

# Магнитные свойства анион-дефицитного манганита $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_{2.85}$ в условиях гидростатического давления

С. В. Труханов<sup>+1)</sup>, И. О. Троянчук<sup>+</sup>, А. В. Труханов\*, И. М. Фита<sup>□</sup>, А. Н. Васильев<sup>△</sup>, А. Maignan<sup>▽</sup>,  
Н. Szymczak<sup>◇</sup>

<sup>+</sup> Институт физики твердого тела и полупроводников НАН Беларуси  
220072 Минск, Республика Беларусь

\* Учреждение образования “Витебский государственный университет им. П.М. Машерова”  
210036 Витебск, Республика Беларусь

□ Донецкий физико-технический институт НАН Украины, 83114 Донецк, Украина

△ Кафедра физики низких температур и сверхпроводимости, МГУ им. М. В. Ломоносова,  
119899 Москва, Россия

▽ Laboratoire CRISMAT, ISMRA, 14050 Caen Cedex, France

◇ Institute of Physics, Polish academy of sciences, 02-668 Warsaw, Poland

Поступила в редакцию 15 ноября 2005 г.

Выполнено экспериментальное исследование магнитных свойств анион-дефицитного манганита  $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_{2.85}$  в условиях гидростатического давления. Представлены экспериментальные доказательства, что во всем исследованном интервале давлений ( $0 \div 1$  ГПа), образец является спиновым стеклом с размытым фазовым переходом в парамагнитное состояние. Установлено, что состояние спинового стекла есть следствие фрустрации обменных связей ферромагнитных кластеров, внедренных в антиферромагнитную матрицу. Определена объемная часть образца, находящаяся в ферромагнитном состоянии  $V_{\text{fer}} \sim 13\%$ . Действие гидростатического давления приводит к увеличению температуры замерзания  $T_f$  магнитных моментов ферромагнитных кластеров со скоростью  $4.30$  К/ГПа, в то время как температура магнитного упорядочения  $T_{MO}$  возрастает со скоростью  $12.90$  К/ГПа. Под действием давления возрастает также и ферромагнитная часть образца  $\Delta V_{\text{fer}} \sim 5\%$ . Предполагается, что усиление ферромагнитных свойств анион-дефицитного манганита  $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_{2.85}$  в условиях гидростатического давления есть следствие перераспределения вакансий кислорода и уменьшения параметров элементарной ячейки.

PACS: 75.30.-m, 75.50.Dd

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  $e_g$  электронной зоны  $W = \cos(\frac{1}{2}[\pi - \langle \text{Mn-O-Mn} \rangle]) / \langle \text{Mn-O} \rangle^{3.5}$  [9]. Чем больше  $W$ , тем сильнее выражены ферромагнитные и металлические свойства (выше температура Кюри  $T_C$ , температура перехода метал-диэлектрик  $T_{MI}$  и ниже значение удельного электросопротивления  $\rho$ ) [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  $\langle r_A \rangle$  – средний катионный радиус А-подрешетки перовскита. Так, для манганита  $\text{La}_{0.70}\text{Ca}_{0.30}\text{MnO}_3$  ( $\langle r_A \rangle = 1.205$  Å) скорость изменения  $T_C$  составляет  $\sim 20$  К/ГПа, а для  $\text{La}_{0.70}\text{Ba}_{0.30}\text{MnO}_3$  ( $\langle r_A \rangle = 1.292$  Å) –  $dT_C/dP \approx 6$  К/ГПа [12].

Действие давления, в основном, уменьшает  $V$  – объем элементарной ячейки, что сводится к уменьшению длины связи  $\langle \text{Mn-O} \rangle$  и увеличению угла свя-

<sup>1)</sup>e-mail: truhanov@ifitp.bas-net.by

зи (Mn-O-Mn). 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:  $d\langle \text{Mn-O} \rangle / dP \approx -3.9 \cdot 10^{-3} \text{ \AA/ГПа}$  [13] и  $d\langle \text{Mn-O-Mn} \rangle / dP \approx -3.9 \cdot 10^{-4} \text{ degree/ГПа}$  [14]. Кроме этого, под давлением может наблюдаться упорядочение ионных вакансий [15].

