к однородному ферромагнитному (ФМ), антиферромагнитному (АФМ), скошенному ФМ/АФМ упорядочениям спинов ионов  $Mn^{3+}/Mn^{4+}$  или к образованию неоднородного (смешанного) состояния типа спин-кластерного стекла. Какое из этих магнитных состояний реализуется в каждом конкретном случае, зависит от уровня допирования образцов  $x$ , величины отношения длин связей  $Mn-O$  и  $A-O$ , от угла  $\vartheta$  между связями в трехмерной сетке кислородных октаэдров  $MnO_6$ , а также от степени беспорядка в исследуемых образцах. В ряде работ было установлено, что замещение ионов  $La^{3+}$  на трехвалентные редкоземельные ионы с меньшим ионным

радиусом приводит к так называемому  $GdFeO_3$ -вращению  $MnO_6$ -кислородных октаэдров, которое индуцирует уменьшение угла  $\vartheta$  между  $Mn-O-Mn$ -связями и изменение длины  $Mn-O$ -связей [1–13]. Это сопровождается понижением температуры Кюри  $T_c$  исходных ферромагнитных образцов, уменьшением намагниченности при температурах ниже  $T_c$ , ухудшением транспортных свойств, а также сильным увеличением магнетосопротивления вблизи  $T_c$  [1–3]. Предполагается, что понижение  $T_c$  и рост электросопротивления происходят вследствие сужения ширины зоны  $e_g$  носителей заряда, вызванного уменьшением угла  $\vartheta$ . Изменение угла между  $Mn-O-Mn$ -связями влияет не только на интеграл прыжков электронов  $t_{\sigma}^{DE}$  между  $e_g(Mn)-2p_{\sigma}(O)-e_g(Mn)$ -орбиталями, ответственный за двойной ФМ-обмен между спинами марганца, но также на суперобменный прыжковый интеграл  $t_{\pi}^{AFM}$ , определяющий АФМ-обмен, через  $dp$ -гибридизацию  $t_{2g}(Mn)-2p_{\pi}(O)-t_{2g}(Mn)$ -орбиталей. Таким образом, можно ожидать усиления конкуренции между ФМ- и АФМ-обменными взаимодействиями, индуцированного изовалентным замещением  $La^{3+}$  редкоземельными ионами с меньшим радиусом, которое сопровождается снижением температуры Кюри, ухудшением транспортных свойств с последующим фазовым переходом в диэлектрическое АФМ (спин-стекольное) состояние из исходной металлической ФМ-фазы.

Исследование магнитных и транспортных свойств ФМ-поликристаллов  $La_{0.7-y}Pr_yCa_{0.3}MnO_3$  с фиксированной концентрацией носителей заряда (дырок)  $n_h \approx 0.3$  [1] позволило установить прямую связь между критической температурой  $T_c$  и средним ионным радиусом  $La$  позиции  $\langle r_A \rangle$ , который линейно уменьшался при изовалентном замещении  $La^{3+}$  ( $r_{La} \approx 1.216 \text{ \AA}$ ) ионами  $Pr^{3+}$  ( $r_{Pr} \approx 1.179 \text{ \AA}$ ). При уменьшении  $\langle r_A \rangle$  происходят понижение  $T_c$ , вызванное ослаблением ФМ-взаимодействия между магнитными моментами  $Mn$ , и рост магнетосопротивления вблизи  $T_c$ . Магнитный переход сохраняется резким и имеет характерный признак фазового перехода первого рода – температурный гистерезис. Предполагается, что при изменении  $\langle r_A \rangle$  происходит уменьшение угла  $\vartheta$  между  $Mn-O-Mn$ -связями, что приводит к сокращению матричного элемента  $t_{ij}$ , описывающего прыжки электронов между позициями  $Mn$ , и, соответственно, величины ФМ-обмена. Этот неожиданный результат свидетельствует о том, что вероятность прыжков электронов между  $i$ - и  $j$ -позициями ионов  $Mn^{3+}$  и  $Mn^{4+}$  понижается в процессе замещения  $La$  на  $Pr$ , несмотря на то, что при этом происходит сближение ионов  $Mn$ . Подтверждением такого вывода является монотонное уменьшение проводимости в высокотемпературной фазе и снижение  $T_c$  с ростом концентрации празеодима  $y$ . Из полевых зависимостей намагниченности  $M(H)$ , снятых при температуре  $T = 5 \text{ K}$ , следует, что при  $y = 0$  образцы ферромагнитны с магнитным моментом при насыщении намагниченности, близким к  $4.3 \mu_B/Mn$ .

Однако при уменьшении  $\langle r_A \rangle$  постепенно снижается намагниченность; при этом насыщение кривых  $M(H)$  при 5 К не происходит вплоть до полей 5.5 Т. Эти явления были объяснены авторами [1] как постепенное скашивание магнитных моментов Mn при уменьшении  $\langle r_A \rangle$ . При  $y = 0.7$  найдено обратимое скашивание магнитных моментов Mn в полях выше, чем 3 Т.

Аналогичные результаты были получены при детальном исследовании магнитных, транспортных и структурных свойств серии образцов  $(La_{1-y}Pr_y)_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$  с фиксированной концентрацией носителей заряда  $n_h \approx 0.3$  [4–12]. Было найдено, что в низкотемпературной фазе при  $y = 0$  образцы ферромагнитны с моментом насыщения, близким к ожидаемому  $\sim 4.3 \mu_B/Mn$ ; при этом температурная зависимость сопротивления  $\rho(T)$  при  $T < T_c$  соответствует металлу [4,5]. Обнаружено, что при уменьшении  $\langle r_A \rangle$  происходит монотонное уменьшение намагниченности и отсутствует насыщение в сильных магнитных полях. Авторы [6–8] объяснили это явление как постепенное скашивание коллинеарной ФМ-структуры спинов Mn при уменьшении  $\langle r_A \rangle$  с последующим переходом образцов в скошенное АФМ-состояние при  $y = 1$  со свойствами изолятора. Граница фазового перехода металл–диэлектрик (М–Д) лежит вокруг Pг концентрации  $y = 0.8$ . Магнитная структура образцов с индексом  $y = 0.75$  была исследована в [9] методом дифракции нейтронов. Изменения интенсивностей рефлексов, соответствующих локальному упорядочению зарядов  $Mn^{3+}/Mn^{4+}$  и АФМ-упорядочению спинов ионов марганца при понижении температуры образцов, были интерпретированы как фазовое разделение образцов на АФМ-диэлектрические и ФМ-металлические фазы при достаточно низких температурах, хотя прямых доказательств неоднородности образцов не было получено. Прямые доказательства существования субмикронных диэлектрических доменов с зарядовым упорядочением и металлических доменов с ФМ-упорядочением были найдены в серии образцов  $La_{5/8-y}Pr_yCa_{5/8}MnO_3$  с использованием метода электронной спектроскопии [10,11].

В работе [12] было проведено систематическое изучение магнитных и структурных свойств серии образцов  $(La_{1-y}Pr_y)_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$  ( $0.6 \leq y \leq 1.0$ ) в широком диапазоне значений  $\langle r_A \rangle$  методом дифракции нейтронов, причем особое внимание уделялось вопросу однородности магнитного состояния вблизи фазового перехода М–Д. Фазовая диаграмма  $(La_{1-y}Pr_y)_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$  имеет пограничный район концентраций  $0.6 \leq y \leq 0.8$ , разделяющий однородное скошенное ФМ-металлическое состояние от скошенного АФМ-диэлектрического состояния. В этом интервале значений  $y$  низкотемпературное магнитное состояние макроскопически ( $> 10^3 \text{ \AA}$ ) разделено на ФМ- и АФМ-фазы. ФМ-фаза имеет небольшую неколлинеарность преимущественно благодаря взаимодействию с АФМ-фазой. Макроскопические кластеры могут возникать в образце вследствие беспорядка амплитуды прыжков носителей, тесно связанного с сильной дисперсией радиуса  $A$ -катиона вблизи

перехода М–Д при критической концентрации празеодима  $y = 0.7$ . Для концентраций  $y \geq 0.9$  в образцах реализуется однородное магнитное состояние со скошенной АФМ-структурой системы спинов марганца. При концентрационном фазовом переходе к однородному скошенному АФМ-состоянию полный магнитный момент Mn испытывает падение от значения  $\mu_{Mn} = 3.4\mu_B$  к величине  $\mu_{Mn} = 2.5\mu_B$ .

Таким образом, наиболее важным параметром, определяющим температуру Кюри фазового перехода в ФМ-состояние в  $La_{0.7-y}Pr_yCa_{0.3}MnO_3$ -соединениях при фиксированной концентрации носителей  $n_h$ , является интеграл прыжков носителей заряда  $t \equiv t_{ij} \equiv t_{\sigma}^{DE}$ , который сильно падает при уменьшении среднего радиуса  $\langle r_A \rangle$ . При обсуждении причины этой зависимости на микроскопическом уровне удобно использовать «фактор толерантности»  $f_{tol} = (d_{A-O})/\sqrt{2}(d_{Mn-O})$ . Этот параметр характеризует величину несоответствия радиусов ионов замещения и  $La^{3+}$ . При полном соответствии ионных радиусов ( $f_{tol} = 1$ ) угол  $\vartheta$  между Mn–O–Mn-связями должен равняться  $180^\circ$ . При  $f_{tol} < 1$  происходит сжатие кристаллической решетки и  $GdFeO_3$ -вращение кислородных октаэдров, что приводит к уменьшению  $\vartheta$ . Таким образом, снижение вероятности прыжков электронов между ионами  $Mn^{3+}$  и  $Mn^{4+}$  тесно связано с изменениями среднего ионного радиуса  $\langle r_A \rangle$  и является следствием уменьшения угла  $\vartheta$  между Mn–O–Mn-связями в трехмерной сетке  $MnO_6$ -кислородных октаэдров.

Комплексное исследование различных физических свойств системы  $La_{2/3}(Ca_{1-x}Sr_x)_{1/3}MnO_3$  позволило установить наличие критического значения фактора толерантности  $f_{tol} \approx 0.92$ , ниже которого система становится неустойчивой и очень чувствительна к внешним воздействиям [13], что согласуется с результатами более ранней работы [2]. Образцы с  $x < 0.15$  ( $f_{tol} < 0.92$ ) имеют орторомбическую симметрию кристаллической решетки и проявляют переход первого рода в ФМ-состояние с аномалией объема и магнитной энтропии вблизи  $T_c$ , высокую чувствительность к внешним магнитным полям и большое магнетосопротивление вблизи  $T_c$ . В то же время образцы с фактором толерантности  $f_{tol} > 0.92$  с ромбоэдрической симметрией решетки такими интересными свойствами не обладают. По мнению авторов [13], в допированных манганитах при  $f_{tol} \approx 0.92$  существует четкая граница, отделяющая образцы с «чистым» двойным обменом ( $f_{tol} > 0.92$ ) от образцов, в которых необходимо учитывать сильное взаимодействие электронной подсистемы с кристаллической решеткой ( $f_{tol} < 0.92$ ).

Аналогичные изменения структурных и магнитных свойств системы  $La_{1-y}Pr_yMnO_{3+\delta}$  ( $0 \leq y \leq 1$ ) исследовались нами ранее методами рентгеноструктурного анализа, дифракции нейтронов,  $dc$ -намагниченности и  $ac$ -магнитной восприимчивости. Было установлено, что во всем интервале значений концентрации вводимой примеси Pr в образцах отсутствуют признаки

состояний типа спинового (спин-кластерного) стекла или разделения фаз [14–16]. Основным магнитным состоянием системы  $\text{La}_{1-y}\text{Pr}_y\text{MnO}_{3+\delta}$  является скошенное состояние спинов Mn *A*-типа, свойства которого и угол скашивания существенно зависят от концентрации Pr. В данной работе более детально исследовано влияние двух типов искажений перовскитоподобной кристаллической решетки на структурные, электронные и магнитные фазовые превращения в самодопированных образцах керамики  $\text{La}_{1-y}\text{Pr}_y\text{MnO}_{3+\delta}$  ( $0 \leq y \leq 1$ ) с уровнем самодопирования  $\delta \approx 0.1$ , что соответствует концентрации свободных дырок в образцах  $n_h \approx 0.2$ , значительно меньшей, чем в серии  $(\text{La}_{1-y}\text{Pr}_y)_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ -допированных манганитов, исследованных в работах [4–13]. Согласно многочисленным измерениям транспортных и магнитных свойств в системах  $\text{La}_{1-x}(\text{Ca},\text{Sr})_x\text{MnO}_3$  образцы с такой концентрацией дырок находятся в непосредственной близости от концентрационного фазового перехода М–Д из металлического ферромагнитного состояния с температурой  $T_c \propto xt$  в скошенное диэлектрическое АФМ-состояние. Изовалентное замещение ионов  $\text{La}^{3+}$  на редкоземельные ионы  $\text{Pr}^{3+}$  сохраняет концентрацию дырок постоянной, но существенно ухудшает их транспортные свойства и соответственно двойной ферромагнитный обмен, что сопровождается падением  $T_c$ , близким к линейному, с ростом  $y$ .

Как показано в настоящей работе, замещение лантана на празеодим приводит к нескольким структурным, электронным и магнитным фазовым превращениям, которые объясняются в рамках общепринятых моделей фазовых переходов в допированных манганитах. Согласно данным рентгеноструктурного анализа, измерений намагниченности и *ac*-магнитной восприимчивости в широком интервале температур [14–16] признаки разделения фаз или существования макроскопических кластеров с зарядовым/орбитальным упорядочением в системе  $\text{La}_{1-y}\text{Pr}_y\text{MnO}_{3+\delta}$  отсутствуют. Однако наличие необычных сингулярностей в виде пиков и изгибов концентрационных зависимостей магнитных и структурных свойств в псевдокубической  $\text{O}^*$ -фазе четко указывает на существование хорошо известного в манганитах нестинга поверхности Ферми в исследованных образцах. В данной работе впервые исследовано влияние нестинга поверхности Ферми на концентрационные зависимости различных физических свойств системы  $\text{La}_{1-y}\text{Pr}_y\text{MnO}_{3+\delta}$  в интервале температур 4.2–300 К. Предполагается, что обнаруженные особенности этих зависимостей соответствуют резким изменениям плотности состояний и дисперсии дырок вблизи  $E_F$  при нестинге, вызванном изменениями кинетической энергии и импульса дырок при замещении La на Pr. Форма и температурная зависимость этих сингулярностей хорошо согласуются с особенностями спектральной плотности и дисперсии дырок вблизи  $E_F$ , связанными с нестингом поверхности Ферми, которые ранее были исследованы в подобных манганитах методом фотоэмиссии электронов с высоким угловым разрешением (ARPES).

