

## Магнитная восприимчивость $\text{La}_{0,875}\text{Sr}_{0,125}\text{MnO}_3$ под гидростатическим давлением до 1 ГПа

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

*Институт физики высоких давлений им. Л. Ф. Верещагина РАН  
г. Троицк, Московск. обл., 142190, Россия  
E-mail: apetrova@ns.hppi.troitsk.ru*

Статья поступила в редакцию 6 марта 2001 г.

Измерена магнитная восприимчивость монокристалла  $\text{La}_{0,875}\text{Sr}_{0,125}\text{MnO}_3$  под гидростатическим давлением до 1 ГПа. Определена температура Кюри  $T_C$  и температуры квантовых фазовых переходов  $T_M$  и  $T_{OO}$ . Найдена зависимость температуры этих переходов от давления:  $dT_C/dP = 18$  К/ГПа,  $dT_M/dP = 16$  К/ГПа и  $dT_{OO}/dP = 22$  К/ГПа. Полученная фазовая диаграмма демонстрирует, что изменение степени легирования  $x$  и приложенного давления могут идентично воздействовать на фазовые переходы.

Виміряно магнітну сприйнятливність монокристалу  $\text{La}_{0,875}\text{Sr}_{0,125}\text{MnO}_3$  під гідростатичним тиском до 1 ГПа. Визначено температуру Кюрі  $T_C$  та температури квантових фазових переходів  $T_M$  і  $T_{OO}$ . Знайдено залежність температури цих переходів від тиску:  $dT_C/dP = 18$  К/ГПа,  $dT_M/dP = 16$  К/ГПа та  $dT_{OO}/dP = 22$  К/ГПа. Отримана фазова діаграма демонструє, що змінення ступеню легування - та прикладеного тиску можуть ідентично впливати на фазові переходи.

PACS: 75.30.-m, 62.50.+p

Большой интерес к перовскитным манганатам возник в связи с открытием в этих веществах «колоссального магнитосопротивления». Предложенная в [1,2] теория «двойного обмена» была в дальнейшем дополнена учетом электрон-фононного взаимодействия и вызванными им ян-теллеровскими деформациями решетки [3]. Эти нарушения решетки часто сопровождаются структурными переходами и образованием малых поляронов. Манганаты имеют сложные фазовые диаграммы, связанные со структурным, орбитальным, спиновым и зарядовым упорядочениями [4,5]. Некоторые упорядочения могут происходить одновременно и носить либо статический, либо динамический характер. Полученные экспериментальным путем фазовые диаграммы манганатов, связывающие температуру и внешнее давление, крайне редки [6].

Ранее было исследовано влияние давления на термоэдс и электросопротивление образца  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  с  $x = 0,125$  [7]. Исследованию образцов с этим особым составом посвящено много работ [5,7–16]. При упорядоченном расположении примеси Sr по объему кристалла должно

происходить удвоение периода решетки, что может приводить к образованию кристаллической сверхструктуры и, как следствие, появлению новых интересных эффектов. Вблизи этой концентрации фазовая  $P$ - $T$ -диаграмма имеет наиболее сложный вид [17].

При более высоких концентрациях ( $x > x_C = 0,18$ ) образцы находятся уже в ферромагнитном металлическом состоянии, в котором при температуре меньшей температуры Кюри  $T_C$  магнитные переходы пока не наблюдали. Действительно, исследование температурной зависимости магнитной восприимчивости  $\chi$  на образцах  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  с  $x = 0,2$  и  $0,3$  под гидростатическим давлением до 1,8 ГПа, проведенное в работе [18], не выявило никаких особенностей в поведении  $\chi(T)$ . Однако однозначного понимания природы магнитных переходов при изменении температуры еще не достигнуто. Поэтому нами проведены измерения температурной зависимости магнитной восприимчивости под гидростатическим давлением до 1 ГПа на тех же образцах  $\text{La}_{0,875}\text{Sr}_{0,125}\text{MnO}_3$ , на которых измерены термоэдс и электросопротивление в [7].

## Методика измерений

Магнитная восприимчивость монокристаллических образцов  $\text{La}_{0,875}\text{Sr}_{0,125}\text{MnO}_3$  измерена модуляционным методом с регистрацией сигнала на основной частоте модуляции, равной 19 Гц [19]. Амплитуда модулирующего поля составляла 800 А/м. Давление создавали в камере фиксированного давления [20]. В качестве среды, передающей давление, использовали смесь керосин-масло (1:1). Модуляционную катушку помещали на корпусе камеры, а измерительную катушку с образцом внутри нее. Давление по мере охлаждения камеры измеряли манганиновым манометром сопротивления, температуру — термопарой медь — (медь+железо), расположенной внутри камеры высокого давления. Скорость охлаждения не превышала 1 К/мин.

При понижении температуры давление в камере уменьшается [21]. Критические точки на фазовой  $P$ - $T$ -диаграмме приведены с учетом сброса давления. На рис. 1, иллюстрирующем зависимость  $\chi(T)$ , давления соответствуют комнатной температуре. Зависимость эдс термопары от давления невелика. Так, при 1 ГПа для термопары (Au+Fe)-Cu в области гелиевых температур она меньше 2% [22].

Монокристаллы  $\text{La}_{0,875}\text{Sr}_{0,125}\text{MnO}_3$  предоставлены лабораторией А. М. Балбашова. Качество образцов установлено на основании детального рентгеноструктурного анализа [23].

## Результаты

На рис. 1 приведены результаты измерений температурной зависимости магнитной восприим-

чивости  $\chi$  для двух монокристаллических образцов при различных давлениях. Измерения проведены при одинаковых условиях, за исключением изменения давления. Изменение амплитуды сигнала может быть связано с механическими напряжениями или с отжигом при циклировании давления. Для построения фазовой диаграммы важно положение характерных точек, а не амплитуда сигнала. При охлаждении ниже 200 К начинается быстрый рост восприимчивости, затем наблюдаются два аномальных пика, дальнейший ход восприимчивости  $\chi(T)$  становится обычным для ферромагнетика. Резкое возрастание  $\chi(T)$ , как и в [15], мы связываем с переходом из парамагнитного состояния в ферромагнитное. Температура Кюри  $T_C$  определялась по точке перегиба на кривой  $\chi(T)$ . При нормальном давлении  $T_C = 187$  К, что согласуется с данными работ [5,7,14,16]. При увеличении давления  $T_C$  увеличивается со скоростью  $dT_C/dP = 18$  К/ГПа.

Максимум на зависимости  $\chi(T)$  при  $T \approx 150$  К связан, по-видимому, с фазовым переходом второго рода из проводящей ферромагнитной фазы к ферромагнитному изолятору [6,15]. В литературе принято обозначать эту температуру как  $T_{OO}$ . При увеличении давления  $T_{OO}$  увеличивается со скоростью  $dT_{OO}/dP = 22$  К/ГПа.

Происхождение максимума при 180 К при нормальном давлении будет подробно обсуждаться ниже. Температура, при которой наблюдается этот максимум, обозначена нами  $T_M$ . При увеличении давления  $dT_M/dP = 16$  К/ГПа.

Зависимости температур  $T_C$ ,  $T_{OO}$  и  $T_M$  от давления представлены на фазовой  $P$ - $T$ -диаграмме (см. рис. 2).

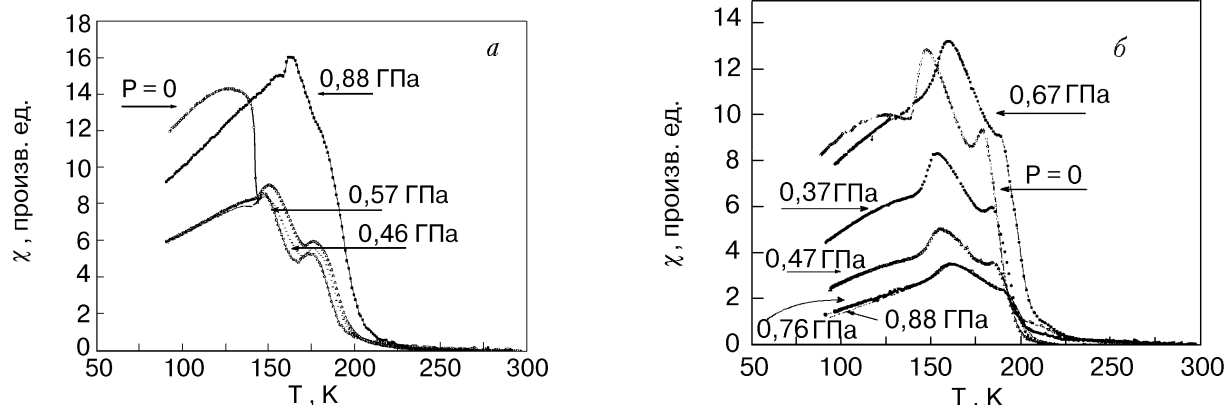


Рис. 1. Зависимость магнитной восприимчивости  $\chi$  от температуры  $T$  для двух монокристаллических образцов  $\text{La}_{0,875}\text{Sr}_{0,125}\text{MnO}_3$  (а и б) произвольной ориентации при различных давлениях. Величины давления приведены для комнатной температуры.

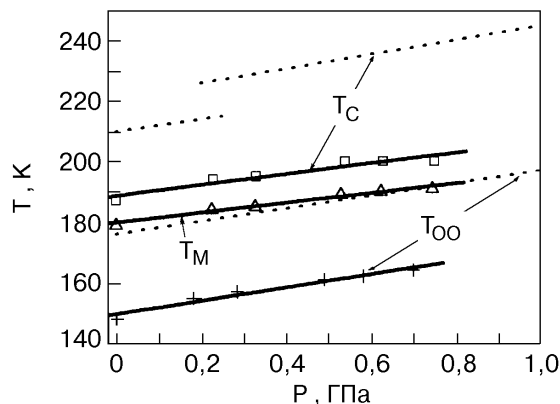


Рис. 2. Зависимость температур магнитных переходов от приложенного давления. Сплошные линии — наши измерения ( $x = 0,125$ ), пунктиром обозначены данные работы [6] ( $x = 0,14$ ).

### Обсуждение результатов

Наличие особенностей на зависимости  $\chi(T)$  (см. рис. 1) вблизи 150 и 180 К позволяет предположить, что, помимо перехода из парамагнитного в ферромагнитное состояние ( $T_C = 187$  К), происходят еще два квантовых магнитных перехода. Подобное поведение  $\chi(T)$  с пиками при  $T_{OO} = 149$  К и  $T_M = 175$  К при атмосферном давлении наблюдали на образце  $\text{La}_{0,875}\text{Sr}_{0,125}\text{MnO}_3$  в работе [15].

На рис. 3 приведены температурные зависимости  $\chi$  и термоэдс  $\alpha$  [7], которая имеет минимум при  $T \approx 175$  К. С увеличением давления температура, при которой наблюдается минимум  $\alpha(T)$ , растет практически с такой же скоростью, как и температура  $T_M$  максимума  $\chi(T)$ : 16 и 17 К/ГПа соответственно. Это позволяет предположить, что особенности поведения  $\chi(T)$  и  $\alpha(T)$  обусловлены одним и тем же переходом.

Природа магнитного перехода при  $T_M = 175$ –180 К не совсем ясна. Возможно, он обусловлен

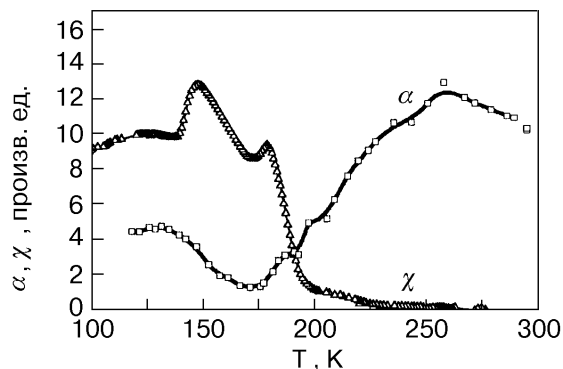


Рис. 3. Температурная зависимость восприимчивости  $\chi$  и термоэдс  $\alpha$  [7] при нормальном давлении.

фазовым расслоением на проводящую и непроводящую фазы. Проводящую фазу обычно отождествляют с ФМ поляронами, которые зарождаются еще в парамагнитной (ПМ) фазе при  $T > T_C$  [24] и существование которых в ПМ и АФМ матрицах обнаружено в широкой области температур 4,2–300 К [25–27]. По-видимому, рост термоэдс ниже  $T_M$  при продолжающемся уменьшении величины электросопротивления [7] также свидетельствует о фазовом расслоении образца. В работе [16] при  $T = 180$  К оптическими методами наблюдали появление раздвоения пика фононной моды с частотой  $350 \text{ см}^{-1}$ , связанной с изгибом октаэдров  $\text{MnO}_6$ . С понижением температуры это раздвоение увеличивается. Авторы [16] связывают этот эффект с фазовым разделением.

Ферромагнитное упорядочение делает энергетически невыгодными ян-теллеровские искажения решетки. При понижении температуры ниже точки Кюри они начинают сильно уменьшаться [25,28]. Уменьшение продолжается и ниже температуры  $T_M$ , пока при  $T_{OO} = 150$  К [7,14,15] (в [5]  $T_{OO} = 160$  К) не происходит структурный переход  $O'-O^*$ . Фаза  $O^*$  очень близка к высокотемпературной орторомбической фазе  $O$ , но с несколько большими ян-теллеровскими искажениями решетки, величина которых при дальнейшем понижении температуры уже практически не изменяется. Этот структурный переход сопровождается сильной перестройкой электронной структуры: ферромагнитный металл превращается в ферромагнитный изолятор (ФМИ).

О наличии магнитного перехода при  $T_{OO} = 150$  К, кроме пика на температурной зависимости магнитной восприимчивости, наблюдаемого нами и в работах [9,15], свидетельствуют также аномалии в поведении магнитного момента  $\mathbf{M}$ , обнаруженные в [5,12,14]. Начало локализации носителей при  $T = 150$  К подтверждают температурные зависимости электросопротивления, быстро растущего при понижении температуры ниже 150 К [7,10,12,14].

На основании нейтронных измерений, проведенных в [8], было сделано заключение, что переход металл–изолятор при  $T = T_{OO}$  в образцах с  $x = 0,125$  вызван образованием соизмеримой поляронно упорядоченной фазы. В такой фазе последовательно чередуются Mn–O слои с ян-теллеровскими искажениями, как в фазе  $O'$ , содержащими только ионы  $\text{Mn}^{3+}$ , со слоями без искажений, в которых поляроны (ионы  $\text{Mn}^{4+}$  с локализованными на них дырками) образуют правильную зарядоупорядоченную (ЗУ) квадратную решетку. Резонансное рентгеновское рассея-

ние на подобных образцах обнаружило при 150 К появление статического орбитального упорядочения (ОУ) АФ типа гибридизированных  $e_g$ -орбиталей [11]. Причем с понижением температуры АФ тип орбитального упорядочения переходит в Ф тип при неизменности спинового упорядочения Ф типа. Антиферромагнитный тип ОУ понижает  $E_{\text{kin}}$  электронов и сильно ослабляет двойной обмен. Ферромагнетизм спинов теперь целиком обусловлен суперобменом, которому благоприятствует ОУ [12]. Отсутствие двойного обмена способствует локализации носителей и переходу ФММ–ФМИ.

Вопрос о влиянии зарядового упорядочения на диэлектрические свойства легированных манганатов обсуждался в работе [13]. Расчет по модели Хартри–Фока дал для образца  $\text{La}_{0,875}\text{Sr}_{0,125}\text{MnO}_3$  два стабильных решения с возможными орбитальными и зарядовым упорядочениями. Но состояние ФМ и в этом случае реализуется лишь при наличии конечной деформации решетки, которая сохраняется при  $T \leq T_{OO}$  [28]. Именно эта деформация способна породить сверхструктуру (например, удвоение периода решетки) и привести к появлению щели в спектре носителей.

В соединениях  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  из-за разных равновесных длин связи La–O и Mn–O кубическая решетка искажается и переходит в ромбоэдрическую или орторомбическую. Линия Mn–O–Mn испытывает изгиб на угол  $\phi$ . Гидростатическое давление уменьшает расстояние Mn–O, асимметрию решетки и угол  $\phi$ . Это приводит к росту обменного интеграла соседних ионов Mn и увеличению матричного элемента перескока. Под действием давления уменьшается также угол между спинами  $t_{2g}$  соседних ионов Mn, так что в области температур вблизи  $T_C$  возрастает двойной обмен и увеличивается число ферромагнитных кластеров, что сопровождается падением сопротивления. С ростом ферромагнитной фазы уменьшаются ян-теллеровские искажения решетки [29]. При понижении температуры это приводит к более раннему структурному переходу  $O'-O^*$  и появлению ОУ. За счет спин-орбитального взаимодействия ОУ приводит к ФМ упорядочению спинов и их локализации, т.е. к фазе ферромагнетик–изолятор. Зависимость угла изгиба линии Mn–O–Mn от степени легирования  $x$  в соединениях  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  в орторомбической структуре изучалась в [9].

При наличии ян-теллеровских искажений влияние давления на  $T_C$  значительно увеличивается за счет оптических колебаний ионов кислорода [30]. Это приводит к уширению эффективной зоны  $W_{\text{eff}}$  и повышению  $T_C$ . Система переходит от сильной ( $J \gg W_{\text{eff}}$ ) к слабой ( $J \ll W_{\text{eff}}$ )

связи, где  $J$  — обменная энергия. Увеличение содержания Sr в  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  увеличивает средний ионный радиус, что аналогично внешнему давлению, т.е. растёт ковалентность связей,  $W_{\text{eff}}$  и  $T_C$ .

Расчет с использованием наших и литературных данных показывает, что для согласования величин  $T_{OO}$ ,  $T_M$  и  $T_C$ , характерных для образцов с  $x = 0,125$ ; 0,14 и 0,15, изменению  $\Delta x = + 0,01$  соответствует увеличение давления  $\Delta P \sim 0,7$  ГПа.

Наши результаты и данные работы [7] по зависимости температуры  $T_C$  от давления в пределах погрешности совпадают ( $dT_C/dP$  равно 18 и 16 К/ГПа соответственно). С увеличением степени легирования  $x$  производная по давлению сначала не изменяется (16 К/ГПа для  $x = 0,15$ ), а затем в ФМ фазе при  $x > x_C$  резко падает (2 К/ГПа для  $x = 0,4-0,5$ ) [18]. Наши результаты по температурам  $T_{OO}$  и  $T_C$  очень близки к данным работы [6], полученным на образце с  $x = 0,14$ . Обе температуры существенно растут с увеличением приложенного давления, показывая, что давление, как и величина легирования  $x$  (при  $x \leq 0,15$ ), способствует стабилизации ферромагнитных поляронов.

## Выводы

1. На температурной зависимости магнитной восприимчивости монокристаллов  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  с  $x = 0,125$  наблюдаются максимумы при двух температурах. Первый пик при  $T = T_{OO} = 150$  К мы связываем с магнитным переходом ФММ–ФМИ. Второй пик при  $T = T_M = 180$  К — с магнитным упорядочением в ФМ матрице.

2. Под гидростатическим давлением до 1 ГПа температуры магнитных переходов  $T_{OO}$ ,  $T_M$  и  $T_C$  растут со скоростью 22, 16 и 18 К/ГПа соответственно. Это свидетельствует о том, что давление стабилизирует ферромагнитную фазу.

3. Фазовые  $P$ – $T$ -диаграммы, полученные нами и в работе [6], демонстрируют, что изменение степени легирования  $x$  и приложенного давления  $P$  могут оказать на квантовые фазовые переходы идентичное воздействие.

Авторы выражают благодарность Э. Л. Нагаеву и Л. И. Королевой за полезное обсуждение полученных результатов и М. И. Банеевой за анализ фазового состава образцов.

Работа поддержана грантом Российского фонда фундаментальных исследований № 00-02-16019, программой РФ по ВТСП.

