

# 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

© Д.П. Козленко, В.И. Воронин\*, В.П. Глазков\*\*, И.В. Медведева\*, Б.Н. Савенко

Объединенный институт ядерных исследований,  
141980 Дубна, Московская обл., Россия

\* Институт физики металлов Уральского отделения Российской академии наук,  
620219 Екатеринбург, Россия

\*\* Российский научный центр „Курчатовский институт“,  
123182 Москва, Россия

E-mail: denk@nf.jinr.ru

(Поступила в Редакцию 9 июля 2003 г.)

Методом нейтронной дифракции исследована атомная и магнитная структура допированных железом манганитов  $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$  ( $y = 0, 0.1$ ) 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 псевдо-СЕ 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 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 этого явления может являться анизотропия сжимаемости, которая приводит к одноосному сжатию кислородных октаэдров  $\text{MnO}_6$  в структуре и формирует предпочтительные условия для формирования АФМ состояния А-типа. На основе полученных структурных параметров рассчитана зависимость ширины зоны носителей заряда от давления в исследуемых соединениях.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 03-02-16879) и Министерства промышленности, науки и технологий РФ (госконтракт № 40.012.1.1.1148).

## Введение

Перовскитоподобные манганиты  $\text{A}_{1-x}\text{A}'_x\text{MnO}_3$  (А — редкоземельный, А' — щелочноземельный элемент) проявляют большое разнообразие магнитных и электронных свойств в зависимости от номера А'-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 А/А'-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  $T_C$  ( $T_{I-M} \approx T_C \propto W$ ). Величина  $W$  определяется значениями длин связей Mn–O и валентных углов Mn–O–Mn в кислородных октаэдрах  $\text{MnO}_6$  [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  $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ . Исходный состав  $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  [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  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$  в структуре. При  $T_N \approx 140$  К в  $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  происходит переход в антиферромагнитное (АФМ) состояние псевдо-СЕ типа, для которого характерно наличие двух магнитных подрешеток с векторами распространения  $q_1 = (001/2)$  и  $q_2 = (1/201/2)$ , образованных ионами  $\text{Mn}^{3+}$  и  $\text{Mn}^{4+}$  [1]. С дальнейшим понижением температуры наблюдается сложное магнитное состояние, включающее АФМ компоненту псевдо-СЕ типа и ферромагнитную (ФМ) компоненту [8,9]. Согласно [9], появление такого магнитного состояния в  $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  обусловлено фазовым расслоением в области низких температур, приводящим к сосуществованию АФМ и ФМ фаз. Однако окончательного подтверждения это предположение не получило. Так, в [10] признаков фазового расслоения в  $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  не наблюдалось и было установлено,

что магнитная структура этого соединения является скошенным антиферромагнетиком, имеющим АФМ и ФМ компоненты.

Под воздействием внешнего высокого давления  $P > 0.5$  GPa в  $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  наблюдался фазовый переход диэлектрик–металл, причем с ростом давления происходит заметное увеличение  $T_{I-M}$  [11]. В нейтронографическом исследовании монокристаллов  $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  при давлении до 2 GPa [12] наблюдались подавление антиферромагнитной компоненты и рост вклада ферромагнитной компоненты при низких температурах.

Для соединений  $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  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 работа 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 и изменениями магнитных и транспортных свойств.

## 1. Описание эксперимента

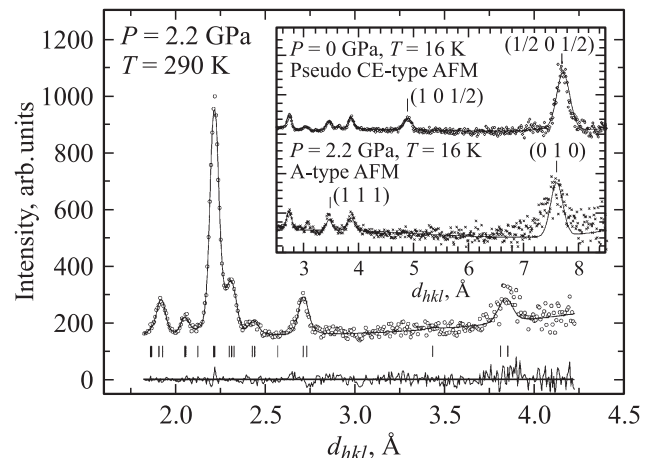
Поликристаллические образцы  $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$  ( $y = 0, 0.1$ ) были приготовлены обычным методом твердофазной реакции. Стехиометрические смеси порошков  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{MnO}_2$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  отжигались на воздухе при температуре 1173 K в течение 24 h. Синтез проводился при температуре 1473 K в течение 96 h 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 GPa. Объем исследуемых образцов составлял  $V \sim 2 \text{ mm}^3$ . Дифракционные спектры измерялись при углах рассеяния  $2\theta = 92$  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 h. Давление в камере измерялось по сдвигу линии люминесценции рубина с точностью 0.05 GPa. 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 K использовался специализированный криостат на базе гелиевого рефрижератора замкнутого цикла. Анализ дифракционных данных производился методом Ритвельда с помощью программ MRUA [18] (атомная структура) и Fullprof [19] (атомная и магнитная структура) в рамках известных структурных моделей [8,9].