В работе [16] было обнаружено, что манганит  $\text{Sm}_{0.50}\text{Ba}_{0.50}\text{MnO}_3$  ( $\langle r_A \rangle = 1.301 \text{ \AA}$ ) с фиксированным беспорядком в А-подрешетке перовскита в условиях атмосферного давления является спиновым стеклом с температурой замерзания  $T_f \approx 45 \text{ K}$  магнитных моментов ферромагнитных кластеров. Спин-стеклоное состояние вызвано большим различием катионных радиусов  $\text{Sm}^{3+}$  ( $r = 1.301 \text{ \AA}$ ) и  $\text{Ba}^{2+}$  ( $r = 1.470 \text{ \AA}$ ) [17]. Под действием гидростатического давления (до 10 ГПа) этот манганит переходит в ферромагнитное состояние с  $dT_C/dP \approx 11 \text{ K/ГПа}$  [18]. Следует напомнить, что рекордное значение для манганитов  $dT_C/dP \approx 43 \text{ K/ГПа}$  было получено для А-катион-разупорядоченного образца  $\text{Pr}_{0.50}\text{Ba}_{0.50}\text{MnO}_3$  [19].

В то время как влияние гидростатического давления на ферромагнитные и антиферромагнитные составы манганитов хорошо изучены, вопрос о состоянии спиновых стекол остается открытым. Это обстоятельство побудило нас исследовать в условиях гидростатического давления (до 1 ГПа) магнитные свойства оптимально допированного манганита с вакансиями кислорода  $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_{2.85}$  ( $\langle r_A \rangle = 1.244 \text{ \AA}$ ), который демонстрирует свойства спинового стекла. Следует отметить, что вакансии кислорода слабо уменьшают  $\langle r_A \rangle$ . Спин-стеклоное состояние в этом образце возникает в результате разрыва обменных связей Mn-O-Mn. Интересной особенностью данного образца является тот факт, что он содержит только ионы трехвалентного марганца  $\text{La}_{0.70}^{3+}\text{Sr}_{0.30}^{2+}\text{Mn}^{3+}\text{O}_{2.85}^{2-}$ .

Методика получения анион-дефицитного образца  $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_{2.85}$  дана в [20]. Рентгенофазовый анализ был проведен на дифрактометре ДРОН-3 в  $\text{Cr-K}_\alpha$ -излучении при комнатной температуре. Величина содержания кислорода была определена методом термогравиметрического анализа. Измерения динамической магнитной восприимчивости были выполнены на SQUID-магнетометре в переменном магнитном поле 10 Э с частотами  $10^2$ ,  $10^3$  и  $10^4$  Гц. Исследования теплоемкости проведены с использованием квазиadiaбатического микрокалориметра. Исследование удельной намагниченности были выполнены на коммерческом вибрационном магнетометре OI-3001 в интервале температур  $4.2 \div 350 \text{ K}$  и полей  $-15.5 \div 15.5 \text{ кЭ}$ . Были выполнены измерения в зави-

симости от температуры в слабых полях (100 Э) в режиме отогрева после охлаждения без поля (ZFC) и в поле (FC), а также в зависимости от поля при низкой температуре (6 K). Температура магнитного упорядочения ( $T_{MO}$ ) определялась по температурной зависимости ZFC-кривой в поле 100 Э как точка перегиба ( $\min\{dM_{ZFC}/dT\}$ ). Температура замерзания магнитных моментов ферромагнитных кластеров ( $T_f$ ) определялась как температура, соответствующая максимуму ZFC-кривой. Спонтанный атомный магнитный момент ( $\sigma_S$ ) был определен по полевой зависимости линейной экстраполяцией к нулевому полю. Для измерений удельной намагниченности в условиях гидростатического давления был использован миниатюрный контейнер Be-Cu. В качестве среды, передающей давление, была использована смесь минерального масла и керосина. Давление было проградуировано при низких температурах с использованием сверхпроводящего перехода свинца.

