

Фазовая магнитная сегрегация и стекольная природа манганита $\text{Pr}_{0,4}\text{Bi}_{0,3}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$

В.А. Десненко, А.И. Рыкова, В.А. Сиренко, А.В. Федорченко,
А.С. Черный, Е.Н. Хацько, А.В. Еременко

Физико-технический институт низких температур им. Б.И. Веркина НАН Украины
пр. Ленина, 47, г. Харьков, 61103, Украина
E-mail: khatsko@ilt.kharkov.ua

Статья поступила в редакцию 25 августа 2011 г., после переработки 24 октября 2011 г.

Приведены результаты детальных исследований магнитных свойств манганита $\text{Pr}_{0,4}\text{Bi}_{0,3}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$ при низких температурах. Проведенные исследования температурных, полевых и частотных зависимостей намагниченности и восприимчивости, а также процессов релаксации намагниченности свидетельствуют о том, что ниже $T_C = 44$ К манганит $\text{Pr}_{0,4}\text{Bi}_{0,3}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$ находится в магнитном фазово-сегрегированном состоянии с ферромагнитными включениями, образующими кластерное стекло.

Приведено результати детальних досліджень магнітних властивостей манганіта $\text{Pr}_{0,4}\text{Bi}_{0,3}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$ при низьких температурах. Проведені дослідження температурних, польових та частотних залежностей намагнічення і сприйнятливості, а також процесів релаксації намагнічення свідчать, що нижче $T_C = 44$ К манганіт $\text{Pr}_{0,4}\text{Bi}_{0,3}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$ знаходиться в магнітному фазово-сегрегованому стані з ферромагнітними включеннями, які утворюють кластерне скло.

PACS: **75.30.-m** Специфические свойства магнитоупорядоченных материалов;
75.10.Nr Спиновое стекло и другие нерегулярные модели;
75.40.Cx Статические свойства;
75.40.Gb Динамические свойства.

Ключевые слова: намагниченность, наноструктура, расслоение фаз, спиновое стекло.

Введение

Магнитное состояние замещенных $(\text{R}_{1-x}\text{A}_x)\text{MnO}_3$ (R — редкая земля, A — щелочной металл) манганитов в области ферромагнитной температуры Кюри T_C многие годы привлекает внимание исследователей в связи с формированием особых магнитных структур, ответственных за возникновение эффекта колоссального отрицательного магнитосопротивления (КМС) [1]. Показано, что роль замещений в формировании КМС связана с созданием особых условий конкуренции между двойным ферромагнитным обменом между ионами Mn^{3+} – Mn^{4+} , образующими обогащенные дырками ферромагнитные кластеры, и антиферромагнитным суперобменом Mn^{3+} – Mn^{3+} . При этом оптимальные для возникновения КМС условия соответствуют $x = 0,3$. Соединение PrMnO_3 , в отличие от антиферромагнитных соединений этого ряда, является парамагнетиком, а ионный радиус Pr^{3+} имеет наименьшее для редких земель значение 0,129 нм. Замещение его ионами Ca^{2+} является, в отличие от остальных R^{3+} , замещением ионом

большого радиуса. Несмотря на это, соединение $\text{Pr}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$ обнаруживает магнитные особенности, характерные для других манганитов с оптимальным уровнем легирования: такие как тесная связь структурных, магнитных и транспортных свойств, фазовая сегрегация (как магнитная, так и электронная), наличие магнитных фазовых переходов [2–4]. В настоящей работе проведены низкотемпературные магнитные исследования влияния замещения празеодима ионами Bi^{3+} на магнитные свойства этого соединения. Литературные данные по этому поводу достаточно противоречивы. Имеющиеся работы говорят как об ослаблении ферромагнитных взаимодействий при допировании висмутом [5], так и их усилении [6]. Магнитными методами исследовано низкотемпературное магнитное состояние соединения $(\text{Pr}_{0,4}\text{Bi}_{0,3})_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$ и показано, что при температуре $T < T_C = 44$ К оно представляет собой слабо магнитную парамагнитную или антиферромагнитную матрицу, в которую включены ферромагнитные наноразмерные частицы, самоорганизующиеся в кластерное стекло.

