

# ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В МАНГАНИТАХ $\text{La}_{1-y}\text{Pr}_y\text{MnO}_{3+\delta}$ , ИНДУЦИРОВАННЫЕ ИСКАЖЕНИЯМИ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ

Ф. Н. Буханько \*

Донецкий физико-технический институт им. А. А. Галкина Национальной академии наук Украины  
83114, Донецк, Украина

Поступила в редакцию 16 октября 2012 г.

В системе самодопированных манганитов  $\text{La}_{1-y}\text{Pr}_y\text{MnO}_{3+\delta}$  ( $\delta \approx 0.1$ ,  $0 \leq y \leq 1$ ) были исследованы структурные и магнитные фазовые превращения в интервале температур 4.2–300 К методами дифракции рентгеновских лучей и измерений температурных и полевых зависимостей  $dc$ -намагниченности. Низкотемпературные магнитные фазовые превращения, индуцированные замещением La на Pr, хорошо коррелируют со структурными фазовыми переходами при  $T = 300$  К, что свидетельствует о сильной связи электронной и магнитной подсистем  $\text{La}_{1-y}\text{Pr}_y\text{MnO}_{3+\delta}$ -манганитов с кристаллической решеткой. Аномалии магнитных и структурных свойств, обнаруженные в данной работе в виде пиков и перегибов концентрационных зависимостей намагниченности и параметров кристаллической решетки в псевдокубической фазе  $\text{La}_{1-y}\text{Pr}_y\text{MnO}_{3+\delta}$  ( $0.1 \leq y \leq 0.7$ ) в интервале температур 4.2–300 К, объяснены в рамках существующих представлений о влиянии нестинга поверхности Ферми на ренормализацию плотности электронных состояний и дисперсию дырок вблизи  $E_F$  при наличии сильной связи дырок с низкочастотными оптическими фононами, что приводит к их трансформации в квазичастицы. Предполагается, что узкий пик кривой намагниченности  $M(y)$ , обнаруженный в  $\text{La}_{1-y}\text{Pr}_y\text{MnO}_{3+\delta}$  вблизи  $y = 0.3$  при  $T = 4.2$  К, соответствует пику когерентности квазичастиц вблизи  $E_F$  с малой энергией связи с кристаллической решеткой, обнаруженному ранее в манганитах в спектрах фотоэлектронной эмиссии. Исчезновение узкого пика намагниченности с ростом концентрации Pr объясняется переходом носителей заряда от режима «легких» дырок, слабо связанных с одним из мягких фононов, к режиму «тяжелых» дырок, сильно связанных с несколькими фононами. Переход между фазами с сильно различающимися эффективными массами квазичастиц происходит скачком, т. е. имеет признаки фазового перехода Мотта металл–диэлектрик и сопровождается переходом от  $3D$ - к  $2D$ -движению квазичастиц в  $ab$ -плоскостях.

DOI: 10.7868/S0044451013040083

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Известно, что манганиты с кристаллической решеткой типа перовскита  $\text{R}_{1-x}\text{M}_x\text{MnO}_3$  ( $\text{R} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \dots$ ;  $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}$ ) с концентрацией свободных дырок  $x \sim 1/3$  при температурах выше  $T_C$  ведут себя как диэлектрики, часто рассматриваемые как поляронные материалы, тогда как в ферромагнитной фазе при температурах ниже  $T_C$  они проявляют металлические свойства. В теоретической работе [1] в приближении локальной плотности электронных состояний была впервые построена поверхность Ферми (ПФ) и исследована электронная структура фер-

ромагнитных манганитов  $\text{La}_{2/3}\text{A}_{1/3}\text{MnO}_3$  ( $\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ). Оказалось, что эти соединения имеют свойства полуметалла с двумя большими поверхностями Ферми (сфера и куб) и маленькие ПФ с энергией  $E_F = 0.15$  эВ. Часть носителей заряда располагается ниже края подвижности, что приводит к полуметаллическим свойствам  $\text{La}_{2/3}\text{A}_{1/3}\text{MnO}_3$ -манганитов. Были рассмотрены также неустойчивость электронного спектра и аномалии электронных свойств, возникающие из-за нестинга дырочной кубической ПФ. Аналогичная форма ПФ ферромагнитных манганитов  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  была позднее теоретически получена и экспериментально исследована методом позитронной спектроскопии (2D-ACAR) [2]. В металлической ферромагнитной фазе манганитов с кристаллической решеткой типа перовскита

\*E-mail: buhanko@mail.fti.ac.donetsk.ua

электронная структура вблизи  $E_F$  была детально исследована методом фотоэлектронной спектроскопии с сильным угловым разрешением (ARPES) в  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  [3] и в  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  [4, 5]. Дважды вырожденные в  $k$ -пространстве энергетические зоны пересекают  $E_F$  вдоль направления  $\Gamma$ – $R$ . Это говорит о том, что две ПФ будут соприкоснуться вдоль направлений (111). Центральная «электронная» поверхность имеет форму сферы с центром в точке  $\Gamma$  и радиусом  $k_F = 0.45\pi/a$ . Уровень Ферми располагается вблизи точки изгиба этой зоны, что позволило определить эффективную массу носителей, соответствующих этой зоне, как  $m^* \equiv (d^2E/dk^2)^{-1} \approx 14m$ . Другая («дырочная») поверхность имеет форму четырех кубов с совершенно плоскими гранями и центром в угловых точках  $R$  зоны Бриллюэна, которые не пересекаются между собой ни в направлении (100), ни в направлении (110). Отсутствие кривизны граней кубической дырочной ПФ отражает важность прыжкового распространения носителей вдоль Mn–O–Mn-направлений решетки типа перовскита. Геометрия ПФ влияет на отклик электронной системы и перенос заряда, а наличие сильного нестинга ПФ в  $\text{La}_{2/3}\text{A}_{1/3}\text{MnO}_3$ -манганитах может стимулировать зарядовые или спиновые неустойчивости. Наличие плоских граней кубического кармана дырочной ПФ имеет важные последствия. Для этой части ПФ дисперсия по существу одномерна, что приводит к сильным неустойчивостям к образованию волн зарядовой или спиновой плотности. Зарядовое и спиновое упорядочение наблюдалось в системе  $(\text{La}, \text{Ca})\text{MnO}_3$  при  $x = 0.5, 0.65$  [6] и в системе  $(\text{La}, \text{Sr})\text{MnO}_3$  для  $x \sim 0.10$ – $0.15$  [7].

Метод фотоэлектронной спектроскопии ARPES позволяет получить детальную информацию о спектральной функции эмитированных электронов  $A(k, \omega)$ , которая, в частности, после интегрирования по всем моментам дает функцию плотности состояний электронов в твердом теле в зависимости от их энергии связи и волнового вектора  $\mathbf{k}$ , что позволило экспериментально исследовать топологию ПФ в манганитах. Наиболее полная информация об электронной структуре манганитов была получена для двухслойных манганитов  $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$  в условиях неполного нестинга ПФ и сильного электрон-фононного взаимодействия носителей заряда с низкочастотными оптическими фононами [8–17]. Электрон-фононное взаимодействие играет очень важную роль в физике манганитов. Хотя несколько важных фононных мод, участвующих в этом взаимодействии, были определены ранее методами нейтронной, рамановской и т. д. спектроскопии,

однако моды с малой энергией возбуждения, сильно связанные с электронными свойствами, пока мало исследованы. Идентификация этих мод и способ модификации электронной структуры мягкими модами очень важны для понимания динамики электрон-фононной связи. Такая информация может быть получена из дисперсионной кривой  $E(k)$ , исследованной экспериментально с помощью спектров ARPES. Дисперсионное соотношение в общем виде содержит дополнительный член  $\Sigma(\mathbf{k}, \omega)$ , который дает всю информацию о взаимодействиях в системе. Присутствие электрон-фононного взаимодействия вблизи  $E_F$  может модифицировать дисперсию таким образом, что эти фононы «одевают» электроны и делают их более тяжелыми, т. е. преобразуют их в квазичастицы с ренормализованной эффективной массой  $m^*$ , в несколько раз превышающей невозмущенную массу  $m$ . Этот эффект имеет место в узком интервале значений энергии связи, порядка  $\omega_D$ , вблизи  $E_F$ , в котором существуют как бы две дисперсии. Это приводит к  $s$ -образному изгибу дисперсионной кривой  $E(k)$  вблизи уровня Ферми, вызванному неустойчивостью электронных свойств, который можно рассматривать как фазовый переход от режима легких дырок к режиму тяжелых дырок. При малом интервале энергии связи носителей заряда с решеткой параболическая дисперсия должна выглядеть как прямая линия, однако полученная экспериментально в ряде статей кривая  $E(k)$  показывает резкую особенность вокруг энергии связи 50 мэВ относительно  $E_F$  в виде узкого пика дополнительной энергии взаимодействия  $\text{Re } \Sigma(\mathbf{k}, \omega)$  [11, 15]. Узкий пик в  $\text{Re } \Sigma(\mathbf{k}, \omega) \sim 50$  мэВ представляет энергию низкоэнергетического (мягкого) оптического фонона, связанного с электронами, расположенными близко к  $E_F$ , которые имеют свойства квазичастиц. Более широкий пик спектральной функции  $A(k, \omega)$  обычно относится к электронам с более сильной мультифононной связью с решеткой.

