

PACS: 62.50.+p, 71.70.Gm, 75.10.Nr, 75.47.Lx

С.В. Труханов<sup>1</sup>, В.В. Федотова<sup>1</sup>, И.О. Троянчук<sup>1</sup>, А.В. Труханов<sup>2</sup>,  
И.М. Фита<sup>3</sup>, Н. Szymczak<sup>4</sup>

## ВЛИЯНИЕ ГИДРОСТАТИЧЕСКОГО ДАВЛЕНИЯ НА СОСТОЯНИЕ СПИНОВОГО СТЕКЛА В МАНГАНИТАХ

<sup>1</sup>Объединенный институт физики твердого тела и полупроводников НАН Беларуси  
ул. П. Бровки, 19, г. Минск, 220072, Республика Беларусь  
E-mail: truhanov@ifftp.bas-net.by

<sup>2</sup>Витебский государственный университет  
Московский пр., 33, г. Витебск, 210036, Республика Беларусь

<sup>3</sup>Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины  
ул. Р. Люксембург, 72, г. Донецк, 83114, Украина

<sup>4</sup>Institute of Physics PAS,  
Lotnikow str., 32/46, 02-668 Warsaw, Poland

*Проведены исследования химического состава, морфологии поверхности, кристаллической структуры и магнитных свойств анион-дефицитных манганитов со структурой перовскита  $La_{0.70}A_{0.30}MnO_{3-\gamma}$  ( $A = Ca, Sr, Ba; 0 \leq \gamma \leq 0.2$ ). С ростом числа вакансий кислорода ( $\gamma \geq 0.15$ ) анион-дефицитные образцы переходят из ферромагнитного в состояние спинового стекла. В интервале приложенного гидростатического давления (0–1 GPa) образцы ( $A = Sr$  и  $\gamma \geq 0.15$ ) являются спиновыми стеклами. Температура замерзания магнитных моментов  $T_f \approx 45$  К, средний диаметр ферромагнитного кластера  $d \approx 10$  нм. Объемная часть образца ( $A = Sr$  и  $\gamma = 0.15$ ), находящаяся в ферромагнитном состоянии,  $V \sim 13\%$ . Действие гидростатического давления приводит к увеличению  $T_f$  со скоростью 4.3 К/GPa, в то время как температура магнитного упорядочения  $T_{MO}$  возрастает со скоростью 12.9 К/GPa. Под действием давления возрастает также и ферромагнитная часть образца ( $\Delta V_{fer} = 5\%$ ). Усиление ферромагнитных свойств анион-дефицитного манганита  $La_{0.70}Sr_{0.30}MnO_{2.85}$  в условиях гидростатического давления есть следствие перераспределения вакансий кислорода и уменьшения параметров элементарной ячейки.*

Физические свойства манганитов продолжают привлекать пристальное внимание многих исследователей, работающих в области физики конденсированного состояния [1–5]. В этих соединениях тесно переплетены и взаимосвязаны орбитальные, зарядовые, спиновые и решеточные степени свободы, что в значительной степени определяет наблюдаемое многообразие фазовых состояний и физических свойств [6–8]. Среди большой совокупности

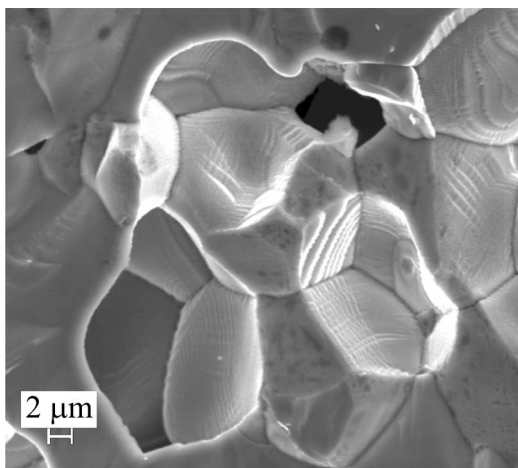
факторов, определяющих свойства манганитов, наиболее значимыми являются такие, как стехиометрия (вид и соотношение ионов) и кристаллоструктурные параметры (средняя длина связи  $\langle \text{Mn-O} \rangle$  и угол связи  $\langle \text{Mn-O-Mn} \rangle$ ).