## 2. 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 GPa атомная структура этого соединения сохраняет исходную орторомбическую симметрию. Рассчитанные на основе дифракционных данных структурные параметры  $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  при нормальных условиях (см. таблицу) 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  $T = 16$  K, соответствует АФМ состоянию псевдо-СЕ типа, о чем свидетельствует появление сверхструктурных магнитных пиков с индексами  $(1/2 0 1/2)$  и  $(1 0 1/2)$  (вставка на рис. 1). В результате анализа дифракционных данных было установлено, что магнитные моменты ионов Mn направлены вдоль кристаллографической оси  $b$  и имеют примерно одинаковые значения для обеих подрешеток,



**Рис. 1.** Дифракционные спектры  $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ , измеренные при  $P = 2.2$  GPa и  $T = 290$  K (угол рассеяния  $2\theta = 92^\circ$ ),  $P = 0$  и  $2.2$  GPa,  $T = 16$  K (угол рассеяния  $2\theta = 45.9^\circ$  — вставка), обработанные по методу Ритвельда. Показаны экспериментальные точки, вычисленный профиль и разностная кривая (для  $P = 2.2$  GPa,  $T = 290$  K). Приведены индексы Миллера для наиболее интенсивных АФМ рефлексов.

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

Параметр	$Pr_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$			$Pr_{0.7}Ca_{0.3}Mn_{0.9}Fe_{0.1}O_3$		
	0	2.2	4	0	2.7	3.7
$P, GPa$	0	2.2	4	0	2.7	3.7
$a, \text{Å}$	5.468(5)	5.468(5)	5.468(5)	5.461(5)	5.461(5)	5.461(5)
$b, \text{Å}$	7.677(8)	7.63(1)	7.56(1)	7.685(8)	7.61(1)	7.59(1)
$c, \text{Å}$	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)
$\mu_{AFM}, \mu_B$	2.6(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

Примечание. 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 *Pnma*. Также приведены значения средних магнитных моментов атомов Mn/Fe при  $T = 16 K$ , валентных связей Mn/Fe-O1, Mn/Fe-O2, валентных углов Mn/Fe-O1-Mn/Fe и Mn/Fe-O2-Mn/Fe.

$\mu_{q1} \approx \mu_{q2} = 2.6(1) \mu_B$ . Эти значения согласуются с величиной полного магнитного момента  $Pr_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$   $\mu = 2.53(7) \mu_B$ , полученной в [10].

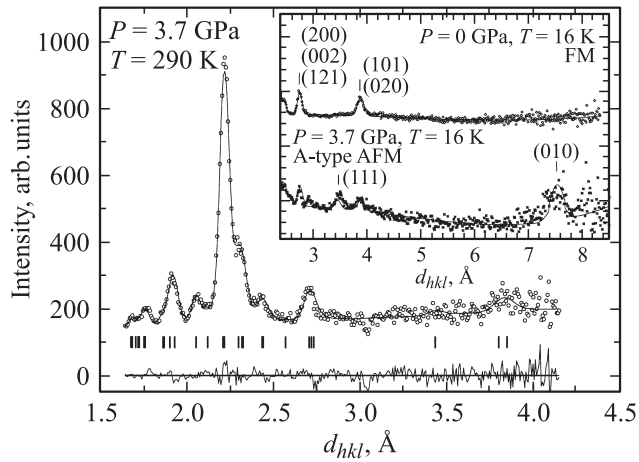
В настоящем исследовании в области температур  $T < 100 K$  появление ферромагнитной компоненты в  $Pr_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$  не наблюдалось. Уточнение содержания кислорода по дифракционным данным показало, что оно несколько отличается от 3.0 и точная химическая формула исследуемого соединения —  $Pr_{0.7}Ca_{0.3}MnO_{2.98}$ . Наличие кислородной нестехиометрии является возможной причиной отсутствия ферромагнитной компоненты в исследуемом образце, поскольку она может оказывать существенное влияние на свойства манганитов [20].