В данной работе исследовались структурные и магнитные фазовые превращения в системе самодопированных манганитов  $\text{La}_{1-y}\text{Pr}_y\text{MnO}_{3+\delta}$  ( $\delta \approx 0.1, 0 \leq y \leq 1$ ) в интервале температур 4.2–300 К методами дифракции рентгеновских лучей и измерений температурных и полевых зависимостей  $dc$ -намагниченности. Замещение ионов  $\text{La}^{3+}$  ( $r_{\text{La}} \approx 1.216 \text{ \AA}$ ) ионами меньшего радиуса  $\text{Pr}^{3+}$  ( $r_{\text{Pr}} \approx 1.179 \text{ \AA}$ ) приводит к нескольким структурным, электронным и магнитным фазовым превращениям, которые объясняются в работе в рамках общепринятых моделей фазовых переходов в до-

пированных манганитах. Было показано, что доминирующим фактором, определяющим структурные, электронные и магнитные превращения в исследованной системе, является конкуренция вращений кислородных  $\text{MnO}_6$ -октаэдров и их деформаций ян-теллеровскими (ЯТ) искажениями. Наличие необычных сингулярностей в виде пиков и изгибов концентрационных зависимостей магнитных и структурных свойств в псевдокубической  $O^*$ -фазе четко указывает на существование в низкотемпературной ферромагнитной фазе  $\text{La}_{1-y}\text{Pr}_y\text{MnO}_{3+\delta}$  нестинга поверхности Ферми, влияние которого на физические свойства манганитов ранее практически не исследовалось. Предполагается, что найденные особенности обусловлены аномальными изменениями плотности состояний  $\rho(E_F)$  и дисперсии электронов вблизи уровня Ферми, сильно связанными с низкоэнергетическими оптическими фононами.

## 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 высококачественных окислов лантана, празеодима и электролитического марганца, взятых в стехиометрических соотношениях. Синтезированный порошок прессовался под давлением 10 кбар в диски диаметром 6 мм, толщиной 1.2 мм и спекался на воздухе при температуре  $1170^\circ\text{C}$  в течение 20 ч с последующим снижением температуры со скоростью  $70^\circ\text{C}/\text{ч}$ . Полученные таблетки представляли собой однофазную по рентгеновским данным керамику. Рентгенографические исследования проводились при  $T = 300$  К на дифрактометре ДРОН-1.5 в излучении  $K_{\alpha 1+\alpha 2}$  никеля. Симметрия и параметры кристаллической решетки определялись по положению и характеру расщепления рефлексов псевдокубической решетки перовскита. Измерения температурных  $M(T)$  и полевых  $M(H)$  зависимостей намагниченности образцов проводились на вибрационном магнитометре PAR4500 в интервале температур 4.2–250 К в диапазоне постоянных магнитных полей 0.05–15 кЭ. Критическая температура Кюри  $T_C$  перехода образцов в ферромагнитное состояние определялась по точке перегиба кривых  $M(T)$ . Температурные зависимости  $M(T)$  были получены во внешнем поле  $H = 50$  Э при нагреве образцов, предварительно охлажденных до  $T = 4.2$  К в нулевом поле (ZFC-режим), и при наличии поля (FC-режим).

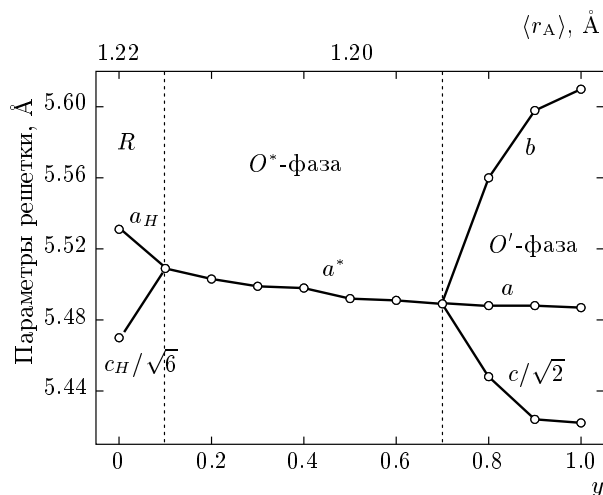


Рис. 1. Концентрационная зависимость параметров кристаллической решетки системы  $\text{La}_{1-y}\text{Pr}_y\text{MnO}_{3+\delta}$  ( $0 \leq y \leq 1$ ) манганитов в ромбоэдрической  $R$ , псевдокубической  $O^*$  и орторомбической  $O'$  фазах при  $T = 300$  К

## 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

### 3.1. Фазовые превращения в манганитах $\text{La}_{1-y}\text{Pr}_y\text{MnO}_{3+\delta}$ ( $0 \leq y \leq 1$ )

Было установлено, что при  $T = 300$  К кристаллическая структура системы  $\text{La}_{1-y}\text{Pr}_y\text{MnO}_{3+\delta}$  изменяется с ростом  $y$  от ромбоэдрической  $R3c$ -фазы  $R$  ( $0 \leq y \leq 0.1$ ) с постоянной решетки  $a_R = 5.482$  Å и углом  $\alpha = 60.54^\circ$  ( $a_H = 5.531$  Å,  $c_H/\sqrt{6} = 5.470$  Å) 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). Структурный фазовый переход  $R3c-Pbnm$  и его влияние на магнитные и электронные свойства манганитов  $\text{R}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$  были исследованы ранее в работе [18]. Было найдено, что этот переход осуществляется вблизи критического значения фактора толерантности  $f_{tol} \approx 0.92$ , которому соответствует критическая величина среднего ионного радиуса А-катиона  $\langle r_A \rangle_c \approx 1.21$  Å. Электронные и магнитные свойства образцов  $\text{R}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$  с  $f_{tol} < 0.92$  оказались очень чувствительными к изменениям структуры, тогда как образцы с  $f_{tol} > 0.92$  такой чувствительностью не обладали. Как видно на рис. 1, переход из ромбоэдрической фазы  $R3c$  в орторомбическую фазу  $Pbnm$  при  $T = 300$  К в исследованной в данной работе системе  $\text{La}_{1-y}\text{Pr}_y\text{MnO}_{3+\delta}$  происходит вблизи критического значения  $\langle r_A \rangle_{c1} \approx 1.216$  Å

( $y_{c1} \approx 0.1$ ), что хорошо согласуется с результатами работ [18,19]. Поэтому в образцах с  $y > 0.1$  можно ожидать 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 кислородных  $\text{MnO}_6$ -октаэдров в ромбоэдрической  $R3c$ -фазе с одинаковой длиной связей  $\text{Mn-O}$  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, структурный фазовый переход  $R3c$ - $Pbnm$  вблизи  $\langle r_A \rangle_{c1} \approx 1.216 \text{ \AA}$  не приводит к появлению коллективных статических ЯТ-искажений в  $\text{La}_{1-y}\text{Pr}_y\text{MnO}_{3+\delta}$ , что свидетельствует о слабом взаимодействии между существующими в псевдокубической фазе локальными ЯТ-модами.

