

P14-2003-49

Д. П. Козленко, В. И. Воронин<sup>1</sup>, В. П. Глазков<sup>2</sup>,  
И. В. Медведева<sup>1</sup>, Б. Н. Савенко

**МАГНИТНЫЕ ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ  
В ДОПИРОВАННЫХ ЖЕЛЕЗОМ МАНГАНИТАХ  
 $\text{Pr}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$  ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ**

Направлено в «ЖЭТФ»

---

<sup>1</sup>Институт физики металлов УрО РАН, Екатеринбург  
<sup>2</sup>РНИИ «Курчатовский институт», Москва

## 1. Введение

Перовскитоподобные манганиты  $A_{1-x}A'_xMnO_3$  ( $A$  - редкоземельный,  $A'$  - щелочноземельный элемент) проявляют большое разнообразие магнитных и электронных свойств в зависимости от номера  $A'$  - элемента и его содержания. Большой интерес к изучению этих соединений был вызван открытием эффекта колоссального магнетосопротивления (КМС), обусловленного сильной корреляцией магнитных, электронных и транспортных свойств манганитов [1].

Интересно отметить, что "химическое" давление, т.е. уменьшение среднего радиуса  $A/A'$ - катиона -  $\langle r_A \rangle$  при фиксированной концентрации ( $x$ ), и внешнее высокое давление оказывают качественно различное влияние на магнитные и транспортные свойства манганитов. В обоих случаях наблюдается уменьшение объема элементарной ячейки, однако влияние "химического" давления приводит к снижению температуры перехода диэлектрик - металл  $T_{I-M}$  и температуры Кюри  $T_C$  [2], а приложение внешнего давления ведет к росту  $T_{I-M}$  и  $T_C$  [3]. Предполагается [3], что данное явление связано с различным влиянием "химического" и внешнего давления на ширину зоны носителей заряда  $W$ , которая в рамках модели двойного обмена [4-6] определяет значения  $T_{I-M}$  и  $T_C$ ,  $T_{I-M} \approx T_C \sim W$ . Величина  $W$  определяется значениями длин связей Mn-O и валентных углов Mn-O-Mn в кислородных октаэдрах  $MnO_6$  [3]. Воздействие "химического" давления приводит к уменьшению  $W$  за счет уменьшения валентного угла Mn-O-Mn, а при воздействии внешнего давления ожидается увеличение валентного угла Mn-O-Mn.

Интересными объектами для изучения взаимосвязи между изменениями кристаллической и магнитной структуры, транспортных и магнитных свойств манганитов под влиянием внешнего высокого давления являются соединения  $Pt_{0.7}Ca_{0.3}Mn_{1-y}Fe_yO_3$ . Исходный состав  $Pt_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$  [7, 8] в нормальных условиях имеет орторомбическую структуру (пр. гр.  $Pnma$ ) и является парамагнитным диэлектриком. С понижением температуры при  $T_{CO} \approx 200$  К в нем наблюдается электронный фазовый переход, связанный с зарядовым упорядочением ионов  $Mn^{3+}/Mn^{4+}$  в структуре. При  $T_N \approx 140$  К в  $Pt_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$  происходит переход в антиферромагнитное (АФМ) состояние псевдоСЕ типа. С дальнейшим понижением температуры наблюдается сложное магнитное состояние, включающее АФМ компонент псевдоСЕ типа и ферромагнитный (ФМ) компонент [8, 9]. Согласно [9], появление такого магнитного состояния в  $Pt_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$  обусловлено фазовым расслоением в области низких температур, приводящим к сосуществованию АФМ- и ФМ-фаз. Однако окончательного подтверждения это предположение не получило. Так, в работе [10] признаков фазового расслоения в  $Pt_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$  не наблюдалось, и было установлено, что магнитная структура этого соединения является скошенным антиферромагнетиком, имеющим АФМ- и ФМ-компоненты.

Под воздействием внешнего высокого давления  $P > 0.5$  ГПа в  $Pt_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$  наблюдался фазовый переход диэлектрик - металл, причем с ростом давления происходит заметное увеличение  $T_{I-M}$  [11]. В нейтронографическом исследовании монокристаллов  $Pt_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$  при давлениях до 2 ГПа [12] наблюдалось подавление антиферромагнитной компоненты и рост вклада ферромагнитной компоненты при низких температурах.

Для соединений  $Pt_{1-x}Ca_xMnO_3$  концентрация атомов Ca  $x \approx 0.3$  лежит вблизи фазовой границы, разделяющей области антиферромагнитного и

ферромагнитного состояния, и незначительные вариации химического состава могут привести к изменению магнитного состояния системы. Так, в исследовании систем  $\text{Pr}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$  [13] было установлено, что замещение части атомов Mn атомами Fe приводит к разрушению зарядового упорядочения ионов  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$  и появлению ферромагнитного металлического состояния в области низких температур при  $y > 0,02$ . Подавление зарядового упорядочения ионов  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$  при допировании железом также наблюдалось в системах  $\text{Pr}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$  [14, 15], однако в области низких температур они остаются диэлектриками и переход в металлическое состояние происходит лишь при приложении внешнего магнитного поля [15].

Настоящая работы посвящена исследованию влияния внешнего высокого давления на атомную и магнитную структуру допированных железом манганитов  $\text{Pr}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$  ( $y = 0; 0,1$ ) в области низких температур методом нейтронной дифракции и изучению взаимосвязи между наблюдаемыми структурными изменениями с изменениями магнитных и транспортных свойств.

