

## Влияние дефицита кислорода и высокого давления на магнитную и кристаллическую структуры манганитов $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{3-d}$

Д. П. Козленко, С. В. Труханов<sup>+</sup>, Е. В. Лукин, И. О. Троянчук<sup>+</sup>, Б. Н. Савенко, В. П. Глазков\*

Объединенный институт ядерных исследований, 141980 Дубна, Россия

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

\*Российский научный центр “Курчатовский институт”, 123182 Москва, Россия

Поступила в редакцию 8 декабря 2006 г.

Методом нейтронной дифракции исследована магнитная и кристаллическая структуры анион-дефицитных манганитов  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{3-d}$  ( $d = 0.15, 0.20$ ) в диапазоне высоких давлений 0–5 ГПа и температур 10–300 К. Установлено, что ниже  $T_g \sim 50$  К в  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{2.85}$  формируется состояние спинового стекла, а в  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{2.80}$  наблюдается магнитное фазовое расслоение, которое характеризуется сосуществованием АФМ областей *C*-типа с областями спинового стекла. В отличие от стехиометрических манганитов  $\text{A}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_3$  ( $A = \text{Nd}, \text{Sm}$ ), в которых влияние высокого давления приводит к подавлению состояния спинового стекла и появлению ферромагнетизма, в  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{2.85}$  состояние спинового стекла является стабильным под давлением. Объемный модуль всестороннего сжатия  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{2.85}$  заметно меньше, чем для стехиометрического соединения  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ . Анализируются причины формирования различного типа магнитной структуры  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{3-d}$  ( $d = 0.15, 0.20$ ) и разного характера эффектов высокого давления на магнитную структуру стехиометрических и анион-дефицитных манганитов.

PACS: 62.50.+p, 75.25.+z, 75.47.Lx

**Введение.** Перовскитоподобные манганиты  $\text{A}_{1-x}\text{A}'_x\text{MnO}_3$  ( $A$  – редкоземельный,  $A'$  – щелочноземельный элементы) проявляют большое разнообразие физических свойств в зависимости от типа  $A$ -,  $A'$ -элементов и степени легирования  $x$ . Сильная корреляция магнитных, электронных и транспортных свойств манганитов приводит к их высокой чувствительности к внешним воздействиям – изменению температуры, приложению магнитных полей и высокого давления. Ярким примером является наблюдаемый в манганитах эффект колоссального магнитосопротивления, открывающий широкие перспективы их использования в устройствах хранения информации и датчиках магнитного поля [1, 2].

Магнитные свойства стехиометрических манганитов определяются балансом двух конкурирующих взаимодействий – двойного обмена, связанного с выигрышем в кинетической энергии за счет переноса делокализованных  $e_g$ -электронов в цепочках  $\text{Mn}^{3+}\text{-O}^{2-}\text{-Mn}^{4+}$  и способствующего ферромагнитному (ФМ) упорядочению магнитных моментов Mn, и антиферромагнитного (АФМ) сверхобмена между магнитными моментами Mn, сформированными локализованными  $t_{2g}$ -электронами [1–4]. При концентрациях  $0.2 < x < 0.5$  двойной обмен является, как

правило, доминирующим взаимодействием, что приводит к переходу из парамагнитного диэлектрического в ферромагнитное металлическое состояние при температуре Кюри, примерно равной температуре перехода диэлектрик-металл,  $T_C \approx T_{IM}$ . Наибольшие значения  $T_C$  ( $T_{IM}$ ) достигаются при концентрациях  $x \sim 0.3$  [1, 2].

В стехиометрическом соединении  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  с ромбоэдрической кристаллической структурой (пр. гр.  $R\bar{3}c$ ) величина  $T_C \approx 370$  К одна из наибольших, наблюдаемых в манганитах [3]. Введение кислородных вакансий приводит к существенным изменениям в кристаллической структуре и свойствах соединений  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{3-d}$ . При  $d \geq 0.15$  образуется новая тетрагональная фаза (пр. гр.  $I4/mcm$ ), и исследования магнитных свойств свидетельствуют о подавлении исходного ферромагнитного состояния и возникновении состояния спинового стекла ниже  $T_g \sim 50$  К [4, 5]. Формирование состояния спинового стекла также наблюдалось в стехиометрических соединениях  $\text{A}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_3$  ( $A = \text{Nd}, \text{Sm}$ ) с разупорядочением редкоземельного и щелочноземельного элементов по  $A$ -подрешетке, для которых характерна большая дисперсия среднего радиуса  $A$ -катиона [6].

