

Кинетические свойства и магнитная восприимчивость $\text{Pr}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{MnO}_3$ под гидростатическим давлением

Е.С. Ицкевич, В.Ф. Крайденев, А.Е. Петрова

Институт физики высоких давлений РАН, г. Троицк Московской области, 142190, Россия
E-mail: itskev@ns.hppi.troitsk.ru

Статья поступила в редакцию 29 апреля 2004 г.

Измерены магнитная восприимчивость χ , термоэдс α и электросопротивление ρ манганата $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ с $x = 0,33$. Измерения проведены на монокристаллах в интервале температур 77–300 К и до давлений $P = 13$ кбар. При $P \geq 8,8$ кбар наблюдался переход металл–диэлектрик. Определены температуры фазовых переходов и их зависимость от давления: температура возможного структурного перехода $T_n \approx 250$ К ($\partial T_n / \partial P = -1,7$ К/кбар); температура зарядового упорядочения $T_{co} \approx 230$ К ($\partial T_{co} / \partial P = -0,8$ К/кбар); температура Нееля $T_N \approx 140$ К ($\partial T_N / \partial P = -1,1$ К/кбар); температура появления спонтанного ферромагнитного момента $T_C \approx 100$ К ($\partial T_C / \partial P = -1,2$ К/кбар) и температура перехода металл–диэлектрик T_{MI} ($\partial T_{MI} / \partial P = 2,8$ К/кбар). Зависимость $\alpha(T)$ имела куполообразную форму и с ростом давления смещалась в отрицательную область, дважды меняя знак при изменении температуры. При приближении к T_C термоэдс $\alpha < 0$ с $|\alpha| > 500$ мкВ/К.

Виміряно магніту сприйнятливність χ , термоерс α та електроопір ρ манганату $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ з $x = 0,33$. Виміри проведено на монокристалах в інтервалі температур 77–300 К та до тиску $P = 13$ кбар. При $P \geq 8,8$ кбар спостерігався перехід метал–діелектрик. Визначено температури фазових переходів та їх залежність від тиску: температура можливого структурного переходу $T_n \approx 250$ К ($\partial T_n / \partial P = -1,7$ К/кбар); температура зарядового упорядкування $T_{co} \approx 230$ К ($\partial T_{co} / \partial P = -0,8$ К/кбар); температура Нееля $T_N \approx 140$ К ($\partial T_N / \partial P = -1,1$ К/кбар); температура появи спонтанного феромагнітного моменту $T_C \approx 100$ К ($\partial T_C / \partial P = -1,2$ К/кбар) та температура переходу метал–діелектрик T_{MI} ($\partial T_{MI} / \partial P = 2,8$ К/кбар). Залежність $\alpha(T)$ має куполоподібну форму та із зростанням тиску зміщується у негативну область, двічі змінюючи знак при зміні температури. При наближенні до T_C термоерс $\alpha < 0$ з $|\alpha| > 500$ мкВ/К.

PACS: 75.30.-m, 62.50.+p

Среди большого числа манганатов, обладающих колоссальным магнитосопротивлением (КМС), соединения $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ выделяются наличием ряда отличительных свойств.

1. Благодаря близким радиусам ионов Pr^{3+} и Ca^{2+} ($1,18 \text{ \AA}$ [1]) при изменении в соединении содержания Са (x) средний радиус $\langle r_A \rangle$, а следовательно, и угол θ , образуемый линией Mn–O–Mn, и связанное с ним обменное взаимодействие между ионами Mn меняется слабо. Поэтому при исследовании зависимости разных физических параметров от x в соединениях $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ (Pr–Ca) этим фактором во многих случаях можно пренебречь.

2. При всех значениях x при температурах $T < 300$ К и атмосферном давлении в данных соединениях отсутствует ферромагнитная металлическая фаза (ФММ), которая имеет место в соединениях Pr–Sr, Sm–Sr [2], La–Sr [3], La–Ca [4].

3. В соединениях Pr–Ca в области температур 100–250 К наблюдается переход в зарядово-упорядоченное состояние (ЗУ) ионов Mn^{3+} и Mn^{4+} . И если в соединениях La–Ca ЗУ реализуется в узкой области $x = 0,48$ – $0,52$, т.е. вблизи $x = 0,5$, то в Pr–Ca оно наблюдается от $x = 0,3$ с температурой ЗУ $T_{co} \approx 200$ К до $x = 0,85$ с $T_{co} \approx 100$ К с максимумом $T_{co} \approx 250$ К при $x = 0,5$ [2]. Возможно, сохранение ЗУ в столь широком диапазоне x обусловлено допол-

нительным упорядочением избыточных ионов Mn^{3+} и Mn^{4+} [5].

4. Соединения $\text{Pr}-\text{Ca}$ с $x = 0,3-0,5$ при низких T оказалось возможным перевести из ЗУ антиферромагнитного изоляторного состояния (АФИ) в ферромагнитное металлическое путем внешнего воздействия: приложением магнитного поля [6–13], давления [13–15], электрического поля [16], облучением лазерным импульсом [17], видимым светом [18], рентгеновскими лучами [19], электронным пучком [20]. Полученная ФММ фаза после снятия внешнего воздействия при $T < 60$ К сохранялась в метастабильном состоянии достаточно долго.

