

05

## Магнитное кластерное состояние в анион-дефицитном манганите $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_{2.85}$

© С.В. Труханов

Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению, Минск  
E-mail: truhanov@ifftp.bas-net.by

Поступило в Редакцию 21 ноября 2010 г.

Установлено, что магнитное состояние анион-дефицитного манганита  $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_{2.85}$  представляет собой состояние кластерного спинового стекла. Магнитное поле вначале ( $H < 10 \text{ kOe}$ ) приводит к дроблению ферромагнитных кластеров, а затем ( $H > 10 \text{ kOe}$ ) к переходу в ферромагнитное состояние антиферромагнитной матрицы и увеличению степени поляризации локальных спинов марганца. Определено, что температура замерзания магнитных моментов изменяется по закону  $T_f = 65 - 6H^{0.21}$ . Обсуждаются причина и механизм формирования магнитного фазового расслоения.

Манганиты  $\text{Ln}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$  привлекают интерес исследователей в области физики магнитных явлений уже 60 лет. И этот интерес не ослабевает до сих пор [1,2]. Такое внимание обусловлено многообразием фазовых состояний обнаруженных для этого класса соединений [3].

Среди многих типов магнитоупорядоченных веществ особое место принадлежит спиновым стеклам [4]. Ранее было показано [5], что в зависимости от начальных условий система конкурирующих обменных взаимодействий может разбиться поровну либо на ферромагнитные и антиферромагнитные случайные взаимодействия пар магнитных моментов, либо перейти в состояние с „замороженными“ магнитными моментами.

Было установлено [6], что внешнее магнитное поле, увеличивая свободную энергию системы, повышает степень поляризации магнитных моментов и вызывает переход из состояния спинового стекла в ферромагнитное состояние. Если в пределах системы, характеризующейся в целом нулевым суммарным магнитным моментом, выделяются протяженные области с ненулевым суммарным магнитным моментом,

то говорят об образовании кластерного спинового стекла. Действие внешнего магнитного поля устраняет эффекты предыстории спинового стекла и меняет температуру расходимости намагниченностей, измеренных в разных условиях по степенному закону  $T_{rev} = a + bH^n$ . Для классического спинового стекла наблюдается  $n = 2/3$ . Если  $n < 2/3$ , говорят о формировании кластерного спинового стекла [7].

Свойства спинового стекла понятны далеко не полностью. Понимание природы магнитного состояния спинового стекла важно для развития фундаментальной физики [8]. Это понимание может привести к новым применениям спиновых стекол.

Состояние спинового стекла часто наблюдается в неоднородных магнитных системах, таких, например, как сплавы Co–Cu и Co–Ag [9]. Для манганитов наиболее ярко свойства спинового стекла выражены в составах на основе редкоземельных ионов с малым радиусом  $\langle r_A \rangle$ . Впервые свойства спиновых стекол манганитов были обнаружены в системе  $(\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x)_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$  для  $0.25 \leq x \leq 0.85$  ( $1.203 \text{ \AA} \leq \langle r_A \rangle \leq 1.309 \text{ \AA}$ ) [10].

Ряд твердых растворов  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  представляет собой яркий пример системы с доминированием двойного обмена [11]. Интересным представляется исследование особенностей магнитного состояния [12] оптимально-допированного анион-дефицитного манганита  $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_{2.85}$  ( $\langle r_A \rangle = 1.244 \text{ \AA}$ ) [13]. Интересной особенностью данного образца является тот факт, что он содержит только ионы трехвалентного марганца  $\text{La}_{0.70}^{3+}\text{Sr}_{0.30}^{2+}\text{Mn}^{3+}\text{O}_{2.85}^{2-}$  [14]. Анализ магнитных свойств в рамках изинговской модели может помочь в понимании причин магнитного фазового расслоения и механизма формирования магнитного состояния этого состава [15].