При дальнейшем росте  $y$  при критической концентрации  $\text{Pr}$   $y_{c2} \approx 0.7$  ( $\langle r_A \rangle_{c2} \approx 1.192 \text{ \AA}$ ) происходит переход в орторомбическую фазу  $O'$  ( $c/\sqrt{2} < a < b$ ) со статическим (коллективными) 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 ростом параметра  $b$  до значения  $5.61 \text{ \AA}$  при  $y = 1$  и, соответственно, уменьшением параметра  $c/\sqrt{2}$  до  $5.422 \text{ \AA}$ . 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 оси  $b$  и, соответственно, сжимается вдоль оси  $c$  вследствие статического ЯТ-искажения решетки. Интересно, что в стехиометрическом соединении  $\text{LaMnO}_3$  статическое ЯТ-искажение решетки значительно превышает ЯТ-искажение решетки исследованного в данной работе конечного образца  $\text{PrMnO}_{3+\delta}$ . Отсутствие в исследованном в данной работе образце  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$  сильного ромбического искажения элементарной ячейки, характерного для стехиометрического  $\text{LaMnO}_3$  при  $T = 300 \text{ K}$ , и довольно высокая температура перехода в ферромагнитное состояние,  $T_C = 155 \text{ K}$ , свидетельствуют о наличии отклонения этого исходного образца и, соответственно, всей исследованной системы от стехиометрии, связанного со значительным избытком кислорода

$\delta \approx 0.1$  в образцах вследствие образования вакансий  $\text{La}$  и  $\text{Mn}$ . При  $T = 300 \text{ K}$  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  $\delta \approx 0.1$  [20]. Следует отметить, что ранее в самодопированном соединении  $\text{LaMnO}_{3.1}$  с близким уровнем нарушения стехиометрии также была обнаружена ромбоэдрическая структура с подобными параметрами  $a_R = 5.476 \text{ \AA}$  и углом  $\alpha = 60.58^\circ$  при комнатной температуре, что несколько превышает параметры фазы  $R$  ( $a_R = 5.434 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 60.44^\circ$ ) в допированном соединении  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  с ярко выраженными металлическими ферромагнитными свойствами в основном состоянии [20]. В образцах с таким уровнем самодопирования концентрация дырок  $x \approx 0.2$ , что соответствует, согласно работе [21], металлическому ферромагнитному основному состоянию образца с  $y = 0$  и свидетельствует о близости исследованной в данной работе системы образцов  $\text{La}_{1-y}\text{Pr}_y\text{MnO}_{3+\delta}$  к концентрационному фазовому переходу металл-диэлектрик, хорошо изученному ранее в допированных манганитах  $\text{Ln}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ .

Найденная в данной работе при  $T = 300 \text{ K}$  эволюция кристаллической структуры в системе  $\text{La}_{1-y}\text{Pr}_y\text{MnO}_{3+\delta}$  при уменьшении  $\langle r_A \rangle$  вызвана конкуренцией  $\text{GdFeO}_3$ -типа вращений и ЯТ-искажений кислородных  $\text{MnO}_6$ -октаэдров. Для псевдокубической фазы  $O^*$  характерно неупорядоченное расположение локальных ЯТ-искажений кислородных  $\text{Mn}^{3+}\text{O}_6^{2-}$ -октаэдров, взаимодействие между которыми усиливается по мере сжатия решетки, индуцированного  $\text{GdFeO}_3$ -вращением  $\text{MnO}_6$ -октаэдров вокруг оси  $[010]$  по мере уменьшения  $\langle r_A \rangle$ . Для концентраций  $\text{Pr}$  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  $\text{La}$  в системе  $\text{La}_{1-y}\text{Pr}_y\text{MnO}_{3+\delta}$  в интервале  $1.18 \text{ \AA} < \langle r_A \rangle < 1.22 \text{ \AA}$  приводит при  $T = 300 \text{ K}$  к двум структурным фазовым переходам:

1) переход  $R$ - $O^*$  вблизи  $\langle r_A \rangle_{c1} \approx 1.216 \text{ \AA}$ , при котором симметрия кристаллической решетки изменяется от ромбоэдрической  $Pmna$  к орторомбической

$Pbnm$  без статических ЯТ-искажений кислородных  $MnO_6$ -октаэдров;

2) переход  $O^*-O'$  вблизи  $\langle r_A \rangle_{c2} \approx 1.192 \text{ \AA}$ , при котором орторомбическая симметрия  $Pbnm$ -решетки сохраняется, но появляются и растут по мере роста  $y$  сильные статические ЯТ-искажения кристаллической решетки.

Хорошо известно, что наиболее важным параметром, определяющим температуру Кюри фазового перехода в ферромагнитное состояние в допированных манганитах  $Ln_{1-x}A_xMnO_3$  ( $Ln = La, Pr, Nd, A = Ca, Sr, Ba$ ) при фиксированной концентрации  $x$ , является интеграл прыжков носителей заряда  $t \equiv t_{ij} \equiv t_{\sigma}^{DE}$ , который сильно убывает при уменьшении среднего радиуса  $\langle r_A \rangle$ . При обсуждении причины этой зависимости на микроскопическом уровне удобно использовать фактор толерантности  $f_{tol} = (d_{A-O})/\sqrt{2}(d_{Mn-O})$ , который 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  $f_{tol} < 1$  происходят 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 связями  $Mn-O-Mn$  в трехмерной сетке кислородных  $MnO_6$ -октаэдров.

Особенностью температурных зависимостей намагниченности  $M(T)$  в системе  $La_{1-y}Pr_yMnO_{3+\delta}$ , полученных в слабом магнитном dc-поле (рис. 2), 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 вблизи  $T_C$  при понижении температуры с последующим плавным возрастанием и насыщением вблизи  $T = 4.2 \text{ К}$ . Температура Кюри  $T_C$  быстро уменьшается с ростом концентрации Pr, что вызвано хорошо известной фрустрацией ферромагнитного состояния вследствие ослабления двойного ферромагнитного обмена при уменьшении  $\langle r_A \rangle$ . При концентрациях Pr меньших критического значения  $y_{c2} = 0.7$ , соответствующего среднему радиусу катионной A-позиции  $\langle r_A \rangle_{c2} \approx 1.192 \text{ \AA}$ , температурная ZFC-зависимость намагниченности образцов в слабом измерительном магнитном поле 50 Э имеет сингулярность вблизи  $T = 100 \text{ К}$  в виде излома кривых  $M(T)$  в сторону уменьшения намагниченности в области низких температур. В псевдокубической

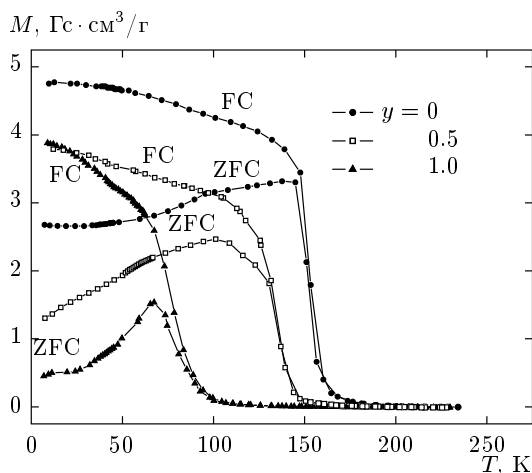


Рис. 2. Температурные зависимости намагниченности  $M(T)$  образцов системы  $La_{1-y}Pr_yMnO_{3+\delta}$  ( $0 \leq y \leq 1$ ) манганитов для концентраций празеодима  $y = 0, 0.5, 1$ , полученные в измерительном поле 50 Э при нагреве образца после охлаждения в нулевом поле (ZFC-режим измерений) и во внешнем поле (FC-режим измерений)

фазе  $O^*$  температура сингулярности растет по мере увеличения  $y$ , тогда как в орторомбической фазе  $O^*$  температура сингулярности резко падает от 100 К до 67 К по мере роста концентрации Pr, что приводит, согласно рис. 2, к образованию узкого пика кривой  $M(T)$ . Полученный результат свидетельствует о том, что для всех исследованных образцов  $La_{1-y}Pr_yMnO_{3+\delta}$  имеется критическая температура меньшая  $T_C$ , ниже которой существование ферромагнитной коллинеарной ориентации спинов Mn становится невозможным вследствие неустойчивости, вызванной соревнованием ферромагнитного двойного обмена и антиферромагнитного косвенного обмена, приводящей к скашиванию спинов марганца.