## 2. Методика эксперимента

Серия из 11 образцов манганитов  $\text{La}_{1-y}\text{Pr}_y\text{MnO}_{3+\delta}$  ( $0 \leq y \leq 1$ ,  $\delta \approx 0.1$ ) с интервалом по  $y$ , равным 0.1, была получена из высокочистых окислов лантана, празеодима и электролитического марганца, взятых в стехиометрических соотношениях. Синтезированный порошок прессовали под давлением 10 kbar в диски диаметром 6 mm, толщиной 1.2 mm и спекали на воздухе при температуре 1170°C в течение 20 h с последующим снижением температуры со скоростью 70 grad/h. Полученные таблетки представляли собой однофазную по рентгеновским данным керамику. Рентгенографические исследования проводили при 300 K на дифрактометре ДРОН-1.5 в излучении  $\text{Ni } K_{\alpha 1+\alpha 2}$ . Симметрию и параметры кристаллической решетки определяли по положению и характеру расщепления рефлексов псевдокубической решетки перовскита. Измерения температурных  $M(T)$  и полевых  $M(H)$  зависимостей намагниченности образцов производили на вибрационном магнитометре PAR4500 в интервале температур 4.2–250 K в диапазоне постоянных магнитных полей 0.05–15 kOe. Критическую температуру Кюри перехода образцов в ФМ-состояние  $T_c$  определяли по точке перегиба кривых  $M(T)$ . Температурные зависимости  $M(T)$  были получены во внешнем поле  $H = 50$  Oe при нагреве образцов, предварительно охлажденных до 4.2 K в нулевом поле (ZFC-режим), а также во внешнем поле (FC-режим).

## 3. Структурные фазовые превращения в $\text{La}_{1-y}\text{Pr}_y\text{MnO}_{3+\delta}$ .

### Влияние искажений кристаллической решетки на структурные, электронные и магнитные свойства допированных манганитов

Было установлено, что при 300 K кристаллическая структура системы  $\text{La}_{1-y}\text{Pr}_y\text{MnO}_{3+\delta}$  изменяется с ростом  $y$  от ромбоэдрической  $R3c$ -фазы  $R$  ( $0 \leq y < 0.1$ ) с постоянной решетки  $a_R = 5.482 \text{ \AA}$  и углом  $\alpha = 60.54^\circ$  ( $a_H = 5.531 \text{ \AA}$ ,  $c_H/\sqrt{6} = 5.470 \text{ \AA}$ ) для  $y = 0$  к орторомбической (псевдокубической)  $Pbnm$ -фазе  $O^*$  для  $0.1 \leq y \leq 0.7$  с параметрами решетки  $c/\sqrt{2} \approx a \approx b \equiv a^*$ , где  $a^*$  – усредненный параметр псевдокубической фазы (рис. 1).  $R3c$ – $Pbnm$  структурный фазовый переход и его влияние на магнитные и электронные свойства  $R_{1-x}A_x\text{MnO}_3$ -манганитов был исследован ранее в [13]. Было найдено, что этот переход осуществляется вблизи критического значения фактора толерантности  $f_{\text{tol}} \approx 0.92$ , которому соответствует критическая величина среднего ионного радиуса  $A$ -катиона  $\langle r_A \rangle_c \approx 1.21 \text{ \AA}$ . Электронные и магнитные свойства образцов  $R_{1-x}A_x\text{MnO}_3$  с  $f_{\text{tol}} < 0.92$  оказались очень чувствительны к изменениям структуры, тогда как образцы с  $f_{\text{tol}} > 0.92$  такой чувствительностью не обладали. Как видно из рис. 1, переход из ромбоэдрической фазы  $R3c$  в орторомбическую  $Pbnm$ -фазу при 300 K в исследованной в данной работе системе  $\text{La}_{1-y}\text{Pr}_y\text{MnO}_{3+\delta}$  происходит вблизи критического значения  $\langle r_A \rangle_{c1} \approx 1.216 \text{ \AA}$  ( $y_{c1} \approx 0.1$ ), что хорошо согласуется с результатами работ

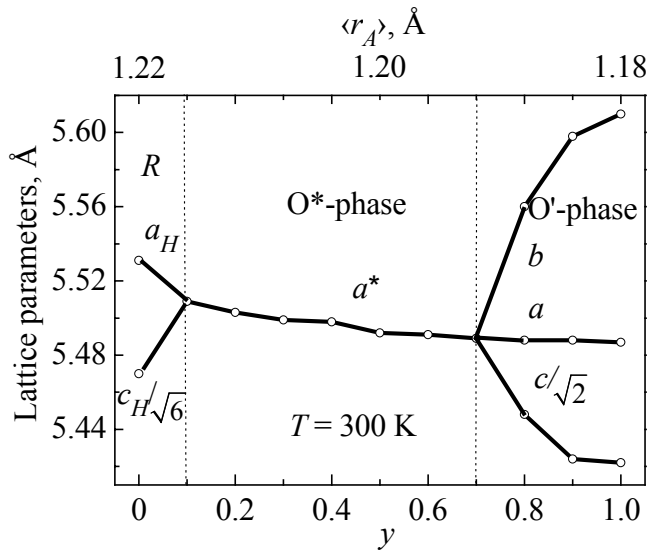


Рис. 1. Концентрационная зависимость параметров кристаллической решетки  $\text{La}_{1-y}\text{Pr}_y\text{MnO}_{3+\delta}$  при  $T = 300$  К

[2,13]. Поэтому можно ожидать в образцах с  $y > 0.1$  сильное влияние искажений кристаллической решетки на электронные и магнитные свойства системы  $\text{La}_{1-y}\text{Pr}_y\text{MnO}_{3+\delta}$ . Объяснение  $R3c-Pbnm$ -изменения симметрии кристаллической решетки состоит в том, что высокая симметрия  $\text{MnO}_6$ -кислородных октаэдров в ромбоэдрической  $R3c$ -фазе с одинаковой длиной  $\text{Mn-O}$ -связей препятствует развитию коллективных ЯТ-мод кристаллической решетки, имеющих тетрагональную или орторомбическую симметрию, которые характерны для решетки с  $Pbnm$ -симметрией. Ромбоэдрическая симметрия не расщепляет  $e_g$ -орбитальное вырождение, поэтому в  $R$ -фазе могут существовать только локальные ЯТ-искажения кристаллической решетки (локальные ЯТ-моды). Согласно рис. 1–4 структурный фазовый переход  $R3c-O^*$  вблизи  $\langle r_A \rangle_{c1} \approx 1.216$  Å также не приводит к появлению коллективных статических ЯТ-искажений, что свидетельствует о слабом взаимодействии между существующими ЯТ-локальными модами.

При дальнейшем росте  $y$  при критической концентрации Pr  $y_{c2} \approx 0.7$  ( $\langle r_A \rangle_{c2} \approx 1.192$  Å) происходит резкий переход в орторомбическую фазу  $O' = (c/\sqrt{2} < a < b)$  со статическим ЯТ-искажением кристаллической решетки. С ростом  $y$  в интервале концентраций  $0.7 \leq y \leq 1.0$  происходит рост статического ЯТ-искажения решетки, который сопровождается монотонным увеличением параметра  $b$  до значения 5.61 Å при  $y = 1$  и соответственно уменьшением параметра  $c/\sqrt{2}$  до 5.422 Å. В то же время параметр  $a$  согласно рис. 1 слабо меняется с ростом  $y$ . Таким образом, в  $O'$ -фазе по мере уменьшения  $\langle r_A \rangle$  кристаллическая решетка непрерывно растягивается вдоль  $\mathbf{b}$ -оси и соответственно сжимается вдоль  $\mathbf{c}$ -оси вследствие статического ЯТ-искажения решетки. Представляет интерес тот факт, что в стехиометрическом  $\text{LaMnO}_3$  статическое ЯТ-искажение решетки значительно превосходит ЯТ-искажение исследованного в данной работе конечного образца  $\text{PrMnO}_{3+\delta}$ . Отсутствие в исходном изученном образце  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$  характерного для стехиометрического  $\text{LaMnO}_3$  при 300 К сильного

ромбического искажения элементарной ячейки и довольно высокая температура перехода в ФМ-состояние ( $T_c = 155$  К) свидетельствуют о наличии отклонения этого образца и всей исследованной системы от стехиометрии, связанного со значительным избытком кислорода  $\delta \approx 0.1$  в образцах вследствие образования вакансий La и Mn. При 300 К исходное соединение  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$  имеет ромбоэдрическую кристаллическую структуру  $R3c$  и расположено вблизи границы между ромбоэдрической  $R$ - и орторомбической  $O^*$ -фазами, что является следствием самодопирования исследованной системы образцов с уровнем  $\delta \approx 0.1$  [17]. Следует отметить, что ранее в самодопированном соединении  $\text{LaMnO}_{3.1}$  с близким уровнем нарушения стехиометрии также была обнаружена ромбоэдрическая структура с подобными параметрами  $a_R = 5.476$  Å и углом  $\alpha = 60.58^\circ$  при комнатной температуре, что несколько превышает параметры фазы  $R$  ( $a_R = 5.434$  Å,  $\alpha = 60.44^\circ$ ) в допированном соединении  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  с ярко выраженными металлическими ФМ-свойствами в основном состоянии [17]. В образцах с таким уровнем самодопирования концентрация дырок  $n_h \approx 0.2$ , что согласно [18] соответствует металлическому ФМ-основному состоянию образца с  $y = 0$  и свидетельствует о близости исследованной в данной работе системы образцов к концентрационному фазовому переходу М–Д, хорошо изученному ранее в допированных манганитах  $\text{Ln}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$  [1–12].

Согласно рис. 2,а в псевдокубической фазе системы  $\text{La}_{1-y}\text{Pr}_y\text{MnO}_{3+\delta}$  усредненная постоянная решетки  $a^*$  непрерывно уменьшается с ростом содержания Pr вследствие сжатия кристаллической решетки при уменьшении  $\langle r_A \rangle$ , вызванного  $\text{GdFeO}_3$ -вращением кислородных октаэдров, однако вблизи концентрации  $y^* \approx 0.4$  наблюдается структурная аномалия в виде небольшого пика  $a^*(y)$  в узком интервале концентраций Pr вблизи  $y^*$  с последующим резким уменьшением наклона кривой, вызванная замедлением скорости сжатия кристаллической решетки. При переходе в орторомбическую фазу  $O^*$  резких изменений концентрационной зависимости параметра  $a$  не обнаружено.

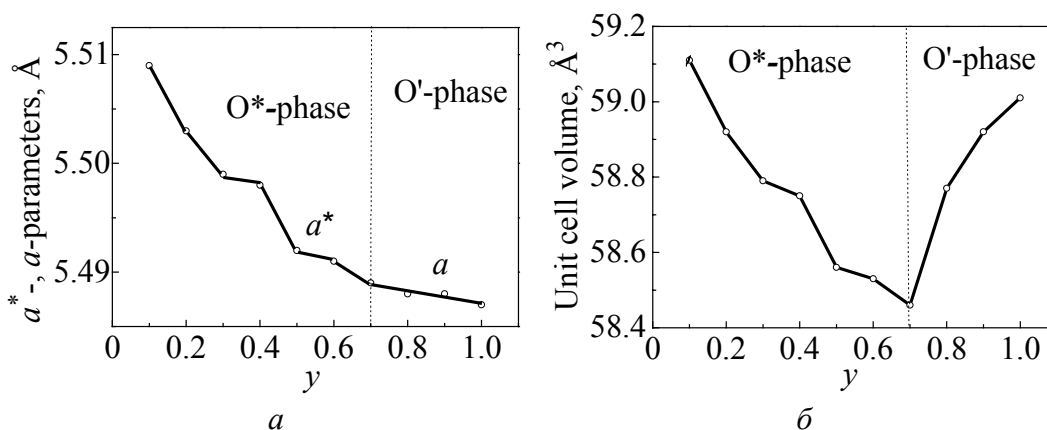
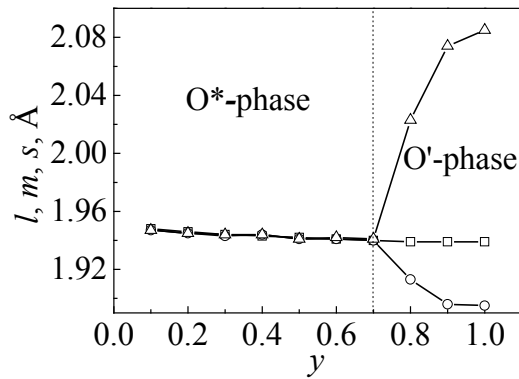


Рис. 2. Концентрационная зависимость параметров  $a^*$ ,  $a$  кристаллической решетки (а) и объема элементарной ячейки (б)  $\text{La}_{1-y}\text{Pr}_y\text{MnO}_{3+\delta}$  при  $T = 300$  К





**Рис. 3.** Концентрационная зависимость Mn–O-расстояний  $l$  ( $\Delta$ ),  $m$  ( $\square$ ) и  $s$  ( $\circ$ ) в кислородных октаэдрах  $\text{La}_{1-y}\text{Pr}_y\text{MnO}_{3+\delta}$  при  $T = 300$  К

Более четко проявляется аномалия в изменениях объема  $V \equiv a_p^3 \approx abc/4$  элементарной ячейки кристаллической решетки типа перовскита (рис. 2,б), вызванных уменьшением  $\langle r_A \rangle$ . Согласно рис. 2,б объем элементарной ячейки  $V$  немонотонно уменьшается от значения  $\sim 59.1 \text{ \AA}^3$  в образце с  $y_{c1} = 0.1$  до критической величины  $58.5 \text{ \AA}^3$  для  $y_{c2} = 0.7$ , которому соответствует значение  $\langle r_A \rangle_{c2} \approx 1.192 \text{ \AA}$ , и содержит четко выраженный пик вблизи  $y^* \approx 0.4$ . Дальнейший рост концентрации Pr приводит к силь-

ному изменению формы кривой  $V(y)$ : для значений  $y > 0.7$  вместо уменьшения объема  $V$  возникает его рост, что соответствует переходу образца из псевдокубической  $O^*$ -фазы в фазу  $O'$  с коллективным статическим ЯТ-искажением кристаллической решетки. На рис. 3 показано, как изменяются при этом три различных расстояния ( $m$ ,  $s$ ,  $l$ ) между центральным катионом марганца и шестью анионами ближайшего окружения в кислородных октаэдрах, где  $m$  – расстояние между Mn и вершинным кислородом  $O_I$ , тогда как  $s$  и  $l$  – соответственно короткое и длинное расстояния между Mn и  $O_{II}$ -кислородами в  $\text{MnO}_4$ -плоскости. Согласно [17] эти расстояния можно определить из соотношений  $m^2 = (a^2 + b^2 + c^2)/32$ ;  $s^2 = c^2/8 - m^2$ ;  $l^2 = b^2 s^2 / (16s^2 - b^2)$ . Как видно из рисунка, при  $O^*$ – $O'$ -структурном фазовом переходе деформация кислородных октаэдров происходит только в  $\text{MnO}_4$ -плоскостях.