## 2. Описание эксперимента

Поликристаллические образцы  $\text{Pr}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$  ( $y = 0; 0,1$ ) были приготовлены обычным методом твердофазной реакции. Стехиометрические смеси порошков  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{MnO}_2$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  отжигались в воздухе при температуре 1173 К в течение 24 часов. Синтез проводился при температуре 1473 К в течение 96 часов с промежуточным дроблением и прессованием в таблетки.

Эксперименты проводились на спектрометре ДН-12 [16] на импульсном высокопоточном реакторе ИБР-2 (ЛНФ им. И.М. Франка, ОИЯИ, Дубна) с использованием камер высокого давления с сапфировыми наковальнями [17] в диапазоне внешних высоких давлений до 4 ГПа. Объем исследуемых образцов составлял  $V \sim 2 \text{ мм}^3$ . Дифракционные спектры измерялись при углах рассеяния  $2\theta = 92^\circ$  и  $45,9^\circ$ . Для данных углов рассеяния разрешение дифрактометра на длине волны  $\lambda = 2 \text{ \AA}$  составляло  $\Delta d/d = 0,02$  и  $0,025$ , соответственно. Характерное время измерения одного спектра - 20 ч. Давление в камере измерялось по сдвигу линии люминесценции рубина с точностью 0,5 кбар. В качестве величины давления на образце использовалось значение, усредненное по величинам, определенным в нескольких точках поверхности образца. Градиент распределения давления по поверхности образца не превышал 10 %. Для проведения измерений с камерой высокого давления при низких температурах до 16 К использовался специализированный криостат на базе гелиевого рефрижератора замкнутого цикла. Анализ дифракционных данных производился методом Ритвельда с помощью программ MR1A [18] (атомная структура) и Fullprof [19] (атомная и магнитная структура) в рамках известных структурных моделей [8, 9].

## 3. Полученные результаты

Участки дифракционных спектров  $\text{Pr}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$ , полученных при различных давлениях и температурах, показаны на рис. 1. Во всем исследуемом интервале давлений до 4 ГПа атомная структура этого соединения сохраняет исходную орторомбическую симметрию. Структурные параметры, полученные в результате анализа дифракционных данных, измеренных при нормальных условиях, находятся в хорошем согласии с

предыдущими исследованиями  $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  [8, 9]. Спектр, измеренный при нормальном давлении и  $T = 16$  К, соответствует антиферромагнитному состоянию псевдоСЕ типа. Антиферромагнитная структура псевдоСЕ-типа [1] характеризуется наличием зарядового упорядочения ионов  $\text{Mn}^{3+}$  и  $\text{Mn}^{4+}$ , которые образуют две магнитные подрешетки, соответствующие векторам распространения  $q_1 = (0\ 0\ 1/2)$  и  $q_2 = (1/2\ 0\ 1/2)$ . Магнитные моменты ионов Mn направлены вдоль кристаллографической оси  $b$  и имеют примерно одинаковые значения для обеих подрешеток,  $\mu_{q_1} \approx \mu_{q_2} = 2,6(1)$   $\mu_B$ . Эти значения согласуются с величиной полного магнитного момента  $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$   $\mu = 2,53(7)$   $\mu_B$ , полученной в [10].

В настоящем исследовании в области температур  $T < 100$  К появления ферромагнитного компонента в  $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  не наблюдалось. Уточнение содержания Ca по дифракционным данным методом Ритвельда показало, что оно несколько превышает 0,3 и точная химическая формула исследуемого соединения –  $\text{Pr}_{0.68}\text{Ca}_{0.32}\text{MnO}_3$ . Температура появления ферромагнитного компонента в соединениях  $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  в области  $x \sim 0,3$  сильно зависит от  $x$ , и для  $x = 0,32$  составляет  $T_C \approx 30$  К [20]. Поскольку минимальное значение температуры, достигнутой в данном исследовании,  $T = 16$  К сравнимо с  $T_C$ , появления ферромагнитного вклада в дифракционный спектр в пределах погрешности эксперимента зафиксировать не удалось.

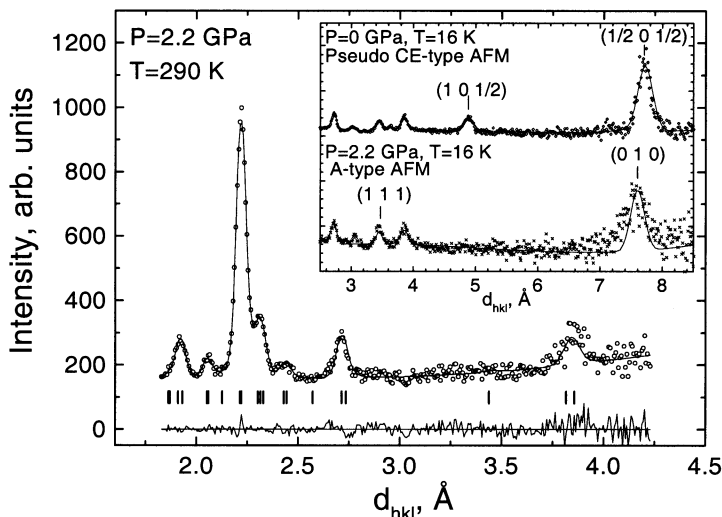


Рис. 1. Дифракционные спектры  $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ , измеренные при  $P = 2,2$  ГПа и  $T = 290$  К (угол рассеяния  $2\theta = 92^\circ$ ),  $P = 0$  и  $2,2$  ГПа,  $T = 16$  К (угол рассеяния  $2\theta = 45,9^\circ$ , вставка), обработанные по методу Ритвельда. Показаны экспериментальные точки, вычисленный профиль и разностная кривая. Приведены индексы Миллера для наиболее интенсивных АФМ-рефлексов

