

УДК 531.9+539.143.44+539.89  
© 1991

## МАГНИТНЫЕ СВЕРХТОНКИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ И СТРУКТУРНЫЙ ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД В $\text{La}_2\text{CuO}_4$ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ: $^{139}\text{La}$ ЯКР-ИССЛЕДОВАНИЯ

В. А. Бородин, В. Д. Дорошев, С. Ф. Иванов, М. М. Савоста, Е. Е. Соловьев

Методом ЯКР  $^{139}\text{La}$  в диапазоне температур 4.2—295 К исследовано влияние все-стороннего сжатия  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  (гидростатические давления до 17 кбар), на величину и направление локального магнитного поля на ядрах  $^{139}\text{La}$ , наводимого антиферромагнитно упорядоченными ионами меди. Полученные данные позволили восстановить ( $P, T$ )-фазовую диаграмму фазового превращения  $\text{Stca} \leftrightarrow I4/mmm$  и оценить скорость уменьшения величины магнитного момента иона меди под давлением.

1. Незамещенное соединение  $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$  послужило предметом многочисленных исследований, так как оно является родоначальником класса ВТСП  $\text{La}_{2-x}(\text{Sr}, \text{Ba})_x\text{CuO}_4$  и само по себе испытывает сверхпроводящий переход при значении  $\delta \geq 0.03 \div 0.1$ . Поскольку высокие давления оказывают очень сильное влияние на  $T_c$  этого класса ВТСП, актуально выполнить исследования влияния всестороннего сжатия на кристаллическую структуру и антиферромагнетизм незамещенного  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  с целью обнаружения корреляции этих свойств со сверхпроводимостью ВТСП на основе  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ .

В настоящем сообщении приведены данные, отражающие влияние высоких давлений до 17 кбар на величину и направление локального магнитного поля на ядрах  $^{139}\text{La}$ , наводимого в антиферромагнитном  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  электронными магнитными моментами ионов  $\text{Cu}^{2+}$ . Подобная информация, полученная методом ядерного квадрупольного резонанса ЯКР  $^{139}\text{La}$  впервые,<sup>1</sup> позволила восстановить ( $P, T$ )-фазовую диаграмму, отражающую структурное фазовое превращение из высокосимметричной тетрагональной фазы  $I4/mmm$  в низкосимметричную орторомбическую фазу  $\text{Stca}$ , а также оценить влияние давления на величину магнитного момента иона меди. Отметим, что ( $P-T$ )-фазовая диаграмма  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  исследовалась ранее рентгеноструктурным методом [2-4] и частично нейтронографически [5], однако результаты этих работ плохо согласуются друг с другом и являются высокотемпературными. Известно также единственное нейтронографическое исследование влияния давления на величину магнитного момента иона  $\text{Cu}^{2+}$  [6]. На наш взгляд, ЯКР-данные, хотя и являются более косвенными, представляют значительный интерес ввиду их независимого характера и высокой точности.

2. Спектр ЯКР  $^{139}\text{La}$  ( $I=7/2, \gamma=601.44$  Гц/Э,  $Q=0.21$  барн) в орторомбической фазе  $\text{Stca}$ , зарегистрированный в нулевом внешнем магнитном поле, состоит из девяти линий  $\nu_1 \div \nu_9$  в диапазоне частот 2—20 МГц. Такой сложный спектр образуется в результате взаимодействия квадрупольного момента ядра с градиентом электрического поля (ГЭП), не обладающим аксиальной симметрией, и его магнитного момента с локальным магнитным полем на ядре  $\text{H}_{\text{лок}}$  [7-10]. Поле  $\text{H}_{\text{лок}}$  вызывает зее-

<sup>1</sup> Описана неудачная попытка [1] исследования влияния высокого давления на статические параметры спектра ЯКР  $^{139}\text{La}$  в  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ .

мановское расщепление квадрупольных уровней, в результате чего происходит усложнение <sup>2</sup> спектра ЯКР, которое служит однозначным доказательством дальнего магнитного порядка в  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  при низких температурах, причем направление  $\mathbf{H}_{\text{лок}}$  относительно главной оси ГЭП является структурно-чувствительным параметром, отражающим степень орторомбических искажений исходной тетрагональной структуры  $I4/mmm$  [10-12].