Два различных вида искажений кубической кристаллической решетки типа перовскита  $\text{ABO}_3$  характерны для манганитов со смешанной валентностью Mn:  $\text{GdFeO}_3$ -типа вращения  $\text{MnO}_6$ -кислородных октаэдров и статические ЯТ-искажения. Согласно [19] благодаря малому радиусу  $A$ -катионов по сравнению с размерами элементарной ячейки  $\text{MnO}_6$ -октаэдры наклоняются и сцепляются с ближайшим редкоземельным ионом. Искажение  $\text{GdFeO}_3$ -типа возникает при изовалентном замещении La редкоземельными ионами с меньшим радиусом  $\langle r_A \rangle$ , что приводит к орторомбической структуре  $O$  с симметрией  $Pnma$  и параметрами  $a \leq c/\sqrt{2} \leq b$ . Это искажение индуцирует уменьшение угла  $\vartheta$  между Mn–O–Mn-связями, но при этом длины Mn–O остаются равными. При высоких температурах перовскитоподобные структуры близки к кубической симметрии благодаря тепловому движению ионов. Это движение уменьшается с понижением температуры, тем самым уменьшая эффективный радиус ионов. В результате такого уменьшения манганиты при низких температурах предпочитают наклон и сцепление

MnO<sub>6</sub>-кислородных октаэдров. GdFeO<sub>3</sub>-вращение также очень чувствительно к ФМ-магнитному упорядочению. Ферромагнитное упорядочение обычно сопровождается увеличением молярного объема. Так как рост GdFeO<sub>3</sub>-вращения сопровождается уменьшением объема элементарной ячейки, то переход в ФМ-состояние сопровождается резким уменьшением угла наклона кислородных октаэдров.

Большой интерес представляет установленная в [19] тесная связь между GdFeO<sub>3</sub>-вращением MnO<sub>6</sub>-кислородных октаэдров и индуцированными вращением октаэдров статическими ЯТ-искажениями кристаллической решетки. Исследовалось взаимодействие между орбитальным упорядочением, ЯТ- и GdFeO<sub>3</sub>-типами решеточных искажений. Найдено, что ковалентная связь между *A*-катионами и анионами кислорода (*A*-O-ковалентность) в ближайшем окружении вызывает сильное взаимодействие между ЯТ- и GdFeO<sub>3</sub>-типами искажений, что сопровождается значительным сдвигом *A*-катионов из центральной позиции. Исследована связь между орбитальным упорядочением и ЯТ-, GdFeO<sub>3</sub>-типами искажений решетки. Найдено, что с ростом GdFeO<sub>3</sub>-искажения при наличии *A*-O-ковалентности происходит снятие вырождения двух типов орбитального упорядочения (ЯТ-искажений), при котором ЯТ-искажения с одинаковыми орбиталями вдоль *c*-направления оказываются значительно ниже по энергии, чем ЯТ-искажения с альтернативными орбиталями вдоль *c*-направления.

Статические ЯТ-искажения решетки возникают в манганитах вследствие коллективизации локальных ЯТ-искажений Mn<sup>3+</sup>O<sub>6</sub>-кислородных октаэдров [20]. Предполагается, что статическая компонента ЯТ-искажения в манганитах описывается комбинацией нескольких коллективных мод: дыхательной моды  $Q_1$  с высокой симметрией искажения решетки и двух мод  $Q_2$  и  $Q_3$  с анизотропным растяжением MnO<sub>6</sub>-кислородных октаэдров. Мода  $Q_2$  является искажением орторомбического типа, при котором Mn-O-связи в *ab*-базисных плоскостях делятся на длинные и короткие (растяжение MnO<sub>6</sub> вдоль **b**-оси и сжатие вдоль **a**-оси), что приводит к появлению диэлектрического состояния. Мода  $Q_3$  является искажением тетрагонального типа, которое растягивает кислородные октаэдры вдоль **c**-оси, что сопровождается сжатием решетки в *a*-, *b*-направлениях. Искажения решетки  $Q_2$  и  $Q_3$  приводят к тому, что расстояния Mn-O становятся различными и снимается вырождение  $t_{2g}$ - и  $e_g$ -уровней.

Известно, что сильное орторомбическое искажение решетки LaMnO<sub>3</sub> обусловлено замораживанием дальнедействующего ЯТ-искажения с волновым вектором ( $\pi$ ,  $\pi$ ,  $\pi$ ). В идеальном случае кубической решетки типа ABO<sub>3</sub> перовскита LaMnO<sub>3</sub> должен быть металлом с уровнем Ферми  $E_F$ , расположенным посередине  $e_g\uparrow$ -зоны. Предполагается, что за появление диэлектрического состояния в LaMnO<sub>3</sub> ответственно ЯТ-искажение  $Q_2$ -типа, которое вызывает смещения кислородных атомов в *ab*-плоскостях [21]. Это искаже-

ние не изменяет симметрию решетки, но преобразует деформацию элементарной ячейки таким образом, что  $c/\sqrt{2} \leq a \leq b$  (O'-фаза). Возникающая при этом при 300 К разница в длине Mn–O-связей 1.918 и 2.145 Å в базисных *ab*-плоскостях и 1.973 Å – для вершин октаэдров приводит к появлению щели в спектре носителей, вызванной ЯТ-расщеплением  $e_g \uparrow$ -зоны проводимости. При замещении La двухвалентными ионами (Ca, Sr) ЯТ-искажение и соответственно диэлектрическая щель уменьшаются, что может привести к концентрационному фазовому переходу Д–М. Согласно [22] искажения кристаллической решетки играют также важную роль в формировании магнитных свойств манганитов. Было установлено, что такое свойство, как стабилизация АФМ-структуры *A*-типа в LaMnO<sub>3</sub>, определяется в основном наличием статического ЯТ-искажения кристаллической решетки, в то же время направление оси легкого намагничивания вдоль **b**-кристаллической оси и небольшое скашивание спинов Mn можно объяснить наличием тесного взаимодействия спин-орбитальной связи ионов Mn с искажениями кристаллической решетки.

Как показано выше, найденная в данной работе при 300 К эволюция кристаллической структуры в системе La<sub>1-y</sub>PryMnO<sub>3+δ</sub> при уменьшении  $\langle r_A \rangle$  вызвана конкуренцией GdFeO<sub>3</sub>-типа вращений и ЯТ-искажений MnO<sub>6</sub>-кислородных октаэдров. Для псевдокубической фазы O\* характерно неупорядоченное расположение локальных ЯТ-искажений кислородных Mn<sup>3+</sup>O<sub>6</sub><sup>2-</sup>-октаэдров, взаимодействие между которыми усиливается по мере сжатия решетки, индуцированного GdFeO<sub>3</sub>-вращением MnO<sub>6</sub>-октаэдров вокруг [010]-оси по мере уменьшения  $\langle r_A \rangle$ . Для концентраций Pr выше критической величины  $y_{c2} \approx 0.7$  наблюдаются появление и рост коллективного упорядочения ЯТ-искажений решетки, что соответствует структурному фазовому переходу типа беспорядок–порядок. Как показано на рис. 1, имеет место непрерывный концентрационный переход второго рода от псевдокубической фазы O\* к орторомбической *Pbnm*-фазе O' с параметрами решетки  $c/\sqrt{2} < a < b$ . Таким образом, уменьшение среднего радиуса в позиции La в системе La<sub>1-y</sub>PryMnO<sub>3+δ</sub> в интервале  $1.18 < \langle r_A \rangle < 1.22$  Å приводит при 300 К к двум структурным фазовым переходам: 1) переходу R–O\* вблизи  $\langle r_A \rangle_{c1} \approx 1.216$  Å, при котором симметрия кристаллической решетки изменяется от ромбоэдрической *Ptma* к орторомбической *Pbnm* без ЯТ-искажений MnO<sub>6</sub>-кислородных октаэдров; 2) переходу O\*–O' вблизи  $\langle r_A \rangle_{c2} \approx 1.192$  Å, при котором орторомбическая симметрия решетки *Pbnm* сохраняется, но появляются и увеличиваются по мере роста у сильные статические ЯТ-искажения кристаллической решетки.

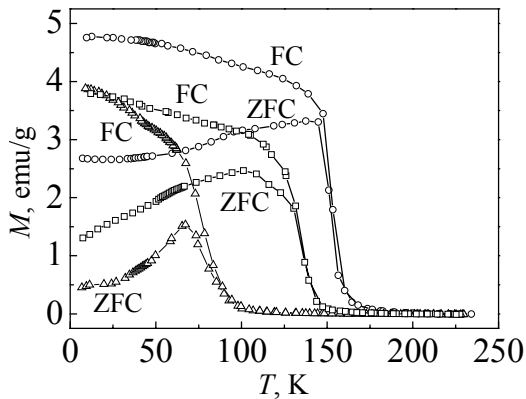
Интересно сравнить рассмотренное выше влияние изовалентного замещения ионов La<sup>3+</sup> редкоземельными ионами меньшего радиуса на физические свойства манганитов с результатами замещения лантана двухвалентными катионами. Изменения кристаллической структуры, электронных и

магнитных свойств с ростом уровня допирования свободными носителями наблюдались ранее в системах  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  и  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  [23–27]. Хорошо известно, что недопированный  $\text{LaMnO}_3$  является хорошим диэлектриком, в котором диэлектрическая щель соответствует возбуждениям с переносом заряда от O  $2p$ - к Mn  $3d$ -состояниям. Среди четырех  $3d$ -электронов в позиции ионов  $\text{Mn}^{3+}$   $t_{2g}^3$ -электроны могут рассматриваться как локальные спины ( $S = 3/2$ ), потому что имеет место их очень слабая гибридизация с O  $2p$ -состояниями, в то время как сильно гибридизированное  $e_g^1$ -состояние может быть как локализованным, так и подвижным. Отклонение заполнения  $e_g$ -зоны в допированных манганитах  $\text{Ln}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$  ( $n = 1 - x$ ) от  $n = 1$ , так называемое допирование дырками, приводит к фазовому переходу Д–М. Отличительной чертой такого металлического состояния в манганитах является сильное обменное взаимодействие между свободными дырками и локализованными  $t_{2g}$ -спинами. Взаимодействие между конфигурацией локализованных спинов и  $e_g$ -носителями заряда управляет электронными свойствами, включая температурные и зависящие от магнитного поля явления.

Ярким примером влияния слабого допирования дырками на электронные и магнитные свойства манганитов может служить система  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  ( $0.1 \leq x \leq 0.2$ ). Согласно многочисленным исследованиям с ростом  $x$  система  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  переходит из состояния АФМ-диэлектрика при  $x \approx 0.1$  к ФМ-диэлектрику с последующим фазовым переходом в ФМ-металлическое состояние при  $x \approx 0.16$ . При этом температура Кюри возрастает от  $\sim 150$  К при  $x \approx 0.1$  до  $\sim 300$  К для  $x \approx 0.2$ . Для недопированных и слабодопированных образцов при 300 К наблюдалась орторомбическая  $Pbnm$ -структура ( $O'$ ) с орбитальным упорядочением и большими статическими ЯТ-искажениями решетки. В интервале концентраций  $0.08 \leq x \leq 0.12$  реализуется псевдокубическая ( $O^*$ ) орторомбическая  $Pbnm$ -структура, но со значительно меньшей степенью орбитального порядка, тогда как при  $x \approx 0.16$ – $0.18$  возникает ромбоэдрическая  $R3c$ -структура, в которой отсутствует орбитальное упорядочение и все Mn–O-связи имеют одинаковую длину.

#### 4. $T$ - $y$ - $\langle r_A \rangle$ -магнитная фазовая диаграмма манганитов $\text{La}_{1-y}\text{Pr}_y\text{MnO}_{3+\delta}$ . Эволюция скошенного состояния спинов марганца, вызванная искажениями кристаллической решетки

Температурные зависимости намагниченности  $M$  были получены во внешнем поле  $H = 50$  Ое при нагреве образцов, предварительно охлажденных до 4.2 К в нулевом поле (ZFC-режим), а также во внешнем поле (FC-режим). Особенностью кривых  $M(T)$ , полученных в слабом магнитном поле (рис. 4), является их существенное различие при измерениях в разных режимах, которое возрастает для значений  $y \geq y_{c2} = 0.7$ . Для кривых  $M(T)$ , полученных в FC-режиме, характерно резкое увеличение намагниченности вбли-



**Рис. 4.** Температурные зависимости намагниченности  $\text{La}_{1-y}\text{Pr}_y\text{MnO}_{3+\delta}$  для  $y = 0$  ( $\circ$ ),  $0.5$  ( $\square$ ) и  $1$  ( $\triangle$ ) в ZFC- и FC-режимах измерений в поле  $H = 50$  Ое

образцов в слабом измерительном магнитном поле 50 Ое имеет сингулярность вблизи 100 К в виде излома кривых  $M(T)$  в сторону уменьшения намагниченности в области низких температур. Для концентраций  $y > 0.7$  температура сингулярности резко падает от 100 до 67 К по мере роста концентрации Pr.