Методика получения анион-дефицитного образца  $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_{2.85}$  дана в [16]. Магнитные измерения в настоящей работе были выполнены на керамическом образце. Удельный магнитный момент исследовался с помощью универсальной криогенной высокополевой измерительной системы (Liquid Helium Free High Field Measurement System by Cryogenic Ltd, London, UK) в интервале температур 4–310 К и полей 0–140 кОе. Были выполнены измерения в зависимости от температуры в разных полях в режиме отогрева после охлаждения без поля (ZFC) и в поле (FC). Измерения магнитного момента в режиме полевого охлаждения (FC) проведены в прямом и обратном направлении изменения температуры.

Температура замерзания магнитных моментов ферромагнитных кластеров ( $T_f$ ) определялась как температура, соответствующая максимуму ZFC-кривой. Температуры начала расходимости ZFC- и FC-кривых при нагревании ( $T_{rev}$ ) и охлаждении ( $T_x$ ) определялись в точках, для которых различия превышали 3%. Температура магнитного упорядочения ( $T_{mo}$ ) определялась по температурной зависимости FC-кривой как точка перегиба, эквивалентная точке минимума производной FC-кривой по температуре ( $\min\{dM_{FC}/dT\}$ ). Спонтанный атомный магнитный момент ( $\sigma$ ) был определен по полевой зависимости линейной экстраполяцией к нулевому полю. Анализ экспериментальных данных и численные расчеты выполнены с помощью компьютерной программы Origin 7.5. Экстраполяционные кривые получены по методу наименьших квадратов.

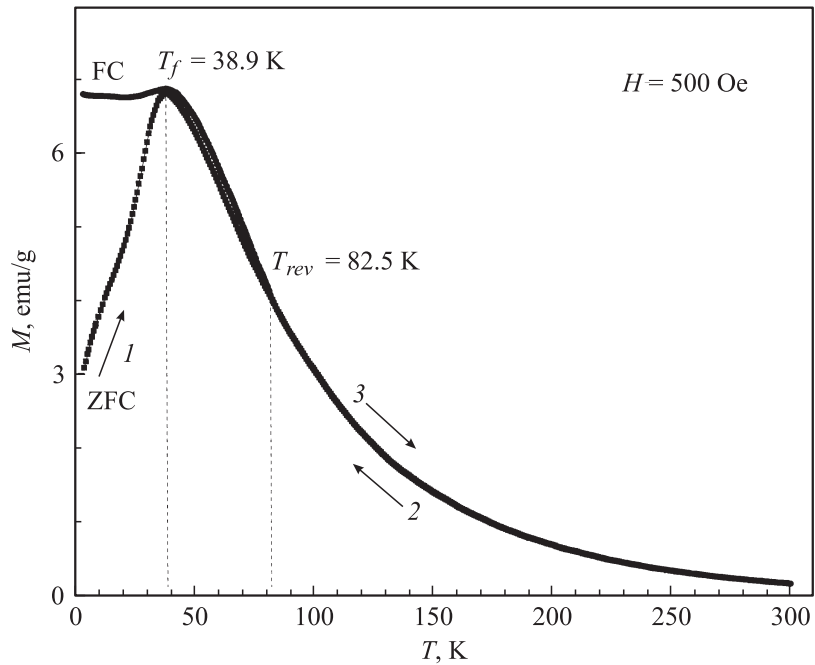
При выполнении измерений температурных зависимостей магнитного момента в различных магнитных полях было установлено, что весь интервал полей может быть разбит на два участка: 1) слабых  $0 < H \leq 10$  kOe и 2) сильных  $10 < H \leq 140$  kOe полей. В слабом поле 50 Oe пик ZFC-кривой наблюдается при  $T_f \sim 40.4$  K. Ниже этой температуры наблюдается значительное различие в поведении ZFC- и FC-кривых. При измерении FC-кривой в режиме уменьшения температуры точка ее расходимости с ZFC-кривой фиксируется в области  $T_x \sim 98.1$  K. В режиме увеличения температуры точка расходимости фиксируется при  $T_{rev} \sim 244.3$  K. Ниже точки расходимости FC-кривая, измеренная в режиме увеличения температуры, всегда выше, вплоть до  $T_f$  FC-кривой, измеренной в режиме уменьшения температуры. Выше 40 K наблюдается очень размытый переход в парамагнитное состояние, напоминающий переход II рода. Температура магнитного упорядочения составляет  $T_{mo} \sim 55.6$  K.