Вопросам количественной обработки спектров ЯКР  $^{139}\text{La}$  в  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  посвящены работы [7-12]. Наиболее точно значение  $\mathbf{H}_{\text{лок}}$  может быть получено в результате численной диагонализации полного ядерного гамилтониана [8, 10], однако ввиду малости зеемановского члена по сравнению с чисто квадрупольным и малости фактора асимметрии ( $\eta \approx 0.01$  [10]) возможна упрощенная, но более наглядная аналитическая обработка спектров [12], которая использовалась и в настоящей работе <sup>3</sup>

$$\begin{aligned} \nu_{1,2} &= \nu_{3/2 \leftrightarrow 1/2} \mp (3/2) \gamma H_{\parallel} - (1/2) \gamma \sqrt{H_{\parallel}^2 + (4H_{\perp})^2}, \\ \nu_{3,4} &= \nu_{3/2 \leftrightarrow 1/2} \mp (3/2) \gamma H_{\parallel} + (1/2) \gamma \sqrt{H_{\parallel}^2 + (4H_{\perp})^2}, \\ \nu_{5,6} &= \nu_{5/2 \leftrightarrow 3/2} \mp \gamma H_{\parallel}, \\ \nu_{7,8} &= \nu_{7/2 \leftrightarrow 5/2} \mp \gamma H_{\parallel}. \end{aligned} \quad (1)$$

Зависимости (1) выведены в первом порядке теории возмущений для аксиально-симметричного ГЭП, причем  $H_{\parallel}$  и  $H_{\perp}$  — компоненты  $\mathbf{H}_{\text{лок}}$  вдоль и перпендикулярно главной оси  $z$  тензора ГЭП, а

$$\nu_{3/2 \leftrightarrow 1/2}^1 = (1/2) \nu_{3/2 \leftrightarrow 1/2}^1 = (1/3) \nu_{7/2 \leftrightarrow 5/2} = \nu_0 = (1/4h) eQV_{zz}. \quad (2)$$

В фазе  $C_{mca}$   $\eta \neq 0$ , однако по соображениям симметрии (точечная группа узлов (8f), занятых ионами  $\text{La}^{3+}$ ,  $m=2$ )  $\mathbf{H}_{\text{лок}}$  в кристаллографических осях также характеризуется только двумя компонентами, а соотношение (2) точно не выполняется, но может быть модифицировано с учетом рядов [13, 14] по четным степеням  $\eta$ . В таком случае для определения компоненты  $H_{\parallel}$  можно использовать линейные комбинации  $(\nu_8 - \nu_7)$ ,  $\dots$   $(\nu_2 - \nu_1)$ , а для компоненты  $H_{\perp}$  — комбинации  $(\nu_4 - \nu_2)$  и  $(\nu_3 - \nu_1)$  совместно с  $(\nu_4 - \nu_3)$  и  $(\nu_2 - \nu_1)$ .

Следует отметить, что при нормальном давлении для низкотемпературных данных независимо от способа обработки спектров разными исследователями получены практически совпадающие результаты:  $\theta = \text{arctg}(H_{\perp}/H_{\parallel}) = 78.3 \div 78.8^\circ$ ,  $H_{\text{лок}} \approx 1000$  Э. Таким образом, угол  $\theta$  между  $\mathbf{H}_{\text{лок}}$  и осью  $z$  ГЭП в фазе  $C_{mca}$  отличается от значения  $90^\circ$  на весьма большую величину  $\sim 11 \div 12^\circ$ . Расчеты [10, 12], основанные на точечной модели и учитывающие АФ-структуру  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  типа «шахматная доска», определенную нейтронографически [15] ( $\mu_{\text{Cu}} \parallel c$ ,  $a < c < b$ ), показывают, что это отличие является суммарным результатом отклонения оси  $z$  ГЭП от оси  $b$  на  $7-9^\circ$  и направления  $\mathbf{H}_{\text{лок}}$  от оси  $c$  на  $2^\circ$  в плоскости  $bc$ . В то же время в тетрагональной фазе  $I4/mmm$   $\mathbf{H}_{\text{лок}}$  лежит в базисной плоскости и ось  $z$  ГЭП направлена точно вдоль тетрагональной оси, так что  $\theta \equiv 90^\circ$ . Следовательно, параметр  $(90^\circ - \theta)$  может служить надежным критерием для детектирования орторомбических искажений  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  методом ЯКР  $^{139}\text{La}$ .