Методика эксперимента

Поликристаллические образцы были получены методом твердотельной реакции в смеси порошков Pr_2O_3 , CaCO_3 и Mn_2O_3 , взятых в требуемой пропорции. Рентгеновский анализ подтвердил химическую и структурную однофазность образцов.

Измерения температурных зависимостей статической намагниченности $M(T)$ и изменений намагниченности во времени проводились на некоммерческом СКВИД-магнитометре в температурном интервале 4,2–300 К в полях напряженностью 1 мТл–5 Тл при отогреве в режимах охлаждения образца (до начала измерений) в поле (FC—field cooling) и в отсутствие поля (ZFC—zero field cooling). Экспериментальная ошибка измерения температуры не превышает 1 К во всем диапазоне.

Измерения динамической восприимчивости $\chi'(\omega)$, $\chi''(\omega)$ проводили на вибрационном магнитометре в переменном поле с амплитудой 1 мТл на частотах от 100 до 10000 Гц.

Результаты и их обсуждение

Температурные зависимости статической намагниченности

На рис. 1 представлены температурные зависимости обратной восприимчивости $\chi^{-1}(T)$ поликристаллического образца $\text{Pr}_{0,4}\text{Bi}_{0,3}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$ в слабых стационарных полях 10, 30, 100 Э (т.е. 1, 3 и 10 мТл). Характерный излом на кривых ниже 50 К может свидетельствовать о появлении ферромагнитной компоненты при низких температурах. Для уточнения температуры Кюри T_C (см. рис. 2, нижняя вставка) приведены производные намагниченности по температуре dM/dT в поле 1 мТл (100 Э) как при охлаждении в поле (FC), так и без поля (ZFC), по которым можно определить температуру Кюри: $T_C = 44$ К. На рис. 2 для сравнения изображены температурные зависимости намагниченности, изме-

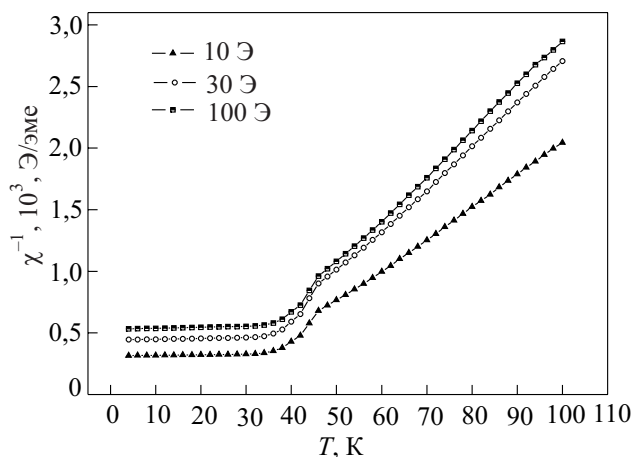


Рис. 1. Температурные зависимости обратной магнитной восприимчивости $\text{Pr}_{0,4}\text{Bi}_{0,3}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$ в различных магнитных полях.

ренные в слабом ($H = 10$ Э; 1 мТл) и сильном ($H = 5 \cdot 10^5$ Э; 0,5 Тл) постоянном поле после охлаждения образца в поле (FC) и вне его (ZFC), которые свидетельствуют о существенном влиянии магнитного поля на величину намагниченности и ее поведение. В связи с этим представляется интересным провести измерения $M(T)$ в промежуточных полях (30 Э, 100 Э, 300 Э, 800 Э, 2000 Э; 3 мТл, 10 мТл, 30 мТл, 80 мТл, 0,2 Тл). Оказалось, что температурные зависимости намагниченности $M(T)$, измеренные в FC и ZFC-режимах, «расщепляются» при некоторой температуре T^* , меньшей температуры Кюри T_C и зависящей от напряженности поля. Зависимость $T^*(H)$ представлена на верхней вставке рис. 2.

«Расщепление» ZFC и FC кривых намагничивания в многочисленных работах, посвященных манганитам, интерпретируется как проявление фазовой магнитной сепарации: магнитное состояние представляет собой парамагнитную (или антиферромагнитную) матрицу, в которой ферромагнитные включения самоорганизуются. Присутствие таких ферромагнитных наночастиц в матрице может сформировать суперпарамагнитное состояние (со значительным магнитодипольным взаимодействием или без него) или спиновое стекло (классическое или кластерное). Таким образом, «расщепление» (бифуркация) свидетельствует о фазовой сепарации в данном соединении.