При давлении  $P = 2.2$  ГПа в области температур  $T \leq 150$  К в  $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  обнаружено появление новых дифракционных пиков (рис. 1), положение которых не соответствовало исходной АФМ структуре псевдо-СЕ типа. Анализ дифракционных данных показал, что эти пики соответствуют

возникновению нового антиферромагнитного состояния со структурой А-типа [1] и вектором распространения  $q = (0 \ 1 \ 0)$ . В соответствии с [11], это состояние является металлическим. Магнитные моменты ионов Mn в АФМ-структуре А-типа лежат в кристаллографической плоскости ( $ac$ ) и при  $P = 2,2$  ГПа и  $T = 16$  К имеют значения  $\mu_{AFM} = 1,6(1)$   $\mu_B$ . Полученные структурные параметры  $Pr_{0,7}Ca_{0,3}MnO_3$  при различных давлениях представлены в таблице.

*Структурные параметры соединений  $Pr_{0,7}Ca_{0,3}MnO_3$  и  $Pr_{0,7}Ca_{0,3}Mn_{0,9}Fe_{0,1}O_3$  при различных давлениях и комнатной температуре. Атомы Mn/Fe находятся в позициях 4(b) (0, 0, 0.5), атомы Pr/Ca и O1 - 4(c) (x, 1/4, z) и атомы O2 - 8(d) (x, y, z) пространственной группы  $R\bar{3}m$ . Также приведены средние значения магнитных моментов атомов Mn/Fe при  $T = 16$  К, валентных связей Mn/Fe-O1, Mn/Fe-O2 и валентных углов Mn/Fe-O1-Mn/Fe и Mn/Fe-O2-Mn/Fe*

$P$ , ГПа	$Pr_{0,7}Ca_{0,3}MnO_3$			$Pr_{0,7}Ca_{0,3}Mn_{0,9}Fe_{0,1}O_3$		
	0	2.2	4	0	2.7	3.7
$a$ , Å	5.468(5)	5.468(5)	5.468(5)	5.461(5)	5.461(5)	5.461(5)
$b$ , Å	7.677(8)	7.63(1)	7.56(1)	7.685(8)	7.61(1)	7.59(1)
$c$ , Å	5.435(5)	5.435(5)	5.435(5)	5.431(5)	5.431(5)	5.431(5)
Pr/Ca: $x$	0.036(3)	0.038(5)	0.036(5)	0.041(3)	0.046(5)	0.051(5)
$z$	-0.013(4)	-0.030(6)	-0.026(6)	-0.008(4)	-0.032(6)	-0.027(4)
O1: $x$	0.486(4)	0.489(5)	0.477(5)	0.486(4)	0.483(5)	0.484(5)
$z$	0.070(3)	0.068(5)	0.064(5)	0.070(3)	0.066(5)	0.066(5)
O2: $x$	0.286(2)	0.287(3)	0.287(3)	0.288(2)	0.290(3)	0.290(3)
$y$	0.039(2)	0.035(4)	0.034(4)	0.039(2)	0.039(4)	0.038(4)
$z$	0.714(2)	0.713(3)	0.713(3)	0.712(2)	0.710(3)	0.710(3)
$\mu_{AFM}$ , $\mu_B$	1.3(1)	1.6(1)	2.1(1)	-		1.5(1)
$\mu_{FM}$ , $\mu_B$	-	-	-	1.4(1)		0.8(1)
Mn/Fe-O1, Å	1.958(8)	1.94(1)	1.93(1)	1.961(8)	1.94(1)	1.93(1)
Mn/Fe-O2, Å	1.972(8)	1.968(12)	1.967(12)	1.971(8)	1.973(12)	1.972(12)
	1.969(8)	1.965(12)	1.963(12)	1.968(8)	1.970(12)	1.969(12)
Mn/Fe-O1-Mn/Fe	157.2(1)°	157.2(2)°	157.6(2)°	157.1(1)°	157.9(2)°	158.0(2)°
Mn/Fe-O2-Mn/Fe	156.1(1)°	157.9(2)°	157.9(2)°	155.5(1)°	155.1(2)°	155.4(2)°
$R_p$ , %	2.81	7.62	10.33	5.54	8.11	8.68
$R_{wp}$ , %	2.90	6.36	8.15	3.39	6.77	6.16

Интересно отметить, что в нейтронографическом исследовании монокристаллов  $Pr_{0,7}Ca_{0,3}MnO_3$  [12] при давлениях до 2 ГПа также было установлено подавление вклада от псевдоСЕ АФМ-компонента магнитной структуры. Однако в этом эксперименте сканирование обратного пространства производилось только в области некоторых наиболее интенсивных магнитных рефлексов псевдоСЕ АФМ- и ФМ-компонентов магнитной структуры, и переход в АФМ-состояние А-типа не был обнаружен.