Соединения $\text{Pr}-\text{Ca}$ с $x = 0,3-0,33$ представляют особый интерес, поскольку находятся на границе, по одну сторону которой ($x < 0,3$) ЗУ не реализуется и при температуре $T < T_C$ образец переходит в состояние ферромагнитного изолятора (ФМИ). С другой стороны, они находятся достаточно далеко от состава с $x = 0,5$, в котором ЗУ наиболее устойчиво и разрушить его удается только сильным магнитным полем ~ 24 Тл [11]. Эти соединения исследовали во многих работах методами рентгеновской [21–24], нейтронной [7,22,23,25–27] и электронной дифракции [20,28], магнитными методами [6,9,12,14,26,29], измерением электропроводности [6,13,14], теплоемкости [9,11,12,26], термоэдс [5,22,30], теплового расширения [31], спин-мюонной релаксации [26]. Было обнаружено, что с понижением температуры в соединении $\text{Pr}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{MnO}_3$ наблюдается ряд магнитных, зарядовых и структурных фазовых превращений. При комнатной температуре образец находится в парамагнитном состоянии (ПМ) и имеет квазитетрагональную решетку класса $Pbnm$ с параметрами $b > a \approx c/\sqrt{2}$ со слабыми ян-теллеровскими (ЯТ) нарушениями. При понижении температуры в области $T_n = 250-260$ К происходит структурный переход из одной квазитетрагональной фазы в другую: ($b > a \approx c/\sqrt{2}$) \rightarrow ($b \approx a > c/\sqrt{2}$) [21]. При температуре $T_{co} = 180-230$ К возникает зарядовое и орбитальное упорядочение. При дальнейшем понижении температуры при $T_N = 130-150$ К ЗУ фаза переходит из ПМ состояния в антиферромагнитное (АФМ) с известным псевдо-СЕ-упорядочением (СЕ – charge exchange) [23,25]. При этом упорядочении в плоскости ab в зигзагообразной цепочке магнитные моменты ионов Mn связаны антиферромагнитно, сами цепочки связаны ферромагнитно. В направлении оси c связь плоскостей также ферромагнитная. При температуре $T_C = 100-120$ К в образце появляется спонтанный магнитный момент. Количество ФМ кластеров в АФМ матрице с понижением T увеличивается, но достаточного числа, необходимого для наступления перколяции ($\approx 17\%$ по объему [9]), не возникает

при охлаждении до гелиевых температур. Идеология фазового расслоения по сравнению с гипотезой наклонного антиферромагнетика (НАФМ) [25] получила в последнее время экспериментальную и теоретическую поддержку [7–9,22,23,26,32].

В $\text{Pr}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{MnO}_3$ изменение температуры T_C под действием давления до перехода изолятор–металл (T_{MI}) не изучено. Из магнитных измерений [29] следует, что с ростом поля H происходит уменьшение T_C . В работах [13,15] показано, что при давлении $P > 5$ кбар $\text{Pr}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$ переходит при температуре T_{MI} в металлическое состояние, причем с ростом давления T_{MI} также возрастает. Какова связь между этими температурами и почему они по-разному ведут себя под действием давления (и магнитного поля) – вопрос, представляющий немалый интерес.

В настоящей работе проведены измерения магнитной восприимчивости χ , электросопротивления ρ и термоэдс α в диапазоне температур 80–300 К и гидростатических давлений до 13 кбар.

Образцы

Монокристалл $\text{Pr}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{MnO}_3$ был выращен в Московском энергетическом институте в лаборатории А.М. Балбашова методом плавающей зоны с радиационным нагревом [33]. Образцы для исследований вырезали из цилиндрического бруска, ось которого совпадала с направлением оси [100] кристалла.

Магнитная восприимчивость

Магнитную восприимчивость χ измеряли модуляционным методом на переменном токе частотой 19 Гц и с амплитудой магнитного поля ≈ 10 Э. Подробно методика изложена в работе [34].

На рис. 1 представлены зависимости магнитной восприимчивости χ образца $\text{Pr}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{MnO}_3$ от температуры при разных давлениях. Максимумы в области $T \sim 100$ К отождествляем с температурой возникновения в образце ферромагнитного упорядочения (спонтанного магнитного момента) T_C . При этом в основном объеме образец остается в АФМ состоянии. До давления $P = 6$ кбар максимумы χ смещаются в сторону меньших температур со скоростью $\partial T_C / \partial P = -1,2$ К/кбар ($\partial \ln T_C / \partial P = -1,1 \cdot 10^{-2}$ кбар $^{-1}$). При давлении 12 кбар максимум χ смещается в противоположную сторону.

Термоэдс

Измерения термоэдс проведены в динамическом режиме при охлаждении и нагреве камеры высокого давления по методике, изложенной в работе [34]. На

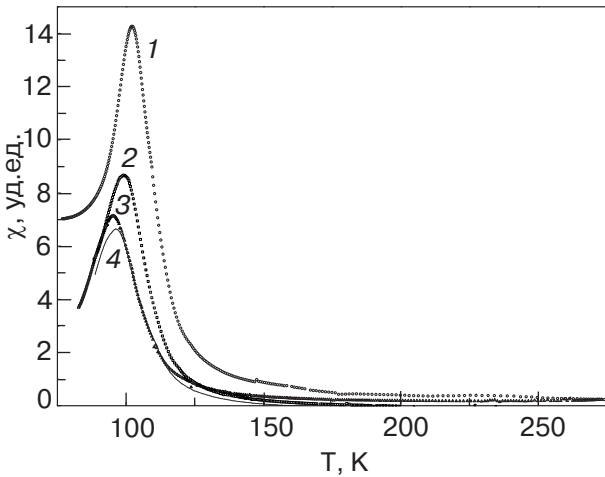


Рис. 1. Температурные зависимости магнитной восприимчивости $\text{Pr}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{MnO}_3$ при различных давлениях P , кбар: 0 (1), 2,0 (2), 6,0 (3), 12 (4). Указаны средние значения давлений для интервалов температур, соответствующих фазовым переходам.

рис. 2 представлены температурные зависимости термоэдс α при разных давлениях. Для всех кривых можно отметить некоторые общие черты.

1. Все кривые $\alpha(T)$ имеют куполообразную форму с положительным максимумом при $T_{\text{max}} \approx 190$ К, который с ростом давления уменьшается по величине и смещается в сторону больших температур.

2. С ростом давления все кривые $\alpha(T)$ подобным образом смещаются в сторону отрицательных значений α .

3. В области температур $T < T_{01} = 115\text{--}145$ К α меняет знак с положительного на отрицательный ($\alpha < 0$). С увеличением давления температура T_{01} возрастает со скоростью $\partial T_{01}/\partial P = 2,3$ К/кбар ($\partial \ln T_{01}/\partial P = 2 \cdot 10^{-2}$ кбар $^{-1}$).