В манганитах  $\text{A}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_3$  ( $A = \text{Nd}, \text{Sm}$ ) приложение высокого давления  $P \sim 5$  ГПа приводит к по-

явлению ферромагнетизма и подавлению состояния спинового стекла [6]. При исследовании магнитных свойств соединения  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{2.85}$  [7] было установлено, что характерной особенностью состояния спинового стекла является наличие ФМ кластеров, внедренных в АФМ матрицу. С увеличением давления в диапазоне до 1 ГПа наблюдалось увеличение температуры замерзания магнитных моментов Mn в кластерах и температуры магнитного упорядочения с барическими коэффициентами 4.3 и 12.9 К/ГПа, при этом объем ферромагнитной части образца увеличился на 5% [7]. Можно предположить, что приложение достаточно высоких давлений  $P > 1$  ГПа также может привести к возникновению ФМ состояния в соединениях  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{3-d}$  ( $d \geq 0.15$ ), как это наблюдается в  $\text{A}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_3$  ( $A = \text{Nd, Sm}$ ).

Следует отметить, что в работах [4, 7] анализировались только результаты измерений макроскопических физических свойств – восприимчивости, намагниченности, теплоемкости, электросопротивления. При этом детального исследования особенностей магнитной структуры на микроскопическом уровне с помощью нейтронной дифракции не проводилось. Поскольку в манганитах наблюдается ярко выраженная тенденция к фазовому расслоению, результаты предыдущих работ не могут однозначно исключить возможности сосуществования областей спинового стекла с областями, обладающими дальним магнитным порядком. Настоящая работа посвящена исследованию влияния дефицита кислорода и высокого давления на магнитную и кристаллическую структуру манганитов  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{3-d}$  ( $d = 0.15, 0.2$ ).

**Описание эксперимента.** Методика приготовления поликристаллических образцов  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{3-d}$  ( $d = 0.15, 0.2$ ) подробно описана в [4]. Величина содержания кислорода определялась термogrавиметрическим методом.

Эксперименты по нейтронной дифракции проводились на спектрометре ДН-12 [8] импульсного высокопоточного реактора ИБР-2 (ЛНФ им. И.М. Франка, ОИЯИ, Дубна) с использованием камер высокого давления с сапфировыми наковальнями [9] в диапазоне внешних высоких давлений до 5 ГПа и температур 10–300 К. Дифракционные спектры измерялись при угле рассеяния  $2\theta = 90^\circ$  с разрешением  $\Delta d/d = 0.016$ . Характерное время измерения одного спектра – 20 ч. Объем исследуемых образцов составлял  $V \sim 2.5 \text{ мм}^3$ . Давление в камере измерялось по сдвигу линии люминесценции рубина с точностью 0.05 ГПа. В качестве величины давления на образце использовалось значение, усредненное по величинам, определенным в нескольких точках поверхности образца. Градиент

распределения давления по поверхности образца не превышал 15%. Анализ дифракционных данных производился методом Ритвельда с помощью программ MRIA [10] (кристаллическая структура) и FullProf [11] (магнитная структура).

**Полученные результаты и обсуждение.** Участки дифракционных спектров  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{2.85}$ , полученные при нормальном давлении и температурах 290 и 10 К, представлены на рис.1. Для