Участки дифракционных спектров  $Pr_{0,7}Ca_{0,3}Mn_{0,9}Fe_{0,1}O_3$ , полученных при различных давлениях и температурах, показаны на рис. 2. При нормальном давлении и  $T < 100$  К в этом соединении возникает ферромагнитное состояние, в котором магнитные моменты ионов Mn/Fe лежат в плоскости ( $ac$ ) и их среднее значение при  $T = 16$  К составляет  $\mu_{FM} = 1,4(1)$   $\mu_B$ . По аналогии с близкими по химическому составу и магнитным свойствам соединениями

$\text{Pr}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$  [13] можно предположить, что оно также является металлическим. Замещение 10 % атомов Mn атомами Fe приводит к заметному уменьшению значения среднего магнитного момента ионов Mn/Fe, которое в исходном соединении  $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  составляет 2,6  $\mu_B$ . Подобное явление наблюдалось также в  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$  [21]. Ионы железа в данных соединениях замещают часть ионов  $\text{Mn}^{3+}$ , и они находятся в состоянии  $\text{Fe}^{3+}$  ( $t^3_{2g}e^2_g$ ) с 2  $e_g$ -электронами. Такое замещение приводит к ослаблению двойного обменного взаимодействия, лежащего в основе формирования ферромагнитного состояния в манганитах [1] и появлению магнитных неоднородностей [14]. Влияние этих факторов приводит к уменьшению среднего значения магнитного момента ионов Mn/Fe и намагниченности [14, 21]. С повышением давления при  $P = 2,7$  ГПа и  $T \approx 40$  К в  $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$  также обнаружено появление новых магнитных дифракционных пиков (рис. 2), соответствующих антиферромагнитному состоянию А-типа, при этом наблюдалось его сосуществование с исходным ферромагнитным состоянием вплоть до  $T = 16$  К. При  $P = 3,7$  ГПа и  $T = 16$  К средние значения магнитных моментов ионов Mn/Fe в АФМ-фазе составили  $\mu_{\text{AFM}} = 1,5(1)$   $\mu_B$ , а в ФМ-фазе -  $\mu_{\text{FM}} = 0,8(1)$   $\mu_B$ . Структурные параметры  $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$  при различных давлениях представлены в таблице.

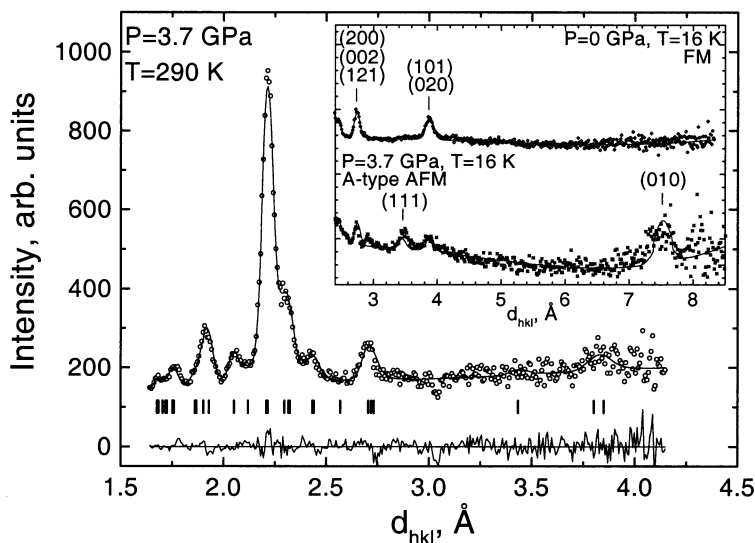


Рис. 2. Дифракционные спектры  $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$ , измеренные при  $P = 3,7$  ГПа и  $T = 290$  К (угол рассеяния  $2\theta = 92^\circ$ ),  $P = 0$  и  $3,7$  ГПа,  $T = 16$  К (угол рассеяния  $2\theta = 45,9^\circ$ , вставка), обработанные по методу Ритвельда. Показаны экспериментальные точки, вычисленный профиль и разностная кривая. Приведены индексы Миллера для наиболее интенсивных структурных рефлексов, имеющих ферромагнитный вклад (для  $P = 0$ ) и АФМ-рефлексов (для  $P = 3,7$  ГПа)

Оба исследуемых соединения показывают заметную анизотропию сжатия. Рассчитанный коэффициент линейной сжимаемости  $k_i = (1/a_{i0}) \cdot (da_i/dP)_T$

для параметра элементарной ячейки  $b$  при комнатной температуре составляет  $k_b = 0,004 \text{ ГПа}^{-1}$  для  $\text{Pr}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$  и  $0,003 \text{ ГПа}^{-1}$  для  $\text{Pr}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{Mn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_3$ , в то время как соответствующие значения для других параметров элементарной ячейки  $k_a$ ,  $k_c < 0,0015 \text{ ГПа}^{-1}$  для обоих соединений. Появление уширения дифракционных пиков при высоких давлениях, связанного с наличием градиента распределения давления по объему исследуемого образца, не позволило определить изменения параметров элементарной ячейки  $a$  и  $c$  с достаточной точностью, поэтому величины  $k_a$  и  $k_c$  имеют оценочный характер.

Анизотропия сжатия различных параметров решетки приводит к одноосному сжатию кислородных октаэдров  $\text{MnO}_6$  в структуре вдоль кристаллографической оси  $b$ . Длины двух валентных связей Mn-O2, лежащих в плоскости  $(ac)$ , практически не изменяются с давлением, их среднее значение  $\langle l_{\text{Mn-O2}} \rangle \approx 1,97(1) \text{ \AA}$ , в то время как длина валентной связи Mn-O1, ориентированной вдоль кристаллографической оси  $b$ , уменьшается с  $l_{\text{Mn-O1}} \approx 1,96$  до  $1,93 \text{ \AA}$  в обоих соединениях (рис. 3). В  $\text{Pr}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$  с ростом давления от 0 до 4 ГПа происходит увеличение валентных углов в кислородных октаэдрах  $\text{MnO}_6$ , угол Mn-O2-Mn возрастает от  $156,1^\circ$  до  $157,6^\circ$ , а угол Mn-O1-Mn - от  $157,2^\circ$  до  $157,9^\circ$ . В  $\text{Pr}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{Mn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_3$  с ростом давления до 3,7 ГПа величина угла Mn-O2-Mn мало изменяется,  $\alpha_{\text{Mn-O2-Mn}} \approx 155,42^\circ$ , а значение угла Mn-O1-Mn возрастает от  $157,2^\circ$  до  $158^\circ$ .