Принято считать, что магнитные и электронные свойства замещенных манганитов определяются шириной  $W$  электронной  $e_g$ -зоны:  $W = \cos(1/2[\pi - \langle \text{Mn-O-Mn} \rangle]) / \langle \text{Mn-O} \rangle^{3.5}$  [9]. Чем больше  $W$ , тем сильнее выражены ферромагнитные и металлические свойства [10,11]. Действие гидростатического давления на манганиты, как правило, увеличивает  $W$ , а следовательно, стабилизирует ферромагнитное металлическое состояние, причем, чем выше значение  $W$ , тем слабее влияние давления. Это влияние определяется такой структурной характеристикой, как средний катионный радиус  $A$ -подрешетки перовскита  $\langle r_A \rangle$ . Так, для манганита  $\text{La}_{0.70}\text{Ca}_{0.30}\text{MnO}_3$  ( $\langle r_A \rangle = 1.205 \text{ \AA}$ ) скорость изменения  $T_C$  составляет  $\sim 20 \text{ K/GPa}$ , а для  $\text{La}_{0.70}\text{Ba}_{0.30}\text{MnO}_3$  ( $\langle r_A \rangle = 1.292 \text{ \AA}$ )  $-dT_C/dP \approx 6 \text{ K/GPa}$  [12].

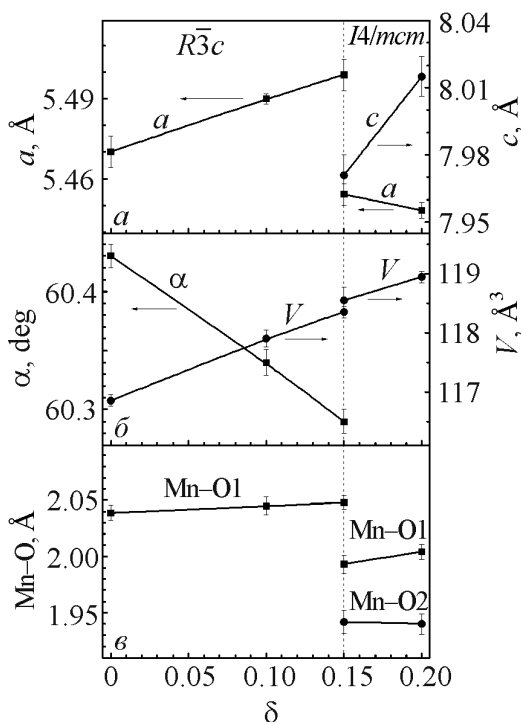
Действие давления в основном уменьшает объем элементарной ячейки  $V$ , что сводится к уменьшению длины связи  $\langle \text{Mn-O} \rangle$  и увеличению угла связи  $\langle \text{Mn-O-Mn} \rangle$ . Однако эти два процесса не равносильны. Так, для манганитов  $\text{Ln}_{0.70}\text{A}_{0.30}\text{MnO}_3$  ( $\langle r_A \rangle = 1.205 \text{ \AA}$ ) зафиксированы следующие значения:  $d\langle \text{Mn-O} \rangle/dP \approx -3.9 \cdot 10^{-3} \text{ \AA/GPa}$  [13] и  $d\langle \text{Mn-O-Mn} \rangle/dP \approx -3.9 \cdot 10^{-4} \text{ deg/GPa}$  [14]. Кроме этого, под давлением может наблюдаться упорядочение ионных вакансий [15].

В то время как влияние гидростатического давления на ферро- и антиферромагнитные составы манганитов достаточно хорошо изучено, вопрос о состоянии спиновых стекол остается открытым. Это обстоятельство побудило нас исследовать в условиях гидростатического давления (до 1 GPa) магнитные свойства оптимально допированных манганитов с вакансиями кислорода  $\text{La}_{0.70}\text{A}_{0.30}\text{MnO}_{3-\gamma}$  ( $A = \text{Ca, Sr, Ba}$ ;  $0 \leq \gamma \leq 0.20$ ), которые демонстрируют свойства спинового стекла. Следует отметить, что вакансии кислорода слабо уменьшают  $\langle r_A \rangle$ . Спин-стекольное состояние в этих образцах возникает в результате разрыва обменных связей  $\text{Mn-O-Mn}$ . Интересной особенностью образцов с  $\gamma = 0.15$  является тот факт, что они содержат только ионы трехвалентного марганца  $\text{La}_{0.70}\text{A}_{0.30}\text{Mn}^{3+}\text{O}_{2.85}^{2-}$ .

