

# Высокочастотные ультразвуковые исследования структурного фазового перехода в монокристалле $\text{La}_{0.875}\text{Sr}_{0.125}\text{MnO}_3$

© Х.Г. Богданова, А.Р. Булатов, В.А. Голенищев-Кутузов, Р.Ф. Мамин, А.А. Потапов

Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского Российской академии наук,  
420029 Казань, Россия

E-mail: [acustica@kfti.knc.ru](mailto:acustica@kfti.knc.ru)

(Поступила в Редакцию 6 июня 2006 г.)

Акустическими методами на частоте  $f = 500$  МГц исследованы особенности фазового перехода из неупорядоченного в упорядоченное орбитальное состояние, сопровождающееся искажением октаэдров  $\text{MnO}_6$  в монокристалле  $\text{La}_{0.875}\text{Sr}_{0.125}\text{MnO}_3$ , вызванное кооперативным эффектом Яна-Теллера. По резкому изменению затухания, скорости акустических волн и температурному гистерезису этот переход можно отнести к фазовому переходу первого рода. Обнаружено значительное изменение параметров акустических волн во всем интервале существования кооперативного искажения структуры. Приложение внешнего магнитного поля смещает структурный фазовый переход в сторону низких температур.

Работа поддержана РФФИ (грант № 05-02-16087 и 05-02-17182).

PACS: 64.60.-i, 43.35.+d

Монокристаллы лантан-стронциевого манганита с  $x = 0.125$  с самого начала исследования манганитов и до наших дней, являются модельными образцами для изучения сложного взаимодействия решетки, спинового, орбитального и зарядного порядка и его влияния на физические свойства. В зависимости от температуры в них были обнаружены магнитный и структурные переходы. Ранее считалось [1–3], что при  $T = 270$  К происходит структурный переход от орторомбической структуры  $O$  к орторомбической структуре  $O'$  с проявлением кооперативных ян-теллеровских (ЯТ) искажений. При понижении температуры до  $T = 183$  К происходит переход от парамагнитной к ферромагнитной фазе. Далее при  $T = 150$  К возникает структурный переход к фазе  $O''$ , имеющей также орторомбическую структуру, но сопровождающийся подавлением кооперативных ЯТ-искажений. Считалось, что переход  $O' \rightarrow O''$  обратен переходу  $O \rightarrow O'$ . Позднее [4–6] с помощью высокоразрешающей дифракции синхротронных рентгеновских пучков было установлено, что при переходе  $O \rightarrow O'$  орторомбическая структура (пространственная группа симметрии  $Pbnm$ ) сменяется моноклинной структурой ( $P2_1/c$ ), а при переходе  $O' \rightarrow O''$  моноклинная структура заменяется на триклинную ( $P1$ ). Но в ряде случаев, как отмечают сами авторы, результаты, полученные с помощью нейтронной и рентгеновской дифракции, требуют подтверждения другими методами вследствие расщепления пиков рефлексов и большого их перекрытия. На макроскопическом уровне с помощью магнитометрии и дилатометрии было обнаружено, что небольшая намагниченность образца с  $x = 0.125$  уже возникает выше температуры перехода  $O \rightarrow O'$ , а сам переход сопровождается гигантской стрикцией ( $\Delta L/L \sim 10^{-3}$  [5]).

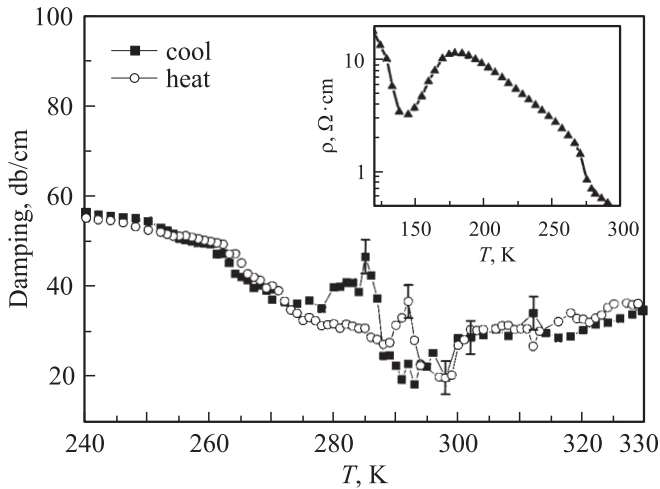
До сих пор нет единой модели характера ЯТ-упорядочения в интервале существования фазы  $O'$ . Ранее предполагалось, что оно связано с зарядовым

упорядочением среди ионов  $\text{Mn}^{3+}$  и  $\text{Mn}^{4+}$  [7]. Однако позднее [15] с помощью подобных же экспериментов предпочтение было отдано орбитальному упорядочению.