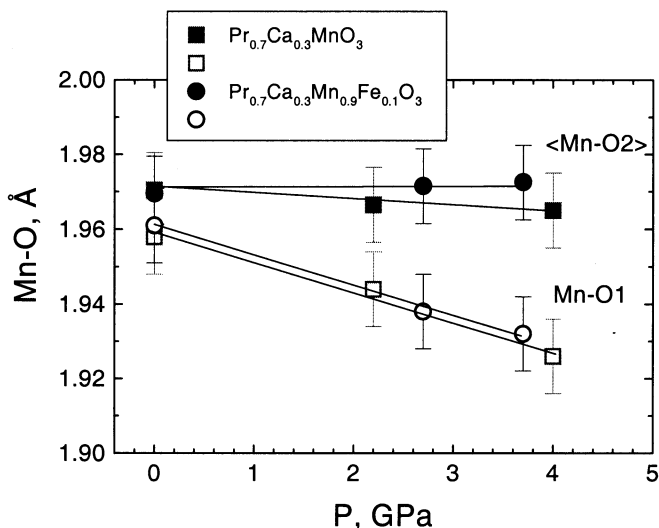


Рис. 3. Зависимости длины связи Mn-O1 и средней длины связи Mn-O2 в  $\text{Pr}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$  и  $\text{Pr}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{Mn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_3$  от давления

#### 4. Обсуждение результатов

Возможной причиной возникновения антиферромагнитного металлического состояния А-типа в  $\text{Pr}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$  и  $\text{Pr}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{Mn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_3$  является анизотропия сжимаемости этих соединений, которая приводит к заметному одноосному сжатию кислородных октаэдров  $\text{MnO}_6$  вдоль кристаллографической оси  $b$ . Недавние теоретические [22] и

экспериментальные [23] исследования показали, что магнитные свойства манганитов, обладающих эффектом колоссального магнетосопротивления, существенным образом зависят от величины тетрагонального искажения  $c_p/a_p$  параметров псевдокубической элементарной ячейки структуры перовскита. Соотношение между параметрами орторомбической ячейки ( $a$ ,  $b$ ,  $c$ ) перовскитоподобных манганитов (пр. гр.  $Pnma$ ) и параметрами  $c_p$ ,  $a_p$  имеет вид  $a \approx c \approx a_p \sqrt{2}$ ,  $b \approx 2c_p$ . Пренебрегая разницей между значениями параметров  $a$  и  $c$  элементарной ячейки орторомбической структуры  $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  и  $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$  (которая не превышает 1 %), можно оценить величину тетрагонального искажения в этих соединениях как  $c_p/a_p \approx I_{\langle \text{Mn-O1} \rangle} / I_{\langle \text{Mn-O2} \rangle}$ . Полученные значения составляют  $c_p/a_p = 0,986$  для  $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  при  $P = 2,2$  ГПа,  $c_p/a_p = 0,984$  для  $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$  при  $P = 2,7$  ГПа и уменьшаются с дальнейшим ростом давления или понижением температуры. Согласно [22, 24], в случае тетрагонального искажения  $c_p/a_p < 1$  происходит преимущественное заселение  $d(x^2-y^2)$ -орбиталей ионов Mn (возникает орбитально упорядоченное состояние) и уменьшение обменного интеграла  $J_1$  между ближайшими соседями в направлении одноосного сжатия. Эти факторы создают предпочтительные условия для формирования АФМ-состояния А-типа, для которого характерно наличие ферромагнитных плоскостей ( $ac$ ) с противоположным направлением магнитных моментов ионов Mn/Fe, чередующихся вдоль оси  $b$  орторомбической структуры (рис. 4).

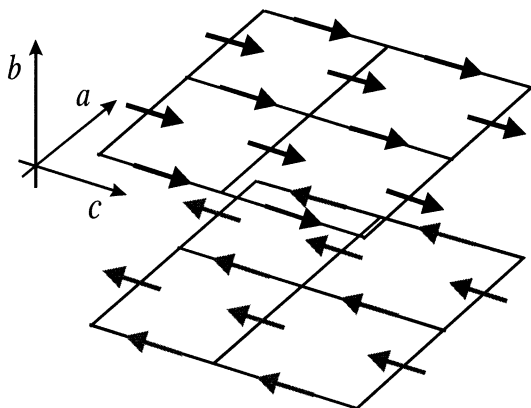


Рис. 4. Магнитная структура А-типа в  $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  и  $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$  при высоких давлениях. Показаны направления магнитных моментов ионов марганца

Возникновение металлического антиферромагнитного состояния А-типа также обнаружено в некоторых манганитах при нормальном давлении в области низких температур -  $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  при  $0,48 < x < 0,58$  [25],  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  при  $0,48 < x < 0,58$  [26] и  $(\text{Nd}_{1-z}\text{La}_z)_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$  при  $0,4 < z < 0,6$  [11]. Переход в АФМ-состояние А-типа в этом случае также сопровождался значительным одноосным сжатием кислородных октаэдров  $\text{MnO}_6$ , вызванным заметным уменьшением параметра  $b$  и небольшим увеличением параметров  $a$  и  $c$  элементарной ячейки.