Методика получения анион-дефицитных  $\text{La}_{0.70}\text{A}_{0.30}\text{MnO}_{3-\gamma}$  ( $A = \text{Ca, Sr, Ba}$ ;  $0 \leq \gamma \leq 0.2$ ) образцов дана в [16–18]. Наблюдение топографии поверхности исследуемых образцов осуществляли с помощью растрового электронного микроскопа марки LEO1455VP фирмы «Carl Zeiss». Рентгеноспектральный микроанализ проводили с использованием энергодисперсионного SiLi-полупроводникового детектора фирмы «Röntec» (Германия). Рентгенофазовый анализ был проведен на дифрактометре ДРОН-3 в  $\text{Cu } K_\alpha$ -излучении при комнатной температуре. Величину содержания кислорода определяли методом термогравиметрического анализа. Исследование удельной намагниченности выполняли на коммерческом вибрационном



**Рис. 1.** Топография поверхности, полученная с помощью растрового электронного микроскопа для анион-дефицитного манганита  $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_{2.85}$



**Рис. 2.** Концентрационная зависимость параметров элементарной ячейки  $a$  и  $c$  ( $a$ ), угла  $\alpha$  и объема элементарной ячейки  $V$  ( $b$ ), а также длин связи Mn–O1 и Mn–O2 ( $b$ ) при комнатной температуре и атмосферном давлении для анион-дефицитных образцов  $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_{3-\gamma}$

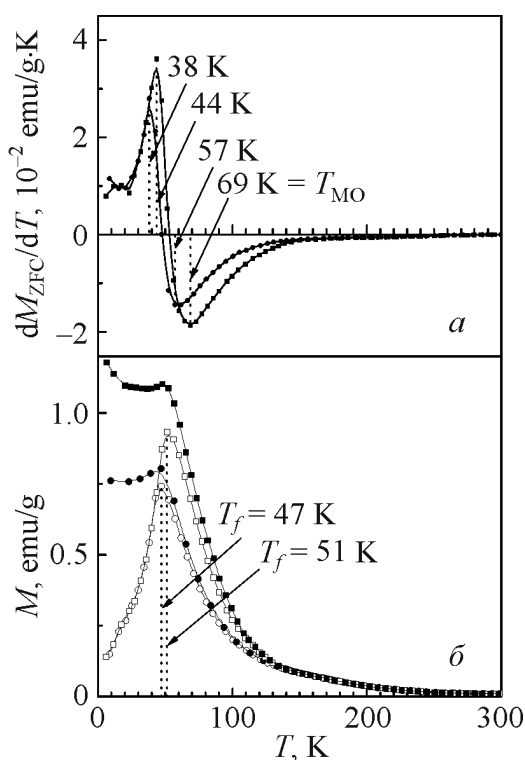
магнитометре OI-3001. Температуру магнитного упорядочения ( $T_{\text{МО}}$ ) определяли по температурной зависимости ZFC-кривой в поле 100 Oe как точку перегиба ( $\min\{dM_{\text{ZFC}}/dT\}$ ). Температуру замерзания магнитных моментов ферромагнитных кластеров  $T_f$  измеряли как температуру, соответствующую максимуму ZFC-кривой. Спонтанный атомный магнитный момент  $\sigma_S$  определяли по полевой зависимости линейной экстраполяцией к нулевому полю. Для измерений удельной намагниченности в условиях гидростатического давления использовали миниатюрный Be–Cu-контейнер. В качестве среды, передающей давление, выбрали смесь минерального масла и керосина. Давление градуировали при низких температурах, используя сверхпроводящий переход свинца.

Стехиометрические образцы характеризуются средним размером гранул  $\sim 10 \mu\text{m}$ , в то время как анион-дефицитные  $\sim 3 \mu\text{m}$ . Под гранулами понимаются гомогенные области пространства, отделенные друг от друга сплошными линиями раздела. Из рис. 1 видно, что размер гранул характеризуется некоторым разбросом. Термическая обработка поликристаллических образцов при более низких температурах в восстановительной среде уменьшает средний размер гранул и увеличивает пористость. Установлено, что все полученные образцы обладают однородным распределением химических элементов, соответствующих номинальной химической записи  $\text{La}_{0.70}\text{A}_{0.30}\text{MnO}_{3-\gamma}$ .