При уменьшении  $\langle r_A \rangle$  происходит формирование пика температурной зависимости ZFC-намагниченности, ширина которого уменьшается с ростом  $y$ , что связано с разрушением коллинеарной ориентации спинов Mn в низкотемпературной скошенной ферромагнитной фазе. При концентрациях Pr близких к  $y = 1$  ( $\langle r_A \rangle \approx 1.18 \text{ \AA}$ ) антиферромагнитная компонента намагниченности становится доминирующей и возникает острый пик  $M(T)$  вблизи  $T = 67 \text{ К}$ , характерный для фазового перехода образца в антиферромагнитное состояние с понижением температуры. В то же время кривые  $M(T)$ , снятые в FC-режиме в поле 50 Э, свидетельствуют

ют о коллинеарном ферромагнитном упорядочении спинов Mn при температурах ниже  $T_C$  во всех исследованных образцах, что, по-видимому, свидетельствует о параллельной полю поляризации спинов Mn, индуцированной в процессе охлаждения системы спинов во внешнем магнитном поле. Аналогично ведут себя кривые FC-намагниченности, измеренные в сильном поле  $H = 12$  кЭ. Появление сингулярности кривых  $M(T)$ , снятых в ZFC-режиме при  $T < T_C$ , может возникать в результате нескольких причин: скашивания выстроенных ферромагнитных 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  $T_{CFM} < T_C$  в фазу скошенного ферромагнетика, неустойчивую к действию внешнего постоянного магнитного поля, что подтверждается результатами исследования дифракции нейтронов [22]. Таким образом, из анализа температурных зависимостей намагниченности  $M(T)$  следует, что в псевдокубической фазе  $\text{La}_{1-y}\text{Pr}_y\text{MnO}_{3+\delta}$  существуют два фазовых перехода:

1) переход в ферромагнитное состояние с критической температурой  $T_C$ , линейно уменьшающейся с ростом  $y$  вследствие фрустрации коллинеарного ферромагнитного состояния, вызванной ослаблением двойного ферромагнитного обмена;

2) переход в состояние скошенного ферромагнетика с критической температурой  $T_{CFM} < T_C$ , монотонно зависящей от концентрации празеодима в образцах. В орторомбической фазе  $O'$  происходит резкое падение температуры перехода  $T_{CAF}$  в скошенное антиферромагнитное состояние и намагниченности образцов с ростом концентрации празеодима.

Дополнительная информация о структуре спинов и обменном взаимодействии в метастабильной скошенной фазе была получена из измерений полевых зависимостей  $M(H)$  при  $T = 4.2$  К (рис. 3). Для  $y = 0$  отклик соответствует ферромагнетик с полным магнитным моментом  $3.46\mu_B/\text{Mn}$  в поле 12 кЭ, величина которого значительно меньше значения  $(4 - 0.2)\mu_B/\text{Mn} = 3.8\mu_B/\text{Mn}$ , ожидаемого при коллинеарной ориентации спинов Mn. Анализ петель гистерезиса в  $\text{La}_{1-y}\text{Pr}_y\text{MnO}_{3+\delta}$ , полученных при  $T = 4.2$  К в магнитных полях  $\pm 12$  кЭ, позволил установить, что поле коэрцитивности  $H_c$  равно нулю в образцах с  $y < 0.4$ , что, по-видимому, связано с отсутствием анизотропии обменного взаимодействия и центров пиннинга доменных границ в исследованных

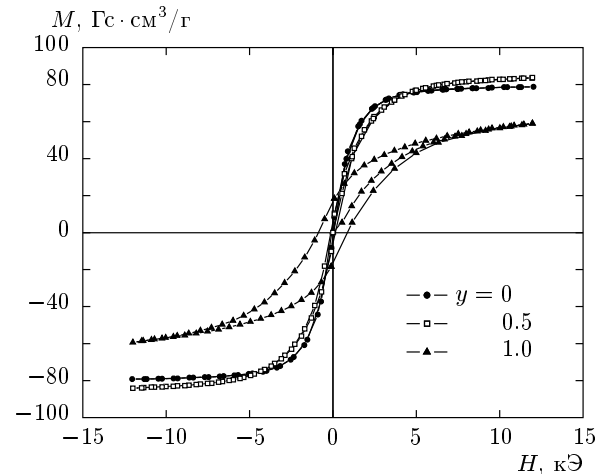


Рис. 3. Полевые зависимости намагниченности  $M(H)$  образцов системы  $\text{La}_{1-y}\text{Pr}_y\text{MnO}_{3+\delta}$  ( $0 \leq y \leq 1$ ) манганитов при  $T = 4.2$  К для концентраций празеодима  $y = 0, 0.5, 1$ , полученные в интервале внешних дс-полей  $\pm 12$  кЭ после охлаждения образца в нулевом поле до  $T = 4.2$  К

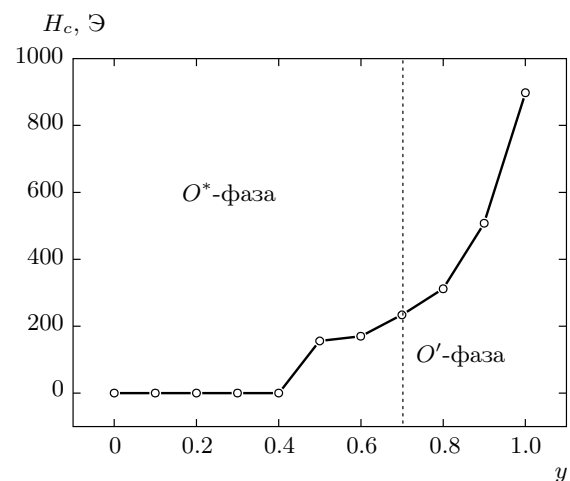


Рис. 4. Концентрационная зависимость коэрцитивного поля  $H_c(y)$  образцов системы  $\text{La}_{1-y}\text{Pr}_y\text{MnO}_{3+\delta}$  ( $0 \leq y \leq 1$ ) манганитов при  $T = 4.2$  К, полученная из анализа кривых намагниченности  $M(H)$  образцов в интервале внешних дс-полей  $\pm 12$  кЭ

образцах. В то же время в образцах с концентрацией празеодима  $y \geq 0.4$  наблюдается скачок коэрцитивности от нуля до 160 Э с последующим быстрым ростом до величины  $H_c = 0.9$  кЭ (рис. 4). Столь высокое поле коэрцитивности не может быть связано с пиннингом магнитных доменных стенок, так как обычно коэрцитивное поле, вызванное пинни-

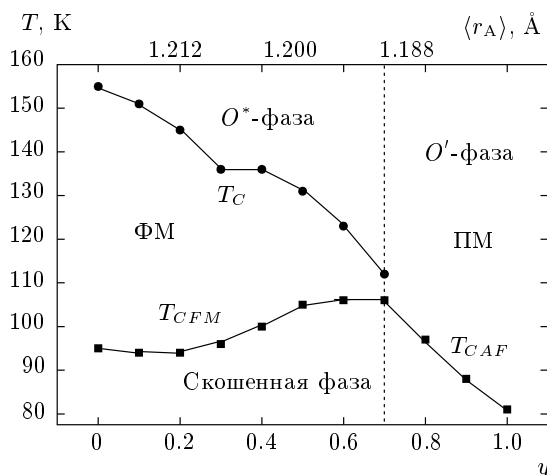


Рис. 5. Магнитная фазовая диаграмма  $T-y-\langle r_A \rangle$  системы  $\text{La}_{1-y}\text{Pr}_y\text{MnO}_{3+\delta}$  ( $0 \leq y \leq 1$ ) манганитов