При давлении  $P = 2.2 GPa$  в области температур  $T \leq 150 K$  в  $Pr_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$  обнаружено появление новых магнитных пиков (рис. 1), положение которых не согласовывалось с исходной АФМ структурой псевдо-СЕ типа. Анализ дифракционных данных показал, что данные пики соответствуют новому антиферромагнитному состоянию со структурой А-типа [1] и вектором распространения  $q = (0\ 1\ 0)$ . Согласно [11], это состояние является металлическим. Магнитные моменты ионов Mn в АФМ структуре А-типа лежат в кристаллографической плоскости (ac) и при  $P = 2.2 GPa$  и  $T = 16 K$  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.

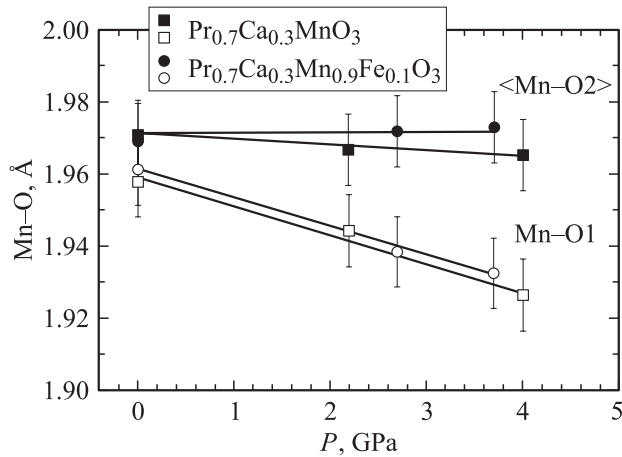
Интересно отметить, что при нейтронографическом исследовании монокристаллов  $Pr_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$  [12] при давлениях до 2 GPa также было установлено подавление вклада от псевдо-СЕ АФМ компоненты магнитной

структуры. Однако в этом эксперименте сканирование обратного пространства производилось только в области некоторых наиболее интенсивных магнитных рефлексов псевдо-СЕ АФМ и ФМ компонент 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 с понижением температуры при  $T < 100 K$  в этом соединении наблюдалось увеличение интегральных интенсивностей дифракционных пиков (101)/(020) и (200)/(002)/(121), что свидетельствовало о возникновении ферромагнитного состояния. После анализа дифракционных данных было установлено, что магнитные моменты ионов Mn/Fe лежат в плоскости (ac) и их среднее значение при  $T = 16 K$  составляет  $\mu_{FM} = 1.4(1) \mu_B$ . По аналогии с близкими по химическому составу и магнитным свойствам соединениями  $Pr_{0.6}Ca_{0.4}Mn_{1-y}Fe_yO_3$  [13] можно предположить, что оно также является металлическим. Замещение 10 at.% атомов Mn атомами Fe приводит к заметному уменьшению значения среднего магнитного момента ионов Mn/Fe, которое в исходном соединении  $Pr_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$  составляет  $2.6 \mu_B$ . Подобное явление наблюдалось также в  $La_{0.7}Ca_{0.3}Mn_{1-y}Fe_yO_3$  [21]. Ионы железа в данных соединениях замещают часть ионов  $Mn^{3+}$  и они находятся в состоянии  $Fe^{3+} (t_{2g}^3 e_g^2)$  с  $2e_g$ -электронами. Такое замещение приводит к ослаблению двойного обменного взаимодействия, лежащего в основе формирования ферромагнитного состояния в манганитах [1] и появлению магнитных неодно-



**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  $P = 3.7$  GPa и  $T = 290$  K (угол рассеяния  $2\theta = 92^\circ$ ),  $P = 0$  и  $3.7$  GPa,  $T = 16$  K (угол рассеяния  $2\theta = 45.9^\circ$  — вставка), обработанные по методу Ритвельда. Показаны экспериментальные точки, вычисленный профиль и разностная кривая (для  $P = 3.7$  GPa,  $T = 290$  K). Приведены индексы Миллера для наиболее интенсивных структурных рефлексов, имеющих ферромагнитный вклад (при  $P = 0$ ) и АФМ рефлексов (при  $P = 3.7$  GPa).