3. Регистрация спектров ЯКР выполнена импульсным методом Хана в процессе непрерывной развертки несущей частоты с использованием стробоскопического накопителя. Для повышения точности измерения частот  $\nu_{1-8}$  производилась многократная запись спектров и их статистическая обработка на ЭВМ. Измерения выполнены при трех фиксированных температурах: 4.2, 77 и 295 К.

<sup>2</sup> В отсутствие  $\mathbf{H}_{\text{лок}}$  спектр состоял бы из трех линий для переходов  $\pm 7/2 \leftrightarrow \pm 5/2$ ,  $\pm 5/2 \leftrightarrow \pm 3/2$ ;  $\pm 3/2 \leftrightarrow \pm 1/2$ , поскольку асимметрия ГЭП при полувторомбическом спине не снимает вырождения уровней.

<sup>3</sup> Не выписана частота труднонаблюдаемой низкочастотной линии ( $\sim 2.4$  МГц)  $\nu_9 = \gamma \sqrt{H_{\parallel}^2 + (4H_{\perp})^2}$ .

Исследовался поликристаллический образец  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ , деоксидированный в вакууме при  $900^\circ\text{C}$  в течение 8 ч. Образец характеризуется высоким значением  $T_N \geq 310\text{ K}$  и узкими линиями ЯКР. Так, в зависимости от вида квантового перехода ширина линии на полувысоте составляла 30–40 кГц. Для сравнения укажем, например, что в работах [7, 9] использовались образцы с  $\Delta\nu_{0,5} \approx 150 \div 200$  кГц. Малые ширины линий свидетельствуют о высокой степени стехиометрии исследованного образца. Образец был сплавлен с парафином для предотвращения деградации и уменьшения влияния пор на однородность давления. Применялись стальная камера типа «цилиндр—поршень» и криостаты, описанные в [16]. Величина давления при 77 и 300 К измерялась манганиновым манометром по методике [17], а при 4.2 К — ЯМР манометром [18] на основе  $\text{FeVO}_3$ .

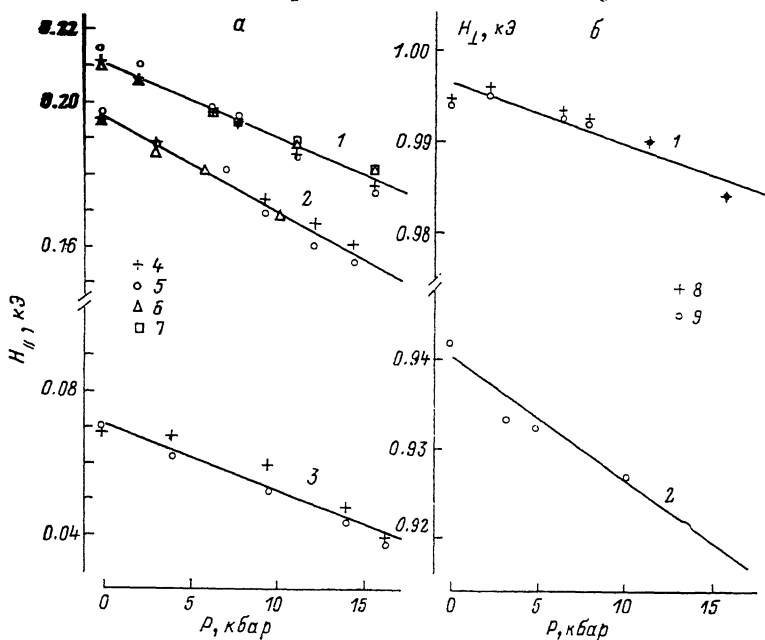


Рис. 1. Барические зависимости компонент  $H_{\parallel}$  (а),  $H_{\perp}$  (б) локального магнитного поля на ядрах  $^{139}\text{La}$  в  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ .  $T = 4.2$  (1), 77 (2), 295 К (3).

Линейные комбинации частот (1), использованные при обработке данных:  $(\nu_8 - \nu_7)$  (4),  $(\nu_8 - \nu_6)$  (5),  $(\nu_4 - \nu_6)$  (6),  $(\nu_2 - \nu_1)$  (7),  $(\nu_4 - \nu_2)$  (8),  $(\nu_8 - \nu_1)$  (9). Сплошные линии — аппроксимация по методу наименьших квадратов.

4. На рис. 1 представлены барические зависимости компонент локального магнитного поля на ядре  $H_{\parallel}(P)$  и  $H_{\perp}(P)$  для трех фиксированных температур. К сожалению, вследствие слабости сигналов на частотах  $\nu_1 \div \nu_4$  нам не удалось получить зависимость  $H_{\perp}(P)$  при 295 К. Приведенные данные показывают, что различные линейные комбинации (1), использованные при отработке экспериментальных значений частот  $\nu_1(P) \div \nu_8(P)$ , приводят практически к совпадающим результатам. Следовательно, зависимости (1) в данном случае описывают эксперимент вполне адекватно.<sup>4</sup>

На рис. 1 сплошными линиями представлены результаты аппроксимации по методу наименьших квадратов барических зависимостей линейной функцией

$$H_{\parallel, \perp}(P, T) = H_{\parallel, \perp}(0, T) + (\partial H_{\parallel, \perp} / \partial P)_T P, \quad (3)$$

полученные значения коэффициентов приведены в таблице. Видно, что компоненты  $H_{\parallel}$  и  $H_{\perp}$ , а следовательно, и  $H_{\text{ток}} = \sqrt{H_{\parallel}^2 + H_{\perp}^2}$  уменьшаются с ростом давления. Возможные механизмы падения величины  $H_{\text{ток}}$  при

<sup>4</sup> Экспериментальные зависимости  $\nu_1(P) \div \nu_8(P)$ ,  $\nu_Q(P)$  и  $\eta(P)$  будут приведены в работе, посвященной электрическим СТВ в  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  под давлением.

T, K	$H_{\parallel}(0)$	$H_{\perp}(0)$	$H_{10\text{K}}(0)$	$\frac{1}{H_{\parallel}} \frac{\partial H_{\parallel}}{\partial P}$	$\frac{1}{H_{\perp}} \frac{\partial H_{\perp}}{\partial P}$	$\frac{1}{H_{10\text{K}}} \frac{\partial H_{10\text{K}}}{\partial P}$
	кЭ			$10^{-4}$ кбар $^{-1}$		
4.2	0.211	0.996	1.018	-9.78	-0.66	-1.08
77	0.196	0.940	0.960	-13.3	-1.47	-1.88
295	0.072	—	—	-26.1	—	—

всестороннем сжатии  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  будут обсуждены ниже. Однако важен тот факт, что относительная скорость падения  $H_{\parallel}$  с давлением на порядок величины превышает скорость уменьшения  $H_{\perp}$ . Это однозначно свидетельствует об уменьшении угла  $90^\circ - \theta = \text{arctg}(H_{\parallel}/H_{\perp}) \approx H_{\parallel}/H_{\perp}$ , т. е. об уменьшении под давлением орторомбических искажений в фазе *Стса*. Оценим величину критического давления  $P_k$  кристаллографического превращения  $\text{Стса} \leftrightarrow I4/mmm$ , линейно экстраполируем экспериментальные данные к значению  $(90^\circ - \theta) = 0$  ( $H_{\parallel} = 0$ ), характерному для тетрагональной структуры. Для температур 4.2, 77 и 295 К получаем критические давления 102, 75 и 38 кбар соответственно. Эти данные совместно со значением [2] критической температуры  $T_k \approx 540$  К для деоксидированного кристалла при нормальном давлении позволяют восстановить  $(P, T)$ -фазовую

диаграмму  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ . На рис. 2 изображена полученная диаграмма совместно со структурными данными других авторов.

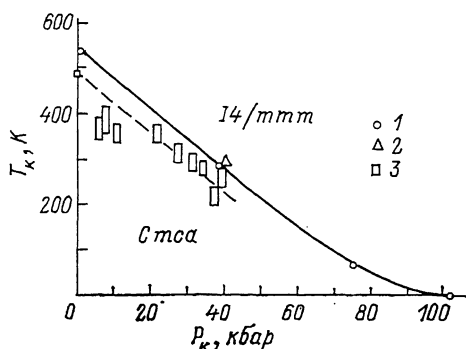


Рис. 2.  $(P, T)$ -фазовая диаграмма  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ , отражающая кристаллографический фазовый переход  $\text{Стса} \leftrightarrow I4/mmm$ .

1 — зависимость  $T_k$  от  $P$  на основании настоящих ЯКР-исследований, 2 — нейтронографические данные [2], 3 — рентгеноструктурные данные [3].

Отметим, что давление стабилизирует тетрагональную фазу  $I4/mmm$ , причем при  $P \geq 100$  кбар орторомбическая фаза подавлена при любой температуре. По ЯКР-данным, приведенным на рис. 2, начальный наклон зависимости  $T_k(P)$  составляет  $-6.5$  К·кбар $^{-1}$ . Этот наклон точно совпадает со значением, полученным в работе [3] в результате рентгеноструктурных исследований практически без экстраполяции (штриховая линия), хотя линия фазовых переходов, по данным [3], лежит, как видно, несколько ниже. Такое поведение может быть обусловлено отличием кислородных индексов изученных образцов.

Следует также отметить, что линейная экстраполяция данных, произведенная в настоящей работе, в принципе должна приводить к слегка завышенным значениям  $P_k$ . Действительно, если фазовый переход  $I4/mmm \leftrightarrow \text{Стса}$  является переходом второго рода [19], то вблизи  $P_k$  (критическая область) наклон  $H_{\parallel}(P)$  должен возрастать и переход осуществится раньше, чем это предсказывает линейная экстраполяция. Другой источник взаимной несогласованности данных, полученных разными методами, заключается в выборе параметра порядка. Строго говоря, в формировании параметра порядка  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  принимают участие смещения всех ионов, кроме  $\text{Cu}^{2+}$  [20]. Представленные на рис. 2 рентгеноструктурные данные [3] отражают поведение параметра порядка, в качестве которого выбран на-

клон большой оси кислородного октаэдра по отношению к оси  $b$ , совпадающей с тетрагональной осью фазы  $I4/mmm$ . В то же время точка на рис. 2  $P_k = 40$  кбар при комнатной температуре, полученная в [5] нейтронографически, отражает поведение параметра  $2(c-a)/(c+a)$ , т. е. орторомбической деформации исходной тетрагональной ячейки, которая квадратична по параметру порядка [20]. Эта точка в работе [5] также получена линейной экстраполяцией от давлений  $\sim 9$  кбар и прекрасно совпадает с нашими данными для комнатной температуры. В настоящей работе параметром порядка является угол  $(90^\circ - \theta) \approx H_1/H_\perp$ , который сложным образом связан с кристаллографическими искажениями. Тем не менее сравнение данных ЯКР с данными структурных исследований [3, 5] в области температур  $T \geq 300$  К показывает, что резонансная методика обладает удовлетворительной точностью. Это позволяет считать, что полученные нами впервые низкотемпературные данные также являются достаточно надежными. В пользу надежности этих данных свидетельствуют и хорошие гидростатические условия ЯКР-эксперимента, в то время как рентгеноструктурные исследования [3] выполнены в квазигидростатических условиях.

На рис. 1 не представлены результаты работы [4], в которой исследовалась структура  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  при квазигидростатических давлениях до 150 кбар. Полученные в [4] строго линейные зависимости параметров решетки вплоть до 150 кбар свидетельствуют о правомерности линейной экстраполяции данных от умеренно высоких давлений. Однако в работе [4] при комнатной температуре из условия исчезновения орторомбических деформаций получается очень высокое значение критического давления  $\sim 120$  кбар. Это значение  $P_k$  не согласуется ни с одним из известных исследований, что, по мнению авторов работы [5], является следствием немонокроматичности использованного в [4] синхротронного источника.

5. Оценим на основании измеренных значений  $(1/H_{\text{лок}})(\partial H_{\text{лок}}/\partial P)$  скорость изменения магнитного момента иона меди  $\mu_{\text{Cu}}$  с давлением. Ранее в работе [6] методом дифракций нейтронов для  $(1/\mu_{\text{Cu}})(\partial \mu_{\text{Cu}}/\partial P)$  было получено значение  $-8 \cdot 10^{-3}$  кбар $^{-1}$ , которое относится к диапазону температур 140—180 К, причем температура Нееля исследованного в [6] образца составляла  $\sim 220$  К. Очевидно, что данные работы [6] являются высокотемпературными, поскольку температура измерения близка к значению  $T_N$ . В такой ситуации полученный результат может отражать не столько изменение ковалентности (делокализации спиновой плотности) при сжатии, проявляющееся и при 0 К, сколько изменение среднего термодинамического значения момента  $\langle \mu_{\text{Cu}} \rangle$  вследствие изменения  $T_N$  под давлением. Действительно, если причиной трехмерного упорядочения в слоистом квазидвумерном антиферромагнетике является, например, межплоскостный обмен, то  $T_N \sim M^2 J / \ln(J/J_\perp)$  и изменение межплоскостного обменного интеграла  $J_\perp$  и особенно внутривоскостного  $J$  под давлением будет влиять на  $T_N$  и, следовательно, на значение  $\langle \mu_{\text{Cu}} \rangle$  при фиксированной высокой температуре. Только низкотемпературные исследования, проведенные при  $T \ll T_N$ , могут дать информацию о поведении  $\mu_{\text{Cu}}(P)$  в чистом виде. В этом смысле полученные нами при  $T = 4.2$  и 77 К значения  $(1/H_{\text{лок}})(\partial H_{\text{лок}}/\partial P)$  являются весьма важными, хотя они и не столь прямые, как нейтронографические данные работы [6].

Локальное поле на ядрах  $^{139}\text{La}$  в  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  является суммой дипольного поля  $H_{\text{дип}}$ , индуцированного окружающими ионами  $\text{Cu}^{2+}$ , и косвенного сверхтонкого поля  $H_{\text{сств}}$ , обусловленного переносом спиновой плотности в цепочках  $\text{Cu}^{2+} - \text{O}^{2-} - \text{La}^{3+}$

$$H_{\text{лок}} = H_{\text{дип}} + H_{\text{сств}} \quad (4)$$

Дипольное поле может быть с достаточной точностью рассчитано непосредственным суммированием в приближении точечных магнитных моментов ионов  $\text{Cu}^{2+}$ . При  $\mu_{\text{Cu}} \parallel c$  [15] и величине  $\mu_{\text{Cu}} \approx 0.6 \mu_B$  (такой момент характерен для деоксидированных кристаллов с высоким значением  $T_N \approx$

$\approx 300$  К) вычисление дипольных решеточных сумм в сфере  $r \leq 4a$  приводит к величине  $H_{\text{дип}} = 550$  Э. При низких температурах в фазе *Стса*  $H_{\text{дип}}$  составляет с осью *c* угол  $\sim 2.4^\circ$ . Близкие значения ( $555$  Э и  $2.2^\circ$ ) получены в работе [10] суммированием в сфере  $r \leq 40$  Å. В то же время косвенное сверхтонкое поле должно по направлению совпадать с направлением спина иона  $\text{Cu}^{2+}$ , т. е. с направлением  $\mu_{\text{Cu}}$  при замороженном орбитальном вкладе (ось *c*). Столь малый угол между  $H_{\text{дип}}$  и  $H_{\text{кств}}$  позволяет с большой точностью считать, что

$$H_{\text{лок}} = H_{\text{дип}} + H_{\text{кств}}, \quad (5)$$

причем дипольный вклад в  $H_{\text{лок}}$  составляет 55 %.

При постоянстве величины  $\mu_{\text{Cu}}$  сжатие кристалла должно приводить к росту  $H_{\text{лок}}$  как вследствие роста  $H_{\text{дип}}$  ввиду уменьшения межатомных расстояний, так и вследствие увеличения  $H_{\text{кств}}$  в результате увеличения перекрытия волновых функций анионов и катионов. Такое нормальное поведение  $H_{\text{кств}}$  наблюдается, например, в оксидах железа для связей  $\text{Fe}^{3+} \uparrow - \text{O}^{2-} - \text{Fe}^{3+} \downarrow$  [21].