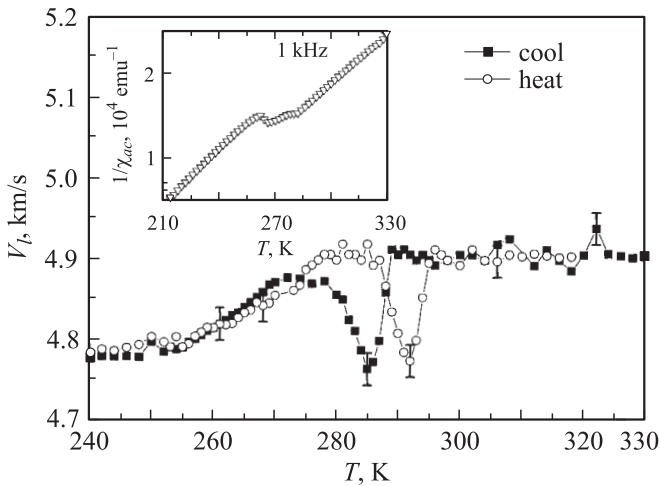
В настоящее время для изучения структурных переходов широко используются ультразвуковые методы, которые позволяют получить дополнительную информацию об изменениях структуры и особенностях фазовых переходов. Мы провели экспериментальное исследование температурной зависимости затухания и скорости ультразвуковых волн, что позволило получить новую информацию об особенностях высокотемпературного фазового перехода.

Монокристаллический образец манганита лантана состава  $\text{La}_{0.875}\text{Sr}_{0.125}\text{MnO}_3$  имел цилиндрическую форму диаметром 5 и длиной 3.2 мм, торцы которого были плоскопараллельны. Измерения затухания и скорости продольной акустической волны проводились на импульсном акустическом спектрометре на частоте  $f = 500$  МГц. Использовалась схема пьезопреобразователь–образец–пьезопреобразователь. Ультразвуковые волны в виде коротких импульсов с длительностью  $\tau_i = 0.5–1 \mu\text{s}$  и частотой следования  $f = 0.2–10$  кГц возбуждались и детектировались стержневыми пьезопреобразователями из ниобата лития  $z$ -среза и распространялись вдоль оси [001] образца. Измерения параметров ультразвуковых волн при отсутствии и приложении внешнего магнитного поля проводились в интервале температур  $T = 180–330$  К. Скорость изменения температуры при нагревании и охлаждении образца составляла  $\partial T/\partial t \approx 0.1$  К/мин.

Были обнаружены аномалии в затухании и скорости распространения акустических волн в температурном интервале  $T = 260–300$  К (рис. 1). При понижении температуры от  $T = 330$  К вблизи  $T = 290$  К наблюдается резкое возрастание затухания с пиком при  $T = 285$  К, а при дальнейшем понижении температуры происходит плавное возрастание затухания. В этом же интервале с



**Рис. 1.** Температурная зависимость затухания продольных акустических импульсов в  $\text{La}_{0.875}\text{Sr}_{0.125}\text{MnO}_3$ . На вставке приведена зависимость электросопротивления от температуры.



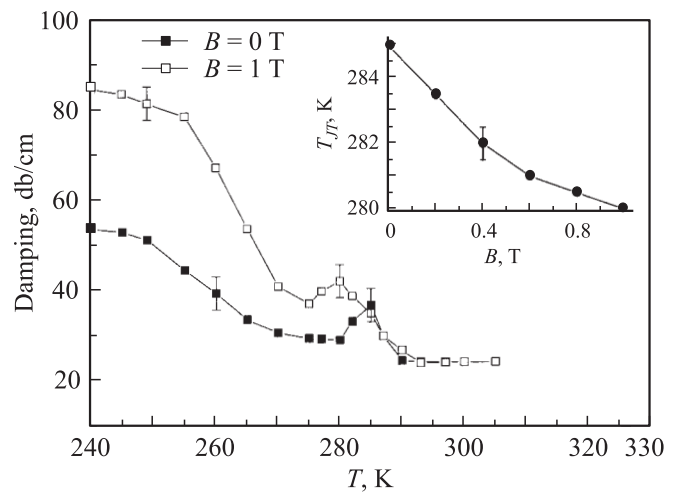
**Рис. 2.** Температурная зависимость скорости продольных акустических импульсов. На вставке представлена зависимость магнитной восприимчивости от температуры.

центром при  $T = 285$  К наблюдался резкий минимум в скорости акустической волны (рис. 2). Ниже  $T = 275$  К при уменьшении температуры скорость монотонно падала. В обратном процессе нагревания от  $T = 200$  К начиная с  $T = 240$  К затухание уменьшалось, а скорость акустической волны плавно возрастала до  $T \approx 290$  К. Выше по температуре наблюдалось резкое уменьшение скорости и возрастание затухания при  $T = 292$  К (рис. 1, 2). Температурный сдвиг максимумов изменения скорости и затухания при нагреве относительно этих же максимумов при охлаждении свидетельствует о температурном гистерезисе порядка 7 К. Также были изучены поведение проводимости на постоянном токе и магнитная  $ac$ -восприимчивость в широком интервале температур на образце того же состава. На температурной зависимости сопротивления отчетливо проявляется вся

совокупность фазовых переходов (см. вставку на рис. 1). В частности, было замечено, что наблюдаемые аномалии акустических свойств происходят на фоне резкого возрастания сопротивления при понижении температуры и скачкообразного изменения  $\rho$  при  $T = 275$  К вблизи перехода. В этой же области температур наблюдается растянутое по температуре изменение поведения магнитной восприимчивости (вставка на рис. 2). Все это свидетельствует о кооперативном поведении зарядовой, магнитной и решеточной подсистем при возникновении наблюдаемых особенностей. При дальнейшем уменьшении температуры ниже  $T = 240$  К затухание и скорость мало изменялись. К сожалению, ниже  $T = 180$  К были невозможны их точные оценки вследствие увеличения затухания акустической волны. Приложение магнитного поля приводит к двум дополнительным особенностям в характере распространения акустических волн. Во-первых, пик затухания при  $B = 1$  Т значительно уширяется и смещается от  $T = 285$  до 280 К. Во-вторых, возникает дополнительное затухание начиная с  $T = 290$  К (рис. 3).

Наши измерения подтверждают существование высокотемпературного структурного перехода, который был исследован в работах [1–5]. Обнаруженный нами температурный гистерезис в значениях максимумов затухания и минимумов скорости акустических волн позволяет отнести данный структурный переход к фазовому переходу первого рода.

Согласно [5], возникновение структурного фазового перехода происходит при взаимной конкуренции двух процессов: увеличения намагниченности и увеличения кооперативного ЯТ-упорядочения. Вследствие этого переход происходит скачком при одновременном возрастании ЯТ-упорядочения и уменьшения намагниченности. В области структурного перехода одновременно суще-



**Рис. 3.** Температурная зависимость затухания акустических импульсов в отсутствие магнитного поля и в приложенном внешнем магнитном поле. На вставке представлена зависимость температуры, при которой происходит структурный фазовый переход ( $T_T$ ), от приложенного магнитного поля.

ствуют двухфазное состояние структур  $O$  и  $O'$  [6], а также упорядоченное и неупорядоченное ЯТ-состояния.

Действительно, как следует из оценки разности энергий этих состояний

$$\frac{\Delta E}{k_B} = \frac{1}{2} V c_V \left( \frac{\Delta V}{V} \right)^2,$$

где  $V$  — объем элементарной ячейки,  $\Delta V$  — изменение объема ячейки при структурном переходе,  $c_V$  — объемный модуль упругости,  $k_B$  — постоянная Больцмана,  $\Delta E/k_B$  составляет при использовании известных данных [6,8] величину порядка 7–10 К. Именно это значение соответствует интервалу температур от начала изменения в затухании и скорости до их максимума и минимума. Возможность сосуществования двух структурных фаз уже рассматривалась в работе [7] и сейчас мы получили, как нам видится, ее экспериментальное подтверждение.

Возникновение сильных ЯТ-искажений приводит к значительному рассеянию акустических волн на образовавшихся микроскопических структурах, если их размеры по порядку величины совпадают с длиной акустической волны. В нашем случае  $\lambda_{ac}$  составляет  $\sim 9 \mu\text{m}$ , что сравнимо, по-видимому, с размером микроскопических неоднородностей. Поэтому ниже  $T = 270$  К происходит увеличение затухания ультразвуковых волн на этих неоднородностях. Предположение о возникновении микроскопических неоднородностей подтверждается увеличением затухания ниже перехода в орторомбическую фазу для образца с  $x = 0.175$  [9]. Отсутствие затухания акустических волн с частотой  $f = 10$  МГц в образце с  $x = 0.12$  [10] связано, по-видимому, с тем, что длина волны на несколько порядков превышала размеры микроскопических неоднородностей. Следует подчеркнуть, что температурная зависимость затухания в интервале температур  $T = 240$ – $280$  К достаточно хорошо совпадает с данными по температурной зависимости стрикции [5].