гом доменных стенок, не превышает 0.3 кЭ. Характерной особенностью изотерм намагничивания при  $T = 4.2$  К является отсутствие насыщения намагничивания образцов 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 полученным в данной работе углом наклона к оси абсцисс, характерным для скошенного антиферромагнетика. Таким образом, анализ концентрационной зависимости петель гистерезиса при  $T = 4.2$  К подтверждает вывод о том, 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 ферромагнитного основного состояния в  $O^*$ -фазе к скошенному антиферромагнитному состоянию в  $O'$ -фазе. Представляет также интерес быстрый рост  $H_c$  в орторомбической фазе  $O'$  с ростом  $y$ , который можно объяснить в рамках двойного обмена ростом антиферромагнитной компоненты намагниченности, что приводит к ослаблению электронной связи между плоскостями  $ab$ , т.е. к переходу от изотропного движения носителей в псевдокубической фазе к анизотропному квазидвумерному движению носителей в плоскостях  $ab$  в фазе с сильными статическими ЯТ-искажениями кристаллической решетки. На основе полученных экспериментальных результатов была построена магнитная фазовая диаграмма  $T-y-\langle r_A \rangle$  системы манганитов  $\text{La}_{1-y}\text{Pr}_y\text{MnO}_{3+\delta}$  (рис. 5), а также концентра-

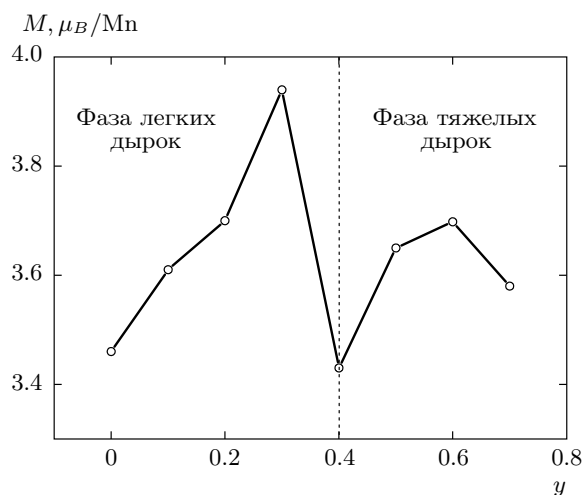


Рис. 6. Аномалия концентрационной зависимости намагниченности образцов  $M(y)$  в псевдокубической фазе системы  $\text{La}_{1-y}\text{Pr}_y\text{MnO}_{3+\delta}$  ( $0 \leq y \leq 0.7$ ) манганитов при  $T = 4.2$  К

ционные зависимости намагниченности образцов во внешнем магнитном поле 12 кЭ и угла скашивания спинов при  $T = 4.2$  К, которые свидетельствуют о тесной связи между структурными и магнитными фазовыми превращениями.

### 3.2. Аномалии магнитных и структурных свойств в псевдокубической фазе манганитов $\text{La}_{1-y}\text{Pr}_y\text{MnO}_{3+\delta}$ ( $0.1 \leq y \leq 0.7$ )

Особый интерес представляют необычные сингулярности 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 свободных носителей  $x \approx 0.2$  (рис. 6–9), которые не исследовались ранее в допированных манганитах  $\text{R}_{1-x}\text{M}_x\text{MnO}_3$ . Как видно на рис. 6, кривая концентрационной зависимости намагниченности в псевдокубической фазе манганитов  $\text{La}_{1-y}\text{Pr}_y\text{MnO}_{3+\delta}$  при  $T = 4.2$  К представляет собой суперпозицию узкого и широкого пиков, разделенных четкой границей вблизи  $y^* \approx 0.4$  в виде резкого падения намагниченности. Согласно модели двойного обмена [23], намагниченность скошенной двухподрешеточной структуры спинов А-типа в допированных манганитах пропорциональна концентрации свободных дырок  $x$ , осуществляющих ферромагнитный обмен, которая в исследованной в данной работе системе  $\text{La}_{1-y}\text{Pr}_y\text{MnO}_{3+\delta}$  остается постоянной с ростом  $y$ .

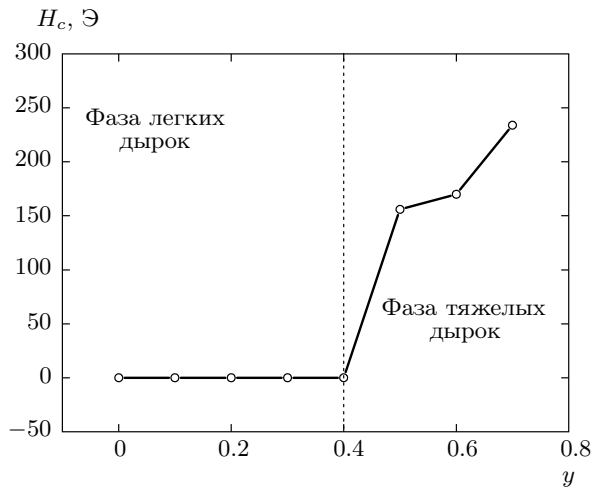


Рис. 7. Аномалия концентрационной зависимости поля коэрцитивности  $H_c(y)$  в псевдокубической фазе системы  $\text{La}_{1-y}\text{Pr}_y\text{MnO}_{3+\delta}$  ( $0 \leq y \leq 0.7$ ) манганитов при  $T = 4.2$  К

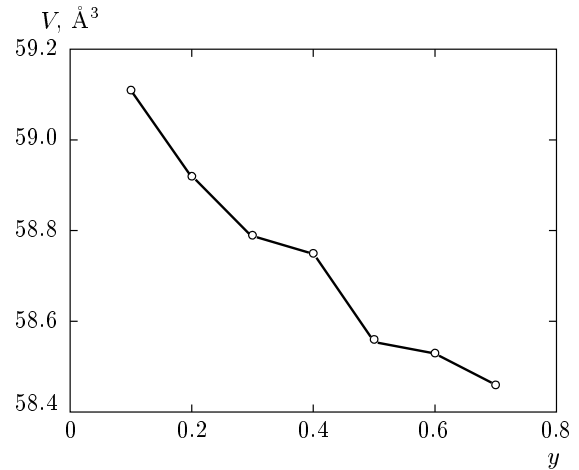


Рис. 9. Аномалия концентрационной зависимости объема элементарной ячейки  $V(y)$  в псевдокубической фазе  $\text{La}_{1-y}\text{Pr}_y\text{MnO}_{3+\delta}$  ( $0 \leq y \leq 0.7$ ) манганитов при  $T = 300$  К

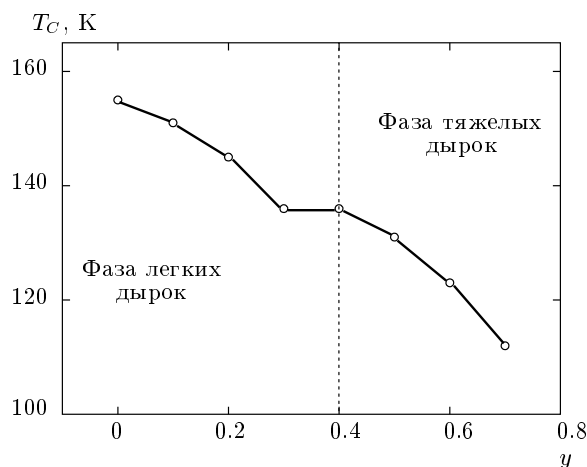


Рис. 8. Аномалия концентрационной зависимости температуры Кюри перехода в ферромагнитное состояние  $T_C(y)$  в псевдокубической фазе  $\text{La}_{1-y}\text{Pr}_y\text{MnO}_{3+\delta}$  ( $0 \leq y \leq 0.7$ )

Поэтому естественно предположить, что обнаруженная необычная *s*-образная форма концентрационной зависимости намагниченности в скошенной ферромагнитной фазе при  $T = 4.2$  К вызвана эволюцией электронного спектра в системе  $\text{La}_{1-y}\text{Pr}_y\text{MnO}_{3+\delta}$  с ростом  $\text{GdFeO}_3$ -искажений кристаллической решетки и соответствует подобной *s*-образной сингулярности плотности  $\rho(E_F)$  электронных состояний и дисперсии квазичастиц вблизи  $E_F$ , обнаруженной ранее при низких температурах в ферромагнитной фазе

манганитов с различной структурой и уровнем допирования методом ARPES в виде узкого и широкого пиков спектральной функции эмитированных электронов  $A(k, \omega)$  вблизи уровня Ферми [9–17].