Полученный результат свидетельствует о том, что для всех исследованных образцов  $\text{La}_{1-y}\text{Pr}_y\text{MnO}_{3+\delta}$  имеется критическая температура, ниже которой существование коллинеарной ориентации спинов Mn становится невозможным вследствие неустойчивости, вызванной соревнованием ФМ-двойного обмена и АФМ-косвенного обмена. При уменьшении  $\langle r_A \rangle$  происходит формирование широкого пика температурной зависимости ZFC-намагниченности, что связано с разрушением коллинеарной ориентации спинов Mn в низкотемпературной скошенной ФМ-фазе. При концентрациях Pr, близких к  $y = 1$  ( $\langle r_A \rangle \cong 1.18$  Å), АФМ-компонента намагниченности становится доминирующей и возникает острый пик  $M(T)$  вблизи 67 К, характерный для фазового перехода образца в АФМ-состояние с понижением температуры. В то же время кривые  $M(T)$ , снятые в FC-режиме в поле 50 Ое, свидетельствуют о коллинеарном упорядочении спинов Mn при температурах ниже  $T_c$  во всех исследованных образцах, что, по-видимому, свидетельствует о параллельной полю  $H$  поляризации спинов Mn, индуцированной в процессе охлаждения системы спинов во внешнем магнитном поле. Аналогично ведут себя кривые FC-намагниченности, измеренные в сильном поле  $H = 12$  кОе. Появление сингулярности кривых  $M(T)$ , снятых в ZFC-режиме при  $T < T_c$ , может возникать в результате скашивания ФМ-выстроенных спинов, фазового перехода в состояние спинового (спин-кластерного) стекла или изменения пиннинга магнитных доменов в результате изменения конфигурации доменных стенок. Наиболее вероятным представляется переход образцов при критических температурах  $T_{\text{CFM}} < T_c$  в фазу скошенного фер-

зи  $T_c$  при понижении  $T$  с последующим плавным возрастанием и выходом на насыщение вблизи 4.2 К. Температура Кюри  $T_c$ , измеренная в точке перегиба кривых  $M(T)$ , резко уменьшается с ростом концентрации Pr, что вызвано хорошо известной фрустрацией ФМ-состояния вследствие ослабления двойного обмена при уменьшении  $\langle r_A \rangle$ . При концентрациях Pr, меньших критического значения  $y_{c2} = 0.7$ , соответствующего среднему радиусу A-катионной позиции  $\langle r_A \rangle_{c2} \approx 1.192$  Å, ZFC-температурная зависимость намагниченности

ромагнетика, неустойчивую к действию внешнего постоянного магнитного поля, что подтверждается результатами исследования дифракции нейтронов [16]. Установлено, что в псевдокубической фазе  $\text{La}_{1-y}\text{Pr}_y\text{MnO}_{3+\delta}$  существуют два фазовых перехода: 1) переход в ФМ-состояние с критической температурой  $T_c$ , линейно уменьшающейся с ростом  $y$  вследствие фрустрации коллинеарного ФМ-состояния, вызванной ослаблением двойного ФМ-обмена; 2) переход в состояние скошенного ферромагнетика с критической температурой  $T_{\text{CFM}} < T_c$ , немонотонно зависящей от концентрации празеодима в образцах. В орторомбической фазе  $O'$  происходит резкое падение температуры перехода в скошенное АФМ-состояние  $T_{\text{CAF}}$  и намагниченности образцов с ростом концентрации празеодима.

Дополнительная информация о структуре спинов в метастабильной скошенной фазе была получена из измерений полевых зависимостей  $M(H)$  при 4.2 К (рис. 5). Для  $y = 0$  отклик соответствует ферромагнетика с полным магнитным моментом  $3.46 \mu_B/\text{Mn}$  (в поле 12 кОе), величина которого значительно меньше, чем величина  $(4-0.2) \mu_B/\text{Mn} = 3.8 \mu_B/\text{Mn}$ , ожидаемая при коллинеарной ориентации спинов Mn. Анализ петель гистерезиса в  $\text{La}_{1-y}\text{Pr}_y\text{MnO}_{3+\delta}$ , полученных при 4.2 К в магнитных полях  $\pm 12$  кОе, позволил установить, что поле коэрцитивности  $H_c$  (рис. 6) равно нулю в образцах с  $y < 0.4$ . Это, по-видимому, связано с отсутствием анизотропии обменного взаимодействия и центров пиннинга доменных границ в исследованных образцах. В то же время в образцах с концентрацией празеодима  $y \geq 0.4$  наблюдается скачок коэрцитивности от нуля до 160 Ое с последующим монотонным ростом до величины  $H_c = 0.9$  кОе. Столь высокое поле коэрцитивности не может быть связано с пиннингом магнитных доменных стенок, так как обычно коэрцитивное поле, вызванное пиннингом доменных стенок, не превышает 0.3 кОе. Характерной особенностью петель гистерезиса при 4.2 К является отсутствие насыщения кривых намагничивания

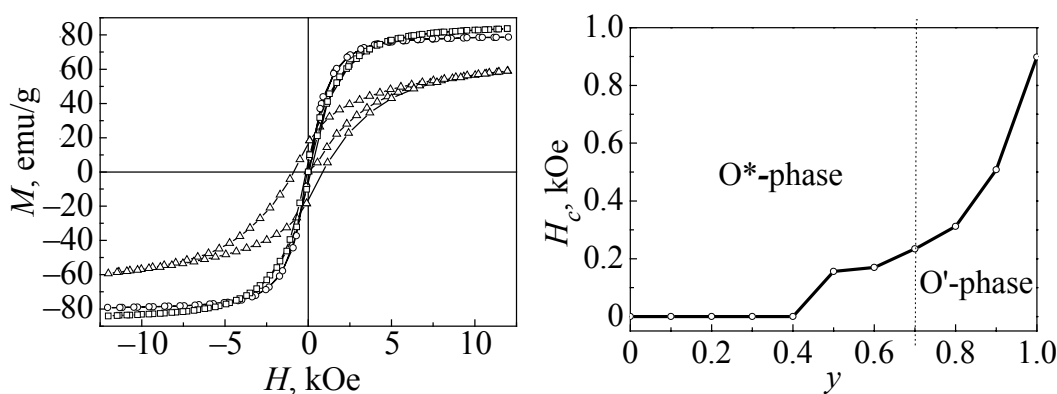


Рис. 5. Полевые зависимости намагниченности  $\text{La}_{1-y}\text{Pr}_y\text{MnO}_{3+\delta}$  при  $T = 4.2$  К для  $y = 0$  ( $\circ$ ), 0.5 ( $\square$ ) и 1 ( $\Delta$ )

Рис. 6. Концентрационная зависимость коэрцитивного поля  $H_c$  в  $\text{La}_{1-y}\text{Pr}_y\text{MnO}_{3+\delta}$  при  $T = 4.2$  К

$M(H)$  в сильных полях. Особенно четко это проявляется в образцах с концентрацией Pr, близкой к единице, в которых наблюдается практически линейная зависимость намагничивания от поля с наибольшим углом наклона к оси абсцисс, характерным для скошенного антиферромагнетика. Таким образом, анализ петель гистерезиса при 4.2 К подтверждает, что основным магнитным состоянием самодопированных манганитов  $\text{La}_{1-y}\text{Pr}_y\text{MnO}_{3+\delta}$  является скошенное состояние спинов марганца, которое поэтапно изменяется с ростом концентрации празеодима от скошенного ФМ-основного состояния в  $O^*$ -фазе к скошенному АФМ-состоянию в  $O'$ -фазе.

На основе полученных экспериментальных результатов были построены  $T-y-\langle r_A \rangle$ -магнитная фазовая диаграмма системы манганитов  $\text{La}_{1-y}\text{Pr}_y\text{MnO}_{3+\delta}$  (рис. 7), а также концентрационные зависимости намагниченности образцов во внешнем магнитном поле 12 кОе и угла скашивания  $\Theta$  при 4.2 К (рис. 8), которые свидетельствуют о тесной связи между структурными и магнитными фазовыми превращениями.

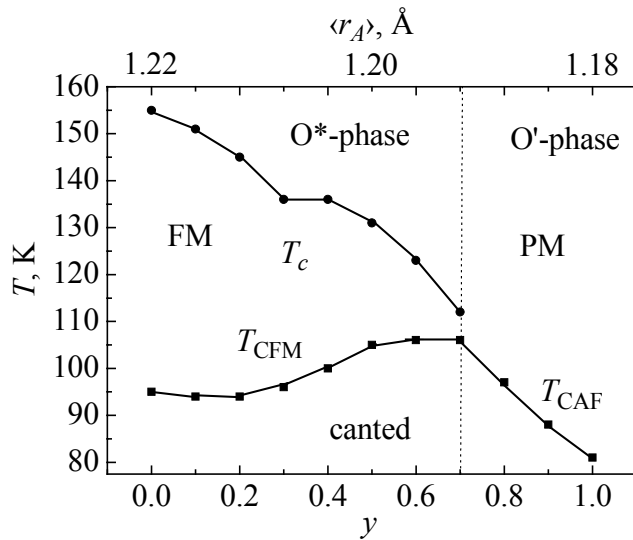


Рис. 7. Магнитная  $T-y-\langle r_A \rangle$ -фазовая диаграмма системы  $\text{La}_{1-y}\text{Pr}_y\text{MnO}_{3+\delta}$

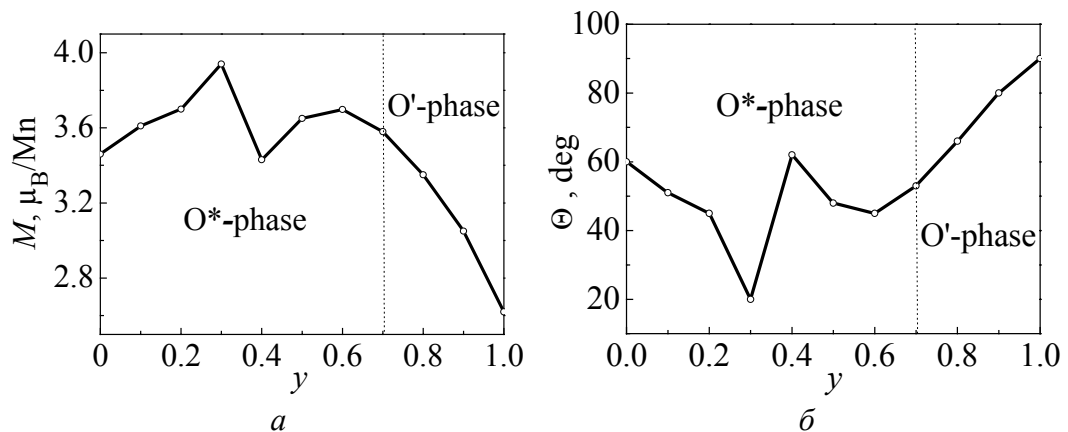


Рис. 8. Концентрационная зависимость намагниченности (а) и угла скашивания спинов Mn (б) в  $\text{La}_{1-y}\text{Pr}_y\text{MnO}_{3+\delta}$  при  $T = 4.2$  К

Полученные в данной работе экспериментальные результаты исследования магнитных свойств системы  $\text{La}_{1-y}\text{Pr}_y\text{MnO}_{3+\delta}$  ( $\delta \approx 0.1$ ) (см. рис. 4–7) находятся в хорошем соответствии с результатами подобных исследований, проведенных ранее в системах манганитов с другим составом и уровнем допирования [1–13] и могут быть объяснены в значительной мере на основе предложенных ранее моделей скошенного состояния спинов Mn. Наибольший интерес для обсуждения представляет приведенная на рис. 7 фрустрация коллинеарного ФМ-упорядочения спинов Mn с ростом  $y$ , плавная эволюция критических температур ФМ- и скошенного ФМ-состояния типа  $A$  в псевдокубической фазе с последующим резким переходом в скошенное АФМ-состояние, индуцированным  $O^* - O'$ -структурным фазовым переходом.

Исследование структурных и магнитотранспортных свойств серии образцов  $R_{2/3}A_{1/3}\text{MnO}_3$  ( $R = \text{La, Pr, Nd, Y; } A = \text{Ca, Sr}$ ) [3] показало последовательный рост фрустрации ФМ-состояния по мере уменьшения  $\langle r_A \rangle$ , который сопровождался увеличением изгиба Mn–O–Mn-связей. Известно, что температура Кюри  $T_c$  зависит от энергии хундовской связи  $J_H$  между локализованными спинами  $t_{2g}^3$ -электронов ( $S = 3/2$ ) и свободными  $e_g$ -электронами ( $S = 1/2$ ), а также от интеграла прыжков  $t \equiv t_{\sigma}^{\text{FM}}$  между  $e_g(\text{Mn})-2p_{\sigma}(\text{O})-e_g(\text{Mn})$ -орбиталями, который управляет также электропроводностью допированных манганитов. Ферромагнитный обмен сосуществует с косвенным АФМ-взаимодействием между локализованными  $t_{2g}$ -спинами  $t_{2g}(\text{Mn})-2p_{\pi}(\text{O})-t_{2g}(\text{Mn})$ , который управляется интегралом переноса  $t_{\pi}^{\text{AFM}}$ . Основными структурными параметрами, определяющими величину гибридизации Mn  $3d$ - и O  $2p$ -состояний, являются длины Mn–O-связей и углы между ними. В образцах с ромбоэдрической симметрией кристаллической решетки  $R3c$  ( $f_{\text{tol}} > 0.93$ ) искажение кубической структуры типа перовскита  $\text{ABO}_3$  определяется только одним углом  $\theta$  между Mn–O–Mn-связями, тогда как в образцах с орторомбической  $Pbnm$ -симметрией используются два угла. Было получено, что средняя величина  $\theta$  в системе  $R_{2/3}A_{1/3}\text{MnO}_3$  линейно уменьшается при понижении  $f_{\text{tol}}$  (эквивалентно уменьшению  $\langle r_A \rangle$ ). Полученный вывод очень важен для понимания результатов исследований влияния изовалентного замещения La редкоземельными ионами с меньшим размером на магнитные свойства манганитов. Увеличение гибридизации Mn  $e_g$ - и O  $2p$ -орбиталей с ростом  $\langle r_A \rangle$  повышает подвижность носителей заряда и усиливает двойной ФМ-обмен, тогда как уменьшение угла  $\theta$  по мере ослабления  $e_g-2p_{\sigma}-e_g$ -перекрывания, естественно, приводит к ослаблению двойного обмена и уменьшению ширины зоны проводимости  $W$ . С другой стороны, можно также ожидать при этом усиления электрон-фононной связи, обусловленной динамическим ЯТ-расщеплением  $e_g$  Mn-орбиталей, вследствие сужения зоны проводимости.



Эволюция скошенного состояния спинов марганца в системе  $\text{La}_{1-y}\text{Pr}_y\text{MnO}_{3+\delta}$ , представленная на  $T-y-(r_A)$ -фазовой диаграмме (рис. 7), имеет несомненный интерес, так как в отличие от многочисленных экспериментальных результатов и теоретических моделей, рассмотренных ранее, эволюция скошенного состояния в этой системе происходит не вследствие изменения концентрации свободных дырок в  $e_g$ -зоне проводимости, а вследствие уменьшения прыжкового интеграла  $t$ , ответственного за двойной ФМ-обмен в допированных манганитах при постоянной концентрации свободных дырок. Однако в связи с тем, что подобная ситуация в настоящее время исследована как экспериментально, так и теоретически очень мало, представляет интерес вначале рассмотреть общепринятые представления о формировании скошенного состояния в допированных дырками манганитах в зависимости от концентрации  $x$  вводимой двухвалентной примеси замещения, в частности вблизи фазового перехода Д–М.