Упорядочение  $d(x^2-y^2)$ -орбиталей ионов Mn в плоскостях ( $ac$ ) способствует формированию псевдодвумерной зоны проводимости, ширина которой  $W$  может существенно зависеть от межатомных расстояний и углов. В рамках модели двойного обмена [5-7] вариация температуры перехода диэлектрик - металл  $T_{I-M}$  и температуры Кюри  $T_C$  при вариации химического состава или воздействии внешнего давления определяется изменением ширины зоны носителей заряда  $W$ ,  $T_{I-M}(T_C) \propto W$ . Зависимость  $W$  от структурных параметров в перовскитных материалах  $ABO_3$  может быть выражена следующим образом [27, 28]:

$$W \propto \frac{\cos \omega}{l_{B-O}^{3.5}}. \quad (1)$$

Здесь  $\omega$  - средний угол наклона октаэдров  $BO_6$  в плоскости валентной связи,  $\omega = \frac{1}{2}(\pi - \angle B-O-B)$  и  $l_{B-O}$  - средняя длина связи В-О.

Уменьшение средней длины связи  $\langle Mn-O \rangle$  и увеличение среднего межатомного угла  $\langle Mn/Fe-O-Mn/Fe \rangle$  (увеличение  $\cos \omega$ ) приводит к почти линейному возрастанию  $W$  (см. табл., рис. 5) в соединениях  $Pr_{0.7}Ca_{0.3}Mn_{1-x}Fe_xO_3$  при увеличении давления. На рис. 5 также показана барическая зависимость температуры перехода диэлектрик - металл  $T_{I-M}(P)$ , полученная для исследуемого образца  $Pr_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$  в диапазоне давлений 1,5 - 2,1 ГПа в ИФМ УрО РАН, и аналогичные данные для  $Pr_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ , полученные ранее в диапазоне 0,5 - 1,5 ГПа [11]. Как видно из рис. 5, в  $Pr_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$  наблюдается заметная корреляция между зависимостями  $T_{I-M}(P)$  и  $W(P)$ . Некоторое расхождение между величинами  $T_{I-M}(P)$  для образца  $Pr_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ , исследуемого в настоящей работе (точное значение содержания кальция  $x = 0,32$ ) и данными [11], по-видимому, связано с небольшим отклонением  $x$  от 0,3.

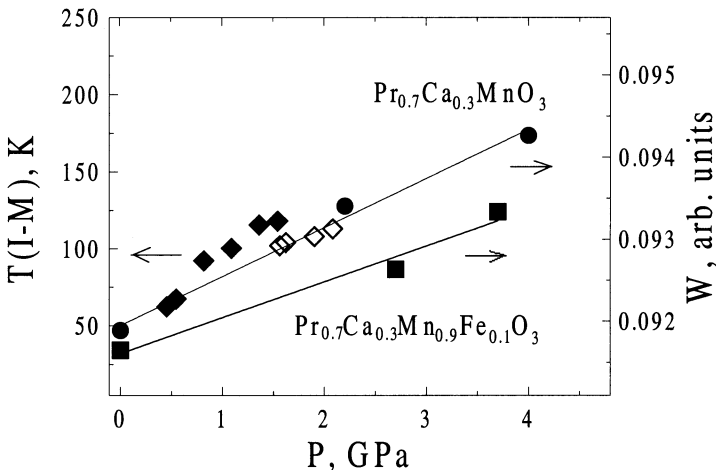


Рис. 5. Рассчитанные зависимости ширины зоны носителей заряда  $W$  для  $Pr_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$  и  $Pr_{0.7}Ca_{0.3}Mn_{0.9}Fe_{0.1}O_3$  от давления. Также показаны зависимости температуры перехода диэлектрик - металл  $T_{I-M}$  от давления, полученные для исследуемого образца  $Pr_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$  (белые ромбы), и аналогичные данные из работы [10] (черные ромбы)

Проведенные ранее исследования свойств манганитов  $A_{0.7}A'_{0.3}MnO_3$  [2] с различными значениями среднего радиуса  $A/A'$ -катиона показали наличие тесной взаимосвязи между температурой перехода диэлектрик - металл и так называемым фактором толерантности, характеризующим геометрическое искажение кристаллической структуры по сравнению с идеальной кубической структурой перовскита,

$$t = l_{A-O} / \sqrt{2} l_{Mn-O}, \quad (2)$$

где  $l_{A-O}$  - расстояние между  $A/A'$ -катионами и атомами кислорода, и  $l_{Mn-O}$  - длина валентной  $Mn-O$  связи. Идеальной кубической структуре перовскита соответствует  $t=1$ . Соединению  $Pr_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$  отвечает величина фактора толерантности, которая находится вблизи границы перехода диэлектрик - металл [2]. В расчетах с использованием таблиц стандартных ионных радиусов  $A/A'$ -катиона, отвечающих величинам координационного числа атомов кислорода вокруг  $A/A'$ -катиона  $N = 12$ , для  $Pr_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$  было получено значение  $t \approx 0,96$  [29]. С увеличением  $t$  сначала наблюдался рост  $T_{I-M}$  до  $t \approx 0,98$ , а затем небольшое снижение  $T_{I-M}$ .

Анизотропия сжатия решетки при высоких давлениях ведет к неэквивалентному изменению различных межатомных расстояний. В этом случае для вычисления  $t$  можно использовать усредненные по первой координационной сфере значения межатомных расстояний  $\langle l_{A-O} \rangle$  и  $\langle l_{Mn-O} \rangle$ ,  $t = \langle l_{A-O} \rangle / \sqrt{2} \langle l_{Mn-O} \rangle$ . Вычисленное таким образом значение  $t = 0,97$  для  $Pr_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$  при  $P = 0$  хорошо согласуется с величиной  $t = 0,96$ , полученной в [29]. С повышением давления до  $P \approx 4$  ГПа наблюдается рост  $\langle t \rangle$  от 0,97 до 0,974 в  $Pr_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$  и от 0,967 до 0,98 в  $Pr_{0.7}Ca_{0.3}Mn_{0.9}Fe_{0.1}O_3$  (рис. 6).