Ранее было показано, что в орбитально разупорядоченном состоянии сверхобменное взаимодействие  $Mn^{3+}(6)-O-Mn^{3+}(6)$  для октаэдрической координации катионов марганца является положительным [17], тогда как для пентаэдрической координации  $Mn^{3+}(5)-O-Mn^{3+}(5)$  является антиферромагнитным [18]. Конкуренция антиферромагнитных и ферромагнитных взаимодействий между ионами марганца приводит к фрустрации обменных связей и образованию нового магнитного состояния — спинового стекла [19]. Реализация такого механизма образования неоднородного магнитного состояния в случае  $La_{0.70}Sr_{0.30}MnO_{2.85}$  была подтверждена нами ранее из анализа обратной динамической воспри-

имчивости [14]. В системе были обнаружены обменные взаимодействия противоположных знаков.

Существует связь [20] среднего объема ферромагнитных включений в диа- или парамагнитной матрице  $\langle V \rangle$  с константой магнитной кристаллографической анизотропии  $\langle K \rangle$ , представляющей собой не что иное, как объемную плотность энергии магнитной кристаллографической анизотропии, и критической температурой замерзания  $T_f$ :  $\langle K \rangle \langle V \rangle = k_B T_f$ . Оценка среднего размера ферромагнитных кластеров дает величину  $\sim 10$  nm для  $T_f \sim 40.4$  K. Температура расхожимости ZFC- FC-кривых, измеренных в одинаковом режиме изменения температуры  $T_{rev}$ , определяет максимальный размер ферромагнитного кластера, который в данном случае почти в 6 раз превышает средний размер. Наличие критической температуры расхожимости  $T_x$  указывает на доминирование разупорядочивающего эффекта температуры над упорядочивающим эффектом магнитного поля. В режиме охлаждения в системе присутствуют ферромагнитные кластеры с меньшими максимальными размерами, нежели в режиме нагрева. Температурный гистерезис FC-кривых свидетельствует о высокой магнитной анизотропии взаимодействий внутри ферромагнитных кластеров. Факт температурного гистерезиса FC-кривых может указывать на фазовый переход I рода. Однако плавный вид FC-кривых напоминает переход II рода. Это противоречие может быть устранено с помощью магнитного критерия, установление которого запланировано нами в ближайшем будущем. Наличие критической температуры расхожимости  $T_x$  фиксируется только до полей  $H \leq 200$  Oe.

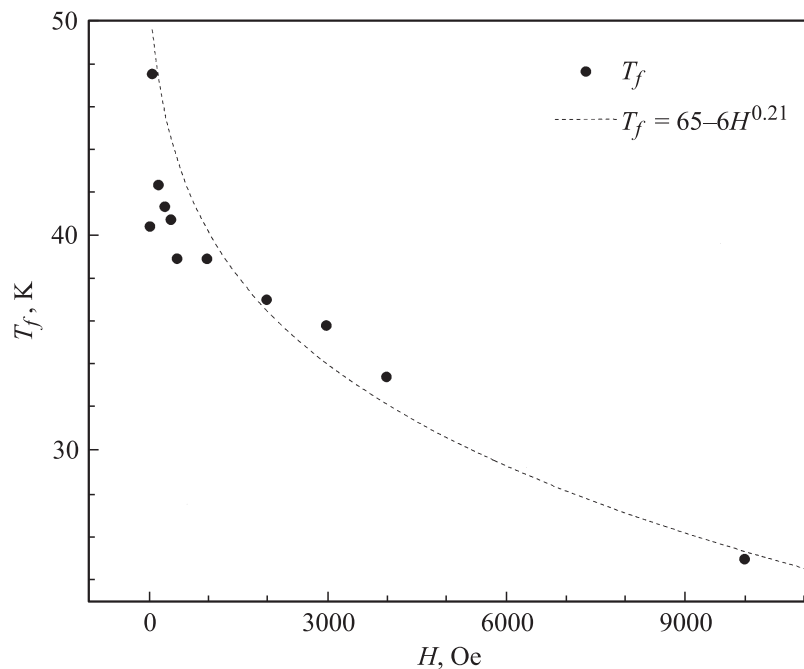
В поле 500 Oe пик ZFC-кривой значительно округляется и фиксируется при  $T_f \sim 38.9$  K (рис. 1). Температура расхожимости ZFC- и FC-кривых составляет  $T_{rev} \sim 82.5$  K. Температурный гистерезис FC-кривых и температура расхожимости  $T_x$  отсутствуют. Уменьшение температур замерзания  $T_f$  и расхожимости  $T_{rev}$  свидетельствует о дроблении ферромагнитных кластеров с увеличением внешнего магнитного поля, хотя в целом объем ферромагнитных взаимодействий возрастает, что можно установить по шкале удельного магнитного момента. Отсутствие температурного гистерезиса FC-кривых и температуры расхожимости  $T_x$  указывает на изменение характера совместного влияния температуры и поля. Теперь уже доминирует упорядочивающий эффект магнитного поля над разупорядочивающим эффектом температуры. Переход в парамагнитное состояние остается достаточно размытым. Температура магнитного упорядочения составляет  $T_{mo} \sim 65.6$  K.