Поэтому наблюдаемое уменьшение с давлением величины  $H_{\text{лок}}$  несомненно обусловлено падением величины момента  $\mu_{\text{Cu}}$  главным образом вследствие усиления переноса *p*-электронов  $\text{O}^{2-}$  в незанятую *3d*-орбиталь ионов  $\text{Cu}^{2+}$  [21]. Принимая  $H_{\text{кств}} = a_0 \mu_{\text{Cu}}$ ,  $H_{\text{дип}} \sim \mu_{\text{Cu}}$ , полагая сжатие  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  конформным,<sup>5</sup> а также пренебрегая изменением константы косвенной сверхтонкой связи  $a_0$  от давления по сравнению с изменением  $\mu_{\text{Cu}}$ , легко получить оценочное соотношение

$$\frac{1}{H_{\text{лок}}} \frac{\partial H_{\text{лок}}}{\partial P} = \frac{1}{\mu_{\text{Cu}}} \frac{\partial \mu_{\text{Cu}}}{\partial P} + \frac{H_{\text{дип}}}{H_{\text{лок}}}, \quad (6)$$

где  $\chi$  — объемная сжимаемость. Принимая для  $\chi$  значение  $7.4 \times 10^{-4}$  кбар<sup>-1</sup> [5], мы можем оценить, что при 4.2 К  $(1/\mu_{\text{Cu}}) (\partial \mu_{\text{Cu}}/\partial P) \approx -1.5 \cdot 10^{-3}$  кбар<sup>-1</sup>, а при 77 К —  $2.3 \cdot 10^{-3}$  кбар<sup>-1</sup>.

Таким образом, по данным ЯКР  $^{139}\text{La}$  (в принятом приближении), скорость уменьшения с давлением величины магнитного момента иона  $\text{Cu}^{2+}$  при низких температурах приблизительно в 5 раз меньше, чем это измерено методом магнитной нейтронографии в работе [6] при 140—180 К. Полученные низкотемпературные результаты могут оказаться весьма полезными для проверки точности микроскопических расчетов антиферромагнитного основного состояния  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ .

Отмеченное выше значительное расхождение высокотемпературных данных работы [6] и настоящих низкотемпературных данных свидетельствует об уменьшении значения  $T_N$  при сжатии. Можно указать две главные причины изменения  $T_N$   $\text{La}_2\text{CuO}_4$  под давлением. Во-первых, это обсуждавшееся выше изменение обменных интегралов  $J$ ,  $J_{\perp}$ , которое при приближенном постоянстве углов связи  $\text{Cu}^{2+} \uparrow - \text{O}^{2-} - \text{Cu}^{2+} \downarrow$  должно приводить к росту  $T_N$ . Во-вторых, это уменьшение степени орторомбических искажений исходной тетрагональной структуры *I4/mmm*. В приближении среднего поля молекулярное поле от ближайших соседей в тетрагональной фазе полностью погашается [22], так что подавление орторомбичности давлением должно приводить к падению  $T_N$ . Уменьшение  $T_N$  с давлением было экспериментально обнаружено в работе [23] по сдвигу максимума восприимчивости при  $T_N$  ( $\partial T_N/\partial P = -0.5$  К/кбар) и по сдвигу минимума производной  $\partial R/\partial T$  электросопротивления ( $\partial T_N/\partial P = -1$  К/кбар). Эти данные качественно подтверждены также в исследовании [24]. Однако

<sup>5</sup> Анизотропия сжимаемости  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  достаточно надежно установлена в работе [6]. Однако немонотонное изменение с давлением координат иона  $\text{La}^{3+}$  в диапазоне давлений 0—9 кбар [5] является проблематичным, что ставит под сомнение необходимость проведения точных расчетов  $H_{\text{дип}}$  в функции давления с учетом анизотропии сжимаемости.

в работе [6] более прямые нейтроннографические исследования наглядно демонстрируют рост  $T_N$  с давлением со скоростью  $+1.8$  К/кбар.

Нам представляется, что для разрешения накопившихся противоречий и определения истинного знака  $\partial T_N / \partial P$  в  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  должны быть выполнены исследования ЯКР  $^{139}\text{La}$  под давлением в окрестности  $T_N$ . Результаты работы [25] показывают, что магнитный фазовый переход в  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  является переходом первого рода, причем вблизи  $T_N$  реализуются гетерогенное состояние вследствие сосуществования в достаточно широком диапазоне температур антиферромагнитной и парамагнитной фаз. Наличие гетерогенной области вблизи  $T_N$  отмечено также в мессбауэровском исследовании [26]  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ , допированного  $^{57}\text{Fe}$ . По этой причине методики измерения  $T_N$ , основанные на регистрации температурных аномалий таких интегральных макроскопических характеристик, как электропроводность и магнитная восприимчивость, могут давать искаженные результаты вследствие изменения под давлением ширины гетерогенной области. В то же время микроскопическая методика ЯКР  $^{139}\text{La}$  позволяет получать информацию о значении  $T_N$ , основываясь на сигналах только антиферромагнитной фазы [25].