Хорошо известно, что стехиометрический  $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_3$  является ферромагнетиком с  $T_C = 360 \text{ K}$  [21]. Средняя степень окисления катионов марганца, находящихся в октаэдрической координации анионов кислорода, составляет 3.3+, что соответствует 70 %  $\text{Mn}^{3+}$  и 30 %  $\text{Mn}^{4+}$ . Спонтанный атомный магнитный момент для этого манганита составляет  $3.7 \mu_B/\text{formula units (f.u.)}$

Анион-дефицитный образец  $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_{2.85}$  характеризуется (при  $T = 293 \text{ K}$ ) ромбоэдрической ( $\text{SG} = R\bar{3}c$ ,  $Z = 2$ ) перовскитной ячейкой с  $a = 5.499 \text{ \AA}$  и  $\alpha = 60.29 \text{ deg}$ . Согласно результатам магнитных измерений, анион-дефицитный  $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_{2.85}$  является спиновым стеклом с температурой замерзания  $T_f \approx 47 \text{ K}$ . Для этого образца наблюдается частотная дисперсия динамической магнитной восприимчивости (рис.1а). С увеличением частоты поля пик восприимчивости уменьшается по величине и смещается в сторону высоких температур.  $T_f$  возрастает ( $45 \rightarrow 50 \text{ K}$ ) при увеличении частоты поля на 2 порядка.

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

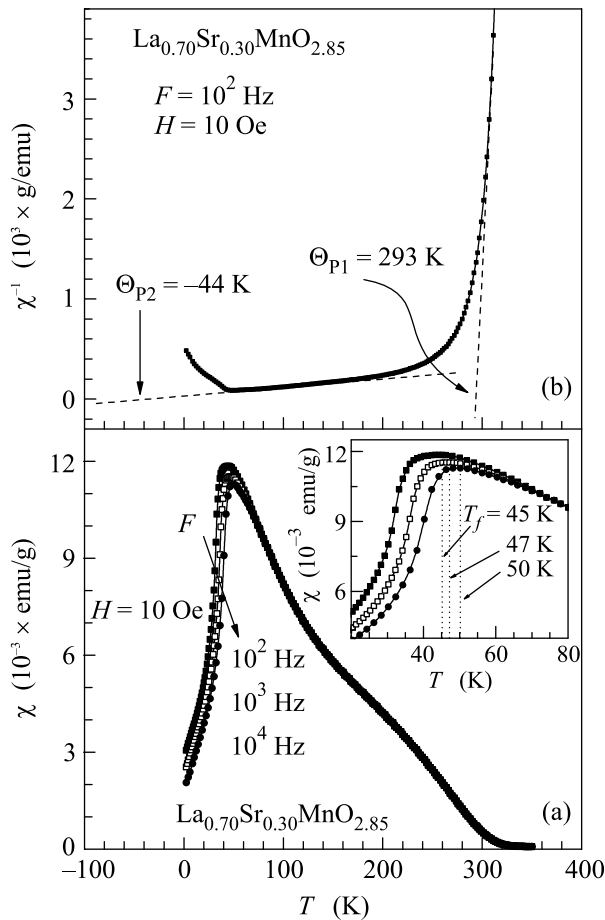


Рис.1. Температурная зависимость динамической магнитной восприимчивости (а) в переменном поле 10 Э с частотами 100 (темные прямоугольники), 1000 (светлые прямоугольники), 10000 Гц (темные кружки) и обратной величины динамической магнитной восприимчивости (б) при атмосферном давлении для анион-дефицитного образца  $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_{2.85}$

дом обратной восприимчивости (рис.1б). Линейная экстраполяция  $\chi^{-1}$  выше  $T_f$  дает две парамагнитные температуры Кюри:  $\Theta_{P1} \approx 293\text{ K}$  и  $\Theta_{P2} \approx -44\text{ K}$ . Это означает, что в системе присутствуют обменные взаимодействия противоположных знаков.  $T_f$  определяет средний диаметр ферромагнитных кластеров, который в нашем случае составляет  $\sim 10\text{ nm}$ . Следует отметить также очень широкий переход в парамагнитное состояние:  $\Delta T = 293\text{ K} - 44\text{ K} = 249\text{ K}$ .