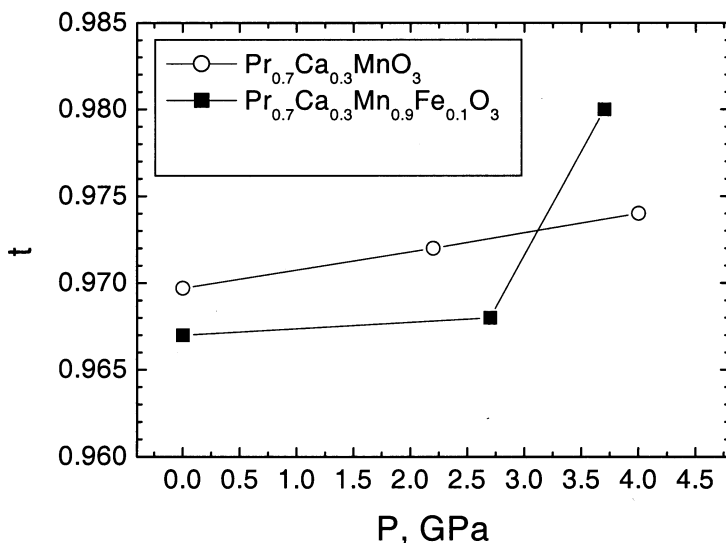


Рис. 6. Зависимость усредненного фактора толерантности  $\langle t \rangle$  для  $Pr_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$  и  $Pr_{0.7}Ca_{0.3}Mn_{0.9}Fe_{0.1}O_3$  от давления

В предположении отсутствия заметных качественных различий в поведении  $T_{I-M}$  как функции  $t$  в случае внешнего ( $P$ ) и «химического» (уменьшение  $\langle r_A \rangle$ )

давления в  $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  при относительном росте  $t$  на 0,41%, соответствующем увеличению давления до 4 ГПа, следует ожидать увеличения  $T_{\text{I-M}}$  до значения  $T_{\text{I-M}} \sim 140$  К. В работе [11] установлено, что в диапазоне давлений 0,5 – 1,5 ГПа температура перехода диэлектрик - металл в  $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  увеличивается от  $T_{\text{I-M}} = 66$  К до 118 К, причем градиент роста  $T_{\text{I-M}}$  уменьшается с увеличением давления.

По-видимому, фактор толерантности является универсальной характеристикой, качественно определяющей изменения свойств манганитов как при приложении внешнего высокого давления, так и при вариации  $\langle r_A \rangle$ .

## 5. Заключение

Результаты настоящей работы показывают, что воздействие внешнего высокого давления приводит к возникновению антиферромагнитного состояния А-типа в исследуемых манганитах, которое является металлическим в  $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  и, по-видимому, металлическим в  $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$ . Возможной причиной данного явления может быть анизотропия сжимаемости этих соединений, которая приводит к одноосному сжатию кислородных октаэдров  $\text{MnO}_6$  и преимущественному заселению орбиталей  $d(x^2-y^2)$  ионов Mn.

Проведенные на основе полученных структурных данных расчеты показали, что под воздействием давления происходит рост ширины зоны носителей заряда  $W$ , что в рамках модели двойного обмена качественно согласуется с экспериментально наблюдаемым ростом температуры перехода диэлектрик - металл  $T_{\text{I-M}}$  в исследуемых соединениях.

Авторы признательны Г.Н. Rao за предоставление образцов для исследований.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант РФФИ № 03-02-16879, и Министерства промышленности, науки и технологий РФ, госконтракт № 40.012.1.1.1148 и грант поддержки уникальных установок России.

## Литература

- [1] M.B.Salamon and M.Jaime, Rev. Modern Phys. **73**, 583 (2001).
- [2] H.Y.Hwang, S.-W.Cheong, P.G.Radaelli, M.Marezio, and B.Batlogg, Phys. Rev. Lett. **75**, 914 (1995).
- [3] H.Y.Hwang, T.T.M.Palstra, S.-W.Cheong, and B.Batlogg, Phys. Rev. B **52**, 15046 (1995).
- [4] C.Zener, Phys. Rev. **81**, 440 (1951); **82**, 403 (1951).
- [5] P.W.Anderson, H.Hasegawa, Phys. Rev. **100**, 675 (1955).
- [6] P.-G. de Gennes, Phys. Rev. B **118**, 141 (1960).
- [7] Z.Jirak, S.Krupicka, Z.Simsa, M.Dlouha, and S.Vratislav, J. Magn. Magn. Mater. **53**, 153 (1985).
- [8] P.G.Radaelli, G.Iannone, M.Marezio, H.Y.Hwang, S.-W.Cheong, J.D.Jorgensen, D.N.Argyriou, Phys. Rev. B **56**, 8265 (1997).
- [9] P.G.Radaelli, R.M.Ibberson, D.N.Argyriou, H.Casalta, K.H.Andersen, S.-W.Cheong, and J.F.Mitchell, Phys. Rev. B **63**, 172419 (2001).
- [10] 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. B **64**, 024420 (2001).