**Рис. 3.** Зависимости длины связи Mn–O1 и средней длины связи  $\langle \text{Mn–O2} \rangle$  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 и их линейная интерполяция (сплошные линии).

родностей [14]. Следствием влияния этих факторов является уменьшение среднего значения магнитного момента ионов Mn/Fe и намагниченности [14,21]. С повышением давления при  $P = 2.7$  GPa и  $T \approx 40$  K 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, соответствующих антиферромагнитному состоянию А-типа, при этом наблюдалось его сосуществование с исходным ферромагнитным состоянием вплоть до  $T = 16$  K (рис. 2). При  $P = 3.7$  GPa и  $T = 16$  K рассчитанные средние значения магнитных моментов ионов Mn/Fe в АФМ фазе составили  $\mu_{\text{AFM}} = 1.5(1)\mu_{\text{B}}$ , а в ФМ фазе —  $\mu_{\text{FM}} = 0.8(1)\mu_{\text{B}}$ .

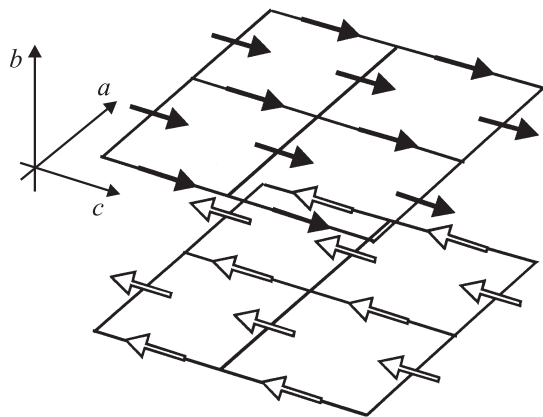
Структурные параметры  $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$  при различных давлениях представлены в таблице.

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  $k_b = 0.004$  GPa $^{-1}$  для  $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  и  $0.003$  GPa $^{-1}$  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  $k_a, k_c < 0.0015$  GPa $^{-1}$  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  $a$  и  $c$  элементарной ячейки 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  $\langle l_{\text{Mn–O2}} \rangle \approx 1.97(1)$  Å, в то время как длина валентной связи Mn–O1, ориентированной вдоль кристаллографической оси  $b$ , уменьшается с  $l_{\text{Mn–O1}} \approx 1.96$  до  $1.93$  Å в обоих соединениях (рис. 3). Значение коэффициента линейной сжимаемости, усредненной по кислородному октаэдру длины связи  $\langle \text{Mn–O} \rangle k_{\langle \text{Mn–O} \rangle} = (1/l_{\langle \text{Mn–O} \rangle 0}) (dl_{\langle \text{Mn–O} \rangle} / dP)_T$ , составляет  $k_{\langle \text{Mn–O} \rangle} = 0.0018$  GPa $^{-1}$  для  $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  и  $0.0011$  GPa $^{-1}$  для  $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$ . Рассчитанное значение  $k_{\langle \text{Mn–O} \rangle}$  для  $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  согласуется с величиной  $k_{\langle \text{Mn–O} \rangle} = 0.00232$  GPa $^{-1}$ , полученной в более узком диапазоне давлений до  $0.6$  GPa [8]. В  $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  с ростом давления от  $0$  до  $4$  GPa происходит увеличение валентных углов в кислородных октаэдрах  $\text{MnO}_6$ , угол Mn–O2–Mn возрастает от  $156.1$  до  $157.6^\circ$ , а угол Mn–O1–Mn — от  $157.2$  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  $3.7$  GPa величина угла Mn–O2–Mn мало изменяется,  $\alpha_{\text{Mn–O2–Mn}} \approx 155.42^\circ$ , а значение угла Mn–O1–Mn возрастает от  $157.2$  до  $158^\circ$ .

### 3. 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



**Рис. 4.** Ориентация магнитных моментов ионов Mn/Fe в магнитной структуре А-типа для  $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  и  $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$  при высоких давлениях.