В пионерской работе Воллана и Келера [4] скошенное АФМ-состояние исследовалось в системах  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$  (2–20%  $\text{Mn}^{4+}$ ) и  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) методом дифракции нейтронов. Спиновая структура системы  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$  соответствует скошенному антиферромагнетику, в котором слоистая АФМ-структура  $A$ -типа сосуществует с ФМ-моментом. Было найдено, что АФМ-момент лежит в  $ab$ -плоскости, но его точное направление не было установлено; с ростом  $\delta$  спонтанный ФМ-момент  $M_S$  увеличивается. В системе  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  были построены структурная и магнитная фазовая диаграммы в виде функций соответствующих параметров от концентрации Са и температуры. Для концентраций ионов  $\text{Mn}^{4+}$   $0.1 < x < 0.25$  было найдено сосуществование ФМ- и АФМ-моментов.

Системы  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$  и  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  исследовались позднее в [23] методами дифракции рентгеновских лучей, оптического поглощения,  $dc$ -намагниченности, вращающего момента и ЯМР. Согласно полученным результатам исходный образец  $\text{LaMnO}_3$  имеет слабый ФМ-момент, дополнительный к слоистой АФМ-структуре спинов  $A$ -типа с температурой Нееля  $T_N \approx 141$  К. При этом АФМ-момент согласно предложенной модели должен быть направлен вдоль  $\mathbf{b}$ -оси, а ФМ-момент – вдоль  $\mathbf{c}$ -оси. Для  $x < 0.1$  температура Нееля  $T_N$  и малый спонтанный ФМ-момент  $M_S$  сохраняются постоянными с ростом концентрации Са, тогда как для  $x > 0.1$  был обнаружен почти линейный рост  $T_c$  и  $M_S$  с увеличением  $x$ . В более поздней работе [24] методом упругого и неупругого рассеяния нейтронов были исследованы статические и динамические магнитные свойства монокристаллов  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  с низким уровнем легирования  $x = 0, 0.05$  и  $0.08$ . Даже в чистом образце  $\text{LaMnO}_3$  с температурой  $T_N \sim 140$  К была найдена ФМ-компонента намагниченности благодаря слабой антисимметричной связи Дзялошинского–Мория, но угол скашивания был слишком мал, чтобы обнаружить его по дифракции нейтронов. В слабодопированном образце с  $x = 0.05$  обнаружено снижение  $T_N$

до 133 К и появление скошенного АФМ-состояния с температурой  $T_{\text{CAF}} = 122$  К. В образце с  $x = 0.08$  с понижением температуры был обнаружен переход в ФМ-состояние с температурой  $T_c \approx 126$  К с последующим переходом в скошенное АФМ-состояние с температурой  $T_{\text{CAF}} \approx 122$  К. В предположении, что спины Mn лежат в  $bc$ -плоскости, было найдено, что с ростом  $x$  от 0.05 до 0.08 угол скашивания  $\theta$  увеличивается от 5 до 13° по отношению к  $\mathbf{b}$ -оси.

По результатам измерений сопротивления и намагниченности системы  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  была построена  $T$ - $x$ -фазовая диаграмма [25], из которой видно, что с ростом концентрации ионов  $\text{Sr}^{2+}$  с ионным радиусом, значительно большим, чем  $\text{Ca}^{2+}$ , при  $x \approx 0.1$  в области низких температур происходит фазовый переход из диэлектрического скошенного АФМ-состояния в диэлектрическое ФМ-состояние, тогда как при концентрациях  $x > 0.175$  наблюдается переход из диэлектрического ФМ-состояния в металлическое ФМ-состояние. Магнитная структура слаболегированных образцов системы  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  ( $x \leq 0.17$ ) исследовалась более детально в работах [26] методами дифракции нейтронов и измерения намагниченности. В диэлектрическом образце с  $x = 0.04$  при температуре 5 К обнаружен слоистый антиферромагнетизм  $A$ -типа с АФМ-моментом, равным  $3.7 \mu_B/\text{Mn}$ , параллельным  $\mathbf{b}$ -оси, и спонтанной намагниченностью  $M_S = 0.28 \mu_B/\text{Mn}$ , параллельной  $\mathbf{c}$ -оси. В то же время в металлическом образце с  $x = 0.125$  наблюдались большой ФМ-момент  $3.7 \mu_B/\text{Mn}$  и малая АФМ-компонента  $A$ -типа. В металлическом образце с  $x = 0.17$  обнаружена только ФМ-компонента с магнитным моментом  $3.6 \mu_B/\text{Mn}$ . Полученные результаты хорошо согласуются с обычным механизмом двойного обмена. Вблизи  $x \approx 0.08$  наблюдался кроссовер зависимостей АФМ- и ФМ-моментов от концентрации Sr.

Аналогичный кроссовер величин магнитных моментов обнаружен ранее в  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  вблизи  $x \approx 0.15$  [23]. Так как изменения величин магнитных компонент вблизи  $x \approx 0.08$  происходили резко, в то время как концентрация носителей изменялась линейно с ростом  $x$ , был сделан вывод, что при этой концентрации Sr происходит фазовый переход из скошенного АФМ-состояния в ферромагнитное. Граница такого перехода очень чувствительна к размеру катиона (фактору толерантности), поэтому фазовый переход происходит при значительно меньшей концентрации Pr, чем в системе  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ . Была установлена также сильная связь между ЯТ-искажениями кристаллической решетки и магнитными фазовыми переходами. По данным дифракции нейтронов было найдено, что система  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  в области низких температур может находиться в фазах с различной кристаллической структурой: орторомбической фазе  $O'$  с сильными статическими ЯТ-искажениями кристаллической решетки для  $0 \leq x \leq 0.10$ ; псевдокубической фазе  $O^*$  со слабыми динамическими ЯТ-искажениями кристаллической решетки для  $0.10 < x \leq 0.20$ ; ромбоэдрической  $R$ -фазе для  $x > 0.20$ . Было также получено, что граница

магнитного перехода из скошенной АФМ-фазы в ферромагнитную расположена вблизи  $O' \rightarrow O^*$ -структурного фазового перехода, связанного с исчезновением статических ЯТ-искажений решетки, но диэлектрическое состояние в низкотемпературной фазе сохраняется в интервале концентраций  $Sr$   $0 \leq x \leq 0.15$ . Авторы предполагают, что межфазная граница Д–М в системе  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$  расположена вблизи  $x \sim 0.10$ , но АФМ-компонента намагниченности подавляет металлическое состояние в образцах с  $0.10 \leq x \leq 0.15$  при температурах ниже перехода в скошенное АФМ-состояние.

Сильная связь между эволюцией скошенного ФМ-состояния и искажениями кристаллической решетки в диэлектрическом соединении  $La_{0.875}Sr_{0.125}MnO_{3+\delta}$  с орторомбической  $Pbnm$ -симметрией кристаллической решетки при температурах  $T$  меньше температуры перехода в скошенное ФМ-состояние  $T_{CFM} = 220$  К была детально исследована в [27]. При охлаждении образцов от 300 К до  $T_{CFM}$  наблюдалось линейное уменьшение объема элементарной ячейки, вызванное динамикой дыхательной моды, которое сопровождалось также сжатием решетки вдоль  $c$ -оси и ее расширением вдоль  $b$ -оси вплоть до температуры 220 К. Переход в диэлектрическое скошенное ФМ-состояние сопровождался возвращением этих параметров к исходной величине при температурах выше 100 К. Эволюция ФМ-упорядочения спинов в образцах  $La_{0.875}Sr_{0.125}MnO_{3+\delta}$  при температурах ниже  $T_{CFM}$  сопровождалась инверсией искажений решетки без изменения диэлектрического поведения их транспортных свойств. Сильную температурную зависимость параметра  $b$  кристаллической решетки и отсутствие такой зависимости для параметра  $a$  на микроскопическом уровне авторы объясняют особым дыхательным движением  $MnO_6$ -кислородных октаэдров в экваториальной плоскости. Предполагается, что при дыхательном вращении кислородных октаэдров вокруг  $c$ -оси длинные и короткие  $Mn-O$ -связи вносят различные вклады вдоль  $a$ - и  $b$ -осей. При этом вклад в параметр  $a$ , связанный с удлинением длинных  $Mn-O_{e1}$ -связей, почти полностью зачеркивается сокращением коротких  $Mn-O_{e2}$ -связей, в то время как вдоль оси  $b$  происходит значительное растяжение решетки. Измерения гистерезисных кривых намагниченности при 20 К четко указывают на наличие ФМ-упорядочения спинов  $Mn$  в области низких температур.

По данным дифракции нейтронов при 20 К образцы  $La_{0.875}Sr_{0.125}MnO_{3+\delta}$  находятся в скошенном ФМ-состоянии с магнитным моментом  $\sim 3.32\mu_B$ , лежащим в  $ac$ -плоскости и образующим угол  $\theta \approx 20^\circ$  с осью  $c$ . При температурах выше  $\sim 100$  К происходит резкий рост угла  $\theta$  до  $90^\circ$ , что сопровождается резкими изменениями параметров кристаллической решетки, связанными с динамикой дыхательной моды. Влияние ЯТ-искажений различного вида на электронные и магнитные фазовые превращения в  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$  исследовалось также в [28]. Было показано, что с увеличением  $x$  температура Кюри  $T_c$  линейно растет, тогда как температура фазового перехода в состояние с ор-

битальным упорядочением  $T_{OO}$  и сильным статическим ЯТ-искажением кристаллической решетки при этом уменьшается. Графики концентрационных зависимостей  $T_c(x)$  и  $T_{OO}(x)$  пересекаются при температуре 210 К вблизи концентрации  $x = 0.145$ . Спин-волновые возбуждения вблизи мультикритической точки  $T$ - $x$ -фазовой диаграммы системы  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ , содержащей скошенную АФМ-фазу, были изучены в [29].

Исследования температурных и полевых зависимостей намагниченности, проведенные в [30] в слаболегированных монокристаллах  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  ( $0.06 \leq x \leq 0.15$ ), четко показали возможность объяснения эволюции намагниченности образцов только в рамках однородного скошенного состояния. В образце с минимальной концентрацией примеси Sr  $x = 0.06$  в ZFC-режиме измерения намагниченности был обнаружен фазовый переход в скошенное АФМ-состояние с температурой  $T_{\text{CAF}} \approx 132$  К. По данным измерения  $M(T)$  в FC-режиме был найден магнитный момент образца при 4.2 К, равный  $0.33 \mu_B/\text{Mn}$ , что значительно меньше, чем его значение  $(4-0.06) \mu_B/\text{Mn} = 3.94 \mu_B/\text{Mn}$ , ожидаемое при коллинеарном выстраивании спинов Mn. При анализе гистерезисной кривой  $M(H)$ , измеренной при 4.2 К, было определено поле коэрцитивности  $H_c \approx 6.1$  кОе. Теоретический анализ полученного экспериментального результата позволил доказать, что такое большое поле коэрцитивности не может существовать в неоднородном образце  $\text{La}_{0.94}\text{Sr}_{0.06}\text{MnO}_3$ , состоящем из ФМ- и АФМ-областей, в котором ожидаемое поле  $H_c$  не должно превышать 4 кОе. Анализ полевых зависимостей  $M(H)$  при различных температурах был произведен в рамках модели скошенного АФМ-состояния. Было установлено постоянство магнитной восприимчивости в сильных магнитных полях (линейная зависимость намагниченности от напряженности внешнего магнитного поля), что хорошо согласуется с классической моделью де Жена двойного обмена в допированных манганитах [31], которая полностью объяснила причину формирования скошенного состояния спинов марганца в низкотемпературной фазе системы  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  ( $0 \leq x \leq 0.2$ ). В слабых магнитных полях угол  $\Theta$  между намагниченностями соседних  $ab$ -плоскостей практически не меняется, и наблюдаемые нелинейные изменения намагниченности в слабых полях вызваны изменением угла между  $c$ -осью и направлением намагниченности образца, индуцированной внешним полем. Скачок кривой намагниченности вблизи поля  $\sim 20$  кОе авторы связывают с магнитной анизотропией данного образца. В образцах с  $x = 0.11, 0.125$  и  $0.140$  при 4.2 К были получены кривые намагничивания  $M(H)$ , которые характерны для коллинеарного ФМ-упорядочения спинов марганца.