Кроме того, на температурных зависимостях намагниченности, измеренных в режиме ZFC, наблюдается максимум, температура которого $T_{\text{max}}(H)$ также зависит от напряженности магнитного поля. Зависимость $T_{\text{max}}(H)$ представлена на верхней вставке рис. 2.

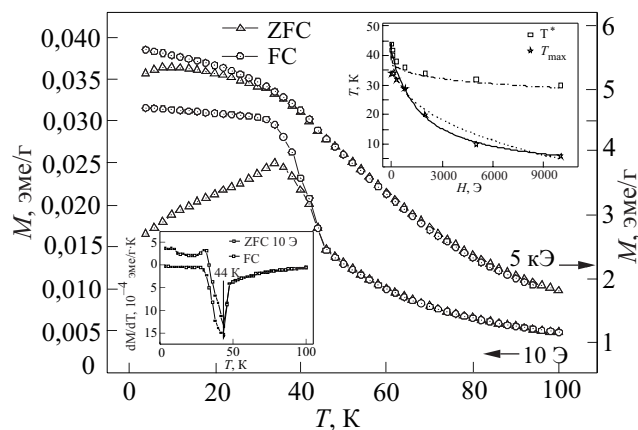


Рис. 2. Типичные температурные зависимости намагниченности при разных режимах охлаждения: в поле (FC) и без поля (ZFC). Верхняя вставка: экспериментальные полевые зависимости температуры «расщепления» T^* кривых $M(T)$ в режимах FC и ZFC — светлые квадраты и температуры максимума на кривых намагниченности T_{max} в режиме ZFC — звездочки; сплошные и пунктирные кривые — аппроксимации в разных моделях (см. текст). Нижняя вставка: зависимость dM/dT от температуры в поле 1 мТл.

Полевое поведение температуры $T^*(H)$ (расщепления FC и ZFC кривых $M(T)$) хорошо описывается формулой, предложенной в теоретических работах [3,4] (рис. 2, верхняя вставка):

$$T^*(H) = a - bH^p. \quad (1)$$

При этом в нашем случае $a = 44$ К, $b = 1,05$ (если H измеряется в эрстедах) и $p = 0,29$. Теория [7,8] для классического спинового стекла дает $p = 2/3$, а в случае $p < 2/3$ говорят о кластерном спиновом стекле. При этом подразумевается, что о кластерном спиновом стекле говорят, если в системе с нулевым суммарным моментом выделяются области с ненулевым суммарным моментом [9].

Поведение температуры T_{\max} на ZFC кривых температурной зависимости намагниченности при изменении напряженности магнитного поля хорошо описывается как формулой (1) — сплошная кривая на верхней вставке рис. 2, так и формулой (2), предложенной в теоретических работах [10–13] (пунктирная кривая на верхней вставке рис. 2):

$$T_{\max}(H) = T_{\max}(0) / (1 + cH). \quad (2)$$

В первом случае $T_{\max}(H)$ хорошо описывается при численных значениях подгоночных параметров $a = 44$ К, $b = 1,6$, $p = 0,35$; во втором — при параметрах $T_{\max}(0) = 44$ К и $c = 6,1 \cdot 10^{-3} \text{ Э}^{-1}$.

При этом нужно помнить, что температура T_{\max} ZFC кривой температурной зависимости намагниченности определяется средним размером магнитного кластера (если речь идет о кластерном стекле и при T_{\max}), в то время как температура T^* расхождности FC и ZFC кривых определяется его максимальными размерами [10]. Значения параметра p в обоих случаях мало отличаются ($p = 0,29$ для T^* , $p = 0,35$ для T_{\max}).

Динамическая восприимчивость

Поведение $T_{\max}(H)$ описывается как формулой (1) для спинового стекла, так и формулой (2), предложенной в [10–13] для суперпарамагнитных материалов с сильным магнитодипольным взаимодействием между частицами.

Для того чтобы выяснить, какая из этих двух возможностей реализуется в $\text{Pr}_{0,4}\text{Bi}_{0,3}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$, было проведено исследование динамической магнитной восприимчивости при различных частотах переменного поля.