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  $c_p/a_p \approx l_{\text{Mn-O1}}/l_{\text{Mn-O2}}$ . Полученные значения составляют  $c_p/a_p = 0.986$  для  $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  при  $P = 2.2 \text{ GPa}$ ,  $c_p/a_p = 0.984$  для  $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$  при  $P = 2.7 \text{ GPa}$  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 чередующихся вдоль оси  $b$  орторомбической структуры ферромагнитных плоскостей ( $ac$ ) с противоположным направлением магнитных моментов ионов Mn/Fe (рис. 4).

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 темпе-

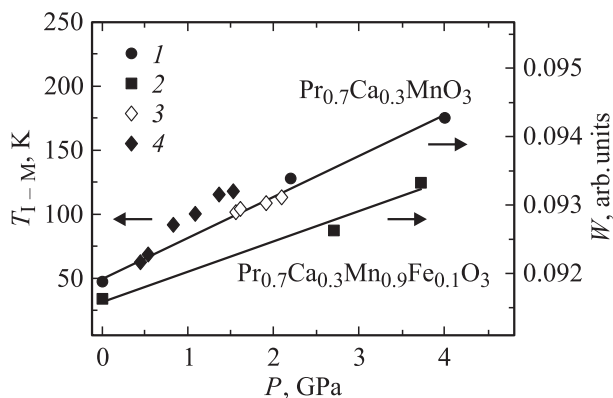
ратуры перехода диэлектрик–металл  $T_{I-M}$  и температуры Кюри  $T_C$  при вариации химического состава или воздействии внешнего давления определяется изменением ширины зоны носителей заряда  $W$ ,  $T_{I-M}(T_C) \propto W$ . Зависимость  $W$  от структурных параметров в перовскитных материалах  $\text{ABO}_3$  может быть выражена следующим образом [27,28]:

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

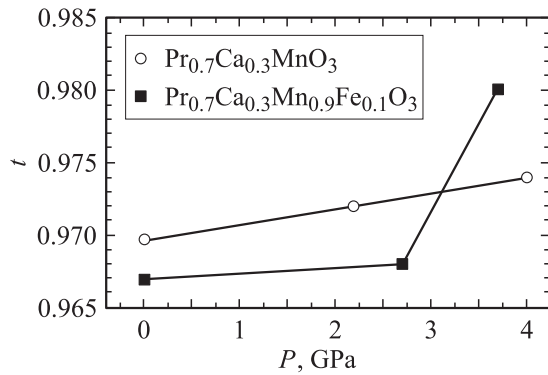
Здесь  $\omega$  — средний угол наклона октаэдров  $\text{BO}_6$  в плоскости валентной связи,  $\omega = 1/2(\pi - \langle \text{B-O-B} \rangle)$ , и  $l_{\text{B-O}}$  — средняя длина связи B–O.

Уменьшение средней длины связи  $\langle \text{Mn-O} \rangle$  и увеличение среднего межатомного угла  $\langle \text{Mn/Fe-O-Mn/Fe} \rangle$  (увеличение  $\cos \omega$ ) приводят к почти линейному возрастанию  $W$  (рис. 5) в соединениях  $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$  при увеличении давления. На рис. 5 также показаны барическая зависимость температуры перехода диэлектрик–металл  $T_{I-M}(P)$ , полученная для исследуемого образца  $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  в диапазоне давлений 1.5–2.1 GPa в ИФМ УрО РАН, и аналогичные данные для  $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ , полученные ранее в диапазоне 0.5–1.5 GPa [11]. Как видно из рис. 5, в  $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  наблюдается заметная корреляция между зависимостями  $T_{I-M}(P)$  и  $W(P)$ . Некоторое расхождение между величинами  $T_{I-M}(P)$  для образца  $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ , исследуемого в настоящей работе, и данными [11], по-видимому, связано с небольшим отклонением содержания кислорода (2.98) от идеального (3.0).

Проведенные ранее исследования свойств манганитов  $\text{A}_{0.7}\text{A}'_{0.3}\text{MnO}_3$  [2] с различными значениями среднего радиуса  $\text{A/A}'$ -катиона  $\langle r_A \rangle$  показали наличие тесной взаимосвязи между температурой перехода диэлектрик–металл и так называемым фактором толерантности, характеризующим геометрическое искажение кристаллической структуры по сравнению с идеальной кубической



**Рис. 5.** Рассчитанные зависимости ширины зоны носителей заряда  $W$  для  $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  (1) и  $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$  (2) от давления и их линейная интерполяция (сплошные линии). Также показаны зависимости температуры перехода диэлектрик–металл  $T_{I-M}$  от давления, полученные для исследуемого образца  $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  (3), и аналогичные данные из работы [10] (4).



