

На правах рукописи

МЕДВЕДЕВА ИРИНА ВЛАДИМИРОВНА

**ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ НА СТАБИЛЬНОСТЬ ЭЛЕКТРОННЫХ
И МАГНИТНЫХ СОСТОЯНИЙ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ
3d – и 4f - ЭЛЕМЕНТОВ**

01.04.07- физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
доктора физико-математических наук



Екатеринбург-2006

Работа выполнена в Ордена Трудового Красного Знамени
Институте физики металлов Уральского отделения Российской академии
наук

Официальные оппоненты:

доктор физико-математических наук Баранов Н.В.

доктор физико-математических наук, профессор Никитин С.А.

доктор физико-математических наук, профессор Никифоров А.Е.

Ведущая организация -

Институт физики твердого тела РАН
г. Черноголовка, Московская область

Защита состоится 30 июня 2006 г. в 11 часов на заседании
Диссертационного совета Д 004.003.01 при Институте физики металлов
УрО РАН по адресу: 620041 г. Екатеринбург, ул.С.Ковалевской, 18

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института физики
металлов УрО РАН

Автореферат разослан 5 мая 2006 г.

Ученый секретарь
Диссертационного совета Д 004.003.01
доктор физико-математических наук



Лошкарева Н.Н.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

АКТУАЛЬНОСТЬ РАБОТЫ

Исследования свойств твердых тел, находящихся в условиях сжатия под действием внешнего давления, позволяют получать информацию, которая важна для более глубокого понимания природы многих физических явлений и разработки новых материалов с улучшенными эксплуатационными характеристиками. Магнитные и электронные состояния твердых тел в значительной степени определяются перекрытием электронных орбиталей, которое меняется при изменении межатомных расстояний [1]. Поэтому действие внешнего давления приводит к существенному изменению магнитных, транспортных и других свойств, и, в частности, может воздействовать на структурные, магнитные и электронные переходы в конденсированных средах. Поскольку параметры объема или межатомных расстояний обычно входят или могут быть введены в микроскопические и феноменологические модели, описывающие магнитные и электронные состояния, то данные, полученные из экспериментов под давлением, могут служить для верификации этих моделей. Так, например, характер изменения температуры магнитного или электронного фазового перехода под давлением (знак и величина барической производной dT_c/dP) можно сопоставить с предсказаниями теоретической модели.

Наряду с этим эмпирические данные о характере изменения температуры магнитного или электронного фазового перехода могут послужить указанием направления поиска материалов с требуемыми свойствами. Информация о влиянии изменения межатомных расстояний на рабочие параметры материалов важна для прогнозирования поведения магнитных, сверхпроводящих материалов, а также элементов микроэлектроники, в частности, при наличии внутренних напряжений в тонких пленках, наносимых на подложку.

Эффекты давления на макроскопические параметры, характеризующие магнитные и электронные состояния в чистых 3d- и 4f-металлах, а также их сплавах и интерметаллических соединениях (температуры сверхпроводящего перехода T_c , ферро- и антиферромагнитных превращений T_C и T_M , намагниченность, электросопротивление и т.п.), в большинстве случаев достаточно малы. Поэтому особый интерес для исследований при высоких давлениях представляют объекты,

где в условиях сжатия при сравнительно невысоких давлениях (менее 20 кбар) могут реализоваться структурные, магнитные, электронные переходы, то есть интересны системы, находящиеся в состоянии, близком к потере устойчивости структурной, магнитной или электронной фазы. Структурным превращениям под давлением посвящено большое количество работ, в то время как нестабильные к давлению магнитные и электронные системы изучены значительно меньше.

В данной работе были впервые исследованы сильно коррелированные системы на основе переходных 3d- и 4f- металлов, в которых внешнее давление вызывало не только значительное количественное изменение магнитных и электрических свойств, но и в ряде случаев приводило к качественному изменению электронного или магнитного состояния.

ЦЕЛИ И ЗАДАЧИ ИССЛЕДОВАНИЯ

Основной целью данной работы являлось исследование стабильности электронных и магнитных состояний в соединениях и сплавах 3d- и 4f- элементов по отношению к внешнему давлению и на основе сравнения с другими способами изменения межатомных расстояний выявить роль микроскопических механизмов, ответственных за реализацию этих состояний.

Для достижения основной цели решались следующие задачи:

1. Изучение влияние давления на температуры электронных переходов в слоистых системах с варьированием дефицита аниона в проводящих слоях на примере высокотемпературных сверхпроводящих оксидов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$, сульфидов $\text{BaCo}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{S}_{2-y}$ и CuIr_2S_4 .
2. Изучение влияние всестороннего сжатия на электронные и магнитные переходы в манганитах $\text{R}_{1-x}\text{D}_x\text{MnO}_3$ с различными исходными кристаллохимическими характеристиками, определяемыми типом и соотношением R и D катионов, и выявление связи между объемными эффектами и магнитотранспортными свойствами.
3. Проведение комплексных исследований влияния всестороннего сжатия на магнитные свойства интерметаллических соединений на основе R_xFe_y с большим содержанием железа и установление критерия стабильности различных магнитных фаз в этих системах.

Выбор методик экспериментов обусловлен поставленными целями исследования. Все исследуемые системы аттестовались при нормальном давлении стандартными методами магнитных, электрических, тепловых и структурных измерений (Институт физики металлов УрО РАН, Екатеринбург; Институт Макса Планка, Штуттгарт, ФРГ; 4 Институт физики Геттингенского университета, ФРГ; Лаборатория CRISMAT, Кэн, Франция). При исследованиях сверхпроводящего перехода в оксидах $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ и переходах металл-изолятор - в сульфидах $\text{BaCo}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{S}_{2-y}$ и оксидах $\text{R}_{1-x}\text{D}_x\text{MnO}_3$ измерялись температурные зависимости электросопротивления и дифференциальной магнитной восприимчивости в условиях всестороннего сжатия под действием гидростатических давлений до 20 кбар в автономных камерах (Институт физики металлов УрО РАН, Екатеринбург, 4 Институт физики Геттингенского университета, ФРГ). Для определения изменения кристаллической и магнитной структуры под давлением привлекались методы рентгеновской дифракции и дифракции нейтронов под давлением (Институт физики высоких давлений РАН, Троицк; Объединенный Институт ядерных исследований, Дубна; Институт Лауэ Ланжевена, Гренобль, Франция). Для изучения магнитообъемных эффектов в интерметаллидах на основе R_xFe_y использовался комплекс методик измерений при высоких давлениях – температурные и полевые зависимости намагниченности, температурные зависимости электросопротивления, магнитной восприимчивости и термического расширения (Институт физики металлов УрО РАН, Екатеринбург, Институт физики высоких давлений РАН, Троицк; Институт физики Чешской академии наук, Прага, Чехия).

НАУЧНАЯ НОВИЗНА ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

При помощи широкого спектра экспериментальных методик впервые изучено влияние давления на различные группы физических объектов, включающие в себя системы на основе оксидов и сульфидов переходных 3d –металлов (купраты, манганиты, сульфиды кобальта, никеля, меди и иридия), а также смешанные системы на основе интерметаллидов редкая земля- железо и аморфных сплавов с большим содержанием железа. Особое внимание уделялось химическим составам, близким к границе стабильности между различными электронными и магнитными состояниями.

В отличие от большинства известных систем на основе 3d и 4f металлов во всех исследованных объектах наблюдались большие эффекты давления на температуры магнитных и электронных переходов, а также реализовались индуцированные гидростатическим (менее 20 кбар) давлением переходы в другие электронные и магнитные состояния.

- Для широкого класса объектов - высокотемпературных сверхпроводящих купратов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$, ортоманганитов $\text{R}_{1-x}\text{D}_x\text{MnO}_3$, сульфидов $\text{BaCo}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{S}_{2-y}$, CuIr_2S_4 , твердых растворов на основе интерметаллидов железа и редкоземельных элементов $\text{La}(\text{Fe}_{0.88-x}\text{Co}_x\text{Al}_{0.12})_{13}$, R_2Fe_{17} ($\text{R}=\text{Y}, \text{Ce}, \text{Lu}$), $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{V}$ получены данные по барическим коэффициентам критических температур (температуры сверхпроводящего перехода, температуры перехода металл-изолятор, температуры Кюри), которые являются справочными и могут быть использованы при разработке датчиков в микроэлектронике.

- Обнаружены системы с гигантскими эффектами смещения температуры ферромагнитного превращения: $\text{Ce}_2\text{Fe}_{17}$ с $dT_c/dP = -38\text{K/кбар}$ и $\text{Lu}_2\text{Fe}_{17}$ с $dT_c/dP = -20\text{K/кбар}$ и температуры перехода металл-изолятор под давлением: $\text{BaCo}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{S}_{2-y}$ с $dT_M/dP = -38\text{K/кбар}$.

- В исследованных системах $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$, $\text{R}_{1-x}\text{D}_x\text{MnO}_3$ и интерметаллидах на основе R_xFe_y установлены закономерности в изменении барических производных температур электронных и магнитных переходов.

- В соединениях $\text{BaCo}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{S}_{2-y}$, CuIr_2S_4 , $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ и $\text{La}(\text{Fe}_{0.88-x}\text{Co}_x\text{Al}_{0.12})_{13}$ (с $x=0.009$ и $x=0.04$) обнаружен аномальный эффект стабилизации изолирующей фазы под давлением.

ПРАКТИЧЕСКАЯ ЗНАЧИМОСТЬ РАБОТЫ

Установленные в результате проведенных исследований корреляции между изменением температур магнитных и электронных переходов и их барических производных представляют эмпирическую основу для дальнейшего развития теоретических моделей, углубляющих современные представления о физических механизмах формирования магнитных и электронных состояний в системах на основе 3d- и 4f-элементов.

Новые данные по устойчивости магнитных и электронных фаз по отношению к изменению объема представляют практическую ценность для прогнозирования поведения материалов, перспективных для использования, например, в качестве сверхпроводящих, магнитных, магниторезистивных и др., элементов электронных устройств в условиях изменяющихся температур и давлений.

Выявленная эволюция стабильности магнитных и электронных фаз в смешанных системах на основе интерметаллидов R_xFe_y и манганитов $R_{1-x}D_xMnO_3$ указывает на направление поиска материалов для барорезистивных и баромагнитных датчиков – в сильнокоррелированных системах с сильной зависимостью обменных взаимодействий от межатомных расстояний вблизи концентрационных и структурных переходов между ферро- и антиферромагнитными фазами. В частности, обнаружение сильных эффектов давления на электросопротивление некоторых из изученных веществ ($BaCo_{0.9}Ni_{0.1}S_{2-y}$, $Pt_{0.66}Ca_{0.27}Sr_{0.07}MnO_3$, $La(Fe_{0.871}Co_{0.009}Al_{0.12})_{13}$ и $La(Fe_{0.846}Co_{0.04}Al_{0.114})_{13}$) указывает на возможность их практического использования в качестве барорезистивных датчиков. Бинарный интерметаллид Ce_2Fe_{17} может быть использован в качестве низкотемпературного баромагнитного датчика.

ЗАЩИЩАЕМЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

1. Результаты по влиянию высокого давления на температуру сверхпроводящего перехода T_c , электросопротивление и параметры кристаллической решетки керамик $YBa_2Cu_3O_x$ с различным содержанием кислорода $6.2 \leq x \leq 6.95$. Обнаружена аномально большая скорость возрастания температуры сверхпроводящего перехода $dT_c/dP = +1.0K/кбар$ в керамиках с большим дефицитом кислорода $x = 6.7, 6.8$ и нелинейная зависимость dT_c/dP и объемной сжимаемости от концентрации кислорода x , свидетельствующие о различном эффекте давления на кислородно-дефицитные и кислородно-насыщенные составы.

2. Результаты по влиянию гидростатического давления на температуры перехода металл-изолятор и изолятор-металл в серодефицитных сульфидах $BaCo_{0.9}Ni_{0.1}S_{1-y}$ и $CuIr_2S_4$. Установлен необычный эффект стабилизации непроводящей фазы под давлением. Выдвинуто предположение о существовании внутреннего критического объема

элементарной ячейки, разделяющего области стабильности металлической и изолирующей фазы в системе $\text{BaCo}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{S}_{2-y}$. Эффект стабилизации немагнитной непроводящей фазы под давлением в CuIr_2S_4 интерпретируется в предположении усиления взаимодействий внутри димеров иридия.

3. Результаты по влиянию гидростатического давления на температуру перехода из ферромагнитного металлического в парамагнитное изолирующее состояние, T_m , в дырочно-допированных оксидах $\text{R}_{1-x}\text{D}_x\text{MnO}_3$ ($\text{R} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Pr}, \text{D} = \text{Ca}, \text{Sr}, x=0.3$), температуры магнитных переходов в $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$, а также на температуру перехода из изолирующего антиферромагнитного в металлическое парамагнитное состояние T_i в электронно-допированных соединениях $\text{R}_{0.16}\text{Ca}_{0.84}\text{MnO}_3$ ($\text{R} = \text{Pr}, \text{Eu}, \text{Gd}$).

4. Эмпирическая корреляция между положительными значениями барической производной dT_m/dP и T_m в манганитах $\text{R}_{0.7}\text{D}_{0.3}\text{MnO}_3$ с различным замещением R, D и Mn в широком интервале изменения $100 < T_m < 300$: $dT_m/dP = A + B(T_m)^{-1}$.

5. Обнаружение эффекта подавления ферромагнитной металлической фазы в $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ и низкотемпературной магнитоупорядоченной изолирующей фазы в электронно-допированных системах $\text{R}_{0.16}\text{Ca}_{0.84}\text{MnO}_3$ ($\text{R} = \text{Pr}, \text{Eu}, \text{Gd}$) при внешнем сжатии.

6. Результаты по влиянию давления на магнитные и электрические свойства системы $\text{La}(\text{Fe}_{0.88-x}\text{Co}_x\text{Al}_{0.12})_{13}$ ($0.009 \leq x \leq 0.28$). Определены большие отрицательные значения барической производной температуры Кюри: $dT_C/dP = -(1.5+6.5) \text{ K/кбар}$, зависящие от x и от значения T_C . Установлено понижение температуры Нееля и температуры перехода ферромагнетик-антиферромагнетик под давлением. Обнаружено индуцирование давлением антиферромагнитного изолирующего состояния в сплавах $\text{La}(\text{Fe}_{0.88-x}\text{Co}_x\text{Al}_{0.12})_{13}$ с $x=0.02$ и $x=0.04$ вместо исходного ферромагнитного металлического состояния.

7. Результаты по влиянию давления на свойства систем $\text{R}_2\text{Fe}_{17-x}\text{M}_x$ ($\text{R} = \text{Y}, \text{Ce}, \text{Lu}, \text{M} = \text{Al}, \text{Si}, \text{Mn}$). Обнаружены гигантский эффект давления на температуру перехода из ферромагнитной в антиферромагнитную фазу в бинарных интерметаллидах $\text{Ce}_2\text{Fe}_{17}$ ($dT_i/dP = -38 \text{ K/кбар}$) и $\text{Lu}_2\text{Fe}_{17}$ ($dT_i/dP = -20 \text{ K/кбар}$) и большие магнитные вклады в объемную

сжимаемость и термическое расширение. Установлены магнитные фазовые P - T диаграммы в системах Ce_2Fe_{17} и Lu_2Fe_{17} .

8. Эмпирическая корреляция между значением температуры Кюри T_C и ее отрицательной барической производной dT_C/dP в системах на основе интерметаллидов R_xFe_y с большим содержанием железа: $-dT_C/dP \sim T_C^{-1}$, при изменении температуры Кюри в широких пределах $100 < T_C < 600$ К. Проведено сравнение с богатыми железом аморфными сплавами, для которых подобная корреляция между dT_C/dP и T_C не выполняется.

АПРОБАЦИЯ РАБОТЫ

Результаты работы докладывались на следующих конференциях и симпозиумах:

Международная конференция по физике и технике высоких давлений памяти Л.Ф.Верещагина (Троицк, Моск.обл., 1989), Всесоюзное совещание по физике низких температур: XXV (Ленинград, 1989), XXVI (Донецк, 1990), Международный семинар по эффектам сильного разупорядочения в высокотемпературных сверхпроводниках (Заречный, 1990), Международный симпозиум по физике и технике высоких давлений (Прага, Чехословакия, 1990), IV Международная конференция по физике переходных металлов ICPTM-92 (Дармштадт, ФРГ, 1992), VII Совместная конференция MMM-INTERMAG'98 (Сан Франциско, США, 1998), Второй международный семинар по рассеянию нейтронов при высоких давлениях (Дубна, 1999), XXXVII Европейская конференция по физике высоких давлений EHPRG'99 (Монтпелье, Франция, 1999), Международная конференция по магнетизму ICM-2000 (Бразилия, 2000), Международный симпозиум по магнетизму MISM'99 (Москва, 1999), Международная конференция по физике высоких давлений и технологиям AIRAPT-17 (Гонолулу, США, 1999), Международная школа-семинар Новые магнитные материалы микроэлектроники 17-MIM (Москва, 2000), Европейская конференция по магнитным материалам и их применению EMMA- 1999 (Познань, 1999), EMMA- 2000 (Киев, 2000), Европейско-Азиатский симпозиум по магнетизму EASTMAG-2001 (Екатеринбург, 2001), Совместный Европейский симпозиум EMMA-MRM-JEMS'01 (Гренобль, Франция, 2001), Международная конференция по магнетизму ISM (Познань, Польша 2002), Международная конференция INTERMAG'04 (Бостон, США, 2004), XXXIII Совещание по физике низких температур НТ-

33 (Екатеринбург, 2003), Международный симпозиум по магнетизму MISM-2005 (Москва, 2005).

ЛИЧНЫЙ ВКЛАД АВТОРА

Постановка задачи научных исследований, выбор объектов и методов исследования, проведение основных измерений электрических и магнитных свойств в условиях действия гидростатического давления, анализ, интерпретация и обобщение полученных результатов, формулировка выводов выполнены автором работы.

Используемые в исследованиях поликристаллические образцы были приготовлены в различных научных организациях : образцы $YBa_2Cu_3O_x$ - в лаборатории магнитных полупроводников Института физики металлов УрО РАН, образцы $La(Fe_{0.88-x}Co_xAl_{0.12})_{13}$ и $R_2Fe_{17-x}M_x$ ($R= Y, Ce, Lu, M=Al, Si, Mn$)- в лаборатории ферромагнитных сплавов Института физики металлов УрО РАН, сульфиды $BaCo_{0.9}Ni_{0.1}S_{2-y}$, тиошпинель $CuIr_2S_4$, образцы $Nd_{0.7}Sr_{0.3}MnO_{3-\delta}$ - в 4 Институте физики Геттингенского университета (ФРГ), образцы $La_{0.7}Ca_{0.3}Mn_{1-x}(Fe,Ge)_xO_3$ – в Институте физики Китайской академии наук (Пекин, Китайская Народная Республика), образцы $R_{1-x}D_xMnO_3$ ($R = La, Pr, Gd, Eu, D = Ca, Sr$) в Лаборатории CRISMAT (Кэн, Франция).

Исследования термического расширения под давлением и намагниченности в SQUID магнетометре проводились совместно с З. Арнольдом и И.Камарадом и совместно с Н.В.Мушниковым и Е.Г.Герасимовым. Исследования электросопротивления сульфидов $BaCo_{0.9}Ni_{0.1}S_{2-y}$ и $CuIr_2S_4$ под давлением проводились совместно с Х.Кангом и К.Бэрнером. Исследования электросопротивления сплава $La(Fe_{0.6}Co_{0.28}Al_{0.12})_{13}$ под квазигидростатическим давлением проводились совместно с Л.Г.Хвостанцевым и В.А. Сидоровым. Исследования магнитных структур сплава Lu_2Fe_{17} при гидростатических давлениях проводились совместно с О.Прохненко, З. Арнольдом, О.Иснардом и Л.Риттером. Исследования магнитных структур манганитов $R_{1-x}Ca_xMnO_3$ ($R=Pr,La$) при высоких давлениях проводились совместно с В.И.Ворониным и Д.П.Козленко. Обсуждение результатов проводилось с Б.А.Гижевским, А.Г.Кучиным, Н.В.Мушниковым, Е.Г.Герасимовым, К.Бэрнером, И.Камарадом, З.Арнольдом, Б.Раво, А.Мэньо, К.Мартен, П.Мандалом, Г.Рао.

ПУБЛИКАЦИИ

По теме диссертации опубликовано 36 работы в российских и зарубежных научных журналах, в том числе глава в коллективной монографии.

СТРУКТУРА ДИССЕРТАЦИИ

Диссертация состоит из введения, шести глав, включая обзор литературы, заключения с основными выводами и списка цитируемой литературы из 509 наименований. Она содержит 148 рисунков и 23 таблиц и изложена на 381 страницах машинописного текста.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обосновывается актуальность темы исследований, формулируются цели, задачи работы и результаты, выносимые на защиту, отмечена научная новизна и практическая ценность, указан личный вклад автора.

ГЛАВА 1. Магнитные и электронные состояния твердых тел в условиях внешнего сжатия

Приводится литературный обзор экспериментальных данных и модельных представлений по влиянию давления на электрические, сверхпроводящие и магнитные свойства твердых тел.

В начале главы кратко рассматривается роль давления, как внешнего термодинамического параметра в физике твердого тела. Приводятся и анализируются данные по начальной сжимаемости твердых тел, находящихся в различных электронных и магнитных состояниях.

Рассматривается влияние внешнего давления на магнетизм твердых тел: общие закономерности эволюции магнетизма под действием внешнего давления, основные типы обменных взаимодействий в твердых телах и их зависимость от межатомных расстояний, экспериментальные данные и теоретические модели влияния давления на температуру Кюри ферромагнетиков.

Анализируется эффект давления на электросопротивление металлов, их соединений и сплавов и влияние давления на

электрические свойства сверхпроводников, как классических сверхпроводящих систем, рассматриваемых в модели электрон-фоонных взаимодействий БКШ, так и высокотемпературных сверхпроводящих купратов, в которых механизм сверхпроводимости еще до конца не понят.

В настоящее время все теоретические модели, описывающие электронные и магнитные состояния в определенных классах твердых тел, опираются на представления об их электронном энергетическом спектре, электрон-электронных корреляциях, электрон-фоонных, спин-электронных и других взаимодействиях.

Современное состояние точности расчетов электронной структуры соединений на основе *3d*- и *4f*- металлов позволяет получать зависимости плотности электронных состояний $N(\epsilon)$ и ее значение на уровне Ферми $N(\epsilon_F)$. Однако, на этой основе, как правило, возможен лишь качественный и зачастую неоднозначный анализ корреляции изменения $N(\epsilon)$, температуры электронного или магнитного перехода и ее изменения при изменении объема. Поэтому экспериментальные исследования закономерностей изменения температур магнитных и электронных переходов в зависимости от изменения объема под давлением предоставляют количественную информацию, важную для проверки модельных представлений о взаимосвязи электронного и магнитного состояния и электронной структуры таких систем.

ГЛАВА 2 . Методики экспериментальных исследований при высоких давлениях

Описываются экспериментальные методики измерения магнитных и электрических характеристик при высоких давлениях. Измерения полевых и температурных зависимостей намагниченности проводились с помощью магнитных весов типа Доменикали в магнитных полях до 16 кЭ, в интервале температур 77 - 600К и с помощью сверхпроводящего квантового интерфейсного магнетометра SQUID (Quantum Design Co.) в магнитных полях до 50 кЭ в интервале температур 5 –300К. Измерения начальной дифференциальной магнитной восприимчивости проводились методом трансформатора в переменных магнитных полях напряженностью до 100 Э на частоте 120 Гц в интервале температур 10-600К. Измерения электросопротивления проводились четырехконтактным методом на постоянном токе через образец.

Описаны методы создания и измерения гидростатических давлений внутри автономных камер высокого давления. Приведены чертежи камер, используемых в проведенных экспериментах. Для измерения температурных зависимостей электросопротивления образцов купратов, манганитов и сульфидов в интервале температур 54-350К при давлениях до 20 кбар и температурных зависимостей намагниченности и магнитной восприимчивости интерметаллидов на основе R-Fe при температурах до 600К и давлениях до 10 кбар применялись камеры с фиксированным зажимом, изготовленные из конструкционной стали 45ХНМФА, бериллиевой бронзы, Cu-Ti - сплава, титанового сплава BT-3.

Давление в большинстве случаев определялось из температурных зависимостей электросопротивления манганинового (11%Mn, 2-3%Ni, Cu) датчика. В некоторых случаях давление в камере определялось по сдвигу температуры сверхпроводящего перехода в Pb.

ГЛАВА 3. Влияние давления на свойства сверхпроводящих купратов $R\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$

В этой главе приведены результаты исследования влияния гидростатических давлений до 20 кбар на электросопротивление оксидов $R\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($R=Y, Er, Ho$), на температурные зависимости удельного электросопротивления $\rho(T)$ и влияния квазигидростатического давления до 200 кбар на параметры решетки образцов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ с различной концентрацией кислорода $x = 6.2 + 6.95$ [1A-5A].

Купраты $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ с $x \geq 6.4$ испытывают переход в сверхпроводящее состояние при температуре T_c , которая нелинейно зависит от x . В нормальной фазе электросопротивление линейно возрастает с температурой при $T > 160\text{K}$, а у составов с $x = 6.4$ и 6.6 в интервале $T_c < T < 160\text{K}$ наблюдается участок $\rho(T)$ с полупроводниковым характером проводимости. В несверхпроводящем оксиде $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.2}$ температурная зависимость электросопротивления описывается выражением $\rho \sim \exp(Q/T)^{1/4}$, которое соответствует механизму проводимости с переменной длиной прыжка [2].

Давление приводит к понижению электросопротивления в нормальной фазе и к возрастанию температуры сверхпроводящего перехода, а также к подавлению полупроводниковой проводимости соединений $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ с $x \leq 6.6$ (рис.1). Из линейных зависимостей $T_c(P)$ (рис.2(a)) определены барические производные dT_c/dP .

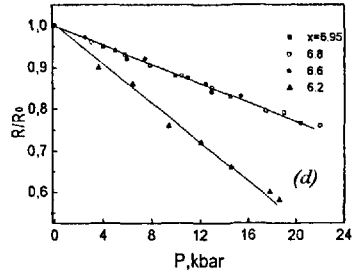
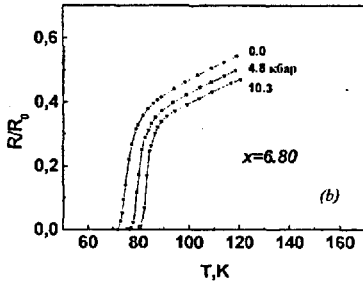
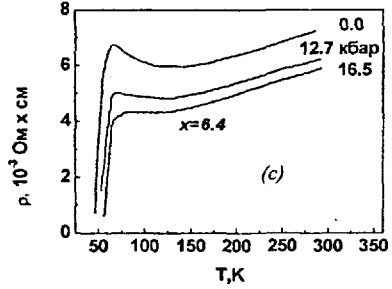
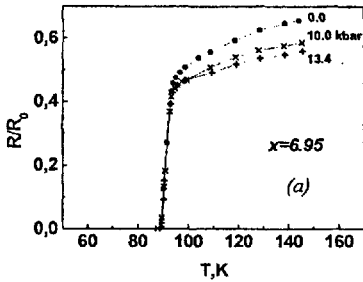


Рис.1. Температурные (а-с) и барические (d) зависимости электросопротивления образцов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ (R_0 -значение электросопротивления при $P=0$ и $T=293\text{K}$),

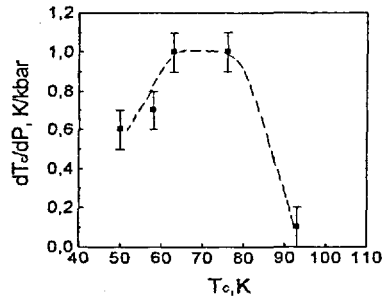
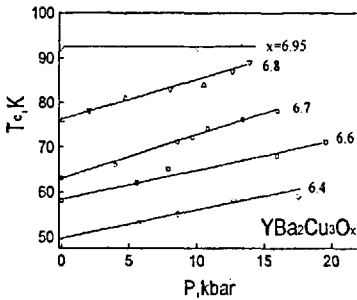


Рис.2. Влияние давления на температуру сверхпроводящего перехода в купратах $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$

Рис.3. Зависимость барической производной dT_c/dP от температуры T_c в купратах $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$.

Зависимость dT_c/dP от x немонотонна: для состава $YBa_2Cu_3O_{6.95}$ с предельным содержанием кислорода и максимальным значением $T_c = 93K$ значение $dT_c/dP = 0.1 K/кбар$, для $x = 6.7$ и 6.8 обнаружены рекордные значения $dT_c/dP = 1.0 K/кбар$. Барическая производная электросопротивления $dln\rho/dP$ при $T=293K$ для несверхпроводящего состава в 1.8 раза превышает значение этой величины для сверхпроводящих составов (рис 2(b)).

Определены значения сжимаемости и ее барических производных вдоль различных кристаллографических направлений. Наибольшие значения сжимаемости наблюдаются вдоль направления c . Этот результат согласуется с представлениями о важной роли расстояния между мостиковым кислородом $O(3)$, плоскостями $Cu(2)O(4)$ и цепочками $Cu(1)O(1)$ для механизма сверхпроводимости в ВТСП-оксидах $Y-Ba-Cu-O$, поскольку возрастание температуры сверхпроводящего перехода T_c коррелирует с этим расстоянием. Установленная немонотонная зависимость dk_c/dP от x с максимумом вблизи составов с $x = 6.7$ и 6.8 согласуется с немонотонной зависимостью dT_c/dP от x .

Полученные экспериментальные результаты анализируются на основе современных представлений о природе сверхпроводящего состояния в купратах [3]. В большинстве обычных сверхпроводящих веществ, например, в чистых металлах или в системах со структурой $A15$ температура сверхпроводящего перехода падает под давлением. Возрастание T_c в $YBa_2Cu_3O_x$ при сжатии под действием гидростатического давления является одним из признаков необычного, отличного от электрон-фононного механизма сверхпроводимости в ВТСП-купратах. Можно предполагать, что этот эффект включает в себя несколько вкладов:

Во-первых, возрастание $T_c(P)$ в какой-то мере может быть связано с переносом заряда из цепочек $Cu(1)O(1)$ в плоскости $Cu(2)O(4)$, что согласуется с обнаруженным эффектом анизотропии сжимаемости ($k_c \gg k_{a,b}$).

Во-вторых, значение dT_c/dP коррелирует со степенью кислородного дефицита - оно мало в близком к стехиометрическому составе $YBa_2Cu_3O_{6.95}$ и значительно выше в купратах с дефицитом в кислородной подсистеме. Кислородно-дефицитные оксиды $YBa_2Cu_3O_x$ можно рассматривать как системы, в которых разупорядоченные дефекты в кислородной подсистеме создают случайный потенциал, приводящий

при определенных условиях к локализации носителей заряда. В этом случае проводимость $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ является результатом проявления двух основных механизмов: транспорта зонных электронов в металлическом состоянии и прыжковой проводимости, как в примесном или аморфном полупроводнике. Соотношение между этими двумя вкладками зависит от концентрации x , от температуры и от давления. Для сверхпроводящего состава с $x = 6.95$ превалирует зонная проводимость, для $x = 6.2$ – прыжковая проводимость, а для промежуточных концентраций (в данном случае $x = 6.8 - 6.4$) происходит постепенное изменение этого соотношения.

Из наклона прямых $\ln\rho(T^{-1/4})$, построенных на полупроводниковых участках зависимостей $\rho(T)$ составов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ с $x = 6.2$ и $x = 6.4$, (рис.1(с)), был оценен радиус локализации R_{loc} [2]:

$$Q = 2.1[N(\epsilon_F)R_{loc}^3]^{1/4}, \quad (1)$$

где $N(\epsilon_F)$ – плотность состояний на уровне Ферми.

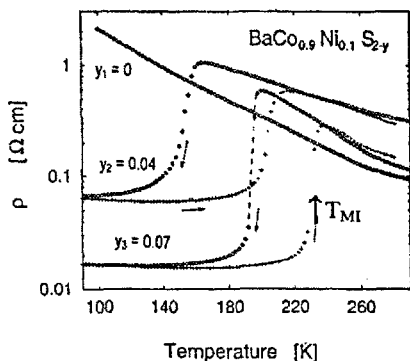
Из этих оценок следует, что давление вызывает возрастание R_{loc} , и этот эффект коррелирует с ростом T_c . Влияние давления на T_c слабо локализованных систем (с меньшим дефицитом кислорода и большими значениями T_c) оказывается более сильным, чем на T_c сильно локализованных систем (с большим дефицитом кислорода и, соответственно с большим беспорядком, и более низкими значениями T_c), что характеризуется наблюдаемой зависимостью барического коэффициента T_c от концентрации кислорода в интервале $6.4 \leq x \leq 6.8$. Эти результаты могут свидетельствовать в пользу гипотезы о важной роли межэлектронных корреляции при реализации сверхпроводящего состояния в купратах.

В- третьих, максимальные значения dT_c/dP , найденные для составов с $x = 6.7$ и 6.8 могут быть связаны с проявлением эффектов перколяции в области перехода между 60К- и 90К- сверхпроводящими фазами Y-Ba-Cu-O.

Для состава, близкого к оптимально допированному, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.95}$, дефектность по кислороду и вместе с ней эффекты локализации практически отсутствуют, очевидно, здесь реализуется другой механизм изменения T_c под давлением, при котором dT_c/dP достаточно мало.

ГЛАВА 4. Влияние давления на переход металл-изолятор в сульфидах $\text{BaCo}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{S}_{2-y}$ и CuIr_2S_4

В этой главе приводятся результаты исследований влияния давления на переход металл-изолятор в сульфидах $\text{BaCo}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{S}_{2-y}$ с различным дефицитом серы и на переход изолятор-металл в тиошпинели CuIr_2S_4 [12А-14А, 22А]. Электронные и магнитные состояния сульфидов



$\text{BaCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{S}_{2-y}$ определяются переносом заряда и обменными взаимодействиями в слоях $(\text{Co/Ni})_2\text{S}_{2-y}$. Важную роль играет дефицит серы, изменение которого существенным и критическим образом влияет на стабильность этих состояний.

Рис. 4. Температурные зависимости электросопротивления сульфидов $\text{BaCo}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{S}_{2-y}$ с различным дефицитом серы при атмосферном давлении.

При концентрациях $0.05 \leq x \leq 0.20$ и $0.05 \leq y \leq 0.20$ сульфиды $\text{BaCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{S}_{2-y}$ испытывают при температуре T_{MI} переход из высокотемпературного антиферромагнитного изолирующего (AFI) состояния в низкотемпературное парамагнитное металлическое состояние (PMM) (рис.4). Переход при T_{MI} является фазовым переходом 1 рода, так как он сопровождается значительным температурным гистерезисом, скачком объема, удельной теплоемкости и теплопроводности. Уникальность этого перехода заключается в том, что переход из антиферромагнитного состояния в парамагнитное происходит при понижении температуры, и в том, что немагнитная фаза имеет большую энтропию, чем металлическая фаза, несмотря на то, что она магнитоупорядоченна.

Действие внешнего гидростатического давления приводит к понижению электросопротивления в изолирующей фазе при температурах $T > T_{MI}$ и к незначительному возрастанию электросопротивления при низких температурах в металлическом состоянии (рис.5).

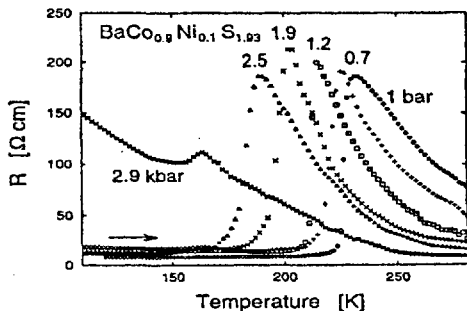
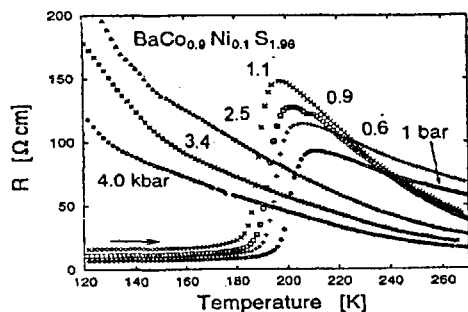


Рис.5. Температурные зависимости удельного электросопротивления образцов $\text{BaCo}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{S}_{2-y}$ с $y=0.07$ и 0.04 при различных давлениях



Из зависимостей $R(T)$ определены значения температур перехода металл-изолятор T_{MI} и их начальных барических производных: для $y_1=0.04$ $T_{MI}=201\text{K}$ и $dT_{MI}/dP = -27\text{K/кбар}$ и для $y_2=0.07$ $T_{MI}=228\text{K}$ и $dT_{MI}/dP=-22\text{K/кбар}$. Значения критического давления составляют $P_c = (1.9 \pm 0.2)$ кбар и (2.9 ± 0.2) кбар для y_1 и y_2 , соответственно. Точка Нееля понижается под давлением с

гораздо меньшей скоростью: $dT_N/dP = -2.0\text{K/кбар}$. Полученные значения dT_{MI}/dP являются необычно большими и в несколько раз превосходят значения dT_{MI}/dP большинства оксидов и сульфидов переходных 3d-металлов.

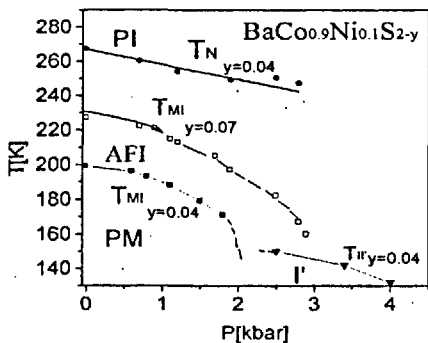


Рис. 6. P - T магнитная фазовая диаграмма систем $\text{BaCo}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{S}_{2-y}$

Из магнитной фазовой P - T диаграммы сульфидов $\text{BaCo}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{S}_{2-y}$ видно, что давление приводит к исчезновению области

стабильности низкотемпературной металлической парамагнитной фазы за

счет расширения области стабильности антиферромагнитной изолирующей фазы.

Для описания перехода металл-изолятор в $\text{BaCo}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{S}_{2-y}$ предложены теоретические модели, где предполагается, что высокотемпературное непроводящее состояние стабилизируется за счет экранирования электростатических зарядов серо-дефицитных слоев $(\text{Co/Ni})_2\text{S}_2$ термически активированными носителями [4]. При низких температурах носители «вымерзают», электростатическая энергия кристалла возрастает, и может реализоваться новое основное состояние с лучшим экранированием, то есть, металлическое состояние. Сжатие под давлением приводит к уменьшению щели в полупроводниковой проводимости при $T > T_M$ и соответствующему возрастанию числа носителей заряда, поэтому «вымерзание» носителей происходит при более низкой температуре, что может объяснить наблюдаемое понижение $T_M(P)$. Альтернативное объяснение базируется на представлении об ослаблении стабильности конфигурации димеров Co при уменьшении межатомных расстояний.

На основе полученных значений dT_M/dP для $\text{BaCo}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{S}_{2-y}$ проведено сравнение объемных изменений температуры MI перехода под давлением и за счет внутреннего «химического» сжатия при изменении концентрации вакансий серы. Внешнее давление качественно влияет таким же образом, что и уменьшение концентраций вакансий серы y : температура MI перехода понижается, скачок электросопротивления при переходе возрастает. Далее при возрастании давления, как и при понижении y , переход MI исчезает. Соотношение внутреннего («химического») и внешнего давления характеризуется коэффициентом соответствия около $1.5\text{ат}\% \text{кбар}^{-1}$.

С учетом проведенных оценок выдвинуто предположение о существовании в соединениях $\text{BaCo}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{S}_{2-y}$ внутреннего критического объема V_c , определяющего критические параметры зонной структуры для экранирования либо через механизм «вымерзания» зарядов, либо через изменение ширины зоны. Феноменологическое предположение о критическом объеме позволяет разумно объяснить зависимость T_M от дефицита серы без использования специфических деталей межзонных электронных переходов и электрон-электронных корреляций.

Тиошпинель CuIr_2S_4 испытывает при охлаждении до $T_{IM} = 230\text{K}$ переход из парамагнитного металлического состояния в диамагнитное

изолирующее состояние, сопровождаемый структурным переходом в тетрагональную фазу. Этот переход является фазовым переходом 1 рода, что доказывается скачком объема, удельной теплоемкости и теплопроводности в точке перехода, а также температурным гистерезисом магнитных и транспортных свойств. Из исследований эффекта Холла получен отрицательный знак носителей заряда при температурах $T > T_{IM}$, что согласуется с парамагнетизмом электронов Паули, установленным из магнитных измерений. На основании низких значений подвижности в изолирующей фазе, выдвинуто предположение, что проводимость при низких температурах осуществляется движением положительно заряженных квазичастиц типа поляронов. Это могут быть либо поляроны, связанные с локальными искажениями решетки типа Яна-Теллера вокруг катионов иридия, либо другие квазичастицы, возникающие в структурных и спиновых димерах Ir^{4+} [5].

Внешнее давление вызывает повышение температуры перехода T_{IM} со скоростью $dT_{IM}/dP = 1.7$ К/кбар, то есть давление содействует стабилизации диэлектрической фазы. Проведенные комплексные исследования свойств соединения $CuIr_2S_4$ при атмосферном и гидростатическом давлении свидетельствуют в пользу гипотезы о том, что переход при температуре T_{IM} не является чисто структурным переходом, но включает в себя процесс конденсации квазичастиц, таких, например, как поляроны, связанные с димерами катионов Ir^{4+} . Внешнее давление и внешнее магнитное поле приводят к усилению взаимодействия внутри этих квазичастиц и тем самым стабилизируют немагнитную изолирующую фазу.

ГЛАВА 5. Влияние гидростатического давления на электронные и магнитные состояния ортоманганитов $R_{1-x}D_xMnO_3$

В этой главе приводятся результаты исследования влияния гидростатических давлений на электронные и магнитные переходы в ортоманганитах $R_{1-x}D_xMnO_3$ [11A, 18A-19A, 26A, 27A, 29A-36A].

Магнитные, электронные, магнитотранспортные и другие свойства ортоманганитов $R_{1-x}D_xMnO_3$ определяются концентрацией носителей заряда и их энергией, которая, в свою очередь, может варьироваться изменением межатомных расстояний либо при внутреннем «химическом»

давлении, либо под внешним давлением. В зависимости от концентрации носителей, определяемой отношением R:D и от размеров катионов R и D, занимающих А- узлы, в $R_{1-x}D_xMnO_3$ реализуются разнообразные магнитные и электронные состояния: ферро- и антиферромагнитные, спиновые и кластерные стекла, металлическое и изолирующее. Магнитные/электронные фазовые диаграммы этих систем сильно несимметричны относительно концентрации $x=0.5$, что проявляется, в частности, в реализации эффекта колоссального магнитосопротивления главным образом у составов с $x \leq 0.5$ и практически отсутствием этого эффекта в области составов электронного допирования с $x > 0.5$ [6-8]

В данной работе рассматриваются эффекты давления на электронные и магнитные состояния манганитов $R_{1-x}D_xMnO_3$ с концентрацией носителей заряда, относящейся к трем различным областям дырочного допирования ($x = 0.3, 0.33, 0.34$, $R = Nd, La, Pr, D = Sr, Ca$), наполовину допированных составов ($x = 0.5$, $R = Pr, D = Sr$) и электронного допирования ($x = 0.84$, $R = Pr, Eu, Gd, D=Ca$). Результаты по влиянию внешнего давления сравниваются с эффектами внутреннего «химического» давления, вызванного изменением усредненного радиуса катиона на узле А - $\langle r_A \rangle$

Для концентрации носителей, определяемой отношением R:D= 7.3, в манганитах $R_{1-x}D_xMnO_3$ реализуется три электронные/магнитные фазы высокотемпературная парамагнитная непроводящая (PI), низкотемпературная ферромагнитная металлическая (FM) (для больших значений $\langle r_A \rangle$) и низкотемпературная неколлинеарная антиферромагнитная зарядоупорядоченная (COAF) фаза (при малых $\langle r_A \rangle$). В изученных соединениях $Nd_{0.67}Sr_{0.33}MnO_{3-\delta}$, $La_{0.7}Ca_{0.3}Mn_{1-y}(Fe/Ge)_yO_3$ ($y = 0, 0.02, 0.04$), $Pr_{0.7}La_xCa_{0.3}MnO_3$ ($x=0.12, 0.16$), $Pr_{0.7}Ca_{0.3-x}Sr_xMnO_3$ ($x = 0.09, 0.10$), $Pr_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ и $Pr_{0.66}Ca_{0.34-z}Sr_zMnO_3$ ($x = 0.07, 0.08$) при низких температурах реализуется ферромагнитное металлическое состояние (FM), которое переходит в непроводящее парамагнитное состояние (PM) при температуре T_m , зависящей от типа R и D катиона, а также от концентрации замещающих элементов. Для $Pr_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ и $Pr_{0.66}Ca_{0.34-z}Sr_zMnO_3$ ($x=0.07, 0.08$) ниже температуры T_{CO} стабильно антиферромагнитное изолирующее состояние с зарядовым упорядочением.

Внешнее гидростатическое сжатие приводит к понижению электросопротивления образцов $R_{0.7}D_{0.3}MnO_3$ как в металлической, так и в

диэлектрической фазе (рис.7). При этом температура перехода металл-изолятор повышается, $dT_m/dP > 0$ ($dT_m/dV < 0$) (рис 8) Важно отметить, что под действием внутреннего давления за счет увеличения среднего радиуса интерполированного катиона $\langle r_A \rangle$ температура перехода T_m также повышается ($dT_m/dV > 0$) Это свидетельствует о том, что в манганитах $R_{0.7}D_{0.3}MnO_3$ температура T_m не является функцией объема, а зависит более сложным образом от кристаллохимических параметров

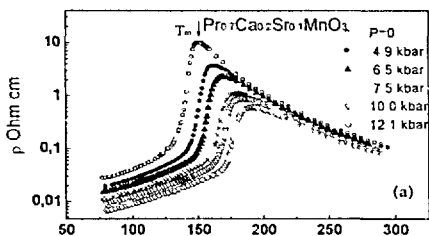
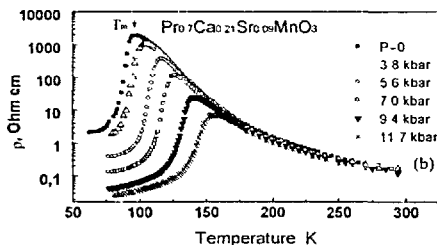


Рис 7 Температурные зависимости электросопротивления $Pr_{0.7}Ca_{0.3x}Sr_xMnO_3$ при различных давлениях (указаны значения давления при $T=293K$)



При варьировании химического состава оксидов $R_{1-x}D_xMnO_3$ путем изменения типов R и D катионов при постоянном их соотношении (x) T_m коррелирует со средним значением радиуса интерполированного катиона $\langle r_A \rangle$ и фактором толерантности

$t = (r_{Mn} + r_O) / \sqrt{2(\langle r_A \rangle + r_O)}$ (где r_{Mn} , r_O – ионные радиусы марганца и кислорода) [8]. Согласно данным нейтронографических исследований систем $R_{0.7}D_{0.3}MnO_3$ [9], при возрастании $\langle r_A \rangle$ углы связей $Mn-O-Mn$ возрастают. Для всех исследованных в данной работе систем значение $\langle r_A \rangle$ находилось в пределах $1.18 \text{ \AA} < \langle r_A \rangle < 1.24 \text{ \AA}$, что соответствовало области монотонного уменьшения расстояния $Mn-O$ при росте $\langle r_A \rangle$ и сохранению орторомбической структуры (по крайней мере, при атмосферном давлении)

На основании проведенных измерений построены зависимости изменения температуры T_m под давлением (рис.8), из которых определены начальные значения барической производной dT_m/dP .

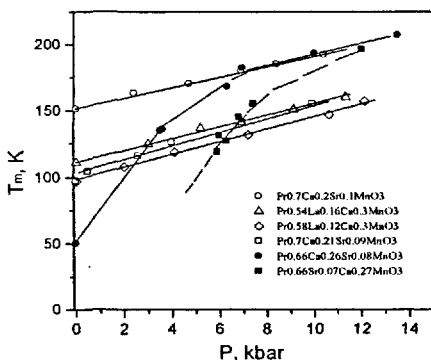


Рис.8. Зависимости температуры FM-PI перехода T_m в системах $\text{Pr}_{0.7-x}\text{La}_x\text{Ca}_{0.3-y}\text{Sr}_y\text{MnO}_3$ от давления

Для интерпретации эффекта возрастания температуры FM-PI перехода под действием внутреннего и внешнего давления привлекались представления об эволюции кристаллической и электронной структуры при изменении межатомных расстояний в решетке перовскита.

Действие всестороннего внешнего сжатия приводит к уменьшению длин связей Mn-O и изменению углов связей Mn-O-Mn . Установленная эволюция структурных параметров позволила оценить изменение ширины e_g -зоны d -электронов марганца, определяющих магнитные и транспортные свойства манганитов.

Магнитные состояния манганитов принято рассматривать, как результат конкуренции косвенного обменного взаимодействия катионов Mn через анион кислорода и двойного ферромагнитного обмена $\text{Mn}^{3+}\text{-O-Mn}^{4+}$. В модели двойного обмена энергия ферромагнитного взаимодействия имеет вид [7]:

$$E_{DE} \sim xt \cos(\Theta/2) \quad (2)$$

где x - концентрация носителей, Θ - угол между направлениями спинов на соседних узлах Mn, t - интеграл переноса. При достаточно высокой концентрации носителей в пределе сильных межэлектронных корреляций температура FM-PI перехода T_C (T_m) пропорциональна ширине зоны e_g -электронов марганца W . Поэтому в простой модели двойного обмена возрастание T_m (или усиление ферромагнетизма) под действием внешнего или внутреннего давления рассматривается, как следствие возрастания ширины зоны e_g -электронов марганца W , определяемое изменением длин и углов химических связей Mn-O-Mn , то есть, $T_m \sim W$.

Для структуры перовскита ширина d -зоны W выражается через соотношение кристаллохимических параметров [10]:

$$W \sim \cos \omega_{Mn-O-Mn} / d^{3.5}_{Mn-O} \quad (3)$$

где $\omega_{Mn-O-Mn} = \frac{1}{2}(\pi - \angle Mn-O-Mn)$ - угол между направлениями связей Mn-O-Mn в плоскости связей, а d_{Mn-O} - длина связи Mn-O.

Структурные исследования соединения $R_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ [30A] показали, что основной вклад в изменение параметра W под давлением согласно выражению (3) должно давать изменение длины связи d_{Mn-O} . С учетом экспериментальных значений $d_{Mn-O}(P)$ было оценено, что под давлением $P=10$ кбар относительное изменение ширины зоны составляет $W(P)/W(P=0) = 1.007$. При таком давлении изменение температуры перехода T_C (T_m) в исследованных соединениях на основе $R_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ составляет 30-50 % от величины T_C (T_m) при $P=0$ (рис. 8). Отсюда следует, что зависимость между T_m и W имеет нелинейный характер, и при этом dT_m/dV понижается с понижением T_m .

На основании совокупности полученных данных установлена корреляция между изменением T_m и ее барической производной dT_m/dP (рис.9), которая может быть представлена в виде: $dT_m/dP = A + B(T_m)^{-1}$.

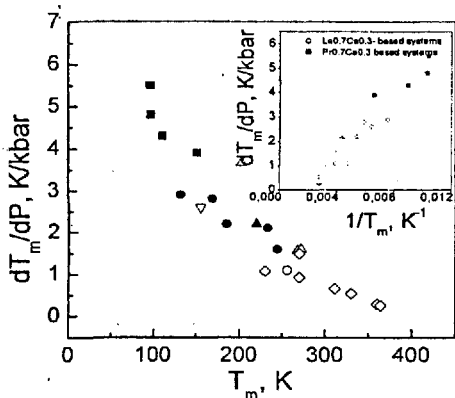


Рис.9. Зависимость dT_m/dP от T_m в системах на основе $R_{0.7}D_{0.3}MnO_3$ (по нашим данным и данным других исследований [36A])

Из этой зависимости видно, что барическая производная dT_m/dP возрастает по мере понижения T_m . Очевидно, что такое поведение нельзя объяснить только изменением ширины зоны, и следует учитывать или критическое поведение параметров электронных зон и/или электрон-фононных взаимодействий. Было выдвинуто предположение о возможном вкладе эффектов электрон-фононных взаимодействий, в частности

определяемых эффектом Яна-Теллера. В области дырочного допирования ($x < 0.5$) преобладают катионы Mn^{3+} , вокруг которых создаются дополнительные локальные искажения решетки типа Яна-Теллера, влияющие на параметры электрон-фононных взаимодействий. В настоящее время нет последовательной теории, описывающей вклады различных механизмов при переходе FM-PI. Однако некоторые отдельные аспекты существующих представлений позволяют качественно обсудить тенденции изменения различных вкладов. В модели динамического эффекта Яна-Теллера [11] показано, что меньшим значениям матричного элемента t_{eff} , то есть меньшим значениям T_m , соответствуют большие значения параметра электрон-фононных взаимодействий λ_{eff} . Отсюда следует, что, если ролью $e-ph$ взаимодействий можно в какой-то степени пренебречь для широкозонных манганитов, в узкозонных системах с низкими T_m вклад от $e-ph$ взаимодействий может быть весьма существенен и может проявляться в барической зависимости dT_m/dP .

Для оценки вклада от электрон-фононных взаимодействий можно использовать комбинацию модели двойного обмена и поляронной модели. В таком приближении связь между температурой Кюри и шириной зоны W выражается в виде [12]:

$$k_B T_C = \beta W_0 \exp(-\gamma E_{JT} / \hbar \omega) \quad (4)$$

где W_0 ширина d -зоны без учета поляронного сужения, β - коэффициент пропорциональности, E_{JT} энергия связи полярона Яна-Теллера, γ - эффективный параметр, зависящий от относительной силы электрон-фононного взаимодействия (E_{JT}/W_0), который изменяется в пределах от 0 до 1, ω - характеристическая частота фононов. Тогда:

$$d \ln T_C / dP = \beta \{ d \ln W_0 / dP + [E_{JT} \gamma_G \kappa - (dE_{JT} / dP)] (\gamma / \hbar \omega) \} \quad (5)$$

где $\gamma_G = d \ln \omega / dP$ - константа Грюнайзена, $\kappa = -d \ln V / dP$ - объемная сжимаемость.

Первый член $d \ln W_0 / dP$ в формуле (5) определяется изменением ширины e_g -зоны носителей заряда через изменение длин и углов связей Mn-O-Mn, а второй член включает изменение фононной частоты ω и энергии Яна-Теллера E_{JT} под давлением. Формула (5) позволяет качественно объяснить наблюдаемую корреляцию между dT_m/dP и T_m . Однако более подробный количественный анализ различных вкладов в

барическую производную T_C требует знания барических зависимостей микроскопических параметров (в частности, ω), которые пока отсутствуют.

Можно рассматривать барическую производную dT_m/dP в качестве параметра, характеризующего устойчивость электронного/ магнитного состояния к действию внешнего давления. Устойчивость низкотемпературной ферромагнитной фазы в манганитах $R_{0.7}D_{0.3}MnO_3$ к внешнему давлению уменьшается по мере уменьшения $\langle r_A \rangle$ и сопутствующего понижения T_C (T_m). Важно отметить, что величина магнеторезистивного эффекта $\Delta R/R(T_m)$, также возрастает по мере понижения T_m [7]. Поэтому из эмпирических зависимостей $dT_m/dP = A + BT_m^{-1}$ и $\ln \Delta R/R(T_m) \sim T_m^{-1}$ следует, что при уменьшении $\langle r_A \rangle$ и соответствующем изменении кристаллохимических параметров $\omega_{Mn-O-Mn}$ и d_{Mn-O} системы $R_{0.7}D_{0.3}MnO_3$ приближаются к некоторому критическому состоянию, имеющему достаточно низкую температуру перехода в FM фазу и обладающему сильной чувствительностью к внешнему давлению, изменению химического состава и действию магнитного поля.

Это подтверждается исследованиями близких по составу оксидов $Pr_{0.66}Ca_{0.26}Sr_{0.08}MnO_3$ и $Pr_{0.66}Ca_{0.27}Sr_{0.07}MnO_3$. При нормальном давлении соединение с $z_{Sr} = 0.08$ при охлаждении до $T_M = 50K$ испытывает переход в металлическое состояние, а соединение с $z_{Sr} = 0.07$ остается в диэлектрическом состоянии при всех температурах, однако в нем индуцируется переход в металлическое состояние под действием внешнего давления (Рис.10). Температура индуцированного давлением перехода в $Pr_{0.66}Ca_{0.27}Sr_{0.07}MnO_3$ быстро возрастает под давлением, зависимость $T_m(P)$ носит сильно нелинейный характер (рис. 8) и приближается к зависимости $T_m(P)$ для манганита $Pr_{0.7}Ca_{0.2}Sr_{0.1}MnO_3$. Температура T_m соединения $Pr_{0.66}Ca_{0.26}Sr_{0.08}MnO_3$ ведет себя аналогично. Можно предположить, что такое поведение $T_m(P)$, связано с проявлением эффектов перколяции, поскольку в этих составах доказано существование неоднородных состояний с фазовым расслоением. Отмеченное критическое состояние, также очень чувствительно к действию внешнего магнитного поля: в поле $H=1.8Tл$ происходит метамагнитный переход в ферромагнитное металлическое состояние (рис.11). В этих составах обнаружен максимальный среди других манганитов эффект магнитосопротивления $\Delta R/R_{max} = 2 \cdot 10^7$ ($T=88K$ $H=5T$) [8].

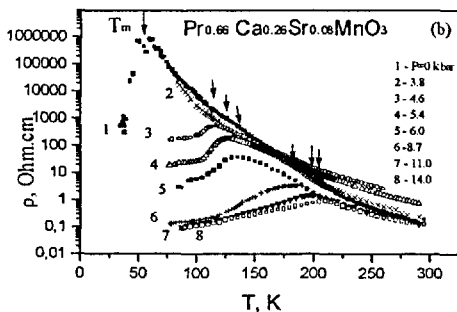
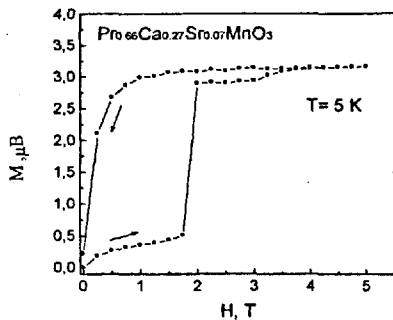
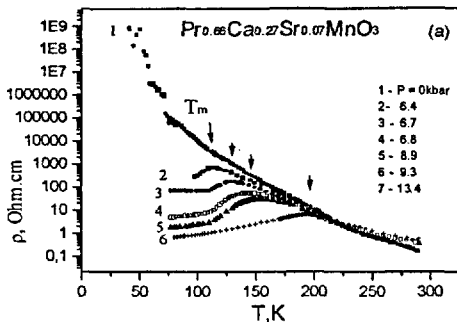


Рис.10 (a, b). Температурные зависимости электросопротивления $\text{Pr}_{0.66}\text{Ca}_{0.34-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ при различных давлениях

Рис.11. Зависимость магнитного момента $\text{Pr}_{0.66}\text{Ca}_{0.27}\text{Sr}_{0.07}\text{MnO}_3$ от приложенного магнитного поля при атмосферном давлении

Индукцированное давлением металлическое состояние с температурой перехода T_{MI} наблюдается в соединении $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$. Температура индуцированного давлением перехода T_{MI} возрастает под давлением линейно со скоростью $dT_{MI}/dP = 2.4$ К/кбар. Нейтронографические исследования [31A] соединения $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ при давлениях до 40 кбар показали, что во всем исследуемом интервале давлений кристаллическая структура этого соединения остается орторомбической. Были определены значения параметров кристаллической структуры $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ при различных давлениях, из которых следует заметная анизотропия сжатия решетки. Значение линейной сжимаемости вдоль оси b для $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ при комнатной температуре составляет $k_b = (1/b_0) \cdot (db/dP)_T = 0.04$ кбар $^{-1}$, в то время как значения сжимаемости вдоль других направлений $k_a, k_c < 0.015$ кбар $^{-1}$.

При атмосферном давлении при низких температурах в $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ реализуется антиферромагнитное изолирующее состояние

со структурой *СЕ*-типа. Действие внешнего давления приводит к стабилизации антиферромагнитного состояния *А*-типа, для которого характерно наличие чередующихся вдоль оси *b* ферромагнитных плоскостей (*ac*) с противоположным направлением магнитных моментов ионов марганца. В слоистой структуре *А*-типа упорядоченные в плоскости (*ac*) орбитали $d(x^2-y^2)$ формируют псевдодвумерную зону проводимости. При этом за счет механизма двойного обмена между локализованными спинами ионов марганца возникает ферромагнитное обменное взаимодействие в плоскости (*ac*), а вдоль оси *b*, вследствие меньшей величины интеграла перекрытия, доминирует антиферромагнитное сверхобменное взаимодействие.

Сравнение изменения температуры индуцированного перехода T_M и изменения ширины зоны W под давлением, проведенное на основе полученных структурных параметров согласно формуле (3), показало отсутствие прямой пропорциональности между этими величинами.

Специфической особенностью манганитов на основе $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ является возможность зарядового упорядочения катионов Mn^{3+} и Mn^{4+} в непроводящем состоянии, которое устанавливается при температуре T_{CO} , превышающей температуру магнитного упорядочения. Этот эффект проявляется как аномалия на зависимости электросопротивления от температуры. Температура этого электронного перехода $T_{CO} = 204\text{K}$ понижается под давлением со скоростью $dT_{CO}/dP = -(1.5 + 0.5) \text{ K/кбар}$, что значительно ниже по абсолютной величине, чем эффект давления на T_M в перовскитах на основе $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$.

Допированный наполовину манганит $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ при атмосферном давлении при низких температурах находится в непроводящем антиферромагнитном состоянии (AFI), которое переходит в ферромагнитное металлическое состояние при $T_i = 150\text{K}$. Ферромагнитная фаза существует до температуры Кюри $T_C = 265 \text{ K}$, где происходит переход FM-PM в парамагнитную фазу со слабой металлической зависимостью электросопротивления от температуры. Давление вызывает понижение электросопротивления в AFI фазе при $T < T_i$ и его рост в FM фазе при $T_i < T < T_C$, но почти не влияет на электросопротивление в PM фазе при $T > T_C$ (рис.12). Температура перехода T_i возрастает под давлением, это изменение может быть описано эмпирической зависимостью : $T_i = T_{i0} + 1.12 \exp(0.23P)$.

Температура FM-PM перехода слабо понижается под давлением со скоростью $dT_c/dP = -0.4$ K/kbar (Рис.12).

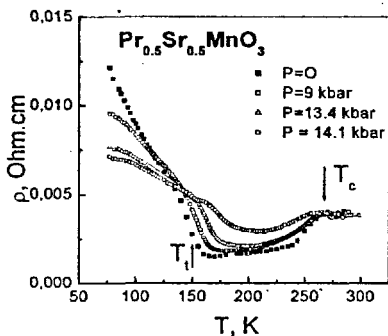


Рис.13. Магнитная P - T фазовая диаграмма $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$

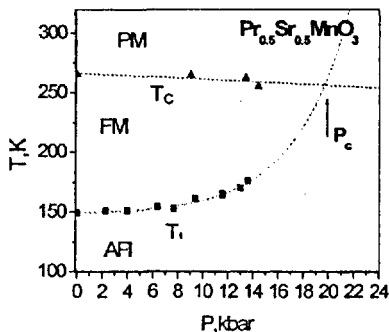


Рис.12. Температурные зависимости удельного электросопротивления образца $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ при различных давлениях.

При температуре T_l система $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ испытывает переход между AFI и FM – состояниями, внутренние энергии которых близки, что подтверждается сильной чувствительностью FM состояния к внешним воздействиям – давлению, магнитному полю и изменению концентрации носителей заряда. Учитывая данные по барическому изменению кристаллохимических параметров, исчезновение ферромагнитной фазы в пользу антиферромагнитной фазы под давлением можно объяснить изменением углов валентной связи Mn-O-Mn внутри плоскостей и между плоскостями Mn-O и соответствующей инверсией межплоскостного обменного взаимодействия.

Исследовано влияние давления на электрические и магнитные свойства электронно-допированных манганитов $\text{R}_{0.16}\text{Ca}_{0.84}\text{MnO}_3$ ($\text{R} = \text{Pr}, \text{Gd}, \text{Eu}$) (рис.14). Эти составы относятся к узкому интервалу концентрации носителей заряда $0.80 \leq x \leq 0.92$ и сравнительно малых радиусов R-катионов ($\langle r_A \rangle \sim 1.17 \text{ \AA}$), где может реализоваться низкотемпературная ферромагнитная фаза, и где наблюдается значительный эффект магнитосопротивления: $\Delta R/R_{\text{max}} = 3.5 \cdot 10^3$ ($T = 4 \text{ K}, H = 7 \text{ Tл}$) в $\text{Eu}_{0.16}\text{Ca}_{0.84}\text{MnO}_3$ [13]. В этих системах при температурах $T < T_l$ при атмосферном давлении наблюдается состояние с проводимостью полупроводникового типа,

которое переходит в состояние с проводимостью полуметаллического типа, почти не зависящей от температуры, при $T > T_t$. При $T < T_t$ манганит $\text{Pr}_{0.16}\text{Ca}_{0.84}\text{MnO}_3$ находится в антиферромагнитном состоянии (с положительным значением парамагнитной температуры Кюри), а в соединениях $\text{Gd}_{0.16}\text{Ca}_{0.84}\text{MnO}_3$ и $\text{Eu}_{0.16}\text{Ca}_{0.84}\text{MnO}_3$ реализуется сложное магнитное состояние с сосуществованием положительных и отрицательных обменных взаимодействий. Температура перехода T_t ($T_t \equiv T_{IM}$) возрастает при увеличении радиуса А- катиона $\langle r_A \rangle$: $dT_t/d\langle r_A \rangle > 0$, однако эта зависимость слабее, чем в дырочно-допированных составах.

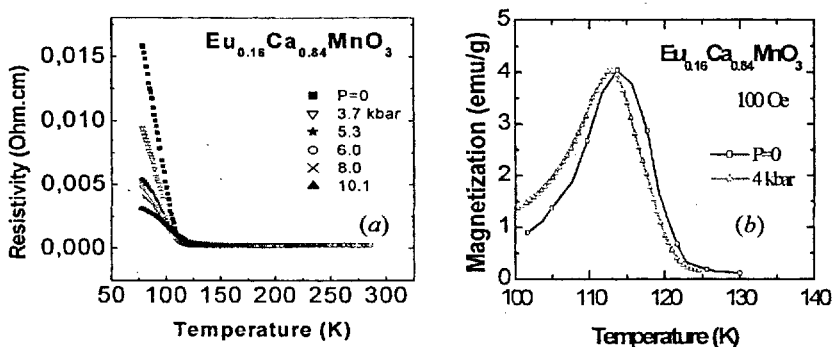


Рис. 14. Влияние гидростатического давления на температурные зависимости электросопротивления (а) и намагниченности (б) соединения $\text{Eu}_{0.16}\text{Ca}_{0.84}\text{MnO}_3$

Давление почти не влияет на проводимость в высокотемпературной парамагнитной фазе при $T > T_t$, но заметно понижает электросопротивление в магнитоупорядоченной неметаллической фазе при $T < T_t$. В этой области температур эффект давления на низкотемпературное электросопротивление слабо выражен для $\text{Pr}_{0.16}\text{Ca}_{0.84}\text{MnO}_3$, но значительно усиливается для соединений $\text{Gd}_{0.16}\text{Ca}_{0.84}\text{MnO}_3$ и $\text{Eu}_{0.16}\text{Ca}_{0.84}\text{MnO}_3$.

Понижение температуры перехода T_t под давлением в исследованных системах весьма незначительно и вследствие размытости перехода было определено только для $\text{Pr}_{0.16}\text{Ca}_{0.84}\text{MnO}_3$: $dT_t/dP = - 0.3$ К/кбар. Отрицательный знак dT_t/dP в $\text{Pr}_{0.16}\text{Ca}_{0.84}\text{MnO}_3$ может свидетельствовать о проявлении зонного характера антиферро-

магнетизма, который может осуществляться между одномерными цепочками катионов марганца в антиферромагнитной структуре С-типа.

В отличие от дырочно-допированных манганитов в системах $R_{0.16}Ca_{0.84}MnO_3$ не прослеживается корреляции между эффектом магнитосопротивления MR и dT_{IM}/dP . Даже в соединениях с достаточно большим магниторезистивным эффектом, таких как $Eu_{0.16}Ca_{0.84}MnO_3$, зависимость температуры IM перехода от объема при внешнем сжатии и при вариации размера А- (в данном случае R)- катиона остается достаточно слабой: dT_{IM}/dP на порядок величины меньше, чем у дырочно-допированных систем. Отсюда можно предположить, что в основе механизма эффекта магнитосопротивления в электронно-допированных манганитах $R_{0.16}Ca_{0.84}MnO_3$ лежит изменение отношения объемных долей и, соответственно, проводимости различных магнитных/электронных фаз в области их сосуществования.

ГЛАВА 6. Влияние давления на магнитные свойства богатых железом интерметаллидов на основе R-Fe

В этой главе приводятся результаты комплексных исследований влияния внешнего давления на свойства богатых железом систем на основе интерметаллидов 3d- и 4f- металлов: R_2Fe_{17} (R = Y, Ce, Lu), $Y_2Fe_{17-x}M_x$ (M=Al, Si, $x=1.7$), $La(Fe_{0.88-x}Co_xAl_{0.12})_{13}$, $R_2Fe_{14-x}M_xB$ ($x=1$, R= Y, M=Mn, Cr), а также аморфных сплавов $Dy_2Fe_{14}B$ и $(Fe_{1-x}Mn_x)_{75}P_{15}C_{10}$ ($0 \leq x \leq 0.3$) [6A -10A, 15A -17A, 20A, 21A, 23A -25A, 28A].

В соединениях $La(Fe_{0.88-x}Co_xAl_{0.12})_{13}$ с кубической структурой в зависимости от концентрации замещения железа кобальтом реализуется антиферромагнитное ($x < x_c$, $x_c = 0.01$) или ферромагнитное ($x > x_c$) состояние. Температура Кюри T_C , температура Нееля T_N и температура перехода из антиферромагнитного в ферромагнитное состояние T_I сильно зависят от x .

Было изучено влияние давления на ферромагнитные соединения с температурой Кюри, $200 < T_C < 580K$, и на антиферромагнитный состав $La(Fe_{0.871}Co_{0.009}Al_{0.12})_{13}$. Давление вызывает понижение критических температур T_C , T_N и T_I (рис.15, 16).

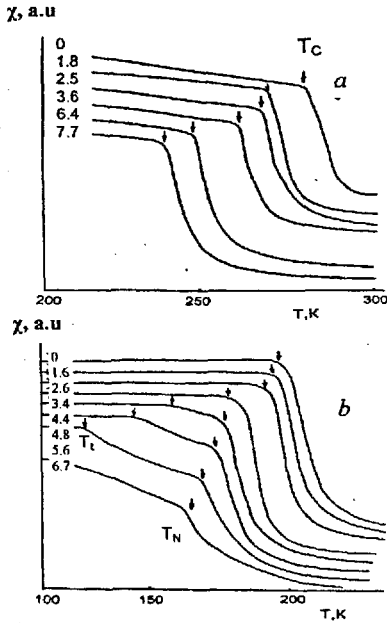


Рис. 15. Температурные зависимости магнитной восприимчивости соединений $\text{La}(\text{Fe}_{0.829}\text{Co}_{0.06}\text{Al}_{0.111})_{13}$ (a) и $\text{La}(\text{Fe}_{0.863}\text{Co}_{0.02}\text{Al}_{0.117})_{13}$ (b) при различных давлениях $P_{293\text{K}}$ (кбар)

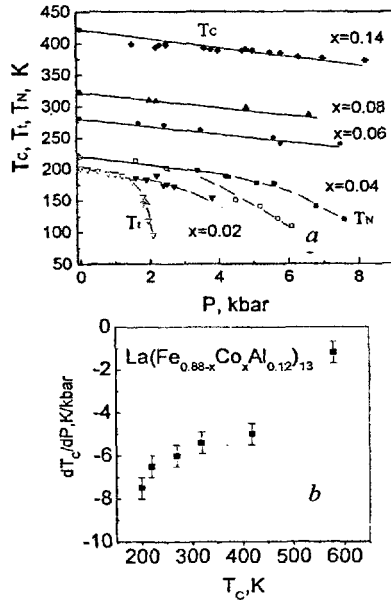


Рис. 16. (a) Барические зависимости температуры магнитных фазовых переходов и (b) корреляция между dT_c/dP и T_c в соединениях $\text{La}(\text{Fe}_{0.88-x}\text{Co}_x\text{Al}_{0.12})_{13}$

Из полученных данных $T_c(P)$ (рис.16a) определены значения начальных барических производных dT_c/dP , которые представлены в зависимости от значений T_c на рис.16b, откуда видно, что эти величины коррелируют между собой: $dT_c/dP \sim \alpha/T_c$. Эта закономерность качественно соответствует модели зонного ферромагнетизма, однако параметр α , характеризующий электронную зонную структуру [14], меняется в достаточно широких пределах $\alpha \sim (1400-2100)\text{K}^2/\text{кбар}$ в зависимости от x . Это указывает на ограниченность модели, развитой в приближении жесткой полосы и неприменимой к данному случаю, где число электронов в d -зоне изменяется при замещении железа кобальтом.

В интерметаллидах с $x=0.02, 0.04$ давление индуцирует низкотемпературную AF фазу, что доказывается независимыми

измерениями магнитной восприимчивости, намагниченности и электросопротивления под давлением. Интересно отметить, что давление приводит к переходу из состояния с металлической проводимостью в состояние с полупроводниковым ходом проводимости как для низкотемпературной ферромагнитной ($x=0.04$), так и низкотемпературной антиферромагнитной ($x=0.009$) фазы (рис. 17а,б).

Эффект деметаллизации под давлением достаточно необычен и обусловлен, вероятно, перестройкой структуры электронных зон при изменении межатомных расстояний.

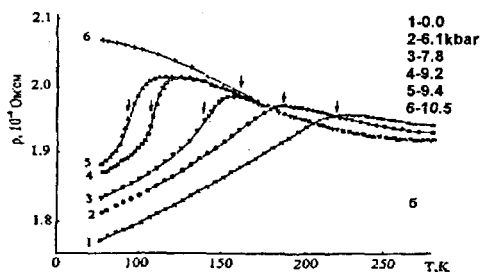
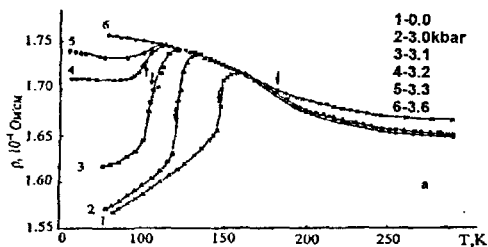


Рис. 17. Температурные зависимости удельного электросопротивления $\text{La}(\text{Fe}_{0.871}\text{Co}_{0.009}\text{Al}_{0.12})_{13}$ (а) и $\text{La}(\text{Fe}_{0.846}\text{Co}_{0.04}\text{Al}_{0.114})_{13}$ (б) при различных давлениях ($P_{293\text{K}}$)

Сложность интерпретации магнитных состояний в интерметаллидах на основе R_xFe_y и, в частности, в смешанных системах $\text{La}(\text{Fe}_{0.88-x}\text{Co}_x\text{Al}_{0.12})_{13}$ обусловлена прежде всего двойственным характером магнетизма $3d$ -электронов железа. Поэтому для интерпретации магнитных свойств в интерметаллидах на основе R-Fe альтернативно привлекаются как модели зонного ферромагнетизма, так и представления об обменных взаимодействиях между локализованными моментами.

Смешанная система $\text{La}(\text{Fe}_{0.88-x}\text{Co}_x\text{Al}_{0.12})_{13}$ во многих аспектах подобна классическим инварным сплавам, что является результатом сходства локального гцк- окружения атомов железа в этих системах. В $\text{La}(\text{Fe}_{0.88-x}\text{Co}_x\text{Al}_{0.12})_{13}$ каждый атом Fe^I вместе с ближайшими соседними

атомами Fe^{II} образует магнитно-упорядоченный кластер. Расстояния между атомами железа внутри кластеров в $(Fe_{0.88}Al_{0.12})_{13}$ различны, но близки к критическому значению $d_c=2.5\text{\AA}$, при котором, согласно модели локализованных спинов, происходит смена знака обменного взаимодействия [15]. Баланс между взаимодействиями, определяющими магнитный момент кластера, и взаимодействиями между кластерами может быть нарушен даже при незначительной деформации решетки, что проявляется в сильном влиянии давления на температуры магнитных фазовых переходов и индуцирование давлением перехода F-AF.

Одним из факторов нестабильности ферромагнитного состояния в системах с гцк-подобным окружением атомов железа может быть также изменение числа ближайших соседних атомов железа. При замещении железа кобальтом число ближайших соседей Fe-Fe уменьшается, что в свою очередь приводит к возрастанию стабильности ферромагнитного состояния, и проявляется, в частности, в возрастании температуры Кюри T_C и уменьшении ее барической производной dT_C/dP . Напротив, при уменьшении содержания кобальта стабильность ферромагнитного состояния ослабевает. Магнитное состояние сплава $La(Fe_{0.871}Co_{0.009}Al_{0.12})_{13}$ крайне нестабильно, о чем свидетельствует сильный эффект давления на температуру перехода F-AF- T_I и температуру Нееля T_N . При $P=10$ кбар переход при температуре T_I исчезает, и стабилизируется антиферромагнитное состояние.

Действие гидростатического давления на интерметаллиды R_2Fe_{17} ($R = Y, Ce, Lu$) и твердые растворы на их основе $Ce_2Fe_{17-x}Mn_x$ и $Y_2Fe_{17-x}M_x$ ($M = Al, Si, x= 1.7$) приводит к значительному понижению температуры Кюри, намагниченности, а также в некоторых случаях появлению и усилению антиферромагнитного вклада в намагниченность при низких температурах. Особенно сильны эффекты давления в интерметаллидах Ce_2Fe_{17} и Lu_2Fe_{17} , в которых реализуется низкотемпературное ферромагнитное состояние, переходящее в антиферромагнитное состояние при сравнительно невысоких температурах ($T_I = 94\text{K}$ и $T_I = 185\text{K}$, соответственно), их антиферромагнитное состояние термически разупорядочивается в точке Нееля ($T_N = 205\text{K}$ и 270K , соответственно).

В $\text{Ce}_2\text{Fe}_{17}$ давление вызывает небольшое понижение точки Нееля T_N ($dT_N/dP = -1.7$ К/кбар) и сильное понижение температуры перехода ферромагнетизм-антиферромагнетизм T_t : $dT_t/dP = -38$ К/кбар (рис. 18).

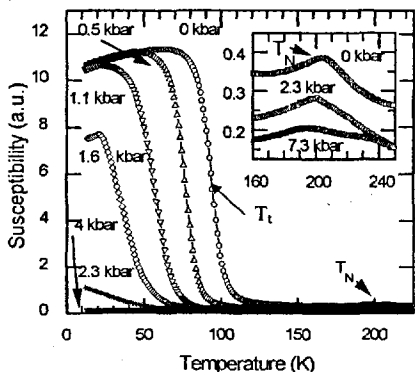


Рис. 18. Температурные зависимости начальной восприимчивости $\text{Ce}_2\text{Fe}_{17}$ при различных давлениях

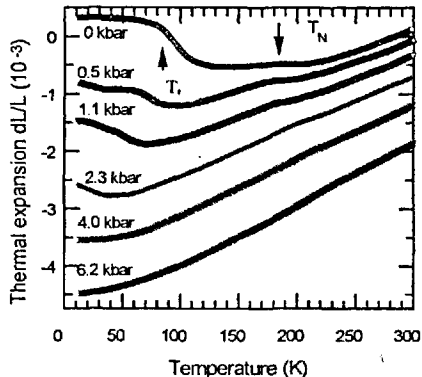


Рис. 19. Температурные зависимости линейного термического расширения $\text{Ce}_2\text{Fe}_{17}$ при различных давлениях

При давлениях выше $P_c = 2.4$ кбар ферромагнитная фаза исчезает. Намагниченность $\text{Ce}_2\text{Fe}_{17}$ значительно понижается под давлением, причем под давлением $P > 2$ кбар реализуется слабомагнитное состояние, которое путем метамагнитного перехода в магнитном поле H_c переходит в ферромагнитное состояние. Величина H_c сильно зависит от температуры и давления.

Поведение эффекта термического расширения $\text{Ce}_2\text{Fe}_{17}$ (рис. 19) коррелирует с изменением намагниченности под давлением. При атмосферном давлении наблюдаются значительные аномалии термического расширения при T_t и T_N , связанные с магнитными вкладами. Спонтанная магнитострикция $\text{Ce}_2\text{Fe}_{17}$ положительна в соответствии с отрицательным знаком dT_t/dP и составляет $\omega_s = 0.9\%$, что достаточно велико и сравнимо с ω_s для классических инваров. Аномальный вклад в термическое расширение в ферромагнитной области уменьшается под давлением и исчезает при давлениях $P > 2.4$ кбар, что хорошо согласуется с магнитными измерениями. Из кривых термического расширения под давлением (рис. 19) определена температурная зависимость

начальной объемной сжимаемости $k = V_0^{-1} dV/dP$ интерметаллида Ce_2Fe_{17} : ее значение в ферромагнитной области почти в 4 раза превышает значение k в парамагнитной области – такой рекордный магнитный вклад в объемную сжимаемость ферромагнетика наблюдался впервые.

В интерметаллиде Lu_2Fe_{17} магнитная восприимчивость и термическое расширение изменяются под давлением аналогично случаю Ce_2Fe_{17} , однако критическое давление исчезновения ферромагнетизма $P_c(Lu_2Fe_{17}) > P_c(Ce_2Fe_{17})$ (рис.20), что соответствует соотношению объемов их элементарных ячеек. Сравнение поведения Ce_2Fe_{17} и Lu_2Fe_{17} позволяет предположить, что наблюдаемое объемное поведение магнитных свойств этих систем определяется главным образом под решеткой атомов железа.

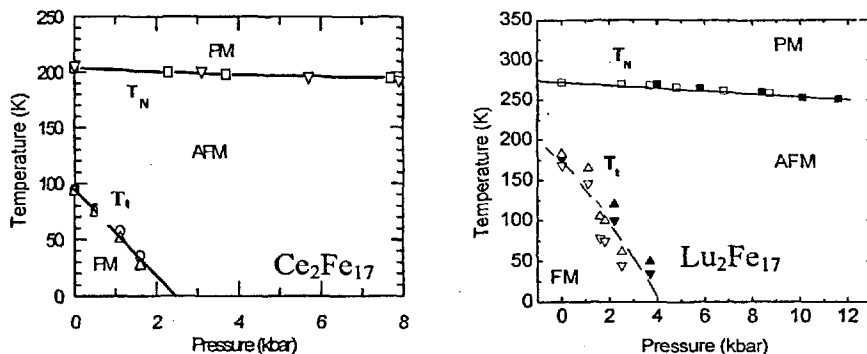


Рис. 20. Магнитные P-T фазовые диаграммы Ce_2Fe_{17} и Lu_2Fe_{17} . FM- ферромагнитная фаз, AFM- антиферромагнитная фаза, PM- парамагнитная фаза $\circ, \square, \blacktriangle, \blacksquare$ - по данным магнитной восприимчивости; Δ, ∇ - по данным термического расширения

Магнитообъемные свойства интерметаллидов Ce_2Fe_{17} и Lu_2Fe_{17} можно интерпретировать в модели локализованных спинов, основываясь на представлении о сосуществовании положительных и отрицательных обменных взаимодействий Fe-Fe в богатых железом системах. В интерметаллиде Ce_2Fe_{17} с размером R-иона, наименьшим по сравнению с другими лантаноидами, и, соответственно, наименьшим объемом элементарной ячейки, реализуется структура, в которой большинство ближайших соседств FeFe находятся на расстояниях, близких к d_c . Баланс

обменных взаимодействий разного знака, приводящий при низких температурах к ферромагнитному упорядочению, сравнительно легко может быть нарушен внешним давлением вследствие изменения междатомных расстояний.

Эти представления нашли подтверждение в экспериментальных исследованиях магнитной структуры $\text{Lu}_2\text{Fe}_{17}$ под давлением. Проведенные нейтронографические исследования показали, что магнитное упорядочение $\text{Lu}_2\text{Fe}_{17}$ очень чувствительно к изменению объема. При давлении свыше 3.5 кбар подавляется коллинеарное ферромагнитное упорядочение, и в широком интервале температур 2 – 250 К стабилизируется спиральная магнитная структура. Это изменение магнитной структуры можно рассматривать как результат возрастания вклада от отрицательными обменных взаимодействий между катионами железа при уменьшении междатомных расстояний под давлением подобно интерметаллиду $\text{Ce}_2\text{Fe}_{17}$.

Замещение железа марганцем в твердых растворах $\text{Ce}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Mn}_x$ приводит к понижению температуры T_i (при $x=0.35$ $T_i = 48\text{K}$), затем к исчезновению низкотемпературной ферромагнитной фазы. Значение температуры Нееля меняется незначительно (при $x=0.35$ $T_N = 211\text{K}$). Поведение соединения $\text{Ce}_2\text{Fe}_{16.65}\text{Mn}_{0.35}$ под давлением качественно аналогично поведению бинарного $\text{Ce}_2\text{Fe}_{17}$, при этом $dT_i/dP = -30 \text{ K/кбар}$, а $P_C = 1.5$ кбар, то есть меньше чем в бинарном $\text{Ce}_2\text{Fe}_{17}$. Такое поведение можно трактовать как проявление вклада от обменных взаимодействий I_{MnFe} и I_{MnMn} . Хотя легирование марганцем вызывает увеличение объема элементарной ячейки сплавов $\text{Ce}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Mn}_x$, результирующее ферромагнитное состояние ослабевает, очевидно, вследствие включения отрицательных взаимодействий I_{MnFe} и I_{MnMn} . Более низкое значение dT_i/dP у интерметаллида $\text{Ce}_2\text{Fe}_{16.65}\text{Mn}_{0.35}$ по сравнению с dT_i/dP бинарного интерметаллида $\text{Ce}_2\text{Fe}_{17}$ свидетельствует о том, что вклад от отрицательных взаимодействий I_{MnFe} и I_{MnMn} усиливается под давлением и частично компенсирует уменьшение под давлением баланса взаимодействий типа I_{FeFe} .

В твердых растворах $\text{Y}_2\text{Fe}_{17-x}\text{M}_x$ ($M = \text{Al}, \text{Si}, x = 1.7$) наблюдается аномальная зависимость магнитных свойств от объема элементарной ячейки. При сжатии элементарной ячейки Y_2Fe_{17} под действием гидростатического давления температура Кюри и магнитный момент понижаются, то есть объемная производная температуры Кюри $dT_C/dV > 0$.

При замещении железа алюминием в $Y_2Fe_{17-x}Al_x$ температура Кюри T_C растет на фоне растяжении решетки ($dT_C/dV > 0$), а при замещении железа кремнием в $Y_2Fe_{17-x}Si_x$ T_C возрастает на фоне «химического» сжатия решетки ($dT_C/dV < 0$). Исследования влияния давления на температуры Кюри систем $Y_2Fe_{15.3}M_{1.7}$ ($M = Al, Si$) показали, что в этих соединений $dT_C/dP < 0$, то есть $dT_C/dV > 0$. Очевидно, что для описания объемной зависимости T_C недостаточно использовать представления о взаимодействиях локализованных спинов. Более адекватное описание может быть получено в модели коллективизированных электронов, с учетом сильной гибридизации $3d$ - и $4s$ - состояний в этих системах.

Исследования влияния давления на температуры Кюри соединений $R_2Fe_{13}MB$ ($R=Y, M=Mn, Cr$) показали, что при замещении железа марганцем и хромом в системах $Y_2Fe_{14-x}M_xB$ температура Кюри падает от 570K до 424 K, а ее барическая производная dT_C/dP возрастает по абсолютной величине: от -2.3K/кбар до -2.7 K/кбар. Этот эффект может быть связан с дополнительными I_{MnMn} и I_{FeMn} , обменными взаимодействиями и их зависимостью от межатомных расстояний. В системах $R_2Fe_{13}MB$ выполняется корреляция между T_C и dT_C/dP , аналогичная корреляции, наблюдаемой для других богатых железом интерметаллидов на основе R-Fe.

Сплав $Dy_2Fe_{14}B$ в аморфном состоянии имеет более низкую температуру Кюри $T_C = 425$ K, чем сплав того же состава в кристаллическом состоянии ($T_C = 590$ K). Однако, барическая производная температуры Кюри dT_C/dP этого сплава практически не сильно отличается от dT_C/dP в кристаллических сплавах $R_2Fe_{14}B$: $dT_C/dP = -2.4$ K/кбар. Отсюда следует, что тенденция возрастания dT_C/dP при понижении значения T_C в аморфной фазе не сохраняется.

Замещение железа на марганец в аморфных сплавах $(Fe_{1-x}Mn_x)_{75}P_{15}C_{10}$ приводит к значительному понижению температуры Кюри- от $T_C = 580$ K ($x=0$) до $T_C = 185$ K ($x=0.3$). На температурных зависимостях электросопротивления этих систем имеется минимум вблизи T_C , природа которого остается пока до конца не выясненной. Исследования температурных зависимостей магнитной восприимчивости и электросопротивления аморфных сплавов $(Fe_{1-x}Mn_x)_{75}P_{15}C_{10}$ позволили выявить особенности поведения этих аморфных систем при гидростатическом сжатии.

Во-первых, несмотря на большое различие в значениях температуры Кюри аморфных сплавов $(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_{75}\text{P}_{15}\text{C}_{10}$ с различной концентрацией марганца, их барические производные различаются незначительно: $dT_C/dP = -2.3 \text{ К/кбар}$ ($x=0$), $dT_C/dP = -1.9 \text{ К/кбар}$ ($x=0.3$). В этом случае даже качественно не выполняется соотношение $dT_C/dP \sim -\alpha/T_C$, выведенное в теории зонного ферромагнетизма, справедливое для описания кристаллических сплавов с большим содержанием железа. Отсутствие такой корреляции между dT_C/dP и T_C наблюдалось и для других аморфных систем, в которых также определено достаточно слабое изменение dT_C/dP несмотря на варьирование их температуры Кюри в широком диапазоне (100 – 600К) [16].

Во-вторых, сравнение результатов измерения магнитной восприимчивости и электросопротивления служит дополнительным подтверждением того, что минимум на кривой $R(T)$ связан с магнитным фазовым переходом из парамагнитного в ферромагнитное состояние. Сдвиг $dT_{\text{min}}/dP = - (2.0 \pm 0.2) \text{ К/кбар}$ для $x = 0.3$ хорошо соответствует значению dT_C/dP , определенному из магнитных измерений. Барический коэффициент электросопротивления при $T_{\text{изм}} = 300\text{К}$ возрастает по мере увеличения концентрации марганца в аморфных сплавах $(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_{75}\text{P}_{15}\text{C}_{10}$ на фоне возрастания самого значения удельного электросопротивления. Этот эффект согласуется с представлением о различных вкладах в рассеяние – рассеяния на структурных неоднородностях и рассеяния на спиновом беспорядке. Давление наиболее эффективно влияет на спиновую составляющую рассеяния, приводя к максимальному коэффициенту $d(\ln\rho)/dP$ для максимальных в данном исследовании значений x_{Mn} .

Исходя из совокупности результатов, полученных для систем на основе интерметаллидов R_xFe_y , делаются выводы относительно объемной зависимости температур магнитного упорядочения. Понижение температуры Кюри и температуры Нееля под давлением согласуется с зонными моделями ферро- и антиферромагнетизма в этих системах, в соответствии с критерием зонного ферромагнетизма [14]. При сближении атомов Fe под давлением происходит расширение энергетической зоны $3d$ - электронов, и при этом понижается плотность электронных состояний на уровне Ферми $N(\epsilon_F)$. Альтернативно, в рамках модели локализованных моментов ослабление ферромагнетизма можно рассматривать, как результат изменения баланса положительных и

отрицательных обменных взаимодействий между атомами железа, находящихся на различных расстояниях друг от друга: $d_{FeFe} > d_c$ или $d_{FeFe} < d_c$ ($d_c = 2.5\text{\AA}$). Давление приводит к усилению отрицательного обменного взаимодействия и, соответственно, ослаблению результирующего ферромагнитного обмена.

Величину параметра dT_C/dP можно рассматривать в качестве критерия стабильности ферромагнитного состояния к внешнему сжатию. В богатых железом кристаллических сплавах на основе интерметаллидов R_xFe_y установлено общее эмпирическое соотношение между температурой Кюри и ее отрицательной барической производной: абсолютное значение барической производной dT_C/dP понижается по мере возрастания значения T_C (рис.21).

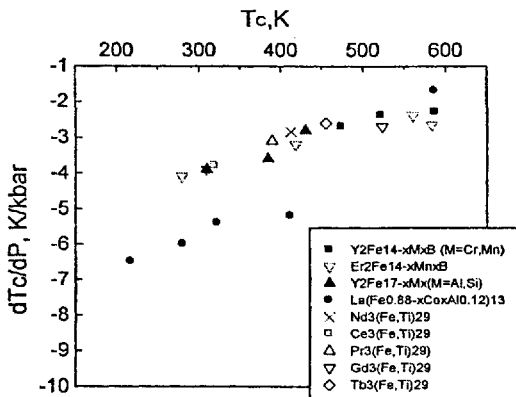


Рис.21. Корреляция между значениями dT_C/dP и T_C в богатых железом сплавах на основе интерметаллидов R_xFe_y по данным настоящей работы и литературным данным для $Er_2Fe_{14-x}Mn_xB$ и R_3Fe_{29} [17].

Такое поведение интерпретируется, как ослабление стабильности ферромагнитного состояния к внешнему сжатию по мере возрастания относительной концентрации железа в сплавах на основе интерметаллидов редкоземельных элементов с железом.

В отличие от кристаллических фаз в аморфных сплавах $Dy_2Fe_{14}B$ и $(Fe_{1-x}Mn_x)_{75}P_{15}C_{10}$ ($0 \leq x \leq 0.3$) упомянутая выше корреляция между dT_C/dP и T_C не сохраняется. Причиной указанного различия в барическом поведении аморфных и кристаллических сплавов железа, по-видимому, является существование структурных и магнитных неоднородностей в аморфном состоянии.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

Впервые проведены экспериментальные исследования влияния внешнего давления на электрические и магнитные свойства, а также на критические температуры электронных и/или магнитных фазовых переходов в системах на основе 3d- и 4f- элементов: кислородно-дефицитных купратах $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ ($x=6.2-6.95$), серо-дефицитных сульфидов $\text{BaCo}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{S}_{2-y}$ и CuIr_2S_4 , манганитах $\text{R}_{1-x}\text{D}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.3, 0.5, 0.84$, $\text{R} = \text{Nd}, \text{Pr}, \text{La}, \text{Eu}, \text{Gd}$, $\text{D} = \text{Ca}, \text{Sr}$) и с замещением Mn на Fe и Ge в $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$, интерметаллидах R_2Fe_{17} ($\text{R} = \text{Ce}, \text{Lu}$), $\text{Y}_2\text{Fe}_{17-x}\text{M}_x$ ($x=1.7$, $\text{M} = \text{Al}, \text{Si}$), $\text{Y}_2\text{Fe}_{14-x}\text{M}_x\text{B}$ ($x=1$, $\text{M}=\text{Mn}, \text{Cr}$), $\text{La}(\text{Fe}, \text{Co}, \text{Al})_{13}$, аморфных сплавах $\text{Dy}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ и $(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_{75}\text{P}_{15}\text{C}_{10}$ ($x=0.1, 0.2, 0.3$). Выявлены закономерности влияния давления на стабильность электронных и магнитных состояний в изученных системах, представляющие ценность для понимания механизмов реализации этих состояний. Для отдельных классов исследованных систем сформулированы следующие выводы:

1. Установлено, что внешнее давление приводит к аномальному росту температуры сверхпроводящего перехода T_c в купратах $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ со скоростью $dT_c/dP=0.1-1.0$ К/кбар, что является признаком необычного, отличного от электрон-фононного механизма сверхпроводимости в этих системах. Большие значение dT_c/dP кислородно-дефицитных купратов обусловлены комплексом факторов, изменяющихся при объемном сжатии: эффектами переноса и локализации носителей заряда, эффектами перколяции, а также собственно механизмами, ответственными за реализацию сверхпроводимости.

2. Установлено аномальное действие внешнего гидростатического давления на серо-дефицитные соединения $\text{BaCo}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{S}_{2-y}$ и тиошпинель CuIr_2S_4 – подавление металлической фазы и стабилизация диэлектрической фазы. Показано, что в $\text{BaCo}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{S}_{2-y}$ при возрастании дефицита концентрации серы у температура перехода металл-изолятор, $T_{M/I}$, возрастает, в то время как ее барическая производная $dT_{M/I}/dP$ понижается. Такое поведение согласуется с моделью экранирования носителей заряда электростатическими полями в серо-дефицитных слоях $(\text{Co/Ni})_2\text{S}_{2-y}$. В сульфиде CuIr_2S_4 стабилизация низкотемпературного диэлектрического состояния под давлением

связывается с изменением межэлектронных корреляций в электронном энергетическом спектре иридия.

3. Установлено, что в дырочно-допированных системах $R_{0.7}D_{0.3}MnO_3$ ($R = Nd, Pr, La, D = Ca, Sr$) внешнее давление содействует стабилизации низкотемпературного ферромагнитного металлического состояния - температура перехода между ферромагнитным металлическим и парамагнитным изолирующим состояниями T_m растет под давлением. При уменьшении усредненного радиуса интерполированного катиона $\langle r_A \rangle$ в этих системах T_m понижается, а ее барическая производная dT_m/dP возрастает. Установлена эмпирическая закономерность: $dT_m/dP = A + B/T_m$, выполняющаяся в широком диапазоне изменения T_m (100-350K) независимо от способа изменения $\langle r_A \rangle$ - замещения R, D или изовалентного замещения Mn . В электронно-допированных системах $R_{0.16}Ca_{0.84}MnO_3$ давление содействует стабилизации парамагнитной металлической фазы. Барическая производная температуры перехода изолятор-металл, dT/dP , на порядок величины меньше, чем в дырочно-допированных составах $R_{0.7}D_{0.3}MnO_3$ с близкими значениями температуры перехода металл-изолятор. Обнаружен сильный эффект давления на область стабильности ферромагнитной металлической фазы соединения $Pr_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$. Эффект подавления этой фазы при сжатии интерпретируется, как результат уменьшения угла связи $Mn-O-Mn$ между катионами Mn в разных ферромагнитно-упорядоченных слоях и ослабления соответствующего двойного обмена между этими слоями.

4. Показано, что при интерпретации эволюции электронных и магнитных состояний ортоманганитов $R_{1-x}D_xMnO_3$ под действием давления необходимо учитывать не только изменение электронной структуры, но и взаимодействие носителей заряда с фононной подсистемой. Этот вывод вытекает из оценок изменения ширины e_g -зоны носителей заряда под давлением, полученных на основе экспериментально определенных кристаллохимических параметров - длин и углов химических связей $Mn-O-Mn$ в дырочно-допированных $R_{0.7}D_{0.3}MnO_3$.

5. Обнаружен сильный эффект давления на низкотемпературное электронное состояние соединений $Pr_{0.66}Ca_{0.27}Sr_{0.07}MnO_3$ и $Pr_{0.66}Ca_{0.26}Sr_{0.08}MnO_3$. В соединении $Pr_{0.66}Ca_{0.27}Sr_{0.07}MnO_3$ установлен индуцированный давлением переход изолятор-металл при низких

температурах. Ферромагнитное металлическое состояние может быть индуцировано не только внешним давлением, но и внешним магнитным полем. Сильную нестабильность электронного состояния этих систем к давлению можно объяснить в модели перколяционного механизма перехода металл-изолятор.

6. Установлено, что в изученных соединениях редкоземельных элементов с железом R_2Fe_{17} ($R = Ce, Lu$), $Y_2Fe_{15.3}M_{1.7}$ ($M=Al, Si$), $Y_2Fe_{13}MB$ ($M=Mn, Cr$), $La(Fe, Co, Al)_{13}$ объемное сжатие подавляет ферромагнитное состояние: давление вызывает понижение температуры ферромагнитного превращения и намагниченности. Стабильность ферромагнитного состояния по отношению к внешнему давлению ослабляется по мере возрастания относительного содержания железа. Показано, что барическая производная температуры Кюри dT_C/dP для широкого класса систем на основе R_xFe_y с большим содержанием железа и температурой Кюри, изменяющейся в широких пределах 100-600K, подчиняется эмпирическому соотношению: $dT_C/dP \sim -dT_C$.

7. Эффекты влияния давления на магнитные состояния богатых железом интерметаллидов R_xFe_y интерпретируются на основе различных теоретических представлений - как в модели локализованных спинов, так и в модели коллективизированных электронов. В системах R_2Fe_{17} ($R = Ce, Lu$) и $La(Fe, Co, Al)_{13}$ подавление ферромагнитной фазы при объемном сжатии может быть обусловлено изменением баланса положительных и отрицательных обменных взаимодействий между локализованными моментами атомов железа. Для описания магнитообъемных эффектов в $Y_2Fe_{17-x}M_x$ ($M=Al, Si$) и $Y_2Fe_{14-x}M_xB$ ($M=Mn, Cr$) привлекаются представления зонной модели - понижение температуры Кюри под давлением связывается с изменением тонкой структуры кривой плотности электронных состояний вблизи уровня Ферми.

8. Показано, что для аморфных сплавов с большим содержанием железа $Dy_2Fe_{14}B$ и $(Fe_{1-x}Mn_x)_{75}P_{15}C_{10}$ ($0 \leq x \leq 0.3$) не выполняется эмпирическое соотношение между dT_C/dP и T_C , установленное для кристаллических систем на основе железа. Выдвинуто предположение, что причиной указанного различия в барическом поведении кристаллических и аморфных сплавов железа является существование в последних структурных и магнитных микронеоднородностей.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Вонсовский С.В. Магнетизм. Москва:Наука. 1971. -1032 с.
2. Мотт Н.Ф., Дэвис Э.А.Электронные процессы в некристаллических веществах. Москва: Мир.1982. -368 с.
3. Chu C.W. High temperature superconducting materials: Present status, Future challenges, and one recent example- the superconducting ferromagnet // Physica C. -2000. -V.341-348. -P.25-30.
4. Phillips.J.C. Internal electric fields and resonant Fermi-level pinning in anionic metals // Phys.Rev.B. -1993. -V.47. -P.11615-11618.
5. Radaelli P.G., Horibe Y., Gutmann M.J., Ishibashi H., Chen C.H., Ibberson R.M., Koyama Y., Hor Y-S., Kirykhin V., Cheong S-W. Formation of isomorphous Ir^{3+} and Ir^{4+} octamers and spin-dimerization in the spinel CuIr_2S_4 // Nature (London). -2002. -V.416. -P.155-158.
6. Найш В.Е. Кристаллические и магнитные структуры орторомбических магнетиков. III. Фазовые диаграммы. Зарядовое и орбитальное упорядочение // ФММ. -2001. -Т.92. -С.16-29.
7. Coey J.M.D., Viret M., Molnar S. Mixed -valence manganites // Advances in Physics. -1999. -V.48. -N.2. -P.167-293.
8. Colossal Magnetoresistance, Charge Ordering and Related Properties of Manganese Oxides. Ed. by C.N.R.Rao and B.Raveau . World Scientific Publishing Co. -1998. -320p.
9. Radaelli P.G., Iannone G., Marezio M., Hwang H. Y., Cheong S. -W., Jorgensen J. D. and Argyriou D. N. Structural effects on magnetic and transport properties of perovskite $\text{A}_{1-x}\text{A}'_x\text{MnO}_3$ ($x=0.25, 0.30$)// Phys. Rev. B. -1997. -V.56. -P. 8265-8276.
10. Medarde M., Mesot J., Lacorre P., Rosenkranz S., Fisher P., Gobrecht K. High-pressure neutron-diffraction study of the metallization process in PrNiO_3 // Phys.Rev.B. -1995. -V.52. -P.9248-9258.
11. Millis A.J., Shraiman Boris I., Mueller R. Dynamic Jahn-Teller effect and Colossal Magnetoresistance in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ // Phys.Rev.Lett. -1996. -V.77. -P. 175-178.
12. Lorenz B., Heilman A.K., Wang Y.S., Xue Y.Y., Chu C.W., Zhang G., Frank J.P. High pressure and isotope effects on polaron hopping in $\text{La}_{0.65}\text{Ca}_{0.35}\text{MnO}_3$ // Phys.Rev.B. -2001. -V.63. -P.144405-1-6.
13. Maignan A., Martin C., Damay F., Raveau B. Factors governing the magnetoresistance properties of electron-doped manganites $\text{Ca}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ ($\text{A} = \text{Ln, Th}$) //Chem.Mater. 1998. -V.10. -P. 950-954.
14. Wohlfarth E.P. Magnetoelasticity in ferromagnetic metallic materials // Physica B. -1983. -V.119. -P.203-208.

15. Седов В.Л. Антиферромагнетизм γ -железа: Проблема инвара./ Москва: Наука. -1987. -158 С.
16. Wagner D., Wohlfarth E.P. The pressure dependence of the Curie temperature of heterogeneous ferromagnetic alloys //J.Phys.F. -1981. - V.11. -P.2417-2428.
17. Kamarád J., Arnold Z., Mikulina O., Algarabel P.A., Garcia-Landa B., Ibarra M.R. Magnetovolume phenomena in Fe-rich R-Fe Intermetallics // High Pressure Sci. Techn.-1998. -V.7. -P.682-684.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ДИССЕРТАЦИИ ОПУБЛИКОВАНЫ В СТАТЬЯХ:

- 1А. Медведева И.В., Берсенев Ю.С., Мамаев С.В., Талуц Г.Г., Лаппо И.С., Кожевников В.Л., Чешницкий С.М. Влияние высокого давления на электросопротивление высокотемпературной сверхпроводящей керамики Y-Ba-Cu-O // ФММ.-1987. -Т.64. -Вып.4. -С.820-821.
- 2А. Медведева И.В., Берсенев Ю.С., Мамаев С.В., Талуц Г.Г., Лаппо И.С., Кожевников В.Л., Чешницкий С.М., Кобелев Л.Я. Влияние высокого давления на электросопротивление высокотемпературных сверхпроводящих керамик R-Ba-Cu-O (R= Y, Ho, Er). /Сб."Проблемы высокотемпературной сверхпроводимости".Информационные материалы Свердловск. -1987. -Ч.2. -С.211.
- 3А. Медведева И.В., Добромыслов А.В., Долгих Г.В., Талуц Г.Г., Лаппо И.С., Шангуров Л.В., Блиновсков Я.Н. Особенности структуры и электрические свойства сверхпроводящей керамики YBa₂Cu₃O_{7- δ} после различных режимов механотермической обработки// ФММ. - 1988. -Т.65. -Вып.4. -С.763-771.
- 4А. Медведева И.В., Берсенев Ю.С., Гижевский Б.А., Костылев В.А., Чеботаев Н.М., Наумов С.В., Самохвалов А.А., Талуц Г.Г. Влияние высоких давлений на температуру сверхпроводящего перехода и электросопротивление керамик YBa₂Cu₃O_x с дефицитом кислорода // ФММ. -1988. -Т.66. -Вып.3. -С.621-623.
- 5А. Medvedeva I.V., Bersenev Yu.S., Gizhevsky B.A., Tschebotaev N.M., Naumov S.V., Demishev G.B. Pressure effect on T_c and resistivity: localization in YBa₂Cu₃O_x oxides// Z.Phys.B: Cond.Matter. -1990. -V.81. - P.311-317.
- 6А. Medvedeva I.V., Ganin A.A. Shcherbakova Ye.V., Yermolenko A.S., Bersenev Yu.S. Magnetic phase transitions in the system La(Fe,Co,Al)₁₃ at high pressures// J.Alloys and Compounds. -1992. -V.178. -P.403-412.

- 7A. Medvedeva I.V., Bersenev Yu.S., Ganin A.A., Bärner K., Schünemann J.-W., Heinemann K. Pressure derivatives of T_c in amorphous $(\text{Fe}_{100-x}\text{Mn}_x)_{75}\text{P}_{15}\text{C}_{10}$ alloys // *J.Magn.Magn.Mater.* -1993. -V.124. -P.293-297.
- 8A. Медведева И.В., Ганин А.А., Сидоров В.А., Хвостанцев Л.Г. Барические производные температур Кюри новой инварной системы $\text{La}(\text{Fe},\text{Co},\text{Al})_{13}$ // *ФММ.* -1993. -Т.76. -Вып.3. -С.137-140.
- 9A. Bärner K., Heinemann K., Medvedeva I.V. Magnetoresistance and Hall effect in ferromagnetic amorphous alloys $(\text{Fe}_{100-x}\text{Mn}_x)_{75}\text{P}_{15}\text{C}_{10}$ // *Phys.Stat.Sol.(b).* -1994. -V.185. -P.455-464.
- 10A. Kraus E., Bärner K., Heinemann K., Kanomata T., Medvedeva I.V., Mandal P., Gmelin E. Some thermal properties of amorphous $(\text{Fe}_{100-x}\text{Mn}_x)_{75}\text{P}_{15}\text{C}_{10}$ ribbons // *Phys.Stat.Sol.(a).* -1996. -V.157. -P.449-454.
- 11A. Medvedeva I.V., Bersenev Yu.S., Bärner K., Haupt L., Mandal P., Poddar A., The influence of hydrostatic pressure on the temperature dependence of the resistivity in $\text{Nd}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_{3-\delta}$ // *Physica B.* -1997. -V.229. -P.194-198.
- 12A. Kang H., Mandal P., Medvedeva I.V., Liebe J., Rao G.H., Bärner K. Magnetic moment, thermal and electrical transport in the inverse Mott systems $\text{BaCo}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{S}_{2-y}$ and CuIr_2S_4 // *J.Appl.Phys.* -1998. -V. 83. -P. 6977-6979.
- 13A. Kang H., Medvedeva I.V., Bärner K., Sondermann U. Hydrostatic pressure effect on the metal-insulator transition in sulfur deficient $\text{BaCo}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{S}_{2-y}$ // *Physica B.* -1998. -V. 245. -P. 20-26.
- 14A. Kang H., Bärner K., Medvedeva I.V., Mandal P., Poddar A., Gmelin E. Order parameter of the metal to insulator phase transition in the thiospinel CuIr_2S_4 // *J.Alloys and Compounds.* -1998. -V.267. -P.1-5.
- 15A. Kuchin A.G., Medvedeva I.V., Gaviko V.S., Kazantsev V.A. Magnetovolume properties of $\text{Y}_2\text{Fe}_{17-x}\text{M}_x$ alloys ($M = \text{Si}$ or Al) // *J. Alloys and Compounds.* -1999. -V. 289. -P.18-23.
- 16A. Medvedeva I., Arnold Z., Kuchin A., Kamarád J. High pressure effect on the magnetic properties and volume anomalies of $\text{Ce}_2\text{Fe}_{17}$ // *J.Appl.Phys.* -1999. -V. 86. -N11. -P.6295-6300.
- 17A. Arnold Z., Prokhnenko O., Medvedeva I.V., Kamarád J., Kuchin A.G. Effect of pressure on magnetization and magnetovolume anomalies of $\text{Ce}_2\text{Fe}_{17}$ compound // *Proceedings of the Intern.Conf AIRAPT-17.* -1999. Honolulu, USA. -Part 2. -P.715-718.
- 18A. Medvedeva I.V., Bersenev Yu.S., Haupt L., Hamad N., Bärner K., Rao G.H. Hydrostatic pressure effect on the metal-insulator transition in $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}(\text{Fe}/\text{Ge})_x\text{O}_3$ perovskites // *High Pressure Research.* -2000. -V.18. -N1-6. -Part I. -P.173-179.

- 19A. Medvedeva I.V., Bärner K., Rao G.H., Hamad N., Bersenev Yu.S., Sun J.R. Pressure dependences of the metal-insulator transition temperature of $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}(\text{Fe/Ge})_x\text{O}_3$ perovskites // *Physica B*. -2000. -V.292. - P.250-256.
- 20A. Voronin V.I., Teplykh A.E., Medvedeva I.V., Kuchin A.G., Sheptyakov D.V., Glazkov V.P., Savenko B.N. Magnetic and structural properties of $\text{Y}_2\text{F}_{15.3}\text{Si}_{1.7}$ alloy under high pressure // *High Pressure Research*. -2000. - V.17.-P.193-200.
- 21A. А.Г.Кучин, В.И.Воронин, А.Е.Карькин, И.В.Медведева, З.Арнольд, Б.Н.Гощицкий Корреляция между структурными и магнитными параметрами соединений $\text{Re}_2\text{Fe}_{17}$ /В сборнике трудов 17 Международной школы-семинара Новые магнитные материалы в микроэлектронике. Москва. МГУ. –июнь 2000г. - С.776-778.
- 22A. Poddar A., Kang H., Bärner K., Mandal P., Gmelin E., Annaorazov M., Medvedeva I. Anomalous metal-insulator transition in $\text{BaCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{S}_{2-y}$ as a triggered phase transition // *Phys.Stat.Sol.(b)*. -2001. -V.225. -N.2. - P.443-448.
- 23A. Arnold Z., Prokhnenko O., Medvedeva I., Kuchin A., Kamarád J., Pressure-induced ferromagnetic phase in $\text{Ce}_2\text{Fe}_{16}\text{Mn}_1$ compound // *J.Magn.Magn.Mater.* -2001. -V. 226-230. -P. 950-952.
- 24A. Прохненко А., Арнольд З., Камарад И., Медведева И., Кучин А. Магнитообъемные аномалии в $\text{Ce}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Mn}_x$ // *Физика Низких Температур*. -2001. -Т.27. -N4. -С.275-277.
- 25A. Kamarád J., Arnold Z., Medvedeva I.V., Kuchin A.G., Metamagnetic behaviour and phase diagram of $\text{Lu}_2\text{Fe}_{17}$ under high pressure // *J.Magn.Magn.Mater.* -2002. -V. 242-245. -P. 876-878.
- 26A. Ahmed A.M., Kattwinkel A., Hamad N., Bärner K., Sun J.R., Rao G.H., Shicketanz H., Terzieff P., Medvedeva I.V. Evidence for magnetic clustering around Ge-sites in fixed valence doped manganites $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{O}_3$ // *J.Magn.Magn.Mater.* -2002. -V.242-245. -P.719-721.
- 27A. Medvedeva I., Maignan A., Bärner K., Bersenev Yu., Roev A., Raveau B. Effect of the hydrostatic pressure on the metal-insulator transition temperature of $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ -based perovskites// *Physica B*. -2003. -V. 325. -P. 57-64.
- 28A. Prokhnenko O., Ritter C., Medvedeva I., Arnold Z., Kamarád J., Kuchin A. Neutron diffraction study of $\text{Lu}_2\text{Fe}_{17}$ under high pressure // *J.Magn.Magn.Mater.* -2003. -V.258-259. -P.564-566.
- 29A. Kozlenko D.P., Glazkov V.P., Sadykov R.A., Savenko B.N., Voronin V.I., Medvedeva I. Structural study of pressure-induced magnetic phase

- 29A Kozlenko D.P., Glazkov V.P., Sadykov R.A., Savenko B.N., Voronin V.I., Medvedeva I. Structural study of pressure-induced magnetic phase transitions in manganites $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ and $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ // *J.Magn.Magn.Mater.* -2003. -V. 258-259. -P.290-292.
- 30A Медведева И., Мартен К., Берсенов Ю., Морщаков В., Бэрнер К., Раво Б. Влияние объемных изменений на электронные и магнитные переходы в манганитах $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.3, 0.5$) // *ФММ.* -2004. -Т.97. -N 2. -С.55-62.
- 31A Козленко Д.П., Воронин В.И., Глазков В.П., Медведева И.В., Савенко Б.Н. Магнитные фазовые переходы в манганитах $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ при высоких давлениях // *ФТТ.* -2004. -Т.46. -N.3. -С.471-477.
- 32A Morchshakov V., Boshta M., Bärner K., Medvedeva I.V., Guiblin N., Martin C., Raveau B. Evidence of photogenerated space charges in the charge ordered state of $\text{Pr}_{0.63}\text{Ca}_{0.37}\text{MnO}_3$ single crystals // *Physica B.* -2004. -V.351. P.171-177.
- 33A Bärner K., Medvedeva I.V., Zavadskii E.A. Pressure dependence of the MI- transition temperature under competing double-exchange-superechange interactions close to CDO afm insulating states // *Physica B.* -2005. -V. 355. -P.134-139.
- 34A Morchshakov V., M. Annaorazov, Medvedeva I.V., Baerner K. Determination of the baric coefficient using a double AC-method // *Rev.Sci.Instr.* -2005. -V.76. -P.073904-1-6.
- 35A Medvedeva I., Maignan A., Martin C., Bärner K., Raveau B., Bersenev Yu., Mushnikov N., Gerasimov E. Hydrostatic pressure effect on electrical and magnetic properties of electron-doped $\text{R}_{0.16}\text{Ca}_{0.84}\text{MnO}_3$ ($\text{R} = \text{Pr, Gd, Eu}$) // *Physica B.* -2005. -V.365/1-4. -P. 114-120.
- 36A Medvedeva I. Controlling the transfer integral in orthomanganites-External and chemical pressure. / В кн. *New Trends in the characterization of CMR-magnetics and related materials.* Ed. K.Baerner: Singpost. Singapour. -2005. ISBN: 81-308-0043-8. -P.181-197.