Наличие четкой границы вблизи  $y^* \approx 0.4$  в изменениях магнитных свойств при  $T = 4.2$  К с ростом концентрации Pr было обнаружено также в концентрационной зависимости коэрцитивного поля. Как показано на рис. 7, для концентраций празеодима  $y \leq 0.4$  коэрцитивное поле  $H_c$ , характеризующее степень анизотропии обменного взаимодействия в системе спинов марганца в манганитах, равно нулю, 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. Вблизи критической концентрации  $y^* = 0.4$  обнаружен скачок коэрцитивного поля от нуля до 160 Э, вызванный, по-видимому, скачком анизотропии двойного обмена вследствие электронного фазового перехода первого рода свободных носителей заряда из режима легких дырок в режим тяжелых дырок, сопровождающийся переходом от трехмерного к квазидвумерному движению квазичастиц. Это предположение основано на результатах анализа эволюции интенсивности узкого пика спектральной плотности квазичастиц вблизи  $E_F$  в зависимости от размерности электронных и магнитных свойств допированных двухслойных манганитов [11]. Было показано, что антиферромагнитное скашивание спинов марганца в слоях с ростом



уровня допирования образцов приводит к ослаблению связи между слоями и, соответственно, подавлению узкого пика спектральной плотности квазичастиц. Авторы высказали предположение, что эволюция спектрального веса вблизи  $E_F$  вызвана кроссовером размерности в результате допирования образцов. По данным ARPES переход свободных дырок, ответственных за ферромагнитный обмен в металлической фазе манганитов, из режима частиц, слабо взаимодействующих с фононами (легкие дырки), в режим более сильного взаимодействия (тяжелые дырки) может происходить скачком и сильно зависит от направления их волнового вектора  $\mathbf{k}$  [11, 14, 15]. Так, например, в работе [15] было установлено, что постоянная электрон-фононной связи в манганитах  $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$  с  $x \approx 0.59$  при  $\mathbf{k} \parallel (100)$  равна  $\lambda \approx 1$ , тогда как для  $\mathbf{k} \parallel (110)$  постоянная связи  $\lambda \approx 2$ . Представляет также интерес полученный в работе [15] результат, что при изменении ферромагнитного 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. При этом также предполагается понижение размерности квазичастиц. Таким образом, скачок поля коэрцитивности в  $\text{La}_{1-y}\text{Pr}_y\text{MnO}_{3+\delta}$  при  $T = 4.2$  К может быть связан с резким изменением тензора эффективной массы дырок  $m^*(k)$  от сферической формы к эллипсоидальной, индуцированным внутренними деформациями кристаллической решетки, сопровождающимся обнаруженным в данной работе подавлением узкого пика намагниченности.

Как видно на рис. 8, концентрационная зависимость температуры фазового перехода в ферромагнитное состояние  $T_C(y)$  имеет необычный вид: она состоит из двух близких по форме нелинейных участков, разделенных узкой полочкой с температурой  $T_C$  вблизи  $T = 135$  К. С ростом концентрации празеодима происходит хорошо известное падение температуры Кюри, вызванное линейным уменьшением ширины зоны проводимости при изовалентном замещении La редкоземельными ионами с меньшим радиусом. Однако необычный изгиб кривой  $T_C(y)$ , сопровождающийся образованием плато в виде узкой полочки вблизи  $y^* = 0.4$ , является аномальным и требует особого рассмотрения. Будем исходить из простого и общепринятого соотношения  $T_C \propto W\rho(E_F)$  между температурой Кюри фазового перехода в ферромагнитное состояние, шириной зоны проводимости  $W$  и плотностью электронных состояний  $\rho(E_F)$  на уровне Ферми. Это упро-

щенное соотношение позволяет нам на качественном уровне объяснить появление аномалии в виде изгиба кривой  $T_C(y)$ . Близкое к линейному монотонное уменьшение  $T_C$  с ростом концентрации Pr хорошо известно и объясняется непрерывным (линейным) уменьшением ширины зоны проводимости  $W$  вследствие уменьшения угла между связями Mn–O–Mn при вращении кислородных октаэдров, индуцированных замещением ионов  $\text{La}^{3+}$  на редкоземельный ион с меньшим радиусом. Таким образом, появление изгиба  $T_C(y)$  вблизи  $y^*$  может быть связано только с изменением плотности состояний свободных носителей заряда  $\rho(E_F)$ , ответственных за ферромагнитный обмен, вызванным перестройкой электронного спектра вблизи  $E_F$ . Предполагается, что при высоких температурах происходит модификация рассмотренной выше  $s$ -образной сингулярности плотности состояний дырок в системе  $\text{La}_{1-y}\text{Pr}_y\text{MnO}_{3+\delta}$  вблизи концентрации  $y^*$  при  $T = 4.2$  К, которая приводит к сильному изменению ее формы в области температур вблизи  $T_C$ : сингулярность в виде острого пика плотности состояний вблизи  $E_F$  носителей, слабо связанных с решеткой, полностью исчезает, но сохраняется особенность функции плотности состояний в виде размазанного ростом температуры вклада носителей, сильно связанных с решеткой. Аналогичные изменения плотности электронных состояний вблизи  $E_F$  с ростом температуры наблюдались ранее в виде изменений спектральной плотности состояний квазичастиц вблизи  $E_F$  с ростом температуры вплоть до критической температуры фазового перехода в парамагнитное состояние в двухслойных манганитах методом ARPES [13,14]. Было найдено, что спектральный вес пика когерентности 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 вплоть до температуры  $T_C$ , при которой он исчезал. В то же время широкий пик спектров ARPES, соответствующий носителям заряда, связанным с решеткой многофононным взаимодействием, сохранялся при значительно более высоких температурах.

Наличие широкого пика плотности электронных состояний носителей вблизи  $E_F$ , сильно связанных с решеткой многофононным взаимодействием, проявилось также и в аномалии концентрационной зависимости параметров кристаллической решетки в высокотемпературной полупроводниковой фазе  $\text{La}_{1-y}\text{Pr}_y\text{MnO}_{3+\delta}$ , измеренных при  $T = 300$  К методом дифракции рентгеновских лучей. Как видно на рис. 9, объем элементарной ячейки в псевдокубической фазе  $V(y) \approx (a^*)^3$  имеет четко выражен-

ную сингулярность в виде пика вблизи  $y^* = 0.4$ , что связано, возможно, с формированием пика интенсивности оптических фононов вблизи этой концентрации празеодима, подобного обнаруженному в работе [11]. Согласно теоретической модели электрон-фононной связи в купратах [16], предложенной для объяснения аномального поведения спектров ARPES, энергия фононной моды, ответственной за изгиб дисперсии  $E(k)$  при нестинге ПФ, должна совпадать с энергией электронов с волновым вектором  $k_{nest}$ . Величины энергии и волновых векторов квазичастиц, соответствующих сингулярностям спектров ARPES в работе [11], хорошо совпадают с измеренными частотами фононов, растягивающих связи Mn–O в направлениях (100) и (110). Эта близость между энергией изгиба дисперсии  $E(k)$  и соответствующих векторов нестинга  $k_{nest}$ , с одной стороны, и частотами фононов и их волновых векторов, с другой стороны, дает уверенность в том, что именно фононы, растягивающие связи Mn–O, обеспечивают сильную связь с квазичастицами в манганитах, что подтверждается также сингулярностью концентрационной зависимости объема элементарной ячейки в  $\text{La}_{1-y}\text{Pr}_y\text{MnO}_{3+\delta}$ , полученной в данной работе при  $T = 300$  К, форма которой похожа на широкий пик плотности состояний некогерентных квазичастиц, связанных с несколькими высокоэнергетичными фононами, наблюдаемый ранее в двухслойных манганитах методом ARPES при температурах как ниже, так и выше  $T_C$  [12, 13].