Динамическая магнитная восприимчивость исследовалась в переменном магнитном поле амплитудой 1 мТл на частотах от 100 Гц до 10 кГц. На рис. 3 представлены температурные зависимости реальной части динамической магнитной восприимчивости χ' от частоты, на

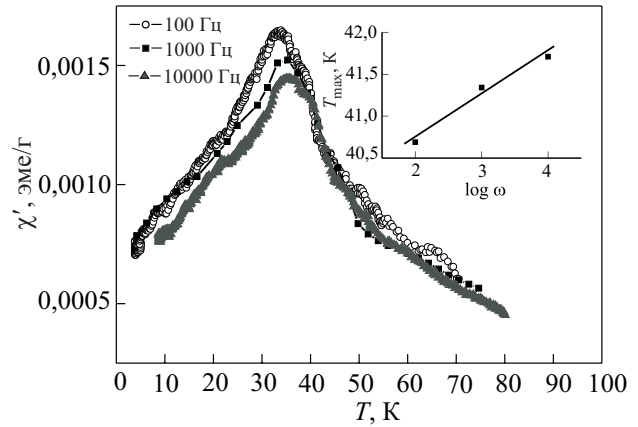


Рис. 3. Температурная зависимость реальной части динамической магнитной восприимчивости χ' ; вставка — зависимость температуры максимума χ' от частоты.

вставке — зависимость температуры максимума χ' от частоты в логарифмическом масштабе. Видно, что эта зависимость линейная. Обычно рассматриваемый сдвиг температуры характеризуется величиной

$$\delta T_{\max} = \frac{\partial \ln T_{\max}}{\partial \ln \omega}. \quad (3)$$

В нашем случае $\delta T_{\max} = 0,015$.

Наш результат для $\text{Pr}_{0,4}\text{Bi}_{0,3}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$ соответствует критерию для стекла $\delta T_{\omega} < 0,02$, что не противоречит оценкам, выполненным для стекольных систем [16].

Кривые перемагничивания

Зависимости намагниченности $M(H)$ от напряженности внешнего магнитного поля H до 5 Тл демонстрируют отсутствие насыщения кривой $M = f(H)$ при 5 К

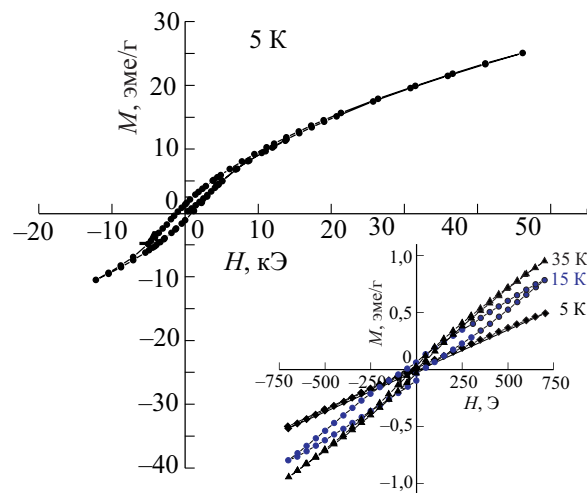


Рис. 4. Кривые намагниченности при $T = 5$ К. На вставке: кривые намагниченности для температур 5, 15 и 35 К в малых магнитных полях.

(рис. 4). Вообще говоря, это характерно как для суперпарамагнетика, так и для спинового стекла. Наличие магнитного гистерезиса и заметной коэрцитивной силы позволяют все же заключить, что речь, скорее, идет о стекле. Все кривые на рис. 4, как основная, так и на вставке (малые поля), получены при охлаждении без магнитного поля (ZFC).

Релаксация намагниченности

Некоторые сведения о природе фазово-сегрегированной магнитной системы может дать исследование релаксации намагниченности при выключении стационарного намагничивающего поля. На рис. 5 приведен начальный участок быстрой релаксации намагниченности $\text{Pr}_{0,4}\text{Bi}_{0,3}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$. Эксперимент был выполнен следующим образом: образец охлаждался до 4,2 К в режиме ZFC. Затем включалось поле ($H = 0,3$ Тл) и после выдерживания в поле в течение 20–30 мин поле выключалось. При этом наблюдалась быстрая релаксация: в течение 3–5 с намагниченность снижалась почти на 50%, а затем уменьшалась очень медленно. Этот эксперимент был выполнен на установке с вибрационным магнитометром, чувствительности которого было недостаточно, чтобы исследовать участок медленной релаксации. Однако, поскольку в этой установке магнитное поле создавалось в соленоиде из медной проволоки, исключалась возможность задержки вывода магнитного потока, характерная для сверхпроводящих соленоидов.