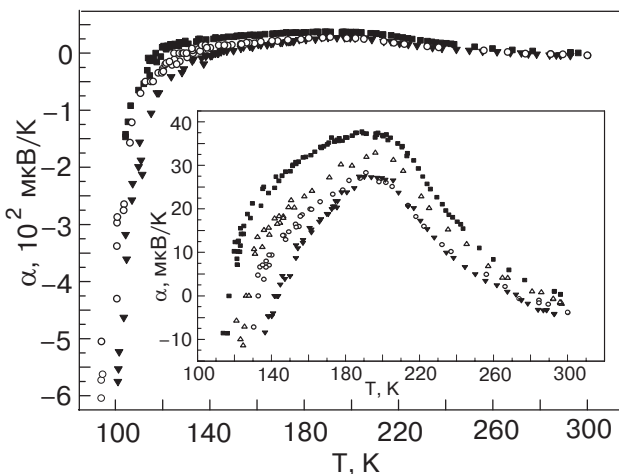


Рис. 2. Температурные зависимости термоэдс $\text{Pr}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{MnO}_3$ при давлениях P , кбар: 0 (■); 5,0 (△); 8,0 (○); 12,7 (▼). Давление соответствует комнатной температуре.

4. При $T \geq 270$ К в точке T_{02} α также меняет знак с положительного на отрицательный. При увеличении давления температура T_{02} уменьшается со скоростью $\partial T_{02}/\partial P = -2,8$ К/кбар ($\partial \ln T_{02}/\partial P = -10^{-2}$ кбар $^{-1}$).

5. В области температуры $T \approx 250$ К на кривых $\alpha(T)$ наблюдается излом, особенно заметный при атмосферном давлении. Более явно он виден на зависимости $\alpha = f(1/T)$ (см. рис. 4,б).

6. При $T > T_{02}$ термоэдс стремится к постоянно-му отрицательному значению α_{∞} , модуль которого возрастает с увеличением давления.

7. С приближением к температуре T_C (рис. 2) термоэдс стремится к большим отрицательным значениям ($|\alpha| > 500$ мкВ/К).

Электросопротивление

Для измерения электросопротивления были использованы два образца высотой 5,5 мм. Удельное сопротивление при комнатной температуре и атмосферном давлении $\rho_{300\text{K}} = 0,1$ Ом·см. Измерения ρ проведены обычным 4-контактным методом. Подробно методика изложена в работе [34].

На рис. 3 приведены зависимости $\rho = f(T)$ в полулогарифмическом масштабе при разных давлениях. Можно видеть, что с ростом давления сопротивление образцов слегка уменьшается. На значительных температурных интервалах кривые можно аппроксимировать прямыми линиями, а точки, в которых изменяется их наклон, отождествить с точками фазовых переходов. На вставке к рис. 3 представлено такое определение температуры антиферромагнитного перехода $T_N \approx 140$ К, при

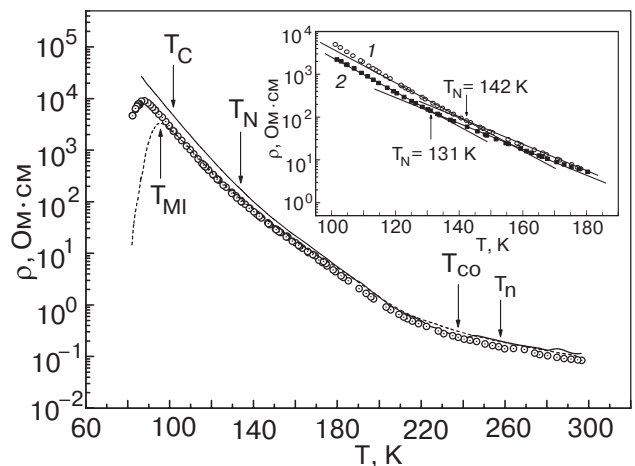


Рис. 3. Температурные зависимости электросопротивления $\text{Pr}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{MnO}_3$ при давлениях P , кбар: 0 (—); 11,0 (○); 12,7 (---). Давление соответствует комнатной температуре. На вставке — температурная зависимость электросопротивления в области температуры Нееля T_N при P , кбар: 0 (1); 12,7 (2).

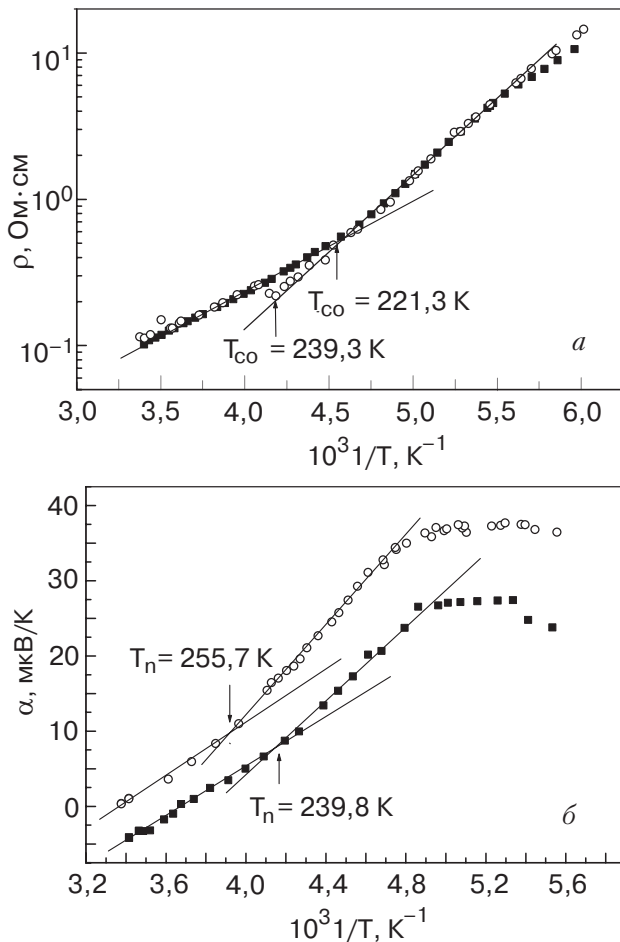


Рис. 4. Зависимости электропроводности $\rho = f(T^{-1})$ (а) и термоэдс $\alpha = f(T^{-1})$ (б) $\text{Pr}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{MnO}_3$ при давлениях P , кбар: 0 (○); 12,7 (■). Давление соответствует комнатной температуре.