Пониманию природы магнитного состояния анион-дефицитного  $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_{2.85}$  помогает результат исследования температурной зависимости молярной теплоемкости (рис.2а). Можно сделать вывод, что переход в парамагнитное состояние не является обычным термодинамическим фазовым переходом второго рода, так как в этом случае

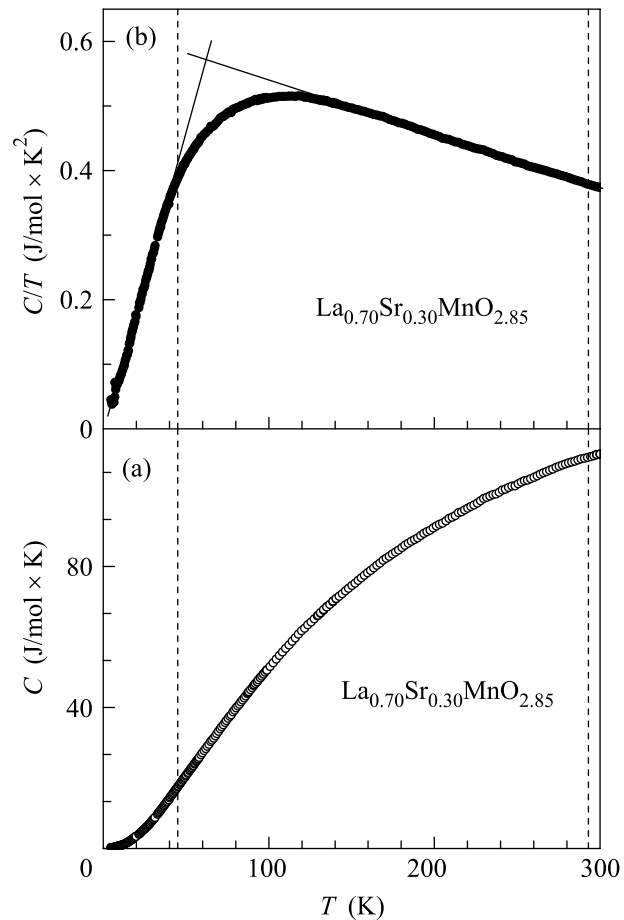


Рис.2. Температурная зависимость молярной теплоемкости (а) и приведенной теплоемкости (б) при атмосферном давлении для анион-дефицитного образца  $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_{2.85}$ . Пунктирными линиями отмечены температуры начала и конца перехода в парамагнитное состояние

должен наблюдаться не плавный ход зависимости  $C(T)$ , а резкая аномалия в районе  $T_{MO}$  (рис.2а). Важнейшей особенностью полученного нами результата является линейная зависимость приведенной молярной теплоемкости  $C/T(T)$  в области низких температур  $T < T_f$  и наличие плавного максимума при  $T \gg T_f$  (рис.2б), что определяет сильно вырожденное основное состояние анион-дефицитного  $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_{2.85}$ .

Поведение ZFC и FC кривых удельной намагниченности (рис.3а) служит еще одним доказательством состояния спинового стекла. ZFC и FC кривые сильно различаются ниже  $T_f$ , что свидетельствует об отсутствии дальнего ферромагнитного порядка. При атмосферном давлении ( $P = 0\text{ ГПа}$ ) ZFC-кривая демонстрирует резкий пик при  $T_f \approx 47\text{ K}$ , в то время как FC-кривая почти постоянна ниже  $T_f$ . Обе кри-

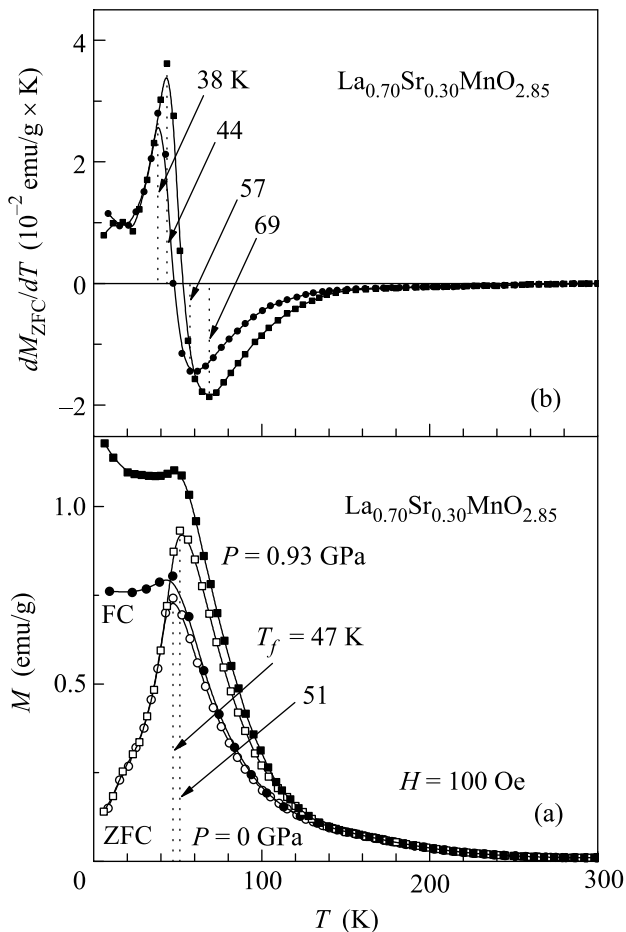


Рис.3. Температурная зависимость ZFC (светлые символы), FC (темные символы) удельной намагниченности (a) в поле 100 Э и производной ZFC удельной намагниченности (b) при атмосферном давлении (кружки) и давлении 0.93 ГПа (квадраты) для анион-дефицитного образца  $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_{2.85}$

вые почти совпадают выше  $T_f \approx 47$  K. Они вогнуты вниз и постепенно убывают. Воздействие внешнего давления увеличивает  $T_f$  и  $T_{MO}$  со скоростями 4.30 K/ГПа и 12.90 K/ГПа, соответственно. Под действием давления  $P = 0.93$  ГПа (рис.3a) наблюдается  $T_f \approx 51$  K и  $T_{MO} \approx 69$  K. Факт возрастания  $T_f$  свидетельствует об увеличении среднего диаметра ферромагнитных 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  $\text{Mn}^{3+}(5)\text{-O-Mn}^{3+}(6)$ .

Воздействие гидростатического давления увеличивает ферромагнитную часть анион-дефицитного  $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_{2.85}$ . В условиях атмосферного давления образец  $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_{2.85}$  обладает спонтанным атомным (приходящимся на одну формуль-

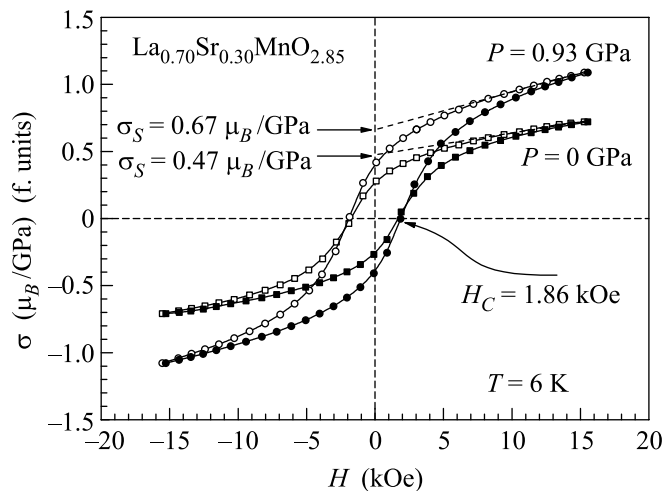


Рис.4. Полевая зависимость FC атомного магнитного момента при  $T = 6$  K при атмосферном давлении (квадраты) и давлении 0.93 ГПа (кружки) для анион-дефицитного образца  $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_{2.85}$ . Светлые символы означают режим уменьшения поля, темные – режим увеличения

ную единицу) 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  $3.7 \mu_B/\text{f.u.}$ . Исходя из этих значений, можно заключить, что ферромагнитная часть образца составляет  $V_{\text{fer}} \sim 13\%$ . Под давлением  $P = 0.93$  ГПа спонтанный момент возрастает до  $\sigma_S \approx 0.67 \mu_B/\text{f.u.}$ , что соответствует  $V_{\text{fer}} \sim 18\%$  ферромагнитной части образца. Следует отметить, что под действием давления коэрцитивная сила не изменяет своего значения и остается равной  $H_C \approx 1.86$  кЭ.

Мы полагаем, что основными причинами усиления ферромагнетизма (увеличение  $T_{MO}$  и  $\sigma_S$ ) 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 ферромагнитных кластеров. Как было отмечено ранее, параметр  $\langle \text{Mn-O} \rangle$  является основным в определении  $W$  ширины  $e_g$  электронной зоны. С уменьшением  $\langle \text{Mn-O} \rangle$  степень поляризации локальных спинов существенно возрастает, что приводит к усилению ферромагнетизма. Доказательством первого факта является увеличение  $T_f$ , доказательством второго – увеличение  $\sigma_S$ . Для того, чтобы непосредственно убедиться в правильности наших предположений в ближайшее время запланировано проведение экспериментов по дифракции нейтронов под

давлением до 7 ГПа на спектрометре ДН-12 в Лаборатории нейтронной физики им. И. М. Франка ОИЯИ.

Настоящая работа была выполнена при частичной финансовой поддержке БРФФИ (грант # Ф06Р-078) и ГПОФИ (задание 3.3).

1. С. М. Дунаевский, ФТТ **46**, 193 (2004).
2. A. M. Balagurov, S. N. Bushmeleva, V. Yu. Pomjakushin et al., Phys. Rev. B **70**, 014427 (2004).
3. J. B. Goodenough, Rep. Prog. Phys. **67**, 1915 (2004).
4. D. P. Kozlenko, V. P. Glazkov, Z. Jiráček, and B. N. Savenko, J. Phys.: Condens. Matter **16**, 2381 (2004).
5. С. В. Труханов, ЖЭТФ **128**, 597 (2005).
6. J. M. D. Coey, M. Viret, and 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 et al., Physics Reports **344**, 1 (2001).
9. M. Medarde, J. Mesot, P. Lacorre et al., Phys. Rev. B **52**, 9248 (1995).
10. Y. Moritomo, A. Asamitsu, and Y. Tokura, Phys. Rev. B **51**, 16491 (1995).
11. Y. Moritomo, A. Asamitsu, and Y. Tokura, Phys. Rev. B **56**, 12190 (1997).
12. H. Y. Hwang, T. T. M. Palstra, S.-W. Cheong, and B. Batlogg, Phys. Rev. B **52**, 15046 (1995).
13. D. P. Kozlenko, I. N. Goncharenko, B. N. Savenko, and V. I. Voronin, J. Phys.: Condens. Matter **16**, 6755 (2004).
14. P. G. Radaelli, G. Iannone, M. Marezio et al., Phys. Rev. B **56**, 8265 (1997).
15. I. M. Fita, R. Szymczak, M. Baran et al., Phys. Rev. B **68**, 014436 (2003).
16. S. V. Trukhanov, I. O. Troyanchuk, M. Hervieu et al., Phys. Rev. B **66**, 184424 (2002).
17. R. D. Shannon, Acta Crystallogr. A **32**, 751 (1976).
18. N. Takeshita, C. Terakura, D. Akahoshi et al., Phys. Rev. B **69**, 180405(R) (2004).
19. S. V. Trukhanov, I. O. Troyanchuk, I. M. Fita et al., J. Magn. Magn. Mater. **237**, 276 (2001).
20. С. В. Труханов, ЖЭТФ **127**, 107 (2005).
21. A. Urushibara, Y. Moritomo, T. Arima et al., Phys. Rev. B **51**, 14103 (1995).
22. С. В. Труханов, М. В. Бушинский, И. О. Троянчук, Г. Шимчак, ЖЭТФ **126**, 874 (2004).