**Рис. 1.** Температурная зависимость ZFC (1) и FC (2 — в режиме уменьшения температуры и 3 — в режиме увеличения) удельного магнитного момента в поле 500 Oe для анион-дефицитного манганита  $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_{2.85}$ .

При измерении в сильных магнитных полях  $H > 10 \text{ kOe}$  наблюдается отсутствие пика ZFC-кривой. Небольшое различие между ZFC- и FC-кривыми в поле 10 kOe заметно ниже температуры расхожимости  $T_{rev} \sim 25 \text{ K}$ . Переход в парамагнитное состояние еще более размывается по сравнению с условиями слабых полей. Температура магнитного упорядочения значительно возрастает и составляет  $T_{m0} \sim 146.5 \text{ K}$ .

В то время как действие внешнего магнитного поля в интервале слабых полей приводит в основном к дроблению ферромагнитных кластеров, действие поля в интервале сильных полей приводит к переходу в ферромагнитное состояние антиферромагнитной матрицы и увеличению степени поляризации локальных спинов марганца. Так, при 4 K в поле 100 kOe атомный магнитный момент для анион-



**Рис. 2.** Полевая зависимость экспериментальных значений критической температуры замерзания  $T_f$ , а также ее аналитическое выражение для анион-дефицитного манганита  $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_{2.85}$ .

дефицитного манганита  $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_{2.85}$  равен  $2.07 \mu_B$  на формульную единицу, что составляет  $\sim 52\%$  от теоретически возможного при 100%-й поляризации локальных спинов ионов марганца. В поле 140 кОе степень поляризации достигает 61%. Фактически матрица становится ферромагнитной, а кластеры антиферромагнитными. Дополнительная магнитная энергия стабилизирует поляризованное состояние ферромагнитной матрицы и увеличивает температуру магнитного упорядочения.

Экспериментальные данные критической температуры замерзания в зависимости от внешнего магнитного поля и их теоретический анализ представлены на рис. 2. Увеличение магнитного поля приводит к монотонному увеличению температуры магнитного упорядочения  $T_m$ . Эта зависимость может быть наиболее удовлетворительно описана в

аналитическом виде полиномом 2-й степени  $T_{mo} = A + BH + CH^2$ , с коэффициентами  $A = 57$ ,  $B = 10^{-2}$  и  $C = 5 \cdot 10^{-7}$ . Температуры расхо-димости ZFC- и FC-кривых  $T_x$  и  $T_{rev}$  образуют монотонно убывающие последовательности. Последовательность  $T_x$  может быть описана линейной функцией вида  $T_x = y + kH$ , где  $y = 99$  и  $k = 7 \cdot 10^{-7}$ . В поведении  $T_{rev}$  можно выделить два участка: 1)  $H < 1$  кОе и 2)  $H > 1$  кОе. На первом участке наблюдается очень резкое убывание  $T_{rev}$ , на втором более плавное. В целом последовательность  $T_{rev}$  может быть описана степенной функцией вида  $T_{rev} = a + bH^n$ , где  $a = 250$ ,  $b = -90$  и  $n = 0.11$ . Набор температур замерзания  $T_f$  представляет собой немоно-тонную убывающую последовательность, которая в целом может быть удовлетворительно описана степенной функцией с  $a = 65$ ,  $b = -6$  и  $n = 0.21$  (рис. 2).