1. C. Zener, *Phys. Rev.* **82**, 403 (1951).
2. P.-G. de Gennes, *Phys. Rev.* **118**, 141 (1960).
3. A. J. Millis, P. B. Littlewood, and B. J. Shraiman, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 5144 (1995); A. J. Millis, B. J. Shraiman, and R. Mueller, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 175 (1996).
4. A. Urushibara, Y. Moritomo, T. Arima, A. Asamitsu, G. Kido, and Y. Tokura, *Phys. Rev.* **B51**, 14103 (1995).
5. H. Kawano, R. Kajimoto, M. Kubota, and H. Yoshizawa, *Phys. Rev.* **B53**, 2202 (1996); *Phys. Rev.* **B53**, R14709 (1996).
6. J.-S. Zhou and J. B. Goodenough, *Phys. Rev.* **B62**, 3834 (2000).
7. Е. С. Ицкевич, В. Ф. Крайденов, *ФТТ* (в печати).
8. Y. Yamada, O. Hino, S. Nohdo, R. Kanao, T. Inami, and S. Katano, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 904 (1996).
9. D. N. Argyriou, J. F. Mitchell, C. D. Potter, D. G. Hinks, J. D. Jorgensen, and S. D. Bader, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 3826 (1996); J. F. Mitchell, D. N. Argyriou, C. D. Potter, D. G. Hinks, J. D. Jorgensen, and S. D. Bader, *Phys. Rev.* **B54**, 6172 (1996).
10. L. Pinsard, J. Rodriguez-Carvajal, A. H. Moudden, A. Anane, A. Revcolevschi, and C. Dupas, *Physica* **B234–236**, 856, (1997).
11. Y. Endoh, K. Hirota, S. Ishihara, S. Okamoto, Y. Murakami, A. Nishizawa, T. Fukuda, H. Kimura, H. Nojiri, K. Kaneko, and S. Maekawa, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 4328 (1999).
12. H. Nojiri, K. Kaneko, M. Motokawa, K. Hirota, Y. Endoh, and K. Takahashi, *Phys. Rev.* **B60**, 4142 (1999).
13. T. Mizokawa, D. J. Khomskii, and G. A. Sawatzky, *Phys. Rev.* **B61**, R3776 (2000).
14. S. Uhlenbruck, R. Teipen, R. Klingeler, B. Buchner, O. Friedt, M. Hucker, H. Kierspel, T. Niemoller, L. Pinsard, A. Revcolevschi, and R. Gross, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 185 (1999).
15. V. Skumryev, J. Noguez, J. S. Munoz, B. Martinez, R. Senis, J. Fortcuberta, L. Pinsard, A. Revcolevschi, and Y. M. Mukovskii, *Phys. Rev.* **B62**, 3879 (2000).
16. J. H. Jung, K. H. Kim, H. J. Lee, J. S. Ahn, N. J. Hur, T. W. Noh, M. S. Kim, and J.-G. Park, *Phys. Rev.* **B59**, 3793 (1999).
17. J.-S. Zhou, J. B. Goodenough, A. Asamitsu, and Y. Tokura, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 3234 (1997).
18. Y. Moritomo, A. Asamitsu, and Y. Tokura, *Phys. Rev.* **B51**, 16491 (1995).
19. А. Г. Бударин, В. А. Вентцель, О. А. Воронов, А. В. Руднев, *Измерительная техника* № 4, 66 (1982).
20. Е. С. Ицкевич, *ПТЭ* № 4, 148 (1963).
21. В. А. Вентцель, Е. С. Ицкевич, А. Е. Петрова, А. В. Руднев, *ФТТ* **37**, 351 (1995).
22. Е. С. Ицкевич, В. Ф. Крайденов, *ПТЭ* № 6, 164 (1978).
23. А. М. Balbashov and S. K. Egorov, *J. Cryst. Growth.* **52**, 498 (1981).
24. J. M. De Teresa, M. R. Ibarra, P. A. Algarabel, C. Ritter, C. Marquina, J. Blassco, J. Garcia, A. del Moral, and Z. Arnold, *Nature* **386**, 256 (1997).
25. D. Louca, T. Egami, E. L. Brosha, H. Ruder, and A. R. Bishop, *Phys. Rev.* **B56**, R8475 (1997).
26. M. Hennion, F. Moussa, G. Biotteau, J. Rodriguez-Carvajal, L. Pinsard, and A. Revcolevschi, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 1957 (1998).
27. G. Allodi, R. De Renzi, and G. Guidi, *Phys. Rev.* **B57**, 1024 (1998).
28. E. L. Nagaev, *Phys. Status Solidi* **B186**, 9 (1994).
29. X. Xiong, B. Dabrowsky, O. Chmaisn, Z. Bukowski, S. Kolesnik, R. Dybzinski, and C. W. Kimball, *Phys. Rev.* **B60**, 10186 (1999).
30. V. Laukhin, J. Foutcuberta, J. I. Garcia-Munõz, and X. Obradors, *Phys. Rev.* **B56**, R-10009 (1997).

### Magnetic susceptibility of $\text{La}_{0.875}\text{Sr}_{0.125}\text{MnO}_3$ under hydrostatic pressure up to 1 GPa

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

The magnetic susceptibility of the single crystal  $\text{La}_{0.875}\text{Sr}_{0.125}\text{MnO}_3$  was measured under hydrostatic pressure up to 1 GPa. The Curie point  $T_C$  and the temperatures of quantum phase transitions  $T_M$  and  $T_{OO}$  were estimated. The pressure dependence of these temperatures was determined:  $dT_C/dP = 18$  K/GPa,  $dT_M/dP = 16$  K/GPa, and  $dT_{OO}/dP = 22$  K/GPa. The phase diagram obtained shows that variations in concentration  $x$  and applied pressure may have an identical effect on phase transitions.