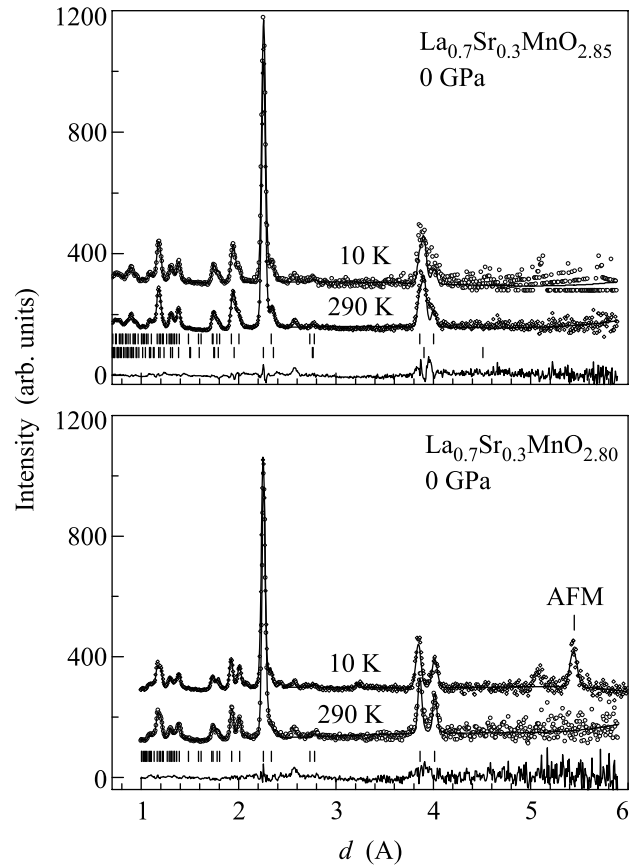


Рис.1. Дифракционные спектры  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{2.85}$  (вверху) и  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{2.80}$  (внизу), измеренные при нормальном давлении,  $T = 290$  и 10 К и обработанные по методу Ритвельда. Показаны экспериментальные точки, вычисленные профили и разностная кривая (для  $T = 290$  К). Вертикальными штрихами указаны рассчитанные положения ядерных рефлексов ромбоэдрической (нижний ряд) и тетрагональной (верхний ряд) фаз для  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{2.85}$  и тетрагональной фазы для  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{2.80}$ . Магнитный рефлекс (100) обозначен как “АФМ”. Дополнительный магнитный рефлекс на  $d = 5.09 \text{ \AA}$  связан с присутствием небольшого количества примеси MnO ( $\sim 3\%$ )

стехиометрического соединения  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  с ромбоэдрической кристаллической структурой (пр. гр.  $R\bar{3}c$ ) характерной особенностью спектра

является наличие одного дифракционного пика (012) (в гексагональной установке) в области  $d \sim 3.9 \text{ \AA}$  [12]. Наблюдаемое расщепление дифракционного пика в этой области межплоскостных расстояний в случае  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{2.85}$  (рис.1) свидетельствует о появлении новой фазы с более низкой симметрией. С помощью анализа по методу Ритвельда было установлено, что в исследуемом образце  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{2.85}$  сосуществуют две кристаллические фазы – ромбоэдрическая (45%) и тетрагональная (55%), пр. гр.  $I4/mcm$ . Кристаллоструктурное фазовое расслоение для образца с близким содержанием кислорода также наблюдалось в [5]. Предполагается, что оно связано с кластеризацией кислородных вакансий. Полученные значения параметров элементарной ячейки при комнатной температуре  $a_r = 5.526(3) \text{ \AA}$ ,  $c_r = 13.514(6) \text{ \AA}$  для ромбоэдрической фазы (в гексагональной установке) и  $a_t = 5.460(3) \text{ \AA}$ ,  $c_t = 8.009(6) \text{ \AA}$  для тетрагональной фазы согласуются с результатами предыдущей работы [5].

С понижением температуры при  $T < T_g \sim 50 \text{ K}$  не наблюдалось как появления дополнительного вклада в интенсивность ядерных пиков, характерного для ферромагнетизма, так и появления новых рефлексов, характерных для антиферромагнетизма (рис.1). Такое поведение согласуется с формированием состояния спинового стекла без дальнего магнитного порядка. Перераспределения интенсивностей между ядерными рефлексами также не наблюдалось, что свидетельствует о стабильности соотношения объемов ромбоэдрической и тетрагональной фаз.

Участки дифракционных спектров  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{2.80}$ , полученные при нормальном давлении и температурах 290 и 10 K, также представлены на рис.1. Характерное расщепление дифракционного пика в области  $d \approx 3.9 \text{ \AA}$  становится существенно более выраженным. Анализ по методу Ритвельда показал, что в образце  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{2.80}$  имеется чистая тетрагональная фаза (пр. гр.  $I4/mcm$ ). Полученные значения параметров элементарной ячейки при комнатной температуре,  $a_t = 5.459(3) \text{ \AA}$  и  $c_t = 8.027(6) \text{ \AA}$ , согласуются с результатами [5].