Действие внешнего магнитного поля вызывает переход в ферромаг-нитное состояние из состояния спинового стекла и изменяет темпера-туру расходимости ZFC- и FC-кривых удельного магнитного момента по степенному закону  $T_{rev} = a + bH^n$ . Для классического спинового стекла наблюдается значение показателя степени  $n = 2/3$ . Так как для анион-дефицитного манганита  $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_{2.85}$  получено значение  $n = 0.11 < 2/3$ , следовательно можно говорить о формировании кла-стерного спинового стекла. Подобный критерий часто используется для установления природы и механизма формирования неоднородного магнитного состояния для разных систем [21].

Работа была поддержана РФФИ (гранты № 10-02-90902 и 11-02-90900).

## Список литературы

- [1] *Trukhanov S.V., Troyanchuk I.O., Hervieu M. et al. // Phys. Rev. B. 2002. V. 66. P. 184424–10.*
- [2] *Солин Н.И., Наумов С.В., Чеботаев Н.М., Королев А.В. // ФТТ. 2010. Т. 52. С. 269–276.*
- [3] *Труханов С.В., Труханов А.В., Васильев А.Н., Szymczak H. // ЖЭТФ. 2010. Т. 138. С. 236–242.*
- [4] *Петраковский Г.А. // УФН. 1981. Т. 134. С. 305–331.*
- [5] *Edwards S.F., Anderson P.W. // J. Phys. F: Metal Phys. 1975. V. 5. P. 965–974.*
- [6] *Sherrington B., Kirkpatrick S. // Phys. Rev. Lett. 1975. V. 35. P. 1792–1796.*
- [7] *De Almeida J.R.L., Thouless D.J. // J. Phys. A: Math. Gen. 1978. V. 11. P. 983–990.*

- [8] *Кинцель В.* // УФН. 1987. Т. 152. С. 123–131.
- [9] *Nafis S., Woollam J.A., Shan Z.S., Sellmyer D.J.* // J. Appl. Phys. 1991. V. 70. P. 6050–6052.
- [10] *De Teresa J.M., Ibarra M.R., Garcia J.* et al. // Phys. Rev. Lett. 1996. V. 76. P. 3392–3395.
- [11] *Труханов С.В.* // ЖЭТФ. 2005. Т. 128. С. 597–606.
- [12] *Trukhanov S.V., Lobanovski L.S., Bushinsky M.V.* et al. // J. Phys.: Condens. Matter. 2005. V. 17. P. 6495–6506.
- [13] *Труханов С.В., Бушинский М.В., Троянчук И.О., Шимчак Г.* // ЖЭТФ. 2004. Т. 126. С. 874–886.
- [14] *Труханов С.В., Троянчук И.О., Труханов А.В.* и др. // Письма в ЖЭТФ. 2006. Т. 83. С. 36–40.
- [15] *Козленко Д.П., Труханов С.В., Лукин Е.В.* и др. // Письма в ЖЭТФ. 2007. Т. 85. С. 123–127.
- [16] *Труханов С.В.* // ЖЭТФ. 2005. Т. 127. С. 107–119.
- [17] *Труханов С.В., Троянчук И.О., Труханов А.В.* и др. // Письма в ЖЭТФ. 2006. Т. 84. С. 310–314.
- [18] *Kozlenko D.P., Trukhanov S.V., Lukin E.V.* et al. // The Eur. Phys. J. B. 2007. V. 58. P. 361–365.
- [19] *Троянчук И.О., Khalyavin D.D., Trukhanov S.V.* et al. // Письма в ЖЭТФ. 1999. Т. 70. С. 583–587.
- [20] *Bean C.P., Livingstone J.D.* // J. Appl. Phys. 1959. V. 30. P. S120–S129.
- [21] *Trukhanov S.V., Trukhanov A.V., Szymczak H., Szymczak R., Baran M.* // J. Phys. Chem. Solids. 2006. V. 67. P. 675–681.