Медленная релаксация изучалась на установке с высокой чувствительностью — на СКВИД магнитометре. На вставке рис. 5 иллюстрируется медленная релаксация намагниченности после выключения магнитного поля ($T = 4,2$ К). Используя кривые магнитной релаксации, на рис. 6 в логарифмическом масштабе построены временные зависимости характерной величины W . Эта величина, следуя работе [17], определялась как

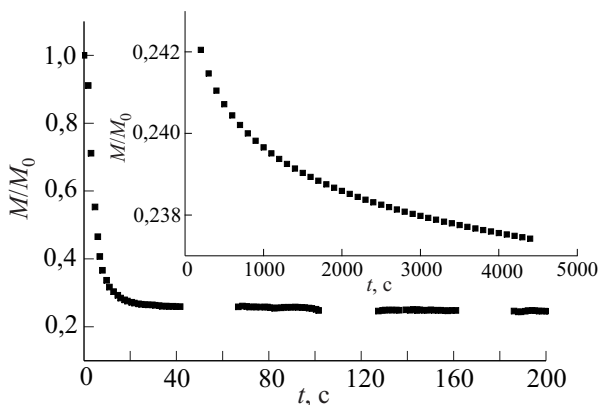


Рис. 5. Начальный участок быстрой релаксации ZFC намагниченности после выключения магнитного поля $H = 3$ кЭ, $T = 4,2$ К. На вставке: пример медленной релаксации намагниченности при 5 К после выключения магнитного поля.

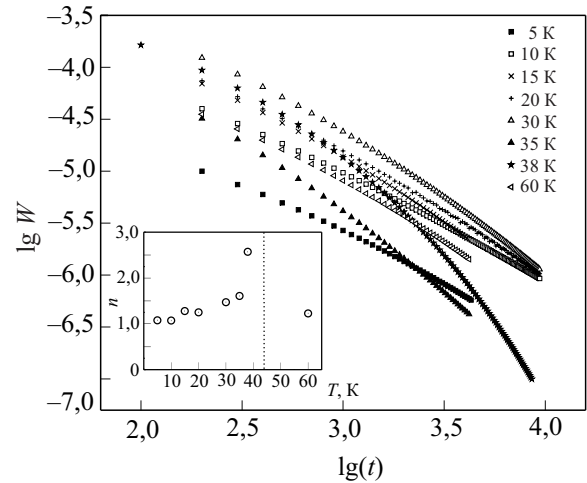


Рис. 6. Зависимости скорости релаксации намагниченности W от времени t для различных температур в логарифмических координатах. На вставке: температурная зависимость показателя степени n в уравнении $W \sim t^{-n}$, определяющего скорость установившейся релаксации намагниченности.

$$\log W = \frac{\partial}{\partial t} \left(-\log \frac{M(t)}{M(0)} \right); \quad W = t^{-n}. \quad (4)$$

Здесь t — время, $M(0)$ и $M(t)$ — намагниченность в начальный момент и намагниченность в данное время соответственно. При определении параметра n учитывали только линейные участки в интервале больших времен, характеризующих установившуюся стадию релаксации намагниченности. На рис. 6 приведены временные зависимости $\lg W(t)$ как функция $\lg(t)$ в температурном интервале от 5 до 60 К. По ним находились показатель n для различных температур (нижняя вставка рис. 6).

Рост степенного показателя n при приближении к T_C со стороны низких температур свидетельствует о кластерности исследуемого спинового стекла и связывается с ростом взаимодействия между кластерами (см., например, [13]). Вертикальная пунктирная линия на нижней вставке рис. 6 соответствует температуре $T_C = 44$ К, т.е. эта температура отделяет фазово-сегрегированное состояние с ферромагнитной компонентой от парамагнитного.

Заключение

Результаты всей совокупности проведенных исследований — температурной зависимости намагниченности при охлаждении в поