

## Кинетические свойства и магнитная восприимчивость $\text{La}_{0,825}\text{Sr}_{0,175}\text{MnO}_3$ под гидростатическим давлением

Е.С. Ицкевич, В.Ф. Крайденов, С.М. Кузьмин

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

Статья поступила в редакцию 10 января 2006 г.

На монокристаллах манганата  $\text{La}_{0,825}\text{Sr}_{0,175}\text{MnO}_3$  в интервале температур 77–300 К и до давлений 14 кбар измерены магнитная восприимчивость  $\chi$ , термоэдс  $\alpha$  и электросопротивление  $\rho$ . При всех измерениях наблюдался переход в ферромагнитное металлическое состояние при  $T_C \approx 280$  К и структурный переход при  $T_{\text{str}} \approx 200$  К. Определена их зависимость от давления:  $\partial T_C / \partial P = +1,3$  К/кбар и  $\partial T_{\text{str}} / \partial P = -6,3$  К/кбар. Термоэдс  $\alpha(T)$  везде положительна, имеет куполообразную форму и уменьшается с ростом давления. На кривой  $\chi(T)$  при  $T \approx 100$  К наблюдалась особенность, которая под давлением смещалась в сторону более низких температур ( $\partial T_M / \partial P = -5,8$  К/кбар). Обсуждается физическая причина особенности.

На монокристаллах манганату  $\text{La}_{0,825}\text{Sr}_{0,175}\text{MnO}_3$  в інтервалі температур 77–300 К і до тисків 14 кбар виміряно магнітну сприйнятливість  $\chi$ , термоерс  $\alpha$  та електроопір  $\rho$ . При усіх вимірах спостерігався перехід у ферромагнітний металевий стан при  $T_C \approx 280$  К та структурний перехід при  $T_{\text{str}} \approx 200$  К. Визначено їхню залежність від тиску:  $\partial T_C / \partial P = +1,3$  К/кбар і  $\partial T_{\text{str}} / \partial P = -6,3$  К/кбар. Термоерс  $\alpha(T)$  скрізь позитивна, має куполоподібну форму і зменшується із зростанням тиску. На кривій  $\chi(T)$  при  $T \approx 100$  К спостерігалася особливість, яка під тиском зміщала у бік більш низьких температур ( $\partial T_M / \partial P = -5,8$  К/кбар). Обговорюється фізична причина особливості.

PACS: 75.30.-m, 62.50.+p

**Ключевые слова:** термоэдс, структурный переход, магнитная восприимчивость.

Среди большого числа манганатов, обладающих колоссальным магнитосопротивлением (КМС), соединения  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  выделяются большим разнообразием кристаллических структур, электрических и магнитных свойств в зависимости от температуры и содержания Sr ( $x$ ). При этом особый интерес представляет соединение La–Sr с концентрацией стронция  $x = 0,175$ . В области  $0,16 \leq x \leq 0,18$  наблюдается большое КМС и, согласно фазовой диаграмме [1,2], при  $T \leq 200$  К оно находится на границе ферромагнитного изолятора (ФМИ при  $x < 0,175$ ) и ферромагнитного металла (ФММ при  $x \geq 0,175$ ). При атмосферном давлении ( $P = 0$ ) в  $\text{La}_{0,825}\text{Sr}_{0,175}\text{MnO}_3$  наблюдается ряд фазовых переходов:

1) структурный переход 1-го рода при  $T \approx 305$  К в парамагнитной фазе, обнаруженный по затуханию продольных и поперечных ультразвуковых волн [3];

2) переход парамагнитного изолятора в ферромагнитный металл (ПМИ→ФММ) при  $T_C \approx 280$  К, определенный по измерениям электросопротивления  $\rho$  [4,5], магнитного момента  $\mathbf{M}$  [6] и магнитной восприимчивости  $\chi$  [7];

3) структурный переход в ферромагнитной фазе из ромбоэдрической ( $R\bar{3}c$ ) в орторомбическую ( $Pbnm$ ) фазу ( $R \rightarrow O$ ) при  $T_{\text{str}} \approx 200$  К [1,3,4,6,7].

В настоящей работе изучена зависимость двух последних переходов от гидростатического давления методами измерения магнитной восприимчивости  $\chi$ , электросопротивления  $\rho$  и термоэдс  $\alpha$ .