Модель де Жена двойного обмена в допированных манганитах может быть использована также для качественного объяснения эволюции скошенного состояния в  $\text{La}_{1-y}\text{Pr}_y\text{MnO}_{3+\delta}$  (рис. 7, 8). Концентрационная зависимость критической температуры перехода в скошенное состояние спинов Mn в

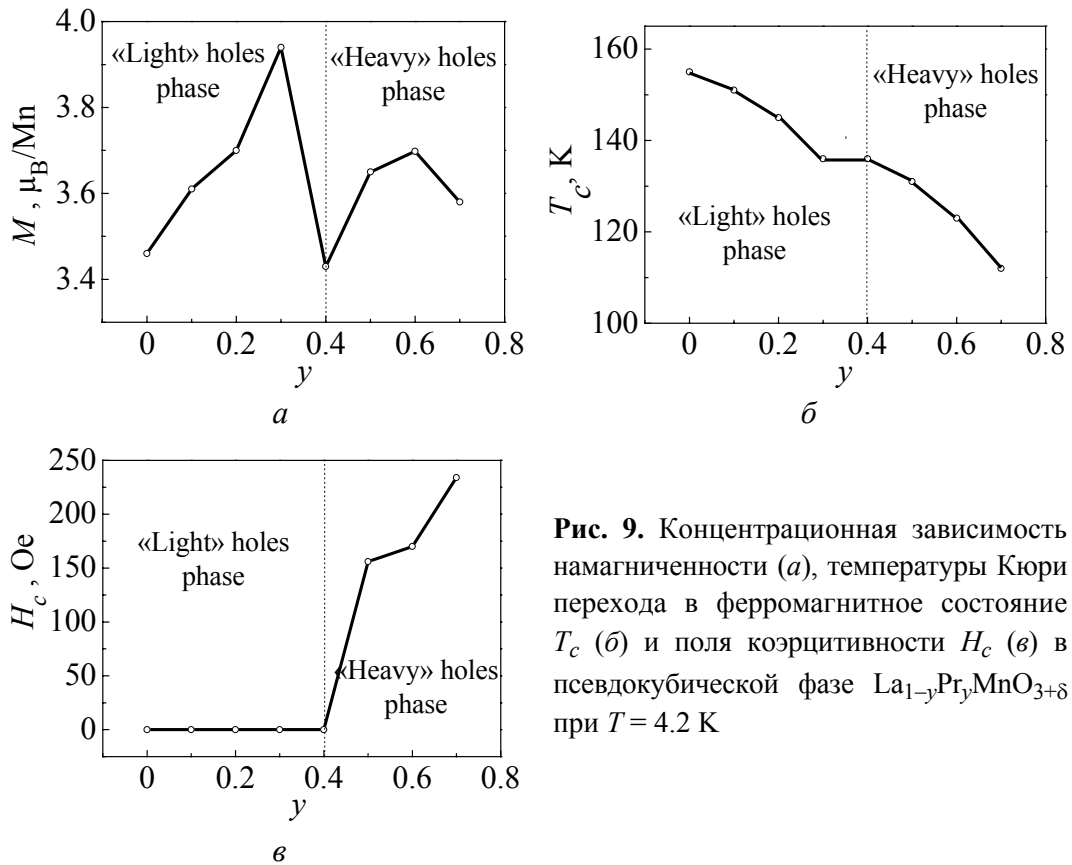
системе  $\text{La}_{1-y}\text{Pr}_y\text{MnO}_{3+\delta}$  (рис. 7) имеет вид широкого пика с вершиной вблизи  $O^* - O'$ -структурного фазового перехода, внешне подобного пику концентрационной зависимости температуры перехода  $T_1(x)$  в скошенное состояние слоистого допированного антиферромагнетика типа  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ , представленной на теоретической магнитной  $T$ - $x$ -фазовой диаграмме в [31]. Согласно полученной де Женом  $T$ - $x$ -фазовой диаграмме в зависимости от величины температуры и значений параметра  $\xi = b_c x / |J| S^2$  (где  $b_c$  – интеграл прыжков носителей заряда между  $ab$ -плоскостями вдоль  $c$ -оси,  $J$  – величина межплоскостного обменного взаимодействия) в системе спинов Mn реализуются несколько видов магнитных структур. Для значений  $2.5 < \xi < 4$  уменьшение параметра  $\xi$  (пропорционального концентрации примеси  $x$ ) приводит к линейному падению температуры  $T_c$  перехода в ФМ-состояние с коллинеарной ориентацией спинов Mn и соответственно почти линейному росту температуры  $T_1 \propto 1/\xi = |J| S^2 / b_c x$  перехода в скошенное состояние вплоть до их пересечения при  $\xi = 2.5$ . В псевдокубической фазе  $O^*$  системы  $\text{La}_{1-y}\text{Pr}_y\text{MnO}_{3+\delta}$ , в которой доминируют  $\text{GdFeO}_3$ -искажения решетки, с ростом концентрации Pr в интервале  $0 \leq y \leq 0.7$  не происходит изменение концентрации свободных дырок, однако растет интеграл межплоскостного АФМ-обмена  $J$  относительно двойного обмена прыжкового интеграла  $b_c$ , вызванный уменьшением угла между Mn–O–Mn-связями [32]. Это, по видимому, приводит к уменьшению параметра  $\xi$  и соответственно нелинейному росту температуры  $T_{\text{FM}}$  перехода из коллинеарного в скошенное ФМ-состояние вплоть до неполного сближения ее с температурой  $T_c$  на границе между  $O^*$ - и  $O'$ -кристаллическими фазами. При структурном  $O^* - O'$ -фазовом переходе ситуация меняется кардинальным образом вследствие появления статических ЯТ-искажений кристаллической решетки, которые приводят к снятию вырождения  $e_g$ -состояний свободных носителей заряда. Как было показано в теоретической работе [22], появление и рост статических ЯТ-искажений кристаллической решетки приводит к резкому снижению величины межплоскостного обмена  $J$  с ростом ЯТ-искажений кислородных октаэдров, что может привести к увеличению параметра  $\xi$  и соответственно к падению температуры перехода в скошенное АФМ-состояние с ростом  $y$ , обнаруженному в данной работе (рис. 7). Таким образом, в результате конкуренции двух различных типов искажений кристаллической решетки, которая приводит к различному поведению интеграла  $J$  межслойного АФМ-обмена в псевдокубической и орторомбической фазах системы  $\text{La}_{1-y}\text{Pr}_y\text{MnO}_{3+\delta}$ , концентрационная зависимость температуры перехода в скошенное состояние спинов Mn имеет вид широкого пика с вершиной вблизи  $O^* - O'$ -структурного фазового перехода.

Согласно де Жену для манганитов со скошенной ориентацией спинов ожидается ненулевая восприимчивость в сильных полях благодаря измене-

нию угла между магнитными моментами соседних  $ab$ -плоскостей, индуцированному внешним полем. Эта восприимчивость изотропна, так как в достаточно сильных полях можно пренебречь поправками, связанными с наличием магнитной анизотропии и доменной структуры. Система спинов в сильном внешнем магнитном поле поворачивается так, что результирующий ФМ-момент располагается параллельно полю, что существенно облегчает анализ экспериментальных результатов. Намагниченность двухподрешеточной системы спинов в сильном поле  $H$  связана с углом скоса  $\Theta$  простым соотношением:  $M(H) = I \cos(\Theta/2)$  (где  $I/2$  – намагниченность одного слоя;  $\cos(\Theta/2) = b_c x / 4 |J| S^2 + HI/4 |J| NS^2 \gamma_0$ ;  $\Theta$  – угол между намагниченностями соседних слоев в поле  $H$ ) [31]. Используя результаты измерения намагниченности при 4.2 К в поле 12 кОе (рис. 8,а) и простое выражение для  $M(H)$ , можно легко рассчитать концентрационную зависимость  $\Theta(y)$  в твердых растворах  $\text{La}_{1-y}\text{Pr}_y\text{MnO}_{3+\delta}$  (рис. 8,б), предполагая, что намагниченность отдельных слоев  $I$  не меняется существенно при замещении La на Pr. Резкое падение намагниченности с ростом  $y$  в орторомбической  $O'$ -фазе для значений  $y \geq y_c = 0.7$  до  $2.62 \mu\text{B}/\text{Mn}$  при  $y = 1$  в рамках классической модели скошенного антиферромагнетизма де Жена можно объяснить сильным уменьшением межплоскостного прыжкового интеграла  $b_c$ -носителей, вызванного появлением и ростом кооперативных ЯТ-искажений кристаллической решетки. В то же время поведение намагниченности в псевдокубической фазе  $\text{La}_{1-y}\text{Pr}_y\text{MnO}_{3+\delta}$  носит значительно более сложный (аномальный) характер и требует особого рассмотрения.

### 5. S-образная сингулярность концентрационных зависимостей магнитных и структурных свойств, вызванная $\text{GdFeO}_3$ -типом искажений псевдокубической решетки

В данной работе впервые представлены и объяснены необычные особенности в виде пиков и изгибов концентрационных зависимостей магнитных и структурных свойств в псевдокубической фазе самодопированных манганитов  $\text{La}_{1-y}\text{Pr}_y\text{MnO}_{3+\delta}$  с концентрацией дырок  $n_h \approx 0.2$  в интервале температур 4.2–300 К вблизи критической концентрации редкоземельного иона празеодима  $y^* = 0.4$ , которые не укладываются в общепринятые представления о влиянии вращений  $\text{MnO}_6$ -кислородных октаэдров на электронные и магнитные свойства допированных манганитов, индуцированных замещением La на Pr. Предполагается, что найденные особенности обусловлены эволюцией сингулярностей электронной плотности состояний  $\rho(E)$  и дисперсии квазичастиц вблизи  $E_F$  при замещении La на Pr, появление которых вызвано неполным нестингом поверхности Ферми в псевдокубической фазе  $\text{La}_{1-y}\text{Pr}_y\text{MnO}_{3+\delta}$  при наличии сильной связи квазисвободных дырок с низкоэнергетическими оптическими фононами. Как видно из рис. 9,а, в интервале концентраций  $0 \leq y \leq 0.4$  наблюдается острый интенсивный пик намагниченности с вершиной



**Рис. 9.** Концентрационная зависимость намагниченности (а), температуры Кюри перехода в ферромагнитное состояние  $T_c$  (б) и поля коэрцитивности  $H_c$  (в) в псевдокубической фазе  $\text{La}_{1-y}\text{Pr}_y\text{MnO}_{3+\delta}$  при  $T = 4.2$  К

при  $y = 0.3$  с последующим резким падением. При дальнейшем росте содержания празеодима в образцах формируется менее выраженная особенность кривой  $M(y)$  в виде холма с вершиной вблизи  $y = 0.6$ . Таким образом, результирующая  $s$ -образная кривая концентрационной зависимости намагниченности в псевдокубической фазе  $\text{La}_{1-y}\text{Pr}_y\text{MnO}_{3+\delta}$ -манганитов при 4.2 К представляет собой суперпозицию узкого и широкого пиков, разделенных четкой границей вблизи  $y^* = 0.4$  ( $\langle r_A \rangle \approx 1.204 \text{ \AA}$ ). Согласно модели де Жена двойного ФМ-обмена [31] намагниченность скошенной двухподрешеточной структуры спинов  $A$ -типа в допированных манганитах пропорциональна концентрации свободных дырок  $n_h$ , осуществляющих ФМ-обмен, которая в исследованной в данной работе системе  $\text{La}_{1-y}\text{Pr}_y\text{MnO}_{3+\delta}$  остается постоянной с ростом  $y$ . Поэтому естественно предположить, что обнаруженная в данной работе  $s$ -образная сингулярность намагниченности в скошенной ФМ-фазе при 4.2 К соответствует подобной  $s$ -образной сингулярности плотности  $\rho(E)$  электронных состояний и дисперсии квазичастиц вблизи  $E_F$ , обнаруженной ранее при низких температурах в ФМ-фазе манганитов с различной структурой и уровнем допирования методом ARPES [33–40].

Изовалентное замещение La на редкоземельный ион меньшего радиуса не приводит к непосредственному изменению концентрации свободных дырок  $n_h$  в образцах, но их кинетическая энергия  $E$  и волновой вектор  $\mathbf{k}$  непрерыв-

но уменьшаются при замещении La вследствие уменьшения угла  $\vartheta$  между Mn–O–Mn-связями, что может привести к фазовому переходу М–Д. В условиях нестинга поверхности Ферми согласно данным ARPES, полученным ранее для ФМ-манганитов с кубической структурой, это должно привести к резким изменениям плотности электронных состояний  $\rho(E)$  и дисперсии квази-частиц  $E(k)$  вблизи  $E_F$  и соответственно к появлению сингулярностей в концентрационных зависимостях транспортных и магнитных свойств. Признаки  $s$ -образной особенности плотности состояний вблизи  $E_F$  были впервые обнаружены методом ARPES в системе двухслойных манганитов  $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$  [33]. Дисперсионная кривая для образца с  $x = 0.4$  вблизи  $k_F$  имела аномальный изгиб, который, по мнению авторов, был вызван флуктуирующей волной зарядовой плотности, ответственной за появление псевдощели. Дисперсионное соотношение в общем виде содержит дополнительный член – собственную энергию  $\text{Re}\Sigma(\mathbf{k},\omega)$ , который включает в себя всю информацию о взаимодействиях в системе частиц и квазичастиц. Присутствие электрон-фононного взаимодействия вблизи  $E_F$  может модифицировать дисперсию дырок таким образом, что эти фононы «одевают» дырки и делают их более тяжелыми. Данный эффект имеет место в узком интервале значений энергии связи  $\sim \omega_D$  вблизи  $E_F$ , в котором существуют как бы две дисперсии. Это приводит к  $s$ -образному изгибу дисперсионной кривой  $E(k)$  вблизи уровня Ферми, вызванного неустойчивостью электронных свойств, который можно рассматривать как *фазовый переход от режима «легких» дырок («light holes») к режиму «тяжелых» дырок («heavy holes»)*. При малом интервале энергии связи параболическая дисперсия должна выглядеть как прямая линия. Однако полученная экспериментально кривая  $E(k)$  показывает изгиб вокруг энергии связи 50 meV относительно  $E_F$  в виде пика дополнительной энергии взаимодействия  $\text{Re}\Sigma(\mathbf{k},\omega)$ . Пики в  $\text{Re}\Sigma(\mathbf{k},\omega) \sim 50$  meV представляют энергии фононных мод, связанных с электронами. Аномальное поведение спектрального веса в виде узкого пика фотоэмиссии вблизи  $E_F$  наблюдалось ранее при 80 К в образцах  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$  с кристаллической решеткой типа перовскита [34].

Аномальное поведение дисперсии волнового вектора, вызванное перенормировкой дисперсии дырок низкоэнергетическими оптическими фононами, было обнаружено также в образцах  $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$  при 20 К при диагональных направлениях (110) волнового вектора [35]. Наблюдалась необычная структура фотоэмиссионного спектра «пик–провал–холм», соответствующая распаду спектрального веса на узкий пик когерентного возбуждения квазичастиц, который пересекает  $E_F$  и затем трансформируется в широкую особенность некогерентной эмиссии. Вследствие сильного электрон-фононного взаимодействия спектральный вес вблизи  $E_F$  расщепляется на две ветви: 1) хорошо выраженный пик с очень узкой дисперсией  $\approx 50$  meV и 2) «размазанный» пик, накладывающийся на параболическую дисперсию в



интервале энергий 300 meV ниже  $E_F$ . Такие особенности спектрального веса часто связывают с перенормировкой дисперсии  $e_g$ -зоны электронов оптическими фононами, при которой электроны, «сохраняющие память» об исходном невозмущенном состоянии, образуют когерентную или не взаимодействующую с фононами часть ансамбля электронов, ответственную за образование острого пика фотоэмиссии вблизи  $E_F$ . Более слабый широкий пик фотоэмиссии соответствует части электронного ансамбля с более сильным взаимодействием с ансамблем фононов с большей энергией, которое приводит к «потере памяти» о невозмущенном состоянии. Аномальное поведение дисперсии наблюдалось только для [110]-направлений волнового вектора, и узкий пик вблизи  $E_F$ , по мнению авторов, соответствует квазичастицам с эффективной массой  $m^* \approx 5.6$ . Однако в более поздних работах [36,37]  $s$ -образная дисперсия в двухслойных манганитах была обнаружена в [100]-направлениях волнового вектора, и эффективная масса квазичастиц по их оценкам имела более умеренную величину  $m^* \approx 2$ .