#### 4. ОБСУЖДЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

В данной работе обнаружена тесная связь между ростом двух типов искажений кристаллической решетки и ослаблением двойного ферромагнитного обмена вследствие уменьшения интеграла  $t_{ij}$  перескока носителей заряда между соседними позициями ионов Mn, что приводит к фрустрации коллинеарного ферромагнитного состояния в исходном образце и формированию скошенной антиферромагнитной структуры в орторомбической  $O'$ -фазе. Эволюцию скошенного состояния спинов Mn, представленную на рис. 5, можно качественно объяснить в рамках модели двойного обмена [23]. Предполагается, что конкуренция двух типов искажений кристаллической решетки приводит к различному поведению межплоскостного антиферромагнитного обмена в псевдокубической и орторомбической фазах систе-

мы  $\text{La}_{1-y}\text{Pr}_y\text{MnO}_{3+\delta}$ , вследствие чего концентрационная зависимость температуры перехода в скошенное состояние спинов Mn имеет вид широкого пика с вершиной вблизи структурного фазового перехода  $O^*-O'$ . Резкое падение намагниченности с ростом  $y$  в орторомбической  $O'$ -фазе для  $y \geq y_{c2} = 0.7$  можно объяснить уменьшением вероятности межплоскостных прыжков носителей заряда, связанным с появлением и ростом кооперативных ЯТ-искажений кристаллической решетки, что приводит к снятию вырождения  $e_g$ -орбиталей и появлению диэлектрической щели в спектре носителей. В данной работе было показано, что рост GdFeO<sub>3</sub>-искажений решетки в  $\text{La}_{1-y}\text{Pr}_y\text{MnO}_{3+\delta}$  с ростом  $y$  сопровождается ростом локальных динамических ЯТ-искажений с последующей их перколяцией и понижением симметрии кристаллической решетки вследствие появления статических ЯТ-искажений. Этим объясняются многие особенности поведения структурных, электронных и соответственно магнитных свойств в системе  $\text{La}_{1-y}\text{Pr}_y\text{MnO}_{3+\delta}$  ( $0 \leq y \leq 1$ ), рассмотренные в разд. 3.1. В то же время необычное поведение намагниченности и кристаллической структуры в псевдокубической фазе  $\text{La}_{1-y}\text{Pr}_y\text{MnO}_{3+\delta}$  ( $0.1 \leq y \leq 0.7$ ) носит аномальный характер и может быть объяснено только в рамках существующих представлений о влиянии нестинга поверхности Ферми на перенормировку электронных состояний вблизи  $E_F$  мягкими оптическими фононами.

Изовалентное замещение La на редкоземельный ион меньшего радиуса не приводит к непосредственному изменению концентрации  $x$  свободных дырок в образцах, но их кинетическая энергия и волновой вектор  $\mathbf{k}$  непрерывно уменьшаются при замещении La вследствие уменьшения угла  $\vartheta$  между связями Mn–O–Mn при GdFeO<sub>3</sub>-искажениях кристаллической решетки, что приводит к росту энергии связи носителей заряда с кристаллической решеткой и, соответственно, к фазовому переходу металл–диэлектрик [24, 25]. В условиях нестинга ПФ, в соответствии с данными ARPES, полученными ранее для ферромагнитных манганитов с кубической структурой, уменьшение кинетической энергии носителей и рост энергии связи с решеткой должны привести к сильным изменениям плотности электронных состояний  $\rho(E_F)$  и дисперсии квазичастиц  $E(k)$  вблизи  $E_F$  и, соответственно, к появлению сингулярностей в концентрационных зависимостях транспортных и магнитных свойств в системе  $\text{La}_{1-y}\text{Pr}_y\text{MnO}_{3+\delta}$ . Полученные в данной работе экспериментальные результаты свидетельствуют о неустойчивости электронного спектра системы

самодопированных манганитов  $\text{La}_{1-y}\text{Pr}_y\text{MnO}_{3+\delta}$  по отношению к внутренним деформациям, возникающим в образцах при изовалентном замещении лантана редкоземельными ионами с меньшим радиусом. Причиной такой неустойчивости являются сложная форма поверхности Ферми в допированных манганитах с кристаллической решеткой типа перовскита плюс сильное взаимодействие носителей заряда с оптическими колебаниями кристаллической решетки. Представляет интерес более подробно обсудить роль низкоэнергетических оптических фононов в образовании сингулярностей в электронном спектре манганитов, основываясь на результатах предыдущих исследований.

Признаки  $s$ -образной особенности плотности состояний вблизи  $E_F$  были впервые обнаружены методом ARPES в системе двухслойных манганитов  $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$  [8] при  $T = 4.2$  К. 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. Полученная экспериментально кривая  $E(k)$  показывала изгиб вокруг энергии связи 50 мэВ относительно  $E_F$  в виде пика дополнительной энергии взаимодействия  $\text{Re } \Sigma(\mathbf{k}, \omega)$ . Пики в  $\text{Re } \Sigma(\mathbf{k}, \omega) \approx 50$  мэВ представляют энергии фононных мод, связанных с электронами. Аномальное поведение спектрального веса в виде узкого пика фотоэмиссии электронов вблизи  $E_F$  наблюдалось также ранее при  $T = 80$  К в манганитах  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$  с кристаллической решеткой типа перовскита [9]. Подобное поведение спектров ARPES, вызванное ренормализацией 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  $T = 20$  К при диагональных направлениях (110) волнового вектора [10]. Была обнаружена необычная структура (пик–провал–холм) фотоэмиссионного спектра, 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 когерентный пик с очень узкой дисперсией, равной примерно 50 мэВ, и 2) «размазанный» некогерентный пик, накладывающийся на параболическую дисперсию в интервале энергий 300 мэВ ниже  $E_F$ . Такие особенности спектрального веса часто связывают с ренормализацией дисперсии  $\epsilon_g$ -зоны электронов оптическими фононами, при ко-

торой электроны, «сохраняющие память» об исходном невозмущенном состоянии, образуют когерентную или, иначе, слабо взаимодействующую с одним из мягких оптических фононов часть ансамбля электронов, ответственную за образование острого пика фотоэмиссии вблизи  $E_F$ . Более 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 направлений [110] 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 [11, 13]  $s$ -образная дисперсия в двухслойных манганитах была обнаружена в направлениях [100] волнового вектора и эффективная масса квазичастиц по их оценкам имела более умеренную величину  $m^* \approx 2$ .

В работе [11] 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  $T = 20$  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  $\text{Re } \Sigma(\mathbf{k}, \omega)$ . Аномальные изменения наклона дисперсионных кривых  $E(k_x)$  вблизи  $E_F$  соответствуют изменениям скоростей квазичастиц на поверхности Ферми вследствие их ренормализации фононами. Наклоны двух различных участков дисперсионных кривых  $E(k_x)$  вблизи  $E_F$  дают соответственно ренормализованную 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  $\lambda \approx 1$ . Основываясь на максимуме в  $\text{Re } \Sigma(\mathbf{k}, \omega)$  вблизи 50 мэВ, авторы оценили энергию фононной моды, ответственной за обнаруженный эффект, равный примерно 60 мэВ. Вблизи этой энергии наблюдалась также четкая ступенька скорости рассеяния квазичастиц. Таким образом, изгибы дис-

персионных кривых позволили точно определить, с какой модой связываются дырки в манганитах  $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ . 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 около 60 мэВ, связанные с растяжением связей Mn–O–Mn, могут удовлетворить этим условиям.

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 приводит к небольшому росту связи, может привести к локализации дырок в виде поляронов малого радиуса и, соответственно, переходу металл–диэлектрик. В допированных манганитах поляронная модель носителей в высокотемпературном парамагнитном диэлектрическом состоянии была подтверждена многими экспериментальными результатами и является общепринятой. Однако существование в манганитах необычной низкотемпературной фазы типа когерентный поляронный металл или, иначе, поляронная ферми-жидкость [12, 26, 27] до сих пор является дискуссионным. В настоящее время в пользу этих моделей говорят несколько экспериментальных результатов, подтверждающих поляронную природу носителей в низкотемпературной металлической фазе манганитов. Так, например, в металлической ферромагнитной фазе  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  ( $x = 0.25, 0.40$ ) сопротивление при температурах ниже 100 К может быть описано формулой  $\rho - \rho_0 = E\omega_s / \text{sh}^2(\hbar\omega_s / 2k_B T)$ , где  $\hbar\omega_s / 2k_B \approx 80$  К [26]. Такое поведение сопротивления соответствует когерентному движению поляронов малого радиуса, которое включает в себя процесс релаксации благодаря сильной связи с мягким оптическим фононом. Данные измерений теплоемкости подтверждают существование мягкой фононной моды в этих образцах. Исследование влияния изотопических эффектов на низкотемпературные кинетические и термодинамические свойства образцов  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  ( $x = 0.20, 0.25$ ), проведенное теоретически и экспериментально в работе [27], также подтвердило существование когерентного состояния поляронов в низкотемпературной ферромагнитной фазе в виде ферми-жидкости. Исследование спектров ARPES, про-