### Образцы

Монокристалл  $\text{La}_{0,825}\text{Sr}_{0,175}\text{MnO}_3$  выращен в Московском энергетическом институте в лаборатории А.М. Балбашова методом плавающей зоны с радиационным нагревом [8]. Образцы для исследований вырезались из цилиндрического бруска, ось которого совпадала с направлением оси [110] кристалла.

### Магнитная восприимчивость

Магнитную восприимчивость  $\chi$  измеряли модуляционным методом на переменном токе частотой 7 кГц. Измерения проводили в сосуде фиксированного давления из бериллиевой бронзы с внутренним каналом 6 мм в диапазоне 40–300 К и до давлений  $P_{300} = 14$  кбар.

На рис. 1 представлены температурные зависимости магнитной восприимчивости  $\chi$  образца  $\text{La}_{0,825}\text{Sr}_{0,175}\text{MnO}_3$  при атмосферном давлении и давлении  $P_{300} = 10$  кбар. При  $P = 0$  наблюдались три аномалии  $\chi$ : при  $T \approx 280, 180$  и  $100$  К. Первую аномалию ( $T_C$ ) мы связываем с переходом металл–изолятор (ПМИ→ФММ), вторую ( $T_{str}$ ) – со структурным переходом  $R \rightarrow O$ , а третью ( $T_M$ ) – с взаимодействием в ФММ фазе проводящих и непроводящих кластеров. Видно, что с ростом давления температура  $T_C$  растет, а  $T_{str}$  и  $T_M$  падают. Скорость изменения всех трех температур с изменением давления представлена на рис. 2. Для температуры Кюри  $\partial T_C / \partial P = +1,3$  К/кбар ( $\partial \ln T_C / \partial P = +4,6 \cdot 10^{-3}$  кбар $^{-1}$ ), для температуры структурного перехода  $\partial T_{str} / \partial P = -6,3$  К/кбар ( $\partial \ln T_{str} / \partial P = -3,3 \cdot 10^{-2}$  кбар $^{-1}$ ) и для температуры аномалии  $\partial T_M / \partial P = -5,8$  К/кбар ( $\partial \ln T_M / \partial P = -6,1 \cdot 10^{-2}$  кбар $^{-1}$ ).

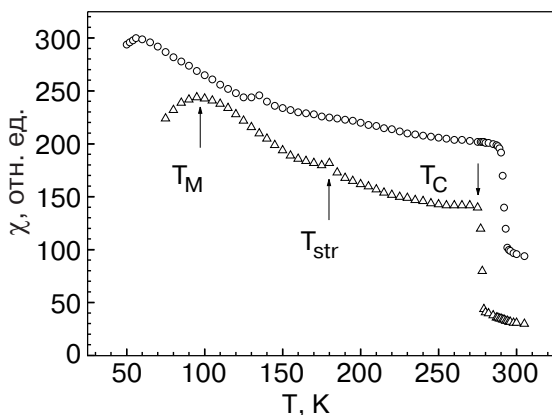


Рис. 1. Зависимость магнитной восприимчивости  $\text{La}_{0,825}\text{Sr}_{0,175}\text{MnO}_3$  от температуры при  $P = 0$  ( $\Delta$ ) и 10 ( $\circ$ ) кбар (давление указано при комнатной температуре).

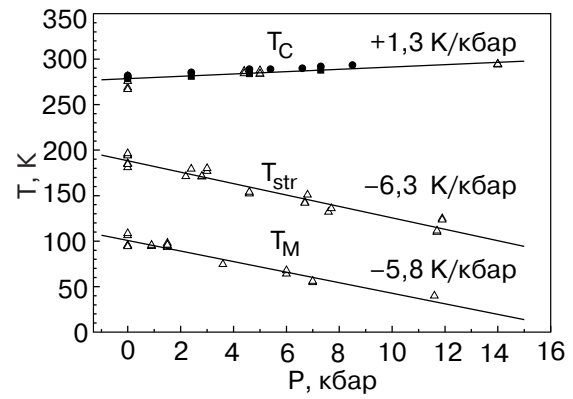


Рис. 2. Зависимости точек фазовых переходов  $T_C$ ,  $T_{str}$  и  $T_M$  от давления, полученные из измерений магнитной восприимчивости  $\chi$  ( $\Delta$ ), электросопротивления  $\rho$  ( $\blacksquare$ ) и термоэдс  $\alpha$  ( $\blacktriangle$ ). Прямые проведены по методу наименьших квадратов. Значения давлений указаны с учетом сброса давления при понижении температуры.

### Термоэдс

Измерения термоэдс и электросопротивления проведены на образце с размерами  $5,5 \times 3,8 \times 2,6$  мм в динамическом режиме при охлаждении и отогреве камеры высокого давления по методике, изложенной в работе [9]. На рис. 3 представлены температурные зависимости термоэдс  $\alpha$  при разных давлениях. Измерения  $\alpha$  проведены до давления  $P_{300} = 8,5$  кбар в диапазоне температур 80–300 К. Во всем диапазоне температур  $\alpha$  оказалась положительна и в ферромагнитной фазе, т.е. при  $T < T_C \approx 280$  К, имела куполообразную форму с максимумом при  $T_{max} \approx 140$  К. Температура  $T_{max}$  уменьшалась с увеличением давления со скоростью  $\partial T_{max} / \partial P \approx -2,2$  К/кбар.

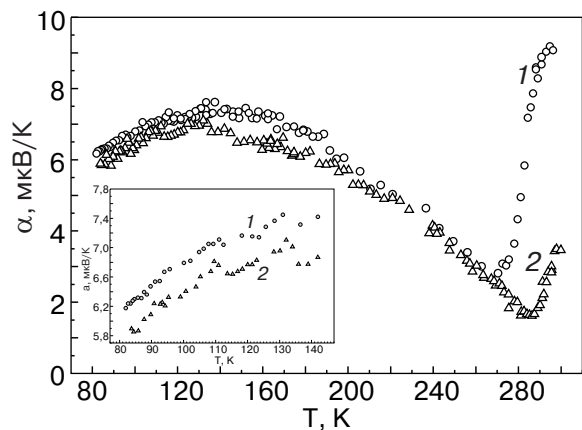


Рис. 3. Зависимость термоэдс  $\text{La}_{0,825}\text{Sr}_{0,175}\text{MnO}_3$  от температуры при давлениях  $P = 0$  ( $\circ$ ) и 8,5 ( $\Delta$ ) кбар. На вставке: температурная зависимость термоэдс при тех же давлениях в растянутом диапазоне  $T = 80$ –140 К. Давление соответствует комнатной температуре.

Температура  $T_C$  определялась по средней точке прямой спада термоэдс  $\alpha$  и представлена на рис. 2 вместе с данными по измерениям электросопротивления и магнитной восприимчивости. В точке окончания ферромагнитного перехода ( $\sim T_C$ ) термоэдс имела минимум, который уменьшался с увеличением давления со скоростью  $\partial \ln \alpha_{\min} / \partial P = -5,3 \cdot 10^{-2}$  кбар $^{-1}$ . Экстраполяция в сторону высоких давлений давала значение  $P \approx 20$  кбар, при котором  $\alpha_{\min}$  изменяла знак. С ростом давления вся кривая  $\alpha(T)$  смещалась в сторону меньших значений со средней скоростью  $\partial \alpha / \partial P \approx 0,17$  мкВ/(К·кбар).

В области  $T \approx 200$  К на кривой  $\alpha(T)$  при понижении температуры наблюдается перегиб (выполаживание), который мы отождествляем со структурным переходом из ромбоэдрической фазы в орторомбическую (R→O). Этот переход растянут по температуре и обладает большим гистерезисом. Поэтому определить его сдвиг с изменением давления из измерений  $\alpha$  и  $\rho$  оказалось затруднительно. Видно лишь, что с увеличением давления он смещается в сторону более низких температур.

Попытки обнаружить по измерениям термоэдс аномалию в районе  $T_M = 100$  К, наблюдаемую при измерениях магнитной восприимчивости, не увенчались успехом. Весьма вероятно, что величина аномалии сравнима с разбросом экспериментальных значений  $\alpha$  (вставка на рис. 3).

### Электросопротивление

Удельное сопротивление образца при комнатной температуре и атмосферном давлении  $\rho_{300\text{ К}} = 2,9 \cdot 10^{-2}$  Ом·см. Измерения  $\rho$  проведены обычным 4-контактным методом в диапазоне температур 80–300 К и до давления 7,3 кбар [9].

На рис. 4 представлены температурные зависимости  $\rho = f(T)$  при разных давлениях. Температура ферромагнитного перехода  $T_C$  определялась по средней точке линейного спада сопротивления. С ростом давления  $T_C$  увеличивается. Зависимость  $T_C$  от давления представлена на рис. 2 и хорошо совпадает с данными, полученными из измерений магнитной восприимчивости и термоэдс. В области температур 180–200 К наблюдалась аномалия  $\rho$ , вызванная структурным переходом. Как видно на вставка на рис. 4, переход имеет явный гистерезис по температуре.

### Обсуждение результатов

1. Зависимость от давления точки Кюри  $T_C$  манганатов La–Sr сильно отличается от зависимости для обычных ферромагнетиков. Примером служит зонный ферромагнетик SrRuO $_3$ , обладающий такой же перовскитной структурой. Для SrRuO $_3$  темпера-

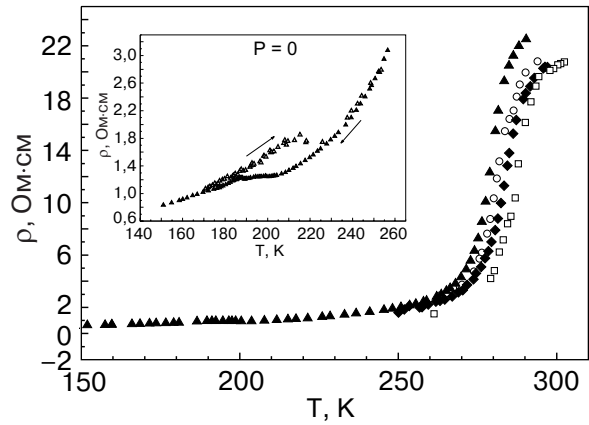


Рис. 4. Температурные зависимости электросопротивления La $_{0,825}$ Sr $_{0,175}$ MnO $_3$  при давлениях  $P = 0$  (▲); 2,4 (○); 4,6 (◆) и 7,3 (□) кбар. На вставке — зависимость электросопротивления от температуры (гистерезис) в области структурного перехода при  $P = 0$ .

тура  $T_C$  с ростом давления не увеличивается, а уменьшается со скоростью  $\partial \ln T_C / \partial P = -4,8 \cdot 10^{-3}$  кбар $^{-1}$  [5]. Причиной расхождения служит разный механизм перехода в ФММ состояние. В манганатах переход обусловлен в основном механизмом двойного обмена, а в обычных ферромагнетиках — суперобменом. В работе [5] при измерении  $\rho$  и  $\chi$  наблюдался сдвиг  $T_C$  при увеличении давления в образцах La–Sr с концентрацией  $x$  от 0,15 до 0,5. На аналогичных образцах значение  $\partial \ln T_C / \partial P \approx +4,0 \cdot 10^{-3}$  кбар $^{-1}$ , что близко к полученному нами  $+4,6 \cdot 10^{-3}$  кбар $^{-1}$ . С ростом содержания Sr ( $x$ ) величина  $\partial \ln T_C / \partial P$  сильно уменьшается, что авторы [5] объясняют переходом из области сильной связи ( $J_H \gg W, t \sim W$ ) в область слабой связи ( $J_H \ll W, t \sim J_H$ ), где  $J_H \sim 1,2$  эВ — внутриатомная энергия обменного взаимодействия Хунда,  $W$  — ширина зоны,  $t$  — интеграл перехода.

2. Структурный переход из ромбоэдрической фазы ( $R\bar{3}c$ ) в орторомбическую ( $Pbnm$ ) в исследованных нами образцах La $_{0,825}$ Sr $_{0,175}$ MnO $_3$ , как и в работах [1,3,6,7], наблюдался в области  $T_{str} \approx 200$  К. Зависимость  $T_{str}$  от  $x$  в области  $x = 0,15-0,2$  настолько сильная [1], что при  $x = 0,17$  точка Кюри  $T_C < T_{str}$ , а при  $x = 0,175$  температура  $T_C > T_{str}$ . Об уникальности электронной структуры La $_{1-x}$ Sr $_x$ MnO $_3$  в области концентраций  $x = 0,17-0,175$  говорит возможность вызывать в образцах с  $x = 0,17$  фазовый переход из орторомбической фазы в ромбоэдрическую путем приложения магнитного поля  $\mathbf{H}$  [10].

3. Аномалию в области температуры  $T \approx 100$  К на образцах La–Sr с  $x = 0,17$  и  $0,175$  наблюдали в ряде работ. В [4,6] на образце с  $x = 0,175$  видели заметную смену кривизны зависимости  $\rho(T)$ . В [6] на

образце с  $x = 0,17$  при  $T \approx 100$  К наблюдали начало полупроводникового хода  $\rho(T)$  с понижением температуры, что указывает на локализацию носителей и чего нет на образцах с  $x = 0,175$ . В работе [1,7] на кривых  $\chi(T)$ , полученных на образце с  $x = 0,175$ , при  $T \approx 100$  К присутствует либо широкий размытый максимум, либо крутой спад  $\chi$  с понижением  $T$ .

Согласно [6], в образцах  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  с более низкой концентрацией  $x$  (0,155–0,165) в области температур 180–125 К в ферромагнитной фазе происходит переход металл–изолятор (ФММ→ФМИ) и одновременно структурный переход из орторомбической фазы в псевдокубическую ( $O \rightarrow O''$ ). При этом в области перехода наблюдается падение магнитного момента. В нашем образце с  $x = 0,175$  по измерениям электросопротивления переход в изоляторную фазу не наблюдается, а при  $T \sim 100$  К присутствует лишь слабый излом на кривой  $\rho(T)$ .

В ряде экспериментальных работ доказано, что в манганатах всегда существует фазовое расслоение: в парамагнитных и антиферромагнитных изоляторах присутствуют ферромагнитные кластеры (ферроны) [11,12], а в ферромагнитных металлах — зарядоупорядоченные диэлектрические кластеры [13–17]. Мы полагаем, что в рассмотренных образцах  $\text{La}_{0,825}\text{Sr}_{0,175}\text{MnO}_3$  в ФММ состоянии присутствуют зарядоупорядоченные ФМИ кластеры (намагниченность  $M$  почти не меняется в диапазоне 50–180 К [6]) и аномалия при 100 К обусловлена взаимодействием этих двух фаз.

Интересно отметить, что в предыдущих работах на манганатах La–Sr с концентрацией  $x = 0,1$  и  $0,125$  в области температур  $T_{oo} < T < T_C$ , где  $T_{oo}$  — температура орбитального упорядочения, нами также наблюдалась аномалия магнитной восприимчивости: на образцах с  $x = 0,1$  при  $T_M = 120$  К [9], а на образцах с  $x = 0,125$  при  $T_M = 180$  К [18]. Предлагалось объяснение этих аномалий образованием стекла [19], но в нашей работе [9] это не подтвердилось. Ясно, что во всех наблюдаемых случаях аномалия связана с фазовым расслоением. Однако имеется существенное различие в поведении аномалий под давлением. Если в образцах с  $x = 0,1$  и  $0,125$  температура аномалии  $T_M$  растет при увеличении давления со скоростью +0,6 и +1,6 К/кбар соответственно, то в образцах с  $x = 0,175$  температура  $T_M$  понижается, причем с гораздо большей скоростью –5,8 К/кбар.

### Выводы

1. В манганате  $\text{La}_{0,825}\text{Sr}_{0,175}\text{MnO}_3$  в диапазоне температур 80–300 К исследовано поведение под гидростатическим давлением до 14 кбар магнитной восприимчивости  $\chi$  и до 8 кбар электросопротивления  $\rho$  и термоэдс  $\alpha$ .

2. При всех типах измерений наблюдались фазовые переходы: в ферромагнитное состояние при температуре  $T_C \approx 280$  К и структурный переход ромбоэдрической решетки в орторомбическую при температуре  $T_{str} \approx 200$  К. При измерении магнитной восприимчивости  $\chi$  обнаружена аномалия при температуре  $T_M \approx 100$  К.

На основе этих измерений определены барические коэффициенты температур фазовых переходов:

1) температуры Кюри ферромагнитного перехода  $T_C \approx 280$  К ( $\partial T_C / \partial P = +1,3$  К/кбар);

2) температуры структурного перехода  $T_{str} \approx 200$  К ( $\partial T_{str} / \partial P = -6,3$  К/кбар);

3) температуры аномалии  $T_M \approx 100$  К ( $\partial T_M / \partial P = -5,8$  К/кбар).

Работа поддержана грантом РФФИ № 03-02-16237 и Программой РАН «Физика и механика сильно сжатого вещества».

1. M. Paraskevopoulos, F. Mayr, J. Hemberger, A. Loidl, R. Heichele, D. Maurer, V. Müller, A.A. Muchin, and A.M. Balbashov, *J. Phys.: Condens. Matter* **12**, 3993 (2000).
2. J. Hemberger, A. Krimmel, T. Kurz, H.-A. Krug von Nidda, V.Yu. Ivanov, A.A. Muchin, A.M. Balbashov, and A. Loidl, *Phys. Rev.* **B66**, 094410 (2002).
3. Х.Г. Богданова, А.Р. Булатов, В.А. Голенищев-Кутузов, Л.В. Елохина, А.В. Капралов, А.В. Королев, Э.А. Нейфельд, М.М. Шакирзянов, *ФТТ* **45**, 284 (2003).
4. A. Urushibara, Y. Moritomo, T. Arima, A. Asamitsu, G. Kido, and Y. Tokura, *Phys. Rev.* **B51**, 14103 (1995).
5. Y. Moritomo, A. Asamitsu, and Y. Tokura, *Phys. Rev.* **51**, 16491 (1995).
6. B. Dabrowski, X. Xiong, Z. Bukowski, R. Dybziński, P.W. Klamut, J.E. Siewenie, O. Chmaissem, J. Shaffer, C.W. Kimball, J.D. Jorgensen, and S. Short, *Phys. Rev.* **B60**, 7006 (1999).
7. Х.Г. Богданова, А.Р. Булатов, А.В. Королев, М.И. Куркин, Е.В. Розенфельд, *ФММ* **95**, 43 (2003).
8. A.M. Balbashov, S.G. Karabashev, Ya.M. Mukovskii, and S.A. Zverkov, *J. Cryst. Growth* **167**, 365 (1996).
9. Е.С. Ицкевич, В.Ф. Крайденев, А.Е. Петрова, В.А. Вентцель, А.В. Руднев, *ФНТ* **29**, 39 (2003).
10. A. Asamitsu, Y. Moritomo, Y. Tomioka, T. Arima, and Y. Tokura, *Nature* **373**, 409 (1995).
11. 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).
12. M. Hennon, F. Mousaa, G. Biotteau, J. Rodriguez-Carvajal, L. Pinsard, and A. Revcolevsci, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 1957 (1998); *Phys. Rev.* **B61**, 9513 (2000).
13. C.H. Chen and S.-W. Cheong, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 4042 (1996).

14. S. Mori, C.H. Chen, and S.-W. Cheong, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 3972 (1998); *Nature* **392**, 473 (1998).
15. M. Fath, S. Freisem, A.A. Menovsky, Y. Tomioka, J. Aarts, and J.A. Mydosh, *Science* **285**, 1540 (1999).
16. M. Uehara, S. Mori, C.H. Chen, and S.-W. Cheong, *Nature* **399**, 560 (1999).
17. D.D. Sarma, Dinesh Topwal, U. Manju, S.R. Krishnakumar, M. Bertolo, S. La Rosa, G. Cautero, T.Y. Koo, P.A. Sharma, S.-W. Cheong, and A. Fujimori, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 097202 (2004).
18. А.Е. Петрова, Е.С. Ицкевич, В.А. Венцель, В.Ф. Крайденов, А.В. Руднев, *ФНТ* **27**, 1123 (2001).
19. V. Skumryev, J. Nogues, J.S. Munoz, B. Martinez, R. Senis, J. Fortcuberta, L. Pinsard, A. Revcolevschi, and Y.M. Mukovskii, *Phys. Rev.* **B62**, 3879 (2000).

Kinetic properties and magnetic susceptibility  
of  $\text{La}_{0.825}\text{Sr}_{0.175}\text{MnO}_3$  under hydrostatic pressure

E.S. Itskevich, V.F. Kraidenov, and S.M. Kusmin

The magnetic susceptibility  $\chi$ , thermopower  $\alpha$  and resistivity  $\rho$  of manganite  $\text{La}_{0.825}\text{Sr}_{0.175}\text{MnO}_3$  are measured. Measurements were performed on single crystals in the temperature range 77–300 K under pressures up to 14 kbar. In all measurements a metal–insulator transition at  $T_C \approx 280$  K and a structures transition at  $T_{\text{str}} \approx 200$  K were observed. Their pressure dependencies are:  $\partial T_C / \partial P = +1.3$  K/kbar and  $\partial T_{\text{str}} / \partial P = -6.3$  K/kbar. The thermopower  $\alpha(T)$  is positive in all the cases, has a dome-like form and decreases with increasing pressure. The curve  $\chi(T)$  exhibits a peculiarity near 100 K, which is shifted by pressure towards lower temperatures ( $\partial T_M / \partial P = -5.8$  K/кбар). The physical reason for this peculiarity is discussed.

**Keywords:** thermopower, structures transition, magnetic susceptibility.