- [11] Y.Moritomo, H.Kuwahara, Y.Tomioka, Y.Tokura, Phys. Rev. B **55**, 7549 (1997).
- [12] H.Yoshizawa, R.Kajitomo, H.Kawano, Y.Tomioka, Y.Tokura, Phys. Rev. B **55**, 2729 (1997).
- [13] F.Damay, A.Maignan, C.Martin, B.Raveau, J. Appl. Phys. **82**, 1485 (1997).
- [14] S.Hebert, A.Maignan, C.Martin, B.Raveau, Solid State Commun. **121**, 229 (2002).
- [15] F.Damay, C.Martin, A.Maignan, B.Raveau, J. Magn. Magn. Mater. **183**, 143 (1998).
- [16] V.L.Aksenov, A.M.Balagurov, V.P.Glazkov, D.P.Kozlenko, I.V.Naumov, B.N.Savenko, D.V.Sheptyakov, V.A.Somenkov et al., Physica B **265** (1999) 258.
- [17] В.П.Глазков, И.Н.Гончаренко, Физика и техника высоких давлений **1**, 56 (1991).
- [18] V.B.Zlokazov and V.V.Chernyshev, J. Appl. Cryst. **25** (1992) 447.
- [19] J.Rodriguez-Carvajal, Physica B **192** (1993) 55.
- [20] C.Martin, A.Maignan, M.Hervieu, and B.Raveau, Phys. Rev. B **60**, 12191 (1999).
- [21] G.H.Rao, J.R.Sun, A.Kattwinkel, L.Haupt, K.Barner, E.Schmitt, E.Gmelin, Physica B **269**, 379 (1999).
- [22] Z.Fang, I.V.Solovyev, and K.Terakura, Phys. Rev. Lett. **84**, 3169 (2000).
- [23] Y.Konishi et al., J. Phys. Soc. Jpn. **68**, 3790 (1999).
- [24] С.Крупичка, *Физика ферритов и родственных им магнитных окислов*, Мир, Москва (1976), т. 1, стр. 162.
- [25] E.Pollert, Z.Jiráč, J.Hejtmánek, A.Strejc, R.Kužel, V.Hardy, J. Magn. Magn. Mater. **246**, 290 (2002).
- [26] R.Kajimoto, H.Yoshizawa, H.Kawano, Y.Tokura, K.Ohoyama, and M.Ohashi, Phys. Rev. B **60**, 9506 (1999).
- [27] W.A.Harrison, *The Electronic Structure and Properties of Solids*. Freeman, San Francisco (1980).
- [28] M.Medarde, J.Mesot, P.Lacorre, S.Rosenkranz, P.Wischer, and K.Gobrecht, Phys. Rev. B **52**, 9248 (1995).
- [29] W.Archibald, J.-S.Zhou and J.B.Goodenough, Phys. Rev. B **53**, 14445 (1996).

---

Получено 13 марта 2003 г.

Козленко Д. П. и др.

P14-2003-49

Магнитные фазовые переходы в допированных железом манганитах

$\text{Pr}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$  при высоких давлениях

Методом нейтронной дифракции исследована атомная и магнитная структура манганитов  $\text{Pr}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$  ( $y=0; 0,1$ ) при высоких давлениях до 4 ГПа в диапазоне температур 16–300 К. При нормальном давлении, в области низких температур в  $\text{Pr}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$  происходит фазовый переход из парамагнитного в антиферромагнитное (АФМ) состояние псевдоСЕ-типа, а в  $\text{Pr}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{Mn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_3$  — переход из парамагнитного в ферромагнитное состояние. Частичное замещение атомов Mn атомами Fe приводит к заметному уменьшению среднего магнитного момента на атом. При давлении  $P \approx 2,2$  ГПа в  $\text{Pr}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$  и  $P \approx 2,7$  ГПа в  $\text{Pr}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{Mn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_3$  в области низких температур наблюдалось возникновение нового АФМ-состояния А-типа. Возможной причиной стабилизации АФМ-состояния А-типа под давлением может являться анизотропия сжимаемости этих соединений, которая приводит к одноосному сжатию кислородных октаэдров  $\text{MnO}_6$  в структуре и формирует предпочтительные условия для его возникновения. На основе полученных структурных параметров рассчитана зависимость ширины зоны носителей заряда от давления в исследуемых соединениях.

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

Препринт Объединенного института ядерных исследований. Дубна, 2003

Перевод авторов

Kozlenko D. P. et al.

P14-2003-49

Magnetic Phase Transitions in Iron-Doped Manganites

$\text{Pr}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$  at High Pressures

Atomic and magnetic structure of manganites  $\text{Pr}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$  ( $y=0, 0.1$ ) has been studied by means of neutron diffraction at high pressures up to 4 GPa in the temperature range 16–300 K. At ambient pressure and low temperature, a phase transition from paramagnetic to antiferromagnetic (AFM) state of pseudo-CE type in  $\text{Pr}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$  and a phase transition from paramagnetic state to ferromagnetic state in  $\text{Pr}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{Mn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_3$  occur. Partial substitution of Mn by Fe atoms leads to the noticeable decrease of the average value of the magnetic moment per atom. At high pressure  $P \approx 2.2$  GPa in  $\text{Pr}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$  and  $P \approx 2.7$  GPa in  $\text{Pr}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{Mn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_3$  in the low temperature range, an appearance of the new AFM state of A-type was observed. The possible reason for the stabilization of the AFM state of A-type is the compression anisotropy of these compounds which leads to the apical compression of  $\text{MnO}_6$  octahedra in the structure and forms preferable for its appearance. The obtained structural parameters have been used for a calculation of charge carriers bandwidth as a function of pressure in the investigated compounds.

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

Preprint of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna, 2003

Редактор *М. И. Зарубина*  
Макет *Н. А. Киселевой*

Подписано в печать 03.04.2003.

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

Усл. печ. л. 0,68. Уч.-изд. л. 0,9. Тираж 280 экз. Заказ № 53843.

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

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

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