которой происходит переход из ПМ в АФМ фазу псевдо-СЕ-типа. Представленные на графике характеристические температуры T_n , T_{co} и T_C определяли следующим образом. Температура $T_n \approx 250$ К — точка излома двух прямых на зависимости $\alpha = f(1/T)$ (рис. 4,б). Температуру ЗУ и ОО упорядочения $T_{co} \approx 225$ К определяли аналогичным способом, но из зависимости $\ln \rho = f(1/T)$ (рис. 4,а), точку Кюри $T_C \approx 100$ К — из зависимости $\chi(T)$ (рис. 1). Наконец, температуру перехода изолятора в ферромагнитный металл T_{MI} наблюдали на той же зависимости $\chi(T)$ и $\ln \rho = f(T)$ при давлении $P \geq 8,8$ кбар ($P_{300\text{K}} = 11$ кбар) (рис. 3). Зависимость этих характеристических температур от давления представлена на рис. 5. Температуры T_n , T_{co} , T_N и T_C с ростом давления уменьшаются: $\partial T_n / \partial P = -1,7$ К/кбар ($\partial \ln T_n / \partial P = -6,5 \cdot 10^{-3}$ кбар $^{-1}$), $\partial T_{co} / \partial P = -0,8$ К/кбар ($\partial \ln T_{co} / \partial P = -3,3 \cdot 10^{-3}$ кбар $^{-1}$), $\partial T_N / \partial P = -1,1$ К/кбар ($\partial \ln T_N / \partial P = -7,6 \cdot 10^{-3}$ кбар $^{-1}$), $\partial T_C / \partial P = -1,2$ К/кбар ($\partial \ln T_C / \partial P = -1,1 \cdot 10^{-2}$ кбар $^{-1}$). Температура T_{MI} , наоборот, с ростом давления уве-

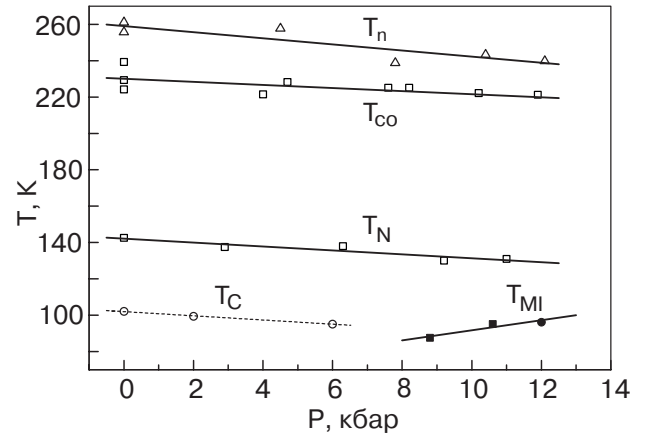


Рис. 5. Зависимости точек фазовых переходов T_n , T_{co} , T_N , T_C и T_{MI} от давления, полученные из измерений термоэдс α (Δ), электропроводности ρ (\square, \blacksquare) и магнитной восприимчивости χ (\circ, \bullet). Значения давлений приведены с учетом сброса давления при понижении температуры.

личивается, что характерно для манганатов: $\partial T_{MI} / \partial P = 2,8$ К/кбар ($\partial \ln T_{MI} / \partial P = 4,3 \cdot 10^{-2}$ кбар $^{-1}$).

На кривых $\ln \rho = f(1/T)$ (рис. 4,а) и $\ln \rho = f(1/T^{1/4})$ (рис. 6) при $T \approx 190$ К наблюдается характерный излом. В этой области температур, можно полагать, происходит переход от активационного типа проводимости к прыжковой с переменной длиной прыжка.

Обсуждение результатов

Как видно на рис. 2, максимум термоэдс α расположен при $T \approx 190$ К, когда в образце, находящемся в ПМ фазе, уже установилось ЗУ состояние. Однако широкий максимум (горб) α в этой области температур наблюдался и ранее в перовскитных структурах, где не присутствовало ЗУ или ОО упорядочение. К их числу

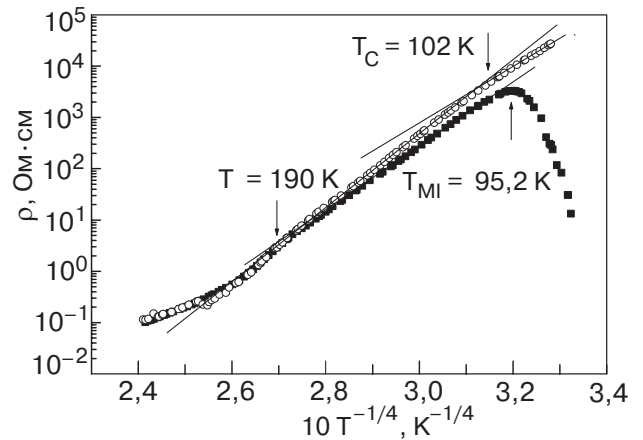


Рис. 6. Температурная зависимость электропроводности $\rho = f(T^{-1/4})$ $\text{Pr}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{MnO}_3$ при давлениях P , кбар: 0 (○); 12,7 (■).

относится манганат $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{MnO}_3$ [34], иттриевые и ртутные ВТСП купраты [35]. Попытка теоретически обосновать этот максимум на основе сильного электрон-решеточного взаимодействия была сделана в работе [36] (теория коррелированного полярона).

Согласно [5,37], при больших температурах знак производной $\partial\alpha/\partial T$ определяет знак носителей заряда. Если $\partial\alpha/\partial T > 0$, то носителями являются электроны, если же $\partial\alpha/\partial T < 0$, то дырки. Когда число носителей уменьшается, то $|\partial\alpha/\partial T|$ возрастает и наоборот.

Исходя из этих соображений можно сказать, что при $T > T_{\alpha_{\max}} \approx 190$ К термоэдс обусловлена дырками, а при $T < T_{\alpha_{\max}}$ — электронами.

Как видно на рис. 4, температурные зависимости $\rho(1/T)$ и $\alpha(1/T)$ от комнатной температуры по крайней мере до $T \approx 190$ К имеют активационный характер. Тогда, согласно [37],

$$\rho = \text{const} \cdot \exp(\Delta E_p/kT), \quad (1)$$

где ΔE_p — энергия активации проводимости.

Для термоэдс можно использовать выражение, характерное для полупроводников [37]:

$$\alpha = \frac{k}{e} \left(\frac{\Delta E_s}{kT} + A_p \right), \quad (2)$$

где ΔE_s — энергия активации термоэдс; A_p — коэффициент, характеризующий процесс рассеяния носителей заряда.

На рис. 4 видно, что в области температур $T \approx 220\text{--}260$ К кривые $\ln \rho(1/T)$ и $\alpha(1/T)$ испытывают излом, но при температурах, отстоящих друг от друга на ~ 20 К. Температуру излома ≈ 230 К на зависимости $\ln \rho(1/T)$ мы отождествляем с температурой упорядочения T_{co} , а температуру излома ≈ 250 К на кривой $\alpha(1/T)$ — с точкой структурного перехода T_n . В большинстве известных нам нейтронных исследований структурный переход вообще не упоминается либо считается, что он совпадает с температурой ЗУ.

В точках излома T_{co} и T_n энергии активации испытывают скачок, причем при атмосферном давлении ΔE_p возрастает от $\Delta E_{p1} = 112$ мэВ до $\Delta E_{p1} = 212,5$ мэВ, а ΔE_s — от $\Delta E_{s1} = 16$ мэВ до $\Delta E_{s2} = 25$ мэВ.

Разные энергии активации проводимости (ΔE_p) и термоэдс (ΔE_s) указывают на то, что в данной области температур осуществляется прыжковая проводимость по локализованным состояниям с энергией активации прыжка $w = \Delta E_p - \Delta E_s$. В области $T > T_n$ $w_1 \approx 100$ мэВ, а в области $T < T_{co}$ $w_2 \approx 190$ мэВ.

Интересно отметить совпадение величины щели $\Delta E_{p1} \approx 112$ мэВ ($=1300$ К), полученной нами из измерений ρ в диапазоне температур $225\text{--}300$ К с энергетической щелью $\Delta E = 1380$ К, полученной из

измерений времени восстановления электросопротивления образца, переведенного магнитным полем из изолятора в металл с последующим выключением поля [8]. Возможно, релаксация метастабильного металлического состояния происходит по тем же локализованным центрам.

При температуре $T < 190$ К, отвечающей максимуму термоэдс α , температурный ход электросопротивления подчиняется закону Мотта (рис. 6):

$$\rho \sim \exp(B/T^{1/4}), \quad (3)$$

где $B = \text{const}$.

Эта зависимость свидетельствует о прыжковой проводимости по локализованным состояниям с переменной длиной прыжка.

Исходя из общих соображений, что с ростом давления величина обменного взаимодействия увеличивается [34], следует ожидать уменьшения энергий активаций с ростом давления. Однако большой разброс значений ΔE_p и ΔE_s , полученных под давлением, не позволил нам определить их барическую зависимость. Возможно, этот разброс обусловлен неполным структурным переходом в образце в цикле охлаждение — нагрев, неизбежном при смене давления в камере.

Резкое возрастание $|\alpha|$ и ρ в $\text{Pr}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{MnO}_3$ с понижением температуры ниже ~ 120 К коррелирует с результатами экспериментов по облучению $\text{Pr}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{MnO}_3$ мюонами, скорость релаксации которых резко возрастает по мере приближения к точке Кюри T_C [26]. Общей причиной этих явлений, вероятно, служит рассеяние носителей на возрастающих при приближении к T_C ферромагнитных флуктуациях, возникающих как от ФМ кластеров, так от ФМ взаимодействий между слоями антиферромагнетика со структурой псевдо-СЕ-типа.

Состояние ЗУ характерно для тех манганатов, в которых средний радиус ионов $\langle r_A \rangle$ достаточно мал (Pr—Ca, La—Ca), так что вследствие большого наклона октаэдров MnO_6 и уменьшения обменного взаимодействия между ионами Mn^{3+} ширина одноэлектронной зоны W достаточно мала, что стабилизирует ЗУ и АФМ структуру манганата.

Действие давления и магнитного поля на температуру T_{co} можно качественно понять на основе теории двойного обмена:

$$b = b_0 \cos(\Delta\Theta/2), \quad (4)$$

где b — эффективный интеграл перехода e_g -электрона на соседний ион, b_0 — интеграл перехода без спинового рассеяния, $\Delta\Theta$ — относительный угол между t_{2g} -спинами соседних ионов.

Давление увеличивает ширину зоны W носителей, их подвижность и тем самым величину b_0 [34]. Маг-

нитное поле H уменьшает $\Delta\Theta$, выравнивая все спины вдоль поля. Оба фактора увеличивают интеграл перехода между ионами b и затрудняют установление ЗУ. Наши данные $\partial \ln T_{co}/\partial P = -3,3 \cdot 10^{-3}$ кбар $^{-1}$ несколько превышают значение для образцов Pr–Ca с $x = 0,35$ ($\approx 2 \cdot 10^{-3}$ кбар $^{-1}$ из [14]). С ростом x производные $\partial \ln T_{co}/\partial P$ и $\partial \ln T_{co}/\partial H$ растут, но их соотношение сохраняется в области 6–9 кГс/кбар [14]. Связь между давлением и магнитным полем сохраняется и при воздействии их на другие характеристические температуры. Так, из зависимости температуры T_{MI} перехода металл–изолятор в $\text{Pr}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$ от P и H установлено соответствие: давление 1 кбар эквивалентно полю ~ 6 кГс [14]. Интересно отметить, что в работе [38] по изучению влияния давления и магнитного поля на температуру перехода T_{co} в ЗУ состояние ферромагнитного изолятора в манганате $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{MnO}_3$ наблюдалось подобное соответствие: давление 1 кбар было эквивалентно 6,2 кГс. В том и другом случае температуры T_{MI} и T_{co} повышались с увеличением P и H , что свидетельствует о росте делокализации носителей под воздействием обоих факторов.

Понижение T_C с увеличением давления, полученное в наших экспериментах, находит подтверждение в работе [29] по измерению магнитной восприимчивости χ манганата $\text{Pr}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$ в зависимости от T и H . Появление второго максимума на кривой $\chi'(H)$ при $T = T_C \approx 120$ К и $H > 0,2$ Тл и сдвиг его в сторону больших температур с ростом H усложняет картину перехода образца в ФМ состояние. Ферромагнитные кластеры появляются уже в ПМ фазе [27,29] и, вероятно, связаны с локальными динамическими ЯТ нарушениями решетки. Установление ЗУ состояния вследствие роста локальных напряжений [23,29] должно облегчать образование кластеров. Но вклад в магнитный момент образца вследствие дезориентации спинов они вносить не будут. Лишь при $T = T_C$ [27,29] появляется спонтанный магнитный момент, обусловленный корреляцией спинов отдельных кластеров [23]. Давление будет препятствовать взаимодействию кластеров, вызывая уменьшение температуры T_C . При температуре T'_C (второй максимум на $\chi'(H)$ [29]) происходит рождение ФМ кластеров в магнитном поле. С увеличением поля T'_C повышается со скоростью 0,6 К/кГс, что соответствует $\sim 3,6$ К/кбар, если использовать приведенный выше коэффициент соответствия между давлением и магнитным полем. Полученный под давлением сдвиг температуры перехода металл–диэлектрик в $\text{Pr}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{MnO}_3$ $\partial T_{MI}/\partial P = 2,8$ К/кбар близок к этому значению. Мы полагаем, что при температуре T_{MI} между ФМ кластерами, количество которых удовлетворяет условию перколяции, устанавливается дальний спиновый по-

рядок и вследствие двойного обмена происходит переход диэлектрик–металл.

По нашим оценкам, сдвиг под гидростатическим давлением температуры T_{MI} в [13] близок к значению 4,6 К/кбар. Однако, как отмечено в [13], аналогичный сдвиг T_{MI} может происходить не только под действием внешнего, но и внутреннего (химического) давления. В основе соответствия обоих факторов лежит увеличение интеграла перескока b_0 в (4) за счет уменьшения угла отклонения линии Mn–O–Mn от 180° . Внешнее давление делает это за счет уменьшения расхождения ионных радиусов элементов и более плотной упаковки ионов кислорода вокруг иона в узле А, а внутреннее давление – за счет увеличения коэффициента толерантности. На основе изучения манганатов состава $\text{A}_{0,7}\text{A}'_{0,3}\text{MnO}_3$ [13] был вычислен коэффициент соответствия между обоими давлениями ($3 \cdot 10^{-4}$ Å/кбар) и найдено, что зависимость T_{MI} от $\langle r_A \rangle$ сильно нелинейна. С ростом $\langle r_A \rangle$ T_{MI} увеличивается, стремясь к насыщению (рис. 4 из [13]), а производная $\partial T_{MI}/\partial \langle r_A \rangle$ уменьшается. Это предполагает и падение $\partial T_{MI}/\partial P$ с ростом $\langle r_A \rangle$ и/или давления. Так, для $\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$ ($T_{MI} = 255$ К, $\langle r_A \rangle = 1,205$ Å) $\partial T_{MI}/\partial P = 1,5$ К/кбар [13]; для $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ ($T_{MI} = 364,4$ К, $\langle r_A \rangle = 1,244$ Å) $\partial T_{MI}/\partial P = 0,5$ К/кбар [14]. Средний радиус $\langle r_A \rangle = 1,18$ Å $\text{Pr}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$ слишком мал, чтобы переход металл–изолятор мог произойти без внешнего воздействия. Переход начинается с давления 5 кбар ($T_{MI} \approx 50$ К). Зависимость $T_{MI}(P)$ явно нелинейна и с ростом давления $\partial T_{MI}/\partial P$ действительно уменьшается [14].

Взаимосвязь внешнего давления и $\langle r_A \rangle$ в $\text{Pr}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$ прослеживается и в данных по термоэдс. В работе [30] изменение $\langle r_A \rangle$ достигалось частичной заменой ионов Ca^{2+} в соединении $\text{Pr}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$ на ионы Sr^{2+} . Несмотря на некоторое принципиальное отличие от наших данных под давлением при низких температурах (смена знака α у нас и $\alpha \approx 0$ в [30]), имеются и общие черты: 1) $|\alpha|$ уменьшается с ростом давления и $\langle r_A \rangle$; 2) температура максимума α возрастает; 3) при $T \approx 250$ К наблюдаются особенности, связанные, вероятно, со структурным переходом; 4) α уменьшается и меняет знак при $T = 290$ К с ростом P и $\langle r_A \rangle$.

Интересно отметить поведение термоэдс α при изменении давления при $T = 290$ К. При атмосферном давлении термоэдс положительна и равна 1,6 мкВ/К. Но с ростом давления α_{290} меняет знак на отрицательный при $P \approx 3,7$ кбар и почти линейно увеличивается со скоростью $\partial \alpha_{290}/\partial P = -0,46$ мкВ/(К·кбар). Подобное поведение α_{290} , но в зависимости от концентрации дырок x , наблюдалось для большого класса манганатов: Pr–Ca, La–Ca и La–Sr [30], в самодопированном

LaMnO₃ [39] и ВТСП купратах, в которых смена знака α_{290} происходит при $x \approx 0,16$ [40]. В работе [30] прослеживается и зависимость α_{290} от среднего радиуса $\langle r_A \rangle$. Смена знака α_{290} наблюдается при $\langle r_A \rangle \approx 1,02 \text{ \AA}$. В основе такой зависимости α_{290} от P , x и $\langle r_A \rangle$ лежит, вероятно, перекрытие орбиталей Mn–O в манганатах и Cu–O в ВТСП купратах. При этом одинаковый эффект достигается разным воздействием.

Магнитные и транспортные характеристики манганатов и, в частности Pr_{0,67}Ca_{0,33}MnO₃, могут быть в значительной степени обусловлены наличием в них спинового и зарядового беспорядка. Этими причинами авторы [11] объясняют большое значение линейного члена γT ($\gamma \approx 30 \text{ мДж/моль}\cdot\text{К}$) в выражении для теплоемкости Pr_{0,7}Ca_{0,3}MnO₃. Образованием состояния близкого к «спиновому стеклу» объясняют в [23,25] малое значение общего магнитного момента на ионе Mn ($\mu_{\text{tot}} \approx 2,36 \mu_B$ вместо ожидаемого $3,7 \mu_B$). В работе [29] считают, что эта же причина обуславливает зависимость максимума магнитной восприимчивости χ' и температуры T_C от частоты модуляции.

При понижении температуры ниже T_N в Pr_{0,67}Ca_{0,33}MnO₃ к спиновому и зарядовому беспорядку добавляется фазовое расслоение на зарядово-упорядоченную антиферромагнитную SE-типа диэлектрическую фазу CO и слабоферромагнитную, подобную «спиновому стеклу» фазу ROO [27]. При дальнейшем понижении температуры ниже T_C степень локализации носителей и орбитального упорядочения в фазах CO и ROO ведут себя противоположным образом, что, по мнению авторов, порождает на границе двух фаз значительное напряжение. Эти напряжения являются источником существования и устойчивости двух фаз мезоскопических размеров (500–2000 Å). На микроскопическом уровне образование ФМ кластеров размером $\sim 5 \text{ \AA}$ происходит уже при температуре $T > T_{co}$. При $T < T_N$ с образованием АФ порядка в фазе CO образование ФМ кластеров происходит исключительно в фазе ROO. При этом с понижением температуры размеры кластеров возрастают до 15 \AA , рассеяние нейтронов становится все более упругим, что сильно напоминает динамику спинов в «спиновом стекле».

О низкой степени магнитного порядка в Pr_{0,67}Ca_{0,33}MnO₃ в области низких температур сделан вывод в работе [26] на основе калориметрических и нейтронных измерений. Есть области, где нет ни ФМ, ни АФМ порядка, т.е. области близки к «спиновому стеклу». Ферромагнитные и АФМ области не имеют четких границ и проникают друг в друга. Энергии их квазивырождены и возможны локальные взаимопереходы.

Большую роль в Pr_{0,67}Ca_{0,33}MnO₃, вероятно, играет взаимодействие магнитных моментов ионов Mn³⁺ и Pr³⁺. На основе измерений теплоемкости и магнитотермических явлений в сильных магнитных полях в [12] сделан вывод, что именно магнетизм ионов Pr³⁺ с $T_C = 60 \text{ К}$ делает состояние НАФ, напоминающее «спиновое стекло», при $T < 60 \text{ К}$ неустойчивым по отношению к ФМ фазе и обуславливает стойкость метастабильной ФММ фазы при $T < 60 \text{ К}$.

Выводы

1. В манганате Pr_{0,67}Ca_{0,33}MnO₃ в диапазоне температур 80–300 К под гидростатическим давлением до 13 кбар исследовано поведение удельного электросопротивления ρ , термоэдс α и магнитной восприимчивости χ . При давлении $P \geq 8,8$ кбар наблюдался переход металл – изолятор.

2. На основе этих измерений определены барические коэффициенты температур фазовых переходов:

– температура возможного структурного перехода $T_n \approx 250 \text{ К}$ ($\partial T_n / \partial P = -1,7 \text{ К/кбар}$);

– температура зарядового упорядочения $T_{co} \approx 230 \text{ К}$ ($\partial T_{co} / \partial P = -0,8 \text{ К/кбар}$);

– температура Нееля $T_N \approx 140 \text{ К}$ ($\partial T_N / \partial P = -1,1 \text{ К/кбар}$);

– температура появления спонтанного ФМ момента $T_C \approx 100 \text{ К}$ ($\partial T_C / \partial P = -1,2 \text{ К/кбар}$);

– температура перехода металл – диэлектрик T_{MI} ($\partial T_{MI} / \partial P = 2,8 \text{ К/кбар}$).

2. Обнаружено изменение знака термоэдс α при $T_{01} \approx 110 \text{ К}$ и $T_{02} \approx 290 \text{ К}$. При изменении давления эти температуры изменяются по-разному: $\partial T_{01} / \partial P = 2,3 \text{ К/кбар}$, $\partial T_{02} / \partial P = -2,8 \text{ К/кбар}$.

3. При приближении к температуре T_C термоэдс α достигает больших отрицательных значений, что коррелирует с резким возрастанием электросопротивления в этой области температур.

4. При температуре $T > 180 \text{ К}$ электросопротивление ρ и термоэдс α имеют активационный характер. При $T < 180 \text{ К}$ электросопротивление обусловлено прыжками с переменной длиной.

Авторы выражают благодарность В.А. Вентцелю и А.В. Рудневу за помощь в работе.

Работа поддержана грантом РФФИ №03-02-16237 и грантом INTAS (проект № 99-1136).

1. R.D. Shannon, *Acta Cryst.* **A32**, 751 (1976).
2. C. Martin, A. Maignan, M. Hervieu, and B. Raveau, *Phys. Rev.* **B60**, 12191 (1999).
3. A. Urushibara, Y. Moritomo, T. Arima, A. Asamitsu, G. Kido, and Y. Tokura, *Phys. Rev.* **B51**, 14103 (1995).
4. A.P. Ramirez, S.-W. Cheong, and P. Schiffer, *J. Appl. Phys.* **81**, 5337 (1997).

5. S. Yamada, T.-H. Arima, H. Ikeda, and K. Takita, *J. Phys. Soc. Jpn.* **69**, 1278 (2000).
6. Y. Tomioka, A. Asamitsu, H. Kuwahara, Y. Moritomo, and Y. Tokura, *Phys. Rev.* **B53**, R1689 (1996).
7. S. Katano, J.A. Fernandez-Baca, and Y. Yamada, *Physica* **B276–278**, 786 (2000).
8. A. Anane, J.-P. Renard, L. Reversat, C. Dupas, P. Veillet, M. Viret, L. Pinsard, and A. Revcolevschi, *Phys. Rev.* **B59**, 77 (1999).
9. V. Hardy, A. Wahl, C. Martin, and Ch. Simon, *Phys. Rev.* **B63**, 224403 (2001); V. Hardy, A. Wahl, and C. Martin, *Phys. Rev.* **B64**, 064402 (2001).
10. M.R. Lees, J. Barratt, G. Balakrishnan, D.McK. Paul, and M. Yethiraj, *Phys. Rev.* **B52**, R14303 (1995).
11. V.N. Smolyaninova, A. Bismas, X. Zhang, K.H. Kim, B.-G. Kim, S.-W. Cheong, and R.L. Greene, *Phys. Rev.* **B62**, R6093 (2000).
12. M. Roy, J.F. Mitchell, A.P. Ramirez, and P. Schiffer, *Phys. Rev.* **B62**, 13876 (2000).
13. H.Y. Hwang, T.T.M. Palstra, S.-W. Cheong, and B. Batlogg, *Phys. Rev.* **B52**, 15046 (1995).
14. Y. Moritomo, A. Asamitsu, and Y. Tokura, *Phys. Rev.* **B51**, 16491 (1995); Y. Moritomo, H. Kuwahara, Y. Tomioka, and Y. Tokura, *Phys. Rev.* **B55**, 7549 (1997).
15. H. Yoshizawa, R. Kajmoto, H. Kawano, Y. Tomioka, and Y. Tokura, *Phys. Rev.* **B55**, 2729 (1997).
16. A. Asamitsu, Y. Tomioka, H. Kuwahara, and Y. Tokura, *Nature (London)* **388**, 50 (1997).
17. M. Fiebig, K. Miyano, Y. Tomioka, and Y. Tokura, *Science* **280**, 1925 (1998).
18. K. Miyano, T. Tanaka, Y. Tomioka, and Y. Tokura, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 14257 (1997).
19. V. Kiryukhin, D. Casa, J.P. Hill, B. Keimer, A. Vigliante, Y. Tomioka, and Y. Tokura, *Nature* **386**, 813 (1997).
20. M. Hervieu, A. Barnabe, C. Martin, A. Maignan, and B. Raveau, *Phys. Rev.* **B60**, R726 (1999).
21. E. Pollert, S. Krupicka, and E. Kuzmicova, *J. Phys. Chem. Solids* **43**, 1137 (1982).
22. Z. Jirak, S. Krupicka, Z. Simsa, M. Dlouha, and S. Vratislav, *J. Magn. Magn. Mater.* **53**, 153 (1985).
23. D.E. Cox, P.G. Radaelli, M. Marezio, and S.-W. Cheong, *Phys. Rev.* **B57**, 3305 (1998).
24. C.S. Nelson, M.v. Zimmerman, Y.J. Kim, J.P. Hill, D. Gibbs, V. Kiryukhin, T.Y. Koo, S.-W. Cheong, D. Casa, B. Keimer, Y. Tomioka, Y. Tokura, T. Gog, and C.T. Venkataraman, *Phys. Rev.* **B64**, 174405 (2001).
25. H. Yoshizawa, H. Kawano, Y. Tomioka, and Y. Tokura, *Phys. Rev.* **B52**, R13145 (1995).
26. C. Frontera, J.L. Garcia-Munoz, A. Llobet, M. Respaud, J.M. Broto, J.S. Lord, and A. Planes, *Phys. Rev.* **B62**, 3381 (2000).
27. P.G. Radaelli, G. Iannone, D.E. Cox, M. Marezio, H.Y. Hwang, and S.-W. Cheong, *Physica* **B241–243**, 295 (1998); P.G. Radaelli, R.M. Ibberson, D.N. Argyriou, H. Casalta, K.H. Andersen, and J.F. Mitchell, *Phys. Rev.* **B63**, 172419 (2001).
28. T. Asaka, S. Yamada, S. Tsutsumi, C. Tsuruta, K. Kimoto, T. Arima, and Y. Matsui, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 097201 (2002).
29. I.G. Deac, J.F. Mitchell, and P. Schiffer, *Phys. Rev.* **B63**, 172408 (2001).
30. J. Hejtmanek, Z. Jirak, D. Sedmidubsky, A. Maignan, Ch. Simon, V. Caignaert, C. Martin, and B. Raveau, *Phys. Rev.* **B54**, 11947 (1996).
31. J.M. De Teresa, M.R. Ibarra, C. Marquina, P.A. Algarabel, and S. Oseroff, *Phys. Rev.* **B54**, R12689 (1996); J.M. De Teresa, M.R. Ibarra, P.A. Algarabel, C. Ritter, C. Marquina, J. Blasko, J. Garcia, A. del Moral, and Z. Arnold, *Nature* **386**, 256 (1997).
32. М.Ю. Каган, К.И. Кугель, *УФН* **171**, 577 (2001).
33. А.М. Balbashov, S.G. Karabashev, Ya.M. Mukovskii, and S.A. Zverkov, *J. Cryst. Growth* **167**, 365 (1996).
34. Е.С. Ицкевич, В.Ф. Крайденев, А.Е. Петрова, В.А. Вентцель, А.В. Руднев, *ФНТ* **29**, 39 (2003).
35. В.Ф. Крайденев, Е.С. Ицкевич, *ФНТ* **22**, 1028 (1996). Е.С. Ицкевич, В.Ф. Крайденев, И.Г. Куземская, *ЖЭТФ* **118**, 647 (2000).
36. J.V. Goodenough and J.S. Zhou, *Phys. Rev.* **B49**, 4251 (1994); J.S. Zhou and J.V. Goodenough, *Phys. Rev.* **B51**, 3104 (1995).
37. Н. Мотт, Э. Дэвис, *Электронные процессы в некристаллических веществах*, Мир, Москва (1982).
38. R. Senis, V. Laykhin, B. Martinez, J. Fontcuberta, X. Obradors, A.A. Arsenov, and Y.M. Mukovskii, *Phys. Rev.* **B57**, 14680 (1998).
39. R. Mahendiran, S.K. Tiwary, A.K. Raychaudhuri, R. Mahesh, and C.N.R. Rao, *Phys. Rev.* **B54**, R9604 (1996).
40. S.D. Obertelli, J.R. Cooper, and J.L. Tallon, *Phys. Rev.* **B46**, 14928 (1992).

Kinetic properties and magnetic susceptibility of $\text{Pr}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{MnO}_3$ under hydrostatic pressure

E.S. Itskevich, V.F. Kraidenov, and A.E. Petrova

The magnetic susceptibility χ , thermopower α and resistivity ρ of manganite $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ with $x = 0.33$ were measured. The measurements were performed on the single crystals in the temperature range 77–300 K under pressure up to 13 kbar. At pressure $P \geq 8.8$ kbar a metal-insulator transition was observed. The temperatures of phase transitions were estimated and their pressure dependences were determined. These temperatures are as follows: the temperature of possible structure transition $T_n \approx 250$ K ($\partial T_n / \partial P = \text{K/kbar}$); the temperature of charge ordering $T_{co} \approx 230$ K ($\partial T_{co} / \partial P = -0.8$ K/kbar); the Neel point $T_N \approx 140$ K ($\partial T_N / \partial P = -1.1$ K/kbar); the temperature of appearance of spontaneous ferromagnetic moment $T_C \approx 100$ K ($\partial T_C / \partial P = -1.2$ K/kbar) and the temperature of metal-insulator transition T_{MI}

$(\partial T_{MI}/\partial P = 2.8 \text{ K/kbar})$. The dependence $\alpha(T)$ has a dome form and shifts with increasing pressure to negative values changing the sign twice.

Near T_C the thermopower is negative with $|\alpha| > 500 \text{ } \mu\text{V/K}$.