В образцах с  $\gamma \geq 0.15$  для случая  $A = \text{Ca}$  наблюдается  $O$ -орторомбическая ( $SG = Pnma, Z = 4$ ) элементарная ячейка [16], для  $A = \text{Sr}$  – тетрагональная ( $SG = I4/mcm, Z = 2$ ) [18], для  $A = \text{Ba}$  – кубическая ( $SG = Pm\bar{3}m, Z = 1$ ) [19]. На рис. 2 представлены параметры элементарной ячейки и длины связей для образцов  $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_{3-\gamma}$  при комнатной температуре в условиях атмосферного давления.

Стехиометрический  $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_3$  есть ферромагнетик с  $T_C = 360$  К [20]. Согласно результатам магнитных измерений анион-дефицитный  $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_{2.85}$  представляет собой спиновое стекло с температурой замедления  $T_f \approx 47$  К [21].

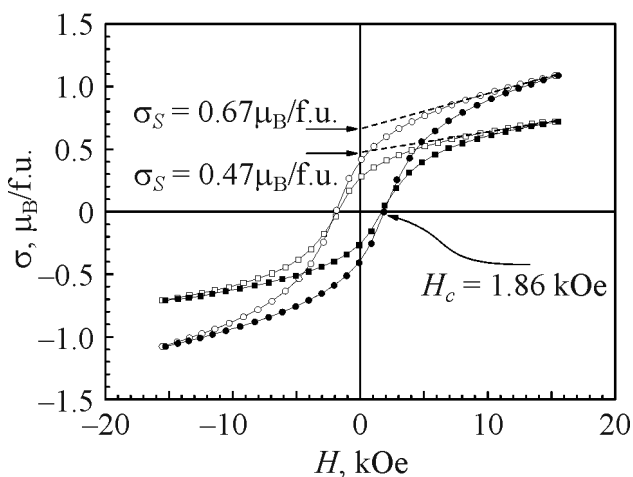
Хорошо известно, что в орбитально-разупорядоченном состоянии сверхобменное взаимодействие  $\text{Mn}^{3+}(6)\text{-O-Mn}^{3+}(6)$  для октаэдрической координации катионов марганца является ферромагнитным, тогда как для пентаэдрической координации  $\text{Mn}^{3+}(5)\text{-O-Mn}^{3+}(5)$  – антиферромагнитным [22]. Конкуренция во взаимодействии между ферро- и антиферромагнитно упорядоченными кластерами приводит к фрустрации обменных связей и образованию состояния спинового стекла.



**Рис. 3.** Температурная зависимость ZFC (светлые символы) и FC (темные символы) удельной намагниченности (а) в поле 100 Ое и производной ZFC удельной намагниченности (б) при атмосферном давлении (кружки) и давлении 0.93 ГПа (прямоугольники) для анион-дефицитного образца  $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_{2.85}$

Поведение ZFC- и FC-кривых удельной намагниченности (рис. 3,б) и производной удельной намагниченности (рис. 3,а) служит доказательством состояния спинового стекла. ZFC- и FC-кривые сильно различаются при температуре ниже  $T_f$ , что свидетельствует об отсутствии дальнего ферромагнитного порядка. При атмосферном давлении ( $P = 0$  ГПа) ZFC-кривая демонстрирует резкий пик при  $T_f \approx 47$  К, в то время как FC-кривая почти постоянна при температуре ниже  $T_f$ . Обе кривые почти совпадают при температуре выше  $T_f \approx 47$  К. Они являются вогнутыми вниз и постепенно убывают. Воздействие внешнего давления повышает  $T_f$  и  $T_{MO}$  со скоростями соответственно 4.30 и 12.90 К/ГПа. Под действием давления  $P = 0.93$  ГПа (рис. 3) наблюдается  $T_f \approx 51$  К и  $T_{MO} \approx 69$  К. Факт возрастания  $T_f$  свидетельствует об увеличении среднего диаметра фер-

ромагнитных кластеров, что может быть следствием перераспределения вакансий кислорода. Наиболее вероятно, что возрастает доля ферромагнитных взаимодействий  $\text{Mn}^{3+}(6)\text{--O--Mn}^{3+}(6)$  за счет уменьшения антиферромагнитных  $\text{Mn}^{3+}(5)\text{--O--Mn}^{3+}(6)$ .



**Рис. 4.** Полевая зависимость FC атомного магнитного момента при  $T = 6$  К в условиях атмосферного давления (прямоугольники) и давления 0.93 GPa (кружки) для анион-дефицитного образца  $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_{2.85}$ . Светлые символы – режим уменьшения поля, темные – режим увеличения

Воздействие гидростатического давления увеличивает ферромагнитную часть анион-дефицитного  $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_{2.85}$ . В условиях атмосферного давления этот образец обладает спонтанным атомным магнитным моментом, равным  $\sigma_S \approx 0.47 \mu_B/\text{f.u.}$ , в то время как теоретически возможное значение при полностью параллельной ориентации спинов марганца составляет  $\sim 3.7 \mu_B/\text{f.u.}$  Исходя из этих значений, можно заключить, что ферромагнитная часть образца  $V_{\text{fer}} \approx 13\%$ . Под давлением  $P = 0.93$  GPa спонтанный момент возрастает до  $\sigma_S \approx 0.67 \mu_B/\text{f.u.}$ , что соответствует  $V_{\text{fer}} \approx 18\%$  ферромагнитной части образца (рис. 4). Следует отметить, что под действием давления коэрцитивная сила не изменяет своего значения и остается равной  $H_c \approx 1.86$  kOe.

Основными причинами усиления ферромагнетизма в анион-дефицитном  $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_{2.85}$  под действием гидростатического давления являются: 1) перераспределение анионных вакансий, что вызывает увеличение среднего диаметра ферромагнитных кластеров и 2) уменьшение средней длины связи  $\langle \text{Mn--O} \rangle$  в пределах этих кластеров.

Настоящая работа была выполнена при частичной финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (грант № Ф06Р-078) и стипендии Президента Республики Беларусь.

1. *J.B. Goodenough*, Rep. Prog. Phys. **67**, 1915 (2004).
2. *С.М. Дунаевский*, ФТТ **46**, 193 (2004).
3. *С.В. Труханов, М.В. Бушинский, И.О. Троянчук, Г. Шимчак*, ЖЭТФ **126**, 874 (2004).
4. *S.V. Trukhanov, L.S. Lobanovski, M.V. Bushinsky, V.A. Khomchenko, N.V. Pushkarev, I.O. Troyanchuk, A. Maignan, D. Flahaut, H. Szymczak, R. Szymczak*, Eur. Phys. J. **B42**, 51 (2004).

5. *C.B. Труханов*, ЖЭТФ **128**, 597 (2005).
6. *J.M.D. Coey, M. Viret, S. Von Molnar*, Adv. Phys. **48**, 167 (1999).
7. *S.V. Trukhanov*, J. Mater. Chem. **13**, 347 (2003).
8. *E. Dagotto, T. Hotta, A. Moreo*, Phys. Rep. **344**, 1 (2001).
9. *M. Medarde, J. Mesot, P. Lacorre, S. Rosenkranz, P. Fischer, K. Gobrecht*, Phys. Rev. **B52**, 9248 (1995).
10. *Y. Moritomo, A. Asamitsu, Y. Tokura*, Phys. Rev. **B51**, 16491 (1995).
11. *Y. Moritomo, A. Asamitsu, Y. Tokura*, Phys. Rev. **B56**, 12190 (1997).
12. *H.Y. Hwang, T.T.M. Palstra, S-W. Cheong, B. Batlogg*, Phys. Rev. **B52**, 15046 (1995).
13. *D.P. Kozlenko, I.N. Goncharenko, B.N. Savenko, V.I. Voronin*, J. Phys.: Condens. Matter **16**, 6755 (2004).
14. *P.G. Radaelli, G. Iannone, M. Marezio, H.Y. Hwang, S-W. Cheong, J.D. Jorgensen, D.N. Argyriou*, Phys. Rev. **B56**, 8265 (1997).
15. *I.M. Fita, R. Szymczak, M. Baran, V. Markovich, R. Puzniak, A. Wisniewski, S.V. Shiryayev, V.N. Varyukhin, H. Szymczak*, Phys. Rev. **B68**, 014436 (2003).
16. *S.V. Trukhanov, N.V. Kasper, I.O. Troyanchuk, M. Tovar, H. Szymczak, K. Bärner*, J. Solid State Chem. **169**, 85 (2002).
17. *C.B. Труханов, И.О. Троянчук, Н.В. Пушкарев, Г. Шимчак*, ЖЭТФ **122**, 356 (2002).
18. *C.B. Труханов*, ЖЭТФ **127**, 107 (2005).
19. *S.V. Trukhanov, L.S. Lobanovskii, M.V. Bushinsky, I.O. Troyanchuk, H. Szymczak*, J. Phys.: Condens. Matter **15**, 1783 (2003).
20. *A. Urushibara, Y. Moritomo, T. Arima, A. Asamitsu, G. Kido, Y. Tokura*, Phys. Rev. **B51**, 14103 (1995).
21. *C.B. Труханов, И.О. Троянчук, А.В. Труханов, И.М. Фита, А.Н. Васильев, А. Maignan, H. Szymczak*, Письма в ЖЭТФ **83**, 36 (2006).
22. *J.B. Goodenough, A. Wold, R.J. Arnot, N. Menyuk*, Phys. Rev. **124**, 373 (1961).