С понижением температуры при  $T < T_g \sim 50 \text{ K}$  обнаружено появление нового магнитного рефлекса (100) на  $d = 5.43 \text{ \AA}$ , при этом дополнительный вклад в ядерные пики не наблюдалось. Такое изменение дифракционных спектров является характерным для появления АФМ состояния  $C$ -типа [13–15]. В АФМ структуре  $C$ -типа магнитные моменты Mn формируют ферромагнитно упорядоченные цепочки, ориентированные вдоль тетрагональной оси  $c$ , при этом

направление магнитных моментов меняется на противоположное в соседних цепочках. Рассчитанное значение упорядоченного магнитного момента ионов Mn составляет  $\mu = 1.4(1) \mu_B$  при  $T = 10 \text{ K}$ . Оно существенно меньше ожидаемого для  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{2.80}$  значения  $4.1 \mu_B$ . Малая величина  $\mu$  указывает на наличие магнитного фазового расслоения, проявляющегося в сосуществовании наноскопических (или мезоскопических) АФМ областей с дальним магнитным порядком и областей спинового стекла, с приблизительно соотношением их объемов 15% : 85%.

Существенные различия магнитной структуры соединений  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{2.85}$  и  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{2.80}$  тесно связаны с особенностями их структурного строения и химического состава. В соединении  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{2.85}$  ( $\text{La}_{0.7}^{3+}\text{Sr}_{0.3}^{2+}\text{Mn}^{3+}\text{O}_{2.85}^{2-}$ ) имеется значительное содержание ромбоэдрической фазы. В кристаллической структуре этой фазы атомы кислорода занимают позиции одного типа 18(e) ( $x, 0, 0.25$ ) (в гексагональной установке),  $x \sim 0.456$ , следствием чего является изотропность кислородных октаэдров  $\text{MnO}_6$  с одинаковыми длинами валентных связей Mn-O и углов Mn-O-Mn и отсутствие орбитального упорядочения. В этом случае сверхобменные взаимодействия  $\text{Mn}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Mn}^{3+}$  для октаэдрической координации являются ферромагнитными, а для пентаэдрической вблизи кислородных вакансий – антиферромагнитными. Конкуренция этих взаимодействий, как предполагается, и приводит к формированию состояния спинового стекла [4, 5], также этому способствует и кристаллоструктурное фазовое расслоение.

В тетрагональной кристаллической структуре соединения  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{2.80}$  ( $\text{La}_{0.7}^{3+}\text{Sr}_{0.3}^{2+}\text{Mn}_{0.9}^{3+}\text{Mn}_{0.1}^{2+}\text{O}_{2.80}^{2-}$ ) атомы кислорода занимают две неэквивалентные позиции, O1 – 4(a) (0, 0, 0.25) и O2 – 8(h) ( $x, 1/2+x, 0$ ) [5],  $x \sim 0.782$ . При этом имеется два типа разновалентных ионов Mn,  $\text{Mn}^{3+}$  (90%) и  $\text{Mn}^{2+}$  (10%), а также два типа валентных связей и углов, Mn-O1 и Mn-O1-Mn ориентированы вдоль тетрагональной оси  $c$ , Mn-O2 и Mn-O2-Mn расположены в плоскости ( $ab$ ). Кислородные октаэдры анизотропно вытянуты вдоль оси  $c$  (длины связей  $l_{\text{Mn-O1}} = 2.007(5) \text{ \AA}$ ,  $l_{\text{Mn-O2}} = 1.946(5) \text{ \AA}$ ), что приводит к преимущественному заселению  $d(3z^2 - r^2) e_g$  орбиталей, ориентированных вдоль оси  $c$ , и создает предпочтительные условия для формирования АФМ состояния  $C$ -типа [14, 15]. Преимущественное заполнение кислородными вакансиями позиций типа O2 [4, 5] и наличие орбитального упорядочения определяют АФМ характер взаимодействий  $\text{Mn}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Mn}^{2+}$ ,

$\text{Mn}^{3+}\text{-O}^{2-}\text{-Mn}^{3+}$  в октаэдрической и пентаэдрической конфигурациях в плоскости ( $ab$ ), что заметно уменьшает эффекты магнитной фрустрации по сравнению с орбитально-разупорядоченной ромбоэдрической фазой  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{2.85}$ , а сверхобменные взаимодействия  $\text{Mn}^{3+}\text{-O}^{2-}\text{-Mn}^{2+}$  в направлении оси  $c$  имеют ФМ характер.