Авторы признательны А. П. Леванюку и А. В. Залескому за обсуждение результатов исследований, А. А. Бушу за предоставленные образцы, а также А. Н. Молчанову за помощь в измерениях.

#### Список литературы

- [1] Kumagai K., Aoki H., Watanabe I. et al. // J. Phys. Soc. Jap. 1988. V. 57. N 4. P. 1155—1158.
- [2] Moret R., Pouget J. P., Noguera C., Collin G. // Physica C. 1988. V. 153—155. P. 968—969.
- [3] Kim H. J., Moret R. // Physica C. 1988. V. 156. P. 363—368.
- [4] Akhtar M. J., Cutlon C. R. A., Clark S. M., Temmerman W. M. // J. Phys. C: Solid State Phys. 1988. V. 21. P. L917—L920.
- [5] Howard C. J., Nelves R. J. // Sol. St. Commun. 1989. V. 69. N 3. P. 261—264.
- [6] Katano S., Mori N., Takahashi H., Takei H. // J. Phys. Soc. Jap. 1989. V. 58. N 11. P. 3890—3893.
- [7] Kitaoka Y., Hiramatsu S., Ishida K. et al. // J. Phys. Soc. Jap. 1987. V. 56. N 9. P. 3024—3027.
- [8] Lütgemeier H., Pieper M. W. // Solid State Commun. 1987. V. 64. N 2. P. 267—270.
- [9] Furo I., Janossy A. // Jpn. J. Appl. Phys. 1987. V. 26. N 8. P. L1307—L1309.
- [10] Nishihara H., Yasuoka H., Shimizu T. et al. // J. Phys. Soc. Jap. 1987. V. 56. N 12. P. 4559—4570.
- [11] Айбиндер Н. Е. // ФТТ. 1989. Т. 31. № 9. С. 240—242.
- [12] Дорошев В. Д., Савоста М. М. // Письма в ЖЭТФ. 1989. Т. 50. № 7. С. 328—330.
- [13] Wang T. C. // Phys. Rev. 1955. V. 99. N 2. P. 566—577.
- [14] Гречишкин В. С., Ядерные квадрупольные взаимодействия в твердых телах. М.: Наука, 1973. 263 с.
- [15] Freltoft T., Fisher J. E., Shirane G. et al. // Phys. Rev. B. 1987. V. 36. N 1. P. 826—828.
- [16] Бородин В. А., Дорошев В. Д., Иванов С. Ф. и др. // Препринт (Донецкий ФТИ АН УССР). 1989. № 89-42.
- [17] Томпсон Дж. // Приборы для научных исследований. 1984. № 2. С. 90—94.
- [18] Дорошев В. Д., Ковтун Н. М., Молчанов А. Н., Прокопов А. Д. // Деп. в ВИНТИ. 1986. № 2915-B86.
- [19] Böni P., Axe J. D., Shirane G. et al. // Physica B. 1989. V. 156. P. 902—905.
- [20] Красинькова М. В., Мойжес Б. Л. // ФТТ. 1989. Т. 32. № 1. С. 318—321.
- [21] Sawatzky G. A., Boekema C., van der Woude F. // Proc Conf. on Mössbauer Spectrometry. Dresden, 1971. V. 1. P. 238—252.
- [22] Endoh Y. // Phase Transitions. 1989. V. 15. P. 223—240.
- [23] Barbara B., Beille J., Draperi A. et al. // J. de Physique. 1988. Colloq. C8. Suppl. N 12. Tome 49. P. C8-2139—C8-2140.
- [24] Aronson M. C., Cheong S.-W., Garzon F. H. et al. // Phys. Rev. B. 1989. V. 39. N 16. P. 11445—11448.
- [25] Бородин В. А., Дорошев В. Д., Иванченко Ю. М., Савоста М. М., Филиппов А. Э. // Письма в ЖЭТФ. 1990. Т. 52. № 9. С. 1073—1078.
- [26] Tang H., Xiao G., Singh A. et al. // J. Appl. Phys. V. 67. N 9. P. 4518—4520.