В работе [36] были детально исследованы электронные свойства двухслойных манганитов  $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$  ( $0.36 \leq x \leq 0.4$ ) при 20 К методами ARPES и неупругого рассеяния нейтронов. Большой интерес представляет четко выраженный  $s$ -образный изгиб дырочных дисперсионных кривых  $E(k_x)$  вокруг значений волнового вектора квазичастиц  $k_x \sim 0.15\pi/a$ , соответствующих плоским участкам поверхности Ферми. Аномальное  $s$ -образное отклонение от обычной для металлов параболической дисперсии плотности электронных состояний вокруг  $E_F$  свидетельствует о наличии в системе  $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$  сильной электрон-фононной связи. Эти отклонения происходят благодаря многочастичным эффектам, которые описываются реальной частью собственной энергии электронов  $\text{Re}\Sigma(\mathbf{k},\omega)$ . Резкие изменения наклона дисперсионных кривых  $E(k_x)$  вблизи  $E_F$  соответствуют изменениям скоростей квазичастиц на поверхности Ферми вследствие их перенормировки фононами. Наклоны ренормализованных и неренормализованных дисперсионных кривых  $E(k_x)$  вблизи  $E_F$  дают соответственно перенормированную и исходную скорости Ферми. Согласно простой модели электрон-фононной связи их отношение равно  $1 + \lambda$ , где  $\lambda$  – постоянная электрон-фононной связи. В образцах  $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$  с  $x = 0.36-0.38$  было найдено значение  $\lambda \sim 1$ . Обычно в манганитах в области низких температур реализуется стандартное металлическое состояние без корреляционных эффектов. Величина электрон-фононной связи  $\lambda \sim 1$ , найденная для  $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$  с  $x = 0.36-0.38$ , соответствует переходному режиму от промежуточной к сильной электрон-фононной связи. В таком режиме даже слабое изменение параметров системы, которое вызывает небольшой рост связи, может привести к локализации дырок в виде поляронов малого радиуса и соответственно переходу М–Д. Основываясь на максимуме в  $\text{Re}\Sigma(\mathbf{k},\omega)$  вблизи 50 meV, авторы оценили энергию фононной моды, ответственной за обнаруженный

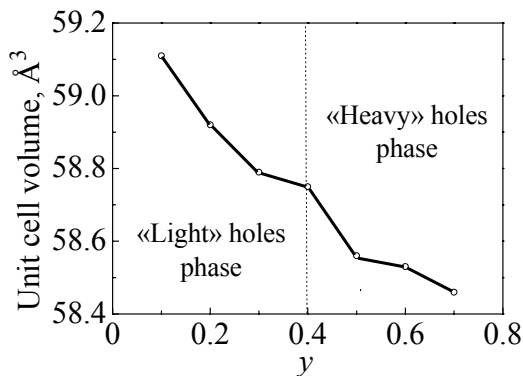
эффект, величиной  $\sim 60$  meV. Вблизи этой энергии наблюдалась также четкая ступенька скорости рассеяния квазичастиц. Таким образом, изгибы дисперсионных кривых позволили точно определить, с какой модой связываются дырки в  $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ -манганитах. Ферми-поверхность должна быть очень чувствительна к оптическому фонону с импульсом, равным волновому вектору нестинга  $q \sim 0.27(2\pi/a, 0)$  или  $0.27(2\pi/a, 2\pi/a)$ . Измерения рассеяния нейтронов позволили установить, что оптические фононы с энергией  $\sim 60$  meV, связанные с растяжением Mn–O–Mn-связей, могут удовлетворить этим условиям.

Как видно из рис. 9,б, концентрационная зависимость температуры фазового перехода в ферромагнитное состояние  $T_c(y)$  состоит из двух близких по форме нелинейных участков, разделенных узкой полочкой шириной  $\Delta y = 0.1$  вблизи  $y^*$ . С ростом концентрации празеодима происходит хорошо известное падение температуры Кюри, вызванное близким к линейному уменьшению ширины зоны проводимости в манганитах при изовалентном замещении La редкоземельными ионами с меньшим радиусом. Однако характерный изгиб  $T_c(y)$  в виде узкой полочки вблизи  $y^* = 0.4$  является аномальным и требует особого рассмотрения. Будем исходить из простого и интуитивно понятного соотношения  $T_c \propto W\rho(E_F)$  между температурой Кюри фазового перехода в ФМ-состояние, шириной зоны проводимости  $W$  и плотностью электронных состояний  $\rho(E_F)$  на уровне Ферми. Это упрощенное соотношение позволяет нам на качественном уровне объяснить появление аномалий на кривой  $T_c(y)$ . Близкое к линейному монотонное понижение  $T_c$  с ростом концентрации Pr хорошо известно и объясняется непрерывным (линейным) уменьшением ширины зоны проводимости  $W$  вследствие уменьшения угла между Mn–O–Mn-связями, индуцированного замещением ионов  $\text{La}^{3+}$  на редкоземельный ион с меньшим радиусом.

Таким образом, появление полочки  $T_c(y)$  вблизи  $y^*$  может быть связано только с изменением плотности состояний свободных дырок  $\rho(E_F)$ , ответственных за ферромагнитный обмен, вызванный перестройкой электронного спектра вблизи  $E_F$ . Предполагается, что при высоких температурах происходит сглаживание рассмотренной выше  $s$ -образной сигнулярности плотности состояний дырок в системе  $\text{La}_{1-y}\text{Pr}_y\text{MnO}_{3+\delta}$  вблизи концентрации  $y^*$  при 4.2 К, которое приводит к сильному изменению ее формы в области температур  $\sim 140$  К: сингулярность «размазывается» в интервале концентраций  $0 \leq y \leq 0.7$ , при этом вблизи  $y^*$  вместо острого пика плотности состояний  $\rho(E_F)$  сохраняется аномальная полочка  $T_c(y)$ . Аналогичные изменения спектральной плотности состояний квазичастиц вблизи  $E_F$  с ростом температуры наблюдались ранее в двухслойных манганитах методом ARPES [37,38]. Было найдено, что спектральный вес когерентного пика квазичастиц в манганите  $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$  ( $x = 0.36$ ) с  $T_c \approx 130$  К уменьшался непрерывно с ростом температуры без существенного уширения пика. Пик наблюдался в широком интервале тем-

ператур 20–185 К, т.е. при температурах, значительно ниже и выше температуры перехода в металлическое ФМ-состояние.

Анализ петель гистерезиса кривых  $M(H)$ , снятых при 4.2 К в полях  $\pm 12$  кОе, позволил установить, что коэрцитивное поле  $H_c$ , характеризующее, как известно, степень анизотропии обменного взаимодействия в системе спинов марганца в манганитах, равно нулю в образцах с  $0 \leq y \leq 0.4$ , что свидетельствует об отсутствии анизотропии двойного обмена и, следовательно, об отсутствии анизотропии в перемещениях свободных дырок в этих образцах как внутри  $ab$ -плоскостей, так и между плоскостями. В то же время в соединениях  $\text{La}_{1-y}\text{Pr}_y\text{MnO}_{3+\delta}$  с  $y \geq y^*$  наблюдалось резкое увеличение поля коэрцитивности с ростом  $y$  до значения  $H_c = 0.9$  кОе для  $y = 1$ . Вблизи концентрации  $y^* = 0.4$  обнаружен скачок коэрцитивного поля (рис. 9, в) от нуля до 160 Ое, вызванный, по-видимому, скачком анизотропии двойного обмена вблизи  $y^*$  вследствие скачкообразного электронного фазового перехода свободных носителей заряда из режима «легких» дырок в режим «тяжелых» дырок. Переход свободных дырок, ответственных за ферромагнитный обмен в металлической фазе манганитов, из режима частиц, не взаимодействующих с фононами («легкие» дырки), в режим квазичастиц («тяжелые» дырки), как правило, происходит резко и сильно зависит от направления их волнового вектора  $\mathbf{k}$ . Так, например, в работе [39] было установлено, что в  $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ -манганитах с  $x \approx 0.59$  при  $\mathbf{k} \parallel (100)$ -направлениям постоянная электрон-фононной связи  $\lambda \sim 1$ , тогда как для  $\mathbf{k} \parallel (110)$   $\lambda \sim 2$ . Представляет также интерес полученный в [18] результат, что при изменении ФМ-основного состояния системы  $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$  для  $x = 0.36, 0.38$  на антиферромагнитное  $A$ -типа для  $x \approx 0.59$  аномальный изгиб дисперсионной кривой  $E(k)$  становится скачкообразным. Таким образом, скачок поля коэрцитивности в  $\text{La}_{1-y}\text{Pr}_y\text{MnO}_{3+\delta}$  при 4.2 К может быть связан со скачкообразным изменением тензора эффективной массы дырок  $m^*(\mathbf{k})$  от сферической формы к эллипсоидальной, индуцированным внутренними искажениями кристаллической решетки.



**Рис. 10.** Концентрационная зависимость объема элементарной ячейки  $V(y)$  в псевдокубической фазе  $\text{La}_{1-y}\text{Pr}_y\text{MnO}_{3+\delta}$  при  $T = 300$  К

Модифицированная ростом температуры  $s$ -образная аномалия кривой намагниченности при 4.2 К проявилась также и в аномалии концентрационной зависимости параметров кристаллической решетки в псевдокубической фазе  $\text{La}_{1-y}\text{Pr}_y\text{MnO}_{3+\delta}$ , измеренных при 300 К методом дифракции рентгеновских лучей. Как видно из рис. 10, объем элементарной ячейки  $V(y) \approx abc/\sqrt{2}$  вблизи  $y^*$  имеет четко выраженную сингулярность, подобную аномалии концентрационной зависимости намагни-

ченности при 4.2 К и температуры Кюри фазового перехода в ФМ-состояние, что хорошо согласуется с известным аномальным поведением дисперсии и интенсивности низкочастотных оптических фононов в системе  $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$  при нестинге поверхности Ферми [36]. Согласно теоретической модели электрон-фононной связи в купратах [40], предложенной для объяснения аномального поведения спектров ARPES, энергия фононной моды, ответственной за изгиб дисперсии  $E(k)$  при нестинге поверхности Ферми, должна совпадать с энергией электронов с волновым вектором  $\mathbf{k}_{\text{nest}}$ . Величины энергии и волновых векторов квазичастиц, соответствующих сингулярностям спектров ARPES в [36], хорошо совпадают с измеренными частотами фононов, растягивающих Mn–O-связи в (100)- и (110)-направлениях. Эта близость между энергией изгиба дисперсии  $E(k)$  и энергией фононов, с одной стороны, и соответствующими векторами нестинга  $\mathbf{k}_{\text{nest}}$  и волновыми векторами фононов – с другой, дает уверенность в том, что именно фононы, растягивающие Mn–O-связи, обеспечивают сильную связь кристаллической решетки с квазичастицами в манганитах. Это подтверждается также концентрационной зависимостью объема элементарной ячейки в  $\text{La}_{1-y}\text{Pr}_y\text{MnO}_{3+\delta}$ , полученной в данной работе при 300 К.

## 6. Заключение

Проведено исследование влияния двух конкурирующих типов искажений кристаллической решетки (GdFeO<sub>3</sub>- и ЯТ-искажения) на структурные и магнитные превращения системы самодопированных манганитов  $\text{La}_{1-y}\text{Pr}_y\text{MnO}_{3+\delta}$ . При 300 К кристаллическая структура системы  $\text{La}_{1-y}\text{Pr}_y\text{MnO}_{3+\delta}$  ( $\delta \approx 0.1$ ,  $0 \leq y \leq 1$ ) поэтапно изменяется с ростом  $y$  от ромбоэдрической  $R3c$ -фазы к  $Pbnm$ -орторомбической (псевдокубической) фазе  $O^*$  при критической концентрации  $y_{c1} \approx 0.1$  с последующим переходом в  $Pbnm$ -орторомбическую фазу  $O'$  со статическими ЯТ-искажениями кристаллической решетки при  $y_{c2} \approx 0.7$ . Предполагается, что при уменьшении ионного радиуса  $\langle r_A \rangle$ , вызванном изовалентным замещением ионов  $\text{La}^{3+}$  ( $r_{\text{La}} \approx 1.216 \text{ \AA}$ ) ионами  $\text{Pr}^{3+}$  ( $r_{\text{Pr}} \approx 1.179 \text{ \AA}$ ), наряду с вращением кислородных MnO<sub>6</sub>-октаэдров (GdFeO<sub>3</sub>-тип искажений решетки), происходит рост длины корреляций локальных ЯТ-искажений, который приводит к появлению и росту статических ЯТ-искажений кристаллической решетки и соответственно к переходу от псевдокубической  $O^*$ -фазы к орторомбической  $O'$ -фазе.

Обнаружена тесная связь между ростом двух типов искажений кристаллической решетки и ослаблением двойного ФМ-обмена, что приводит к фрустрации коллинеарного ФМ-состояния в исходном образце и формированию скошенной АФМ-структуры в орторомбической  $O'$ -фазе. Эволюция скошенного состояния спинов Mn качественно объяснена в рамках модели де Жена двойного ферромагнитного обмена. Предполагается, что конкуренция двух типов искажений кристаллической решетки приводит к различно-

му поведению межплоскостного АФМ-обмена в псевдокубической и орторомбической фазах системы  $\text{La}_{1-y}\text{Pr}_y\text{MnO}_{3+\delta}$ , вследствие чего концентрационная зависимость температуры перехода в скошенное состояние спинов Mn имеет вид широкого пика с вершиной вблизи  $\text{O}^*-\text{O}'$ -структурного фазового перехода. Резкое падение намагниченности с ростом  $y$  в орторомбической  $\text{O}'$ -фазе для  $y \geq y_{c2} = 0.7$  можно объяснить уменьшением вероятности межплоскостных прыжков носителей заряда, связанного с появлением и ростом кооперативных ЯТ-искажений кристаллической решетки. В то же время поведение намагниченности в ФМ-псевдокубической фазе  $\text{La}_{1-y}\text{Pr}_y\text{MnO}_{3+\delta}$  носит аномальный характер и может быть объяснено в рамках существующих представлений о влиянии нестинга поверхности Ферми на перенормировку плотности электронных состояний и дисперсию дырок вблизи уровня Ферми при наличии сильной связи дырок с низкочастотными оптическими фононами растяжения Mn–O-связей. Предполагается, что замещение La на Pr индуцирует электронный фазовый переход носителей заряда от режима «легких» дырок к режиму «тяжелых» дырок. Трансформация дырок в квазичастицы с ростом концентрации Pr происходит скачком, т.е. имеет признаки фазового перехода первого рода типа перехода Мотта М–Д.