Результаты по исследованию проводимости на постоянном токе и  $ac$ -восприимчивости свидетельствуют в пользу того вывода, что ниже температуры, при которой происходит структурный фазовый переход, возникает пространственно неоднородная структура с зарядовым и магнитным упорядочением. Слабое изменение магнитной восприимчивости свидетельствует о том, что строгого магнитного порядка при  $T = 270$  К не возникает даже в локальных областях с повышенной концентрацией носителей заряда, а, скорее всего, возникают более сильные скоррелированные флуктуации намагниченности. Возникновение таких неоднородных состояний также может сопровождаться образованием сильных ЯТ-искажений, которые частично подавляются при увеличении магнитного порядка при  $T = 180$  К.

Температурный сдвиг структурного фазового перехода в приложенном магнитном поле связан с конкурентным взаимодействием магнитного упорядочения с

ЯТ-упорядочением. Поскольку спонтанная намагниченность при  $T = 290$  К равна  $10^{-2} \mu_B/\mu_{Mn}$ , где  $\mu_B$  — магнетон Бора,  $\mu_{Mn}$  — магнитный момент, приходящийся на один атом Mn, а в поле  $B = 1$  Т возрастает до  $8 \cdot 10^{-2} \mu_B/\mu_{Mn}$  [7], изменение параметров акустической волны ниже  $T = 290$  К происходит как в условиях увеличения ЯТ-упорядоченности [5], так и магнитного упорядочения. При этом процесс ЯТ-упорядочения в условиях частичного его подавления магнитным полем сдвигается в сторону более низких температур. Подобный эффект влияния магнитного поля на температурный сдвиг перехода от упорядоченного в неупорядоченное ЯТ-состояние ( $O' \rightarrow O''$ ) в сторону больших температур уже наблюдался в [7]. Поскольку намагниченность образца в поле  $B = 1$  Т в диапазоне температур  $T = 200$ – $280$  К недостаточна для подавления ЯТ-упорядочения, дополнительное возрастание затухания при  $B = 1$  Т полностью определяется усилением электрон-фононного взаимодействия при росте спинового упорядочения.

Таким образом, проведены высокочастотные ультразвуковые исследования, а также измерения проводимости и магнитной восприимчивости в окрестности структурного фазового перехода при температуре  $T = 285$  К в  $\text{La}_{0.875}\text{Sr}_{0.125}\text{MnO}_3$ . Показано, что этот фазовый переход является переходом первого рода с образованием пространственно неоднородных состояний. Обсуждена возможность связи наблюдаемых особенностей с возникновением неоднородного зарядового и магнитного порядка.

## Список литературы

- [1] H. Kawano, R. Kajimoto, M. Kubota, H. Yoshizawa. Phys. Rev. B **53**, R14709 (1996).
- [2] H. Nojiri, K. Kaneko, M. Motokawa, K. Hirota, Y. Endoh, K. Takahashi. Phys. Rev. B **60**, 4142 (1999).
- [3] А.А. Мухин, В.Ю. Иванов, В.Д. Травкин, С.П. Лебедев, А. Пименов, А. Лойдл, А.М. Балбашов. Письма в ЖЭТФ **68**, 331 (1998).
- [4] Y. Yamada, J. Suzuki, K. Oikawa, S. Katano, J.A. Fernandez-Baca. Phys. Rev. B **62**, 11 600 (2000).
- [5] J. Geck, P. Wochner, D. Bruns, B. Buchner, U. Gebhardt, S. Kiele, P. Reutler, A. Revcolevschi. Phys. Rev. B **69**, 104 413 (2004).
- [6] D.E. Cox, T. Iglesias, E. Moshopoulou, K. Hirota, K. Takahashi, Y. Endoh. Phys. Rev. B **64**, 024 431 (2001).
- [7] R. Klingeler, J. Geck, R. Gross, L. Pinsard-Gaudart, A. Revcolevschi, S. Uhlenbruck, B. Buchner. Phys. Rev. B **65**, 174 404 (2001).
- [8] G. Papavassiliou, M. Pissas, G. Diamantopoulos, M. Belesi, M. Fardis, D. Stamopoulos, A.G. Kontos, M. Hannon, J. Dolinsek, J.-Ph. Ansermet, C. Dimitropoulos. Phys. Rev. Lett. **96**, 097 201 (2006).
- [9] Х.Г. Богданова, А.Р. Булатов, В.А. Голенищев-Кутузов, А.В. Капралов, В.Е. Леонтьев, А.А. Потапов. Письма в ЖЭТФ **80**, 354 (2004).
- [10] H. Hazama, T. Goto, Y. Nemoto, Y. Tomioka, A. Asamitsu, Y. Tokura. Phys. Rev. B **62**, 15 012 (2000).