*S.V. Trukhanov, V.V. Fedotova, I.O. Troyanchuk, A.V. Trukhanov, I.M. Fita, H. Szymczak*

## HYDROSTATIC PRESSURE EFFECT ON SPIN GLASS STATE IN MANGANITES

Chemical composition, surface morphology, crystal structure and magnetic properties of anion-deficient manganites having the perovskite structure  $\text{La}_{0.70}\text{A}_{0.30}\text{MnO}_{3-\gamma}$  (A = Ca, Sr, Ba;  $0 \leq \gamma \leq 0.2$ ) have been investigated. With the growth in the number of oxygen vacancies ( $\gamma \geq 0.15$ ) the ferromagnetic state of anion-deficient samples changes for the spin glass state. In the range of the applied hydrostatic pressure (0–1 GPa) the samples (A = Sr and  $\gamma \geq 0.15$ ) are spin glasses.  $T_f \approx 45$  K makes the temperature of the magnetic moment freezing,  $d \approx 10$  nm is the average diameter of ferromagnetic cluster. The volume part of the sample (A = Sr and  $\gamma = 0.15$ ) in the ferromagnetic state  $V \sim 13\%$ . The application of hydrostatic pressure results in  $T_f$  growth at a rate of 4.3 K/GPa, while  $T_{MO}$  (the temperature of magnetic ordering) increases at a rate of 12.9 K/GPa. Ferromagnetic part of the sample ( $\Delta V_{\text{fer}} = 5\%$ ) increases with pressure too. The gain in ferromagnetic properties of anion-deficient manganite  $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_{2.85}$  under the hydrostatic pressure is a consequence of the oxygen vacancy redistribution and the decrease of unit cell parameters.

**Fig. 1.** Surface topography made by scanning electron microscope for anion-deficient manganite  $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_{2.85}$

**Fig. 2.** Concentration dependence of unit cell parameters  $a$  and  $c$  ( $a$ ), angle  $\alpha$  and unit cell volume  $V$  ( $b$ ) as well as length of bonds Mn–O1 and Mn–O2 ( $e$ ) at room temperature and atmospheric pressure for anion-deficient samples of  $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_{3-\gamma}$

**Fig. 3.** Temperature dependences (ZFC – light symbols, FC – dark symbols) of specific magnetization ( $a$ ) in the field of 100 Oe and of the ZFC specific magnetization derivative ( $b$ ) for atmospheric pressure (circles) and a pressure of 0.93 GPa (rectangles) for anion-deficient sample of  $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_{2.85}$

**Fig. 4.** Field dependence of the FC atomic magnetic moment for  $T = 6$  K under atmospheric pressure (rectangles) and at 0.93 GPa (circles) for anion-deficient sample of  $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_{2.85}$ . Light symbols – mode of field decreasing, dark symbols – increasing mode