**Рис. 6.** Зависимость фактора толерантности  $t$  для  $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  и  $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$  от давления.

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 связи Mn-O. Идеальной кубической структуре перовскита соответствует  $t = 1$ . Соединению  $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  отвечает величина фактора толерантности, которая находится вблизи границы перехода диэлектрик–металл [2]. В результате расчета с использованием таблиц стандартных ионных радиусов A/A'-катиона, отвечающих величине координационного числа атомов кислорода вокруг A/A'-катиона  $N = 12$ , для  $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  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  $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  при  $P = 0$  хорошо согласуется с данными [29]. С повышением давления до  $P = 4$  ГПа наблюдается рост  $t$  от 0.97 до 0.974 в  $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  и от 0.967 до 0.98 в  $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$  (рис. 6). 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  $T_{I-M}$  до значения  $T_{I-M} \sim 140$  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  $T_{I-M} = 66$  до 118 К, причем градиент роста  $T_{I-M}$  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  $\langle r_A \rangle$ .

## Заключение

Результаты настоящей работы показывают, что воздействие внешнего высокого давления приводит к возникновению антиферромагнитного состояния A-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  $W$ . Этот результат в рамках модели двойного обмена качественно согласуется с экспериментально наблюдаемым ростом температуры перехода диэлектрик–металл  $T_{I-M}$  в исследуемых соединениях.

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

## Список литературы

- [1] M.B. Salamon, M. Jaime. Rev. Modern Phys. **73**, 583 (2001).
- [2] H.Y. Hwang, S.-W. Cheong, P.G. Radaelli, M. Marezio, B. Batlogg. Phys. Rev. Lett. **75**, 914 (1995).
- [3] H.Y. Hwang, T.T.M. Palstra, S.-W. Cheong, B. Batlogg. Phys. Rev. B **52**, 15 046 (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, S. Vratilav. 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, J.F. Mitchell. Phys. Rev. B **63**, 172 419 (2001).
- [10] A.M. Balagurov, V.Yu. Pomjakushin, D.V. Sheptyakov, V.L. Aksenov, P. Fischer, L. Keller, O.Yu. Gorbenko, A.R. Kaul, 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, A.P. Bulkin, V.A. Kudryashev, V.A. Trounov. Physica B **265**, 258 (1999).
- [17] В.П. Глазков, И.Н. Гончаренко. Физика и техника высоких давлений **1**, 56 (1991).

- [18] V.B. Zlokazov, V.V. Chernyshev. *J. Appl. Cryst.* **25**, 447 (1992).
- [19] J. Rodriguez-Carvajal. *Physica B* **192**, 55 (1993).
- [20] С.В. Труханов, И.О. Троянчук, Ф.П. Коршунов, В.А. Сиренко, Х. Шимчак, К. Барнер. *Физика низких температур* **27**, 385 (2001).
- [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. Solovyeve, K. Terakura. *Phys. Rev. Lett.* **84**, 3169 (2000).
- [23] Y. Konishi, Z. Fang, M. Isumi, T. Manako, M. Kasai, H. Kuwahara, M. Kawasaki, K. Terakura, Y. Tokura. *J. Phys. Soc. Jpn.* **68**, 3790 (1999).
- [24] С. Крупичка. *Физика ферритов и родственных им магнитных окислов*. Мир, М. (1976). Т. 1. С. 162.
- [25] E. Pollert, Z. Jirák, 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, M. Ohashi. *Phys. Rev. B* **60**, 9506 (1999).
- [27] W.A. Harrison. *The Electronic Structure and Properties of Solids*. Freeman, San Francisco (1980). P. 430.
- [28] M. Medarde, J. Mesot, P. Lacorre, S. Rosenkranz, P. Wischer, K. Gobrecht. *Phys. Rev. B* **52**, 9248 (1995).
- [29] W. Archibald, J.-S. Zhou, J.B. Goodenough. *Phys. Rev. B* **53**, 14 445 (1996).