Участки дифракционных спектров  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{2.85}$ , полученные при высоком давлении  $P = 5$  ГПа и температурах 290 и 10 К, представлены на рис.2. Во всем исследуемом ин-

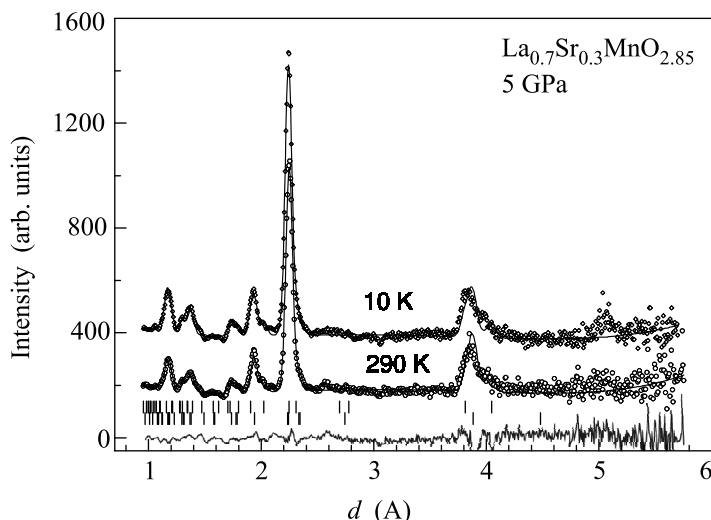


Рис.2. Дифракционные спектры  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{2.85}$ , измеренные при  $P = 5$  ГПа,  $T = 290$  и 10 К, обработанные по методу Ритвелда. Показаны экспериментальные точки, вычисленные профили и разностная кривая (для  $T = 290$  К). Вертикальными штрихами указаны рассчитанные положения ядерных рефлексов ромбоэдрической (нижний ряд) и тетрагональной (верхний ряд) фаз. Дополнительный магнитный рефлекс на  $d = 5.09$  Å связан с присутствием небольшого количества примеси  $\text{MnO}$  ( $\sim 3\%$ )

тервале давлений 0–5 ГПа и температур 10–290 К наблюдается характерное кристаллоструктурное фазовое расслоение, при этом соотношение объемов ромбоэдрической и тетрагональной фаз почти не изменяется. Параметры элементарной ячейки уменьшаются под давлением почти линейно (рис.3). Рассчитанные коэффициенты линейной сжимаемости  $k_i = -(1/a_{i0})(da_i/dP)_T$  при комнатной температуре составили  $k_{ar} = 0.0029$ ,  $k_{cr} = 0.0015$  ГПа $^{-1}$  для ромбоэдрической фазы и  $k_{at} = 0.0027$ ,  $k_{ct} = 0.0025$  ГПа $^{-1}$  для тетрагональной фазы. Модуль всестороннего сжатия  $B_0 = -V(dP/dV)_T$  и его производная по давлению  $B' = (dB_0/dP)_T$ , полученные из анализа барической зависимости объема элементарной ячейки с помощью уравнения Берча–

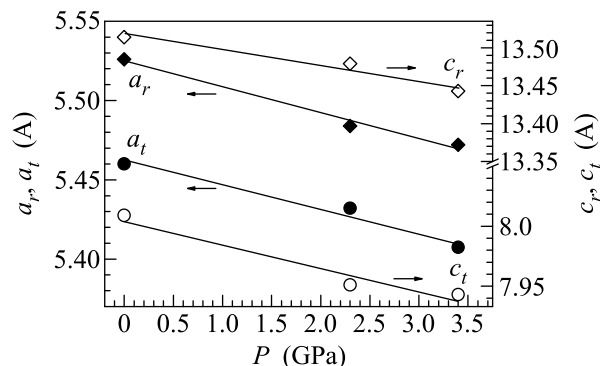


Рис.3. Барические зависимости параметров элементарной ячейки ромбоэдрической и тетрагональной фаз  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{2.85}$  при комнатной температуре и их линейная интерполяция

Мурнагана [16], составили  $B_0 = 128$  ГПа,  $B' = 4$  для ромбоэдрической фазы и  $B_0 = 122$  ГПа,  $B' = 4$  для тетрагональной фазы. Данные значения заметно меньше величины  $B_0 = 167$  ГПа для стехиометрического  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  [12]. По-видимому, это обусловлено меньшей атомной плотностью анион-дефицитных соединений.

Длины связей  $\text{Mn-O}$  в  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{2.85}$  также почти линейно уменьшаются под давлением, их коэффициенты линейной сжимаемости составляют  $k_{\text{Mn-O}} = 0.0026$  ГПа $^{-1}$  ( $l_{\text{Mn-O}} = 1.967(5)$  Å при  $P = 0$ ) для ромбоэдрической фазы и  $k_{\text{Mn-O1}} = 0.0025$ ,  $k_{\text{Mn-O2}} = 0.0041$  ГПа $^{-1}$  ( $l_{\text{Mn-O1}} = 2.002(5)$  Å,  $l_{\text{Mn-O2}} = 1.956(5)$  Å при  $P = 0$ ) для тетрагональной фазы. Данные значения несколько больше величины  $k_{\text{Mn-O}} = 0.0020$  ГПа $^{-1}$  для стехиометрического  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  [12]. В ромбоэдрической фазе с повышением давления до 3.5 ГПа валентный угол  $\text{Mn-O-Mn}$  увеличивается с  $166^\circ$  до  $166.5^\circ$ , а в тетрагональной фазе валентный угол  $\text{Mn-O2-Mn}$  увеличивается с  $161.6^\circ$  до  $164.5^\circ$ , значение угла  $\text{Mn-O1-Mn}$  составляет  $180^\circ$ .

С понижением температуры до 10 К в диапазоне давлений 0–5 ГПа в  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{2.85}$  не наблюдалось дополнительного вклада в интенсивность ядерных пиков, характерного для ферромагнетизма (рис.2). Появления новых рефлексов, характерных для антиферромагнетизма, также не обнаружено. Это свидетельствует о стабильности состояния спинового стекла в  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{2.85}$  в исследуемом диапазоне давлений и температур.

Помимо анион-дефицитных манганитов, состояние спинового стекла также наблюдается в стехиометрических соединениях  $\text{A}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_3$  с разупорядочением редкоземельного и щелочноземельного элементов существенно разного ионного радиуса по

А-подрешетке [6]. В этом случае приложение давлений  $P \sim 5$  ГПа приводит к подавлению состояния спинового стекла и появлению ферромагнитного состояния. Образование состояния спинового стекла в  $A_{0.5}Ba_{0.5}MnO_3$  ( $A_{0.5}^{3+}Ba_{0.5}^{2+}Mn_{0.5}^{3+}Mn_{0.5}^{4+}O_3^{2-}$ ) обусловлено конкуренцией ФМ двойного обменного взаимодействия и АФМ сверхобменного взаимодействия, усиленной позиционным беспорядком в А-подрешетке. Воздействие высокого давления приводит к уменьшению межатомных расстояний Mn-O и увеличению межатомных углов Mn-O-Mn и доминированию двойного обменного взаимодействия, что вызывает появление ФМ состояния.

Предполагается, что формирование ФМ состояния под давлением в манганитах с исходным состоянием спинового стекла происходит путем укрупнения и объединения ФМ кластеров, внедренных в АФМ матрицу [6, 7]. В отличие от стехиометрических соединений, в анион-дефицитных манганитах существуют принципиальные ограничения на характерный размер кластеров, поскольку вблизи кислородных вакансий магнитное взаимодействие между соседними кластерами очень мало из-за большого расстояния между ионами Mn  $\sim 3.9$  Å и очень слабого прямого обменного взаимодействия. Концентрация кислородных вакансий  $d \sim 0.15-0.2$  приводит к заметной вероятности их обнаружения уже в 1-2 координационных сферах, содержащих 6 и 16 ионов O, соответственно. Таким образом, в случае изотропного распределения кислородных вакансий, имеющего место в ромбоэдрической фазе  $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_{2.85}$ , можно оценить характерный размер ФМ кластера порядка 1-2 расстояний Mn-O-Mn, то есть  $\sim 4-8$  Å. Эта оценка сопоставима со значением размера ФМ кластеров  $\sim 10$  Å, полученным из магнитных измерений в  $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_{2.85}$  [7]. Под давлением до 1 ГПа наблюдалось некоторое увеличение объемной доли ФМ кластеров, что, по-видимому, связано с усилением ФМ сверхобменных взаимодействий и увеличением размеров ФМ кластеров до предельно допустимого максимального значения, определяемого локальной геометрией распределения вакансий.

В случае  $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_{2.80}$  с тетрагональной кристаллической структурой распределение вакансий анизотропно, они преимущественно располагаются в плоскости (*ab*). Это обуславливает возможность формирования протяженных областей с дальним магнитным порядком в направлении оси *c*, в отличие от ромбоэдрической фазы.

**Заключение.** Результаты настоящей работы показывают, что магнитное состояние спинового стекла формируется в соединении  $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_{2.85}$ , ха-

рактерной особенностью которого является кристаллоструктурное фазовое расслоение и сосуществование ромбоэдрической и тетрагональной фаз. В  $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_{2.80}$  с тетрагональной кристаллической структурой наблюдается сосуществование АФМ областей *C*-типа и областей спинового стекла. Различие магнитной структуры данных соединений обусловлено особенностями орбитального упорядочения и характером распределения кислородных вакансий – изотропным для ромбоэдрической фазы  $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_{2.85}$  и анизотропным для тетрагональной фазы  $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_{2.80}$ . Стабильность состояния спинового стекла в  $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_{2.85}$  под давлением, по-видимому, связана с топологическими ограничениями на максимально возможный размер ФМ кластеров, который определяется локальной геометрией распределения кислородных вакансий.

Работа выполнена при поддержке грантов Российского фонда фундаментальных исследований БРФФИ # 06-02-81018-Бел-а и БРФФИ # Ф06Р-078.

1. E. Dagotto, T. Hotta, and A. Moreo, Phys. Rep. **344**, 1 (2001).
2. M. B. Salamon and M. Jaime, Rev. Mod. Phys. **73**, 583 (2001).
3. A. Urushibara, Y. Moritomo, T. Arima et al., Phys. Rev. B **51**, 14103 (1995).
4. С. В. Труханов, ЖЭТФ **127**, 107 (2005).
5. С. В. Труханов, И. О. Троянчук, А. В. Труханов и др., Письма в ЖЭТФ **84**, 310 (2006).
6. N. Takeshita, C. Terakura, D. Akahoshi et al., Phys. Rev. B **69**, 180405 (2004).
7. С. В. Труханов, И. О. Троянчук, А. В. Труханов и др., Письма в ЖЭТФ **84**, 36 (2006).
8. V. L. Aksenov, A. M. Balagurov, V. P. Glazkov et al., Physica B **265**, 258 (1999).
9. В. П. Глазков, И. Н. Гончаренко, ФТВД **1**, 56 (1991).
10. V. B. Zlokazov and V. V. Chernyshev, J. Appl. Cryst. **25**, 447 (1992).
11. J. Rodriguez-Carvajal, Physica B **192**, 55 (1993).
12. D. P. Kozlenko, I. N. Goncharenko, B. N. Savenko, and V. I. Voronin, J. Phys.: Condens. Matter **16**, 6755 (2004).
13. D. P. Kozlenko, V. P. Glazkov, Z. Jirak, and B. N. Savenko, J. Phys.: Condens. Matter **16**, 2381 (2004).
14. R. Kajimoto, H. Yoshizawa, H. Kawano et al., Phys. Rev. B **60**, 9506 (1999).
15. Z. Fang, I. V. Solovyev and K. Terakura, Phys. Rev. Lett. **84**, 3169 (2000).
16. F. J. Birch, J. Geophys. Res. **91**, 4949 (1986).