веденное в двухслойном манганите  $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$  [12], показало, что при снижении температуры ниже  $T_C$  быстро развивается когерентное поляронное металлическое состояние с узким пиком квазичастиц вблизи  $E_F$ , что, по мнению авторов, является четким доказательством существования когерентного состояния поляронов в низкотемпературной ферромагнитной фазе. Возможность существования фазы «поляронный металл» в низкотемпературной фазе манганитов  $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$  с концентрацией  $x = 0.36$  была рассмотрена ранее в работах [11, 13] на основе исследования спектров ARPES в интервале температур 25–185 К. Спектр проявлял некогерентную интенсивность для высоких энергий связи и очень сильную температурную зависимость, что характерно для поляронных систем. Однако существование узких когерентных пиков вблизи  $E_F$  в спектре образца  $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$  с  $x = 0.36$  в ферромагнитной металлической фазе не согласуется с результатами измерений фотоэмиссии в поляронных системах [28, 29], в которых был обнаружен только широкий интенсивный пик, соответствующий электронам с большой энергией связи за счет многофононных сателлитов, и отсутствует узкий когерентный пик вблизи  $E_F$ . Более того, узкий пик спектральной плотности электронных состояний вблизи  $E_F$  наблюдался в работах [11, 13] как при температурах ниже  $T_C$ , так и при температурах значительно выше перехода в парамагнитное состояние, что никак нельзя объяснить в рамках предложенной в работе [12] модели низкотемпературного металлического состояния когерентных поляронов.

## 5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Обнаружена тесная связь между ростом двух типов искажений кристаллической решетки и ослаблением двойного ферромагнитного обмена, что приводит к фрустрации коллинеарного ферромагнитного состояния в исходном образце и к формированию скошенной антиферромагнитной структуры в орторомбической  $O'$ -фазе. Эволюция скошенного состояния спинов Mn качественно объяснена в работе в рамках модели двойного обменного взаимодействия между локализованными спинами марганца. Предполагается, что конкуренция двух типов искажений кристаллической решетки приводит к различному поведению межплоскостного антиферромагнитного 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 структурного  $O^*-O'$ -фазового перехода. Резкое падение намагниченности с ростом  $y$  в орторомбической  $O'$ -фазе для  $y \geq y_{c2} = 0.7$ , по-видимому, вызвано уменьшением вероятности межплоскостных прыжков носителей заряда, связанным с появлением и ростом кооперативных ЯТ-искажений кристаллической решетки. Быстрый рост поля коэрцитивности  $H_c$  в фазе  $O'$  с ростом  $y$  можно объяснить в рамках двойного обмена ростом антиферромагнитной компоненты намагниченности, что приводит к ослаблению электронной связи между  $ab$ -плоскостями, т.е. к переходу от изотропного движения носителей в псевдокубической фазе к анизотропному квазидвумерному движению дырок в  $ab$ -плоскостях в фазе с сильными статическими ЯТ-искажениями кристаллической решетки.

В то же время поведение намагниченности в ферромагнитной псевдокубической фазе  $La_{1-y}Pr_yMnO_{3+\delta}$  носит аномальный характер и может быть объяснено в рамках существующих представлений о влиянии нестинга ПФ на перенормировку плотности электронных состояний и дисперсию дырок вблизи уровня Ферми при наличии сильной связи дырок с низкочастотными оптическими фононами растяжения связей Mn–O. Предполагается, что замещение La на Pr индуцирует электронный фазовый переход носителей заряда от режима «легких» дырок к режиму «тяжелых» дырок. Согласно полученным результатам, трансформация дырок, слабо связанных с одним из мягких фононов с энергией около 60 мэВ, в квазичастицы, сильно связанные с несколькими фононами с энергией около 300 мэВ, происходит скачком, т.е. имеет признаки фазового перехода первого рода типа перехода Мотта металл–диэлектрик. При этом предполагаются скачок эффективной массы  $m^*$  носителей и переход от трехмерного к квазидвумерному движению квазичастиц. Существование в системе  $La_{1-y}Pr_yMnO_{3+\delta}$  необычной низкотемпературной фазы типа «поляронный металл» представляется маловероятным. В данной работе не были обнаружены признаки псевдощели в электронном спектре носителей заряда, волны зарядовой плотности и сильных зарядовых/орбитальных корреляций ни в низкотемпературной металлической, ни в высокотемпературной полупроводниковой фазе.

Автор благодарен сотрудникам института В. И. Каменеву, В. П. Дьяконову, З. Ф. Кравченко за оказанную помощь.

## ЛИТЕРАТУРА

1. W. E. Pickett and D. J. Singh, Phys. Rev. B **55**, R8642 (1997).
2. E. A. Livesay, R. N. West, S. B. Dugdale et al., J. Phys.: Cond. Matt. **11**, L279 (1999).
3. T. Saitoh, A. E. Bocquet, T. Mizokava et al., Phys. Rev. B **51**, 13942 (1995).
4. D. N. McIlroy, J. Zhang, S.-H. Lion et al., Phys. Lett. A **207**, 367 (1995).
5. J.-H. Park, C. T. Chen, S.-W. Cheong et al., Phys. Rev. Lett. **76**, 4215 (1996).
6. A. P. Ramirez, P. Shiffer, S.-W. Cheong et al., Phys. Rev. Lett. **76**, 3188 (1996).
7. Y. Yamada, O. Hino, S. Nohdo et al., Phys. Rev. Lett. **77**, 904 (1996).
8. T. Saitoh, D. S. Dessau, Y. Moritomo et al., Phys. Rev. B **62**, 1039 (2000).
9. J.-H. Park, C. T. Chen, S.-W. Cheong et al., Phys. Rev. Lett. **76**, 4215 (1996).
10. N. Mannela, W. L. Yang, and X. J. Zhou, Nature **438**, 474 (2005).
11. Z. Sun, Y.-D. Chuang, A. V. Fedorov et al., Phys. Rev. Lett. **97**, 056401 (2006).
12. N. Mannela, W. L. Yang, K. Tanaka et al., Phys. Rev. B **76**, 233102 (2007).
13. S. de Jong, Y. Huang, I. Santoso et al., Phys. Rev. B **76**, 235117 (2007).
14. Z. Sun, J. F. Douglas, A. V. Fedorov et al., Nature Phys. **3**, 248 (2007).
15. Z. Sun, J. F. Douglas, Q. Wang et al., Phys. Rev. B **78**, 075101 (2008).
16. T. Cuk, D. H. Lu, X. J. Zhou et al., Phys. Stat. Sol. (b) **242**, 11 (2005).
17. J. Salafranca, G. Alvarez, and E. Dagotto, Phys. Rev. B **80**, 155133 (2009).
18. J. Mira, J. Rivas, L. E. Hueso et al., Phys. Rev. B **65**, 024418 (2001).
19. P. G. Radaelli, G. Iannone, M. Marezio et al., Phys. Rev. B **56**, 8265 (1997).
20. F. Prado, R. D. Sanchez, A. Caneiro et al., J. Sol. St. Chem. **146**, 418 (1999).
21. E. Granado, N. O. Moreno, A. Garcia et al., Phys. Rev. B **58**, 11435 (1998).

- 
22. V. Dyakonov, F. Bukhanko, V. Kamenev, E. Zubov et al., Phys. Rev. B **74**, 024418 (2006).
23. P.-G. De Gennes, Phys. Rev. **118**, 141 (1960).
24. J. B. Goodenough, *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, Vol. 33 (2003), p. 249.
25. Y. Tokura, Rep. Progr. Phys. **69**, 797 (2006).
26. Guo-meng Zhao, V. Smolyaninova, W. Prellier, and H. Keller, Phys. Rev. Lett. **84**, 6086 (2000).
27. A. S. Alexandrov, Guo-meng Zhao, H. Keller et al., Phys. Rev. B **64**, 140404 (2001).
28. C. Kim, F. Ronning, A. Damascelly et al., Phys. Rev. B **65**, 174516 (2002).
29. K. M. Shen, F. Ronning, D. H. Lu et al., Phys. Rev. Lett. **93**, 267002 (2004).