Автор благодарен сотрудникам института В.И. Каменеву, В.П. Дьяконову, З.Ф. Кравченко за техническую помощь, оказанную в проведении экспериментов и изготовлении высококачественных образцов керамики.

1. H.Y. Hwang, S-W. Cheong, P.G. Radaelli, M. Marezio, and B. Batlogg, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 914 (1995).
2. P.G. Radaelli, G. Iannone, M. Marezio, H.Y. Hwang, S-W. Cheong, J.D. Jorgensen, and D.N. Argyriou, *Phys. Rev.* **B56**, 8265 (1997).
3. Garcia-Muñoz, J. Fontcuberta, B. Martinez, A. Seffar, S. Pinol, and X. Obradors, *Phys. Rev.* **B55**, R668 (1997); J. Fontcuberta, B. Martinez, A. Seffar, S. Piñol, J.L. Garcia-Muñoz, and X. Obradors, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 1122 (1996).
4. E.O. Wollan and W.C. Koehler, *Phys. Rev.* **100**, 545 (1955).
5. Q. Huang, A. Santoro, J.W. Lynn, R.W. Erwin, J.A. Borchers, J.L. Peng, K. Ghosh, and R.L. Greene, *Phys. Rev.* **B58**, 2684 (1998).
6. D. Cox, P.G. Radaelli, M. Marezio, and S-W. Cheong, *Phys. Rev.* **B57**, 3305 (1998).
7. Z. Jirak, S. Krupicka, Z. Simsa, M. Dlouha, and S. Vratislav, *J. Magn. Magn. Mater.* **53**, 153 (1985).
8. H. Yoshizawa, H. Kowano, Y. Tomioka, and Y. Tokura, *Phys. Rev.* **B52**, 13145 (1995).
9. A.M. Balagurov, V.Yu. Pomjakushin, D.V. Sheptyakov, V.L. Aksenov, N.A. Babushkina, L.M. Belova, A.H. Taldenkov, A.V. Inyushkin, P. Fischer, M. Gutmann, L. Keller, O.Yu. Gorbenco, and A.R. Kaul, *Phys. Rev.* **B60**, 383 (1999).
10. M. Uehara, S. Mori, C.H. Chen, S-W. Cheong, *Nature (London)* **399**, 560 (1999).
11. P. Littlewood, *Nature (London)* **399**, 529 (1999).

12. *A.M. Balagurov, V.Yu. Pomjakushin, D.V. Sheptyakov, V.L. Aksenov, P. Fischer, L. Keller, O.Yu. Gorbenko, A.R. Kaul, and N.A. Babushkina*, Phys. Rev. **B64**, 024420 (2001).
13. *J. Mira, J. Rivas, L.E. Hueso, F. Rivadulla, M.A. Lopez Quentela, M.A. Senaris Rodriguez, and C.A. Ramos*, Phys. Rev. **B65**, 024418 (2001).
14. *Ф.Н. Буханько, В.П. Дьяконов, Н.А. Дорошенко, В.И. Каменев, Э.Е. Зубов, Ю. Буханцев, Г. Шимчак*, Сборник трудов 7-го Международного симпозиума «Фазовые превращения в твердых растворах и сплавах» ОМА-2004 (6–10 сентября 2004 г., г. Сочи, Россия), с. 49–52; Сборник трудов 7-го Международного симпозиума «Порядок, беспорядок и свойства оксидов» ODPO-2004 (13–16 сентября 2004 г., г. Сочи, Россия), с. 41–44.
15. *Ф.Н. Буханько, В.П. Дьяконов, Н.А. Дорошенко, В.И. Каменев, Г. Шимчак*, Сборник трудов 8-го Международного симпозиума «Фазовые превращения в твердых растворах и сплавах» ОМА-2005 (12–16 сентября 2005 г., г. Сочи, Россия), т. 1, с. 51–54; Сборник трудов 8-го Международного симпозиума «Порядок, беспорядок и свойства оксидов» ODPO-2005 (19–22 сентября 2005 г., г. Сочи, Россия), т. 1, с. 52–55.
16. *V. Dyakonov, F. Bukhanko, V. Kamenev, E. Zubov et al.*, Phys. Rev. **B74**, 024418 (2006).
17. *F. Prado, R.D. Sanchez, A. Caneiro, M.T. Causa, and M. Tovar*, J. Solid State Chem. **146**, 418 (1999).
18. *E. Granado, N.O. Moreno, A. Garcia, J.A. Sanjurjo, C. Rettori, I. Torriani, S.B. Oseroff, J.J. Neumeier, K.J. McClellan, S-W. Cheong, and Y. Tokura*, Phys. Rev. **B58**, 11435 (1998).
19. *B.B. Van Aken, A. Meetsma, Y. Tomioka, Y. Tokura, and T.T.M. Palstra*, Phys. Rev. **B66**, 224414 (2002).
20. *J.L. Garcia-Muñoz, M. Suaaidi, J. Fontcuberta, and J. Rodriguez-Carvajal*, PRB **55**, 34 (1997).
21. *J.B. Goodenough*, Phys. Rev. **100**, 564 (1955); Phys. Rev. **124**, 373 (1961).
22. *I. Solovyev, N. Hamada, and K. Terakura*, Phys. Rev. Lett. **76**, 4825 (1996).
23. *Gen Matsumoto*, J. Phys. Soc. Japan **29**, 606 (1970); **29**, 615 (1970).
24. *F. Moussa, M. Hennion, G. Biotteau, J. Rodriguez-Carvajal, L. Pinsard, and A. Revcolevschi*, Phys. Rev. **B60**, 12299 (1999).
25. *A. Urushibara, Y. Moritomo, T. Arima, A. Asamitsu, G. Kido, Y. Tokura*, Phys. Rev. **B51**, 14103 (1995).
26. *H. Kawano, R. Kajimoto, M. Kubota, and H. Yoshizava*, Phys. Rev. **B53**, 2202 (1996); **53**, R14709 (1996).
27. *D.N. Argyriou, J.F. Mitchell, C.D. Potter, D.G. Hinks, J.D. Jorgensen, and S.D. Bader*, Phys. Rev. Lett. **76**, 3826 (1996).
28. *B. Dabrowsky, X. Xiong, Z. Bukowski, R. Dybzinski, P.W. Klamut, J.E. Siewenic, O. Chmaissem, J. Shaffer, C.W. Kimball, J.D. Jorgensen, and S. Short*, Phys. Rev. **B60**, 7006 (1999).
29. *F. Moussa, M. Hennion, G. Biotteau, J. Rodriguez-Garvajal, L. Pinsard, and A. Revcolevschi*, Phys. Rev. **B60**, 12299 (1999).
30. *J. Geck, B. Buchner, M. Huckler, R. Klingeler, R. Gross, L. Pinsard-Gaudart, and A. Revcolevschi*, Phys. Rev. **B64**, 144430 (2001).
31. *P.-G. De Gennes*, Phys. Rev. **118**, 141 (1960).

32. Hongsuk Yi, Jaejun Yu, Sung-Ik Lee, Phys. Rev. **B61**, 428 (2000).
33. T. Saitoh, D.S. Dessau, Y. Moritomo, T. Kimura, Y. Tokura, and N. Hamada, Phys. Rev. **B62**, 1039 (2000).
34. J.-H. Park, C.T. Chen, S.-W. Cheong, W. Bao, G. Meigs, V. Chakarian, and Y.U. Idzerda, Phys. Rev. Lett. **76**, 4215 (1996).
35. N. Mannela, W.L. Yang, X.J. Zhou, H. Zheng, J.F. Mitchell, J. Zaanen, T.P. Devereaux, N. Nagaosa, Z. Hussain, and Z.-X. Shen, Nature **438**, 474 (2005).
36. Z. Sun, Y.-D. Chuang, A.V. Fedorov, J.F. Douglas, D. Reznik, F. Weber, N. Aliouane, D.N. Argyriou, H. Zheng, J.F. Mitchell, T. Kimura, Y. Tokura, A. Revcolevschi, and D.S. Dessau, Phys. Rev. Lett. **97**, 056401 (2006).
37. S. de Jong, Y. Huang, I. Santoso, F. Massee, R. Follath, O. Schwarzkopf, L. Patthey, M. Shi, and M.S. Golden, Phys. Rev. **B76**, 235117 (2007).
38. Z. Sun, J.F. Douglas, A.V. Fedorov, Y.-D. Chuang, H. Zheng, J.F. Mitchell, and D.S. Dessau, Nature Physics **3**, 248 (2007).
39. Z. Sun, J.F. Douglas, Q. Wang, D.S. Dessau, A.V. Fedorov, H. Lin, S. Sahracorpi, B. Barbiellini, R.S. Markiewicz, A. Bansil, H. Zheng, and J.F. Mitchell, Phys. Rev. **B78**, 075101 (2008).
40. T. Cuk, D.H. Lu, X.J. Zhou, Z.-X. Shen, T.P. Devereaux, and N. Nagaosa, Phys. Status Solidi **B242**, 11 (2005).

Ф.М. Буханько

### ФАЗОВІ ПЕРЕТВОРЕННЯ В $\text{La}_{1-y}\text{Pr}_y\text{MnO}_{3+\delta}$ ( $0 \leq y \leq 1$ )-МАНГАНІТАХ

Методами дифракції рентгенівських променів і вимірювань температурних і польових залежностей *dc*-намагніченості досліджено структурні й магнітні фазові перетворення в системі самодопованих манганітів  $\text{La}_{1-y}\text{Pr}_y\text{MnO}_{3+\delta}$  ( $\delta \approx 0.1$ ,  $0 \leq y \leq 1$ ). За даними рентгеноструктурного аналізу було встановлено, що при 300 К кристалічна структура з ростом *y* змінюється від ромбоєдричної до псевдокубічної з наступним переходом в орторомбічну фазу з ян-теллеровськими спотвореннями кристалічної ґратки. Низькотемпературні магнітні фазові перетворення добре корелюють зі структурними фазовими переходами при 300 К, що свідчить про тісний зв'язок електронної й магнітної підсистем  $\text{La}_{1-y}\text{Pr}_y\text{MnO}_{3+\delta}$ -манганітів з кристалічною ґраткою. Вперше експериментально досліджено вплив нестинга поверхні Фермі на магнітні й структурні властивості манганітів.

**Ключові слова:** самодоповані манганіти, фазові перетворення, ян-теллеровські спотворення ґратки, скошений стан спінів марганцю, нестінг поверхні Фермі

F.N. Bukhanko

### PHASE TRANSFORMATIONS IN THE $\text{La}_{1-y}\text{Pr}_y\text{MnO}_{3+\delta}$ ( $0 \leq y \leq 1$ ) MANGANITES

Structural and magnetic phase transformations in the system of self-doped manganites  $\text{La}_{1-y}\text{Pr}_y\text{MnO}_{3+\delta}$  ( $\delta \approx 0.1$ ,  $0 \leq y \leq 1$ ) are studied by methods of X-ray diffraction, measu-

rements of temperature and field dependences of  $dc$  magnetization. According to X-ray structure analysis data, at 300 K, the rhombohedral crystal structure is transformed into the pseudo-cubic one with  $y$  increase, being followed by the transition to the orthorhombic phase with Jan-Teller distortions of the lattice. Low-temperature magnetic phase transformations correlate well with the structure phase transitions at 300 K, giving evidences of strong coupling between electron and magnetic subsystems of  $\text{La}_{1-y}\text{Pr}_y\text{MnO}_{3+\delta}$  manganites with crystal lattice. For the first time, the effect of the Fermi surface nesting on the magnetic and structural properties of manganites was studied experimentally.

**Keywords:** self-doped manganites, phase transformations, Jan-Teller lattice distortions, canted state of manganese spins, Fermi surface nesting

**Fig. 1.** Concentration dependence of the lattice parameters of  $\text{La}_{1-y}\text{Pr}_y\text{MnO}_{3+\delta}$  at  $T = 300$  K

**Fig. 2.** Concentration dependence of the lattice parameters  $a^*$ ,  $a$  ( $a$ ) and the lattice cell volume  $V(y)$  in  $\text{La}_{1-y}\text{Pr}_y\text{MnO}_{3+\delta}$  at  $T = 300$  K

**Fig. 3.** Concentration dependence of Mn–O distances  $l$  ( $\Delta$ ),  $m$  ( $\circ$ ) and  $s$  ( $\square$ ) in oxygen octahedrons of  $\text{La}_{1-y}\text{Pr}_y\text{MnO}_{3+\delta}$  at  $T = 300$  K

**Fig. 4.** Temperature dependences of the magnetization  $M(T)$  in  $\text{La}_{1-y}\text{Pr}_y\text{MnO}_{3+\delta}$  at  $y = 0$  ( $\circ$ ), 0.5 ( $\Delta$ ) and 1 ( $\square$ ) ZFC and FC measurement modes

**Fig. 5.** Field dependences of the magnetization  $M(T)$  in  $\text{La}_{1-y}\text{Pr}_y\text{MnO}_{3+\delta}$  at  $T = 4.2$  K and  $y = 0$  ( $\circ$ ), 0.5 ( $\Delta$ ) and 1 ( $\square$ )

**Fig. 6.** Concentration dependence of the coercive field  $H_c(y)$  in  $\text{La}_{1-y}\text{Pr}_y\text{MnO}_{3+\delta}$  at  $T = 4.2$  K

**Fig. 7.** Magnetic phase diagram  $T-y-\langle r_A \rangle$  of the  $\text{La}_{1-y}\text{Pr}_y\text{MnO}_{3+\delta}$  system

**Fig. 8.** Concentration dependence of the magnetization and canting angle of the Mn spins in  $\text{La}_{1-y}\text{Pr}_y\text{MnO}_{3+\delta}$  at  $T = 4.2$  K

**Fig. 9.** Concentration dependence of the magnetization ( $a$ ), the Curie temperature ( $\bar{\theta}$ ) and the coercive field  $H_c$  in the pseudo-cubic phase of  $\text{La}_{1-y}\text{Pr}_y\text{MnO}_{3+\delta}$  at  $T = 4.2$  K

**Fig. 10.** Concentration dependence of the lattice cell volume  $V(y)$  in the pseudo-cubic phase of  $\text{La}_{1-y}\text{Pr}_y\text{MnO}_{3+\delta}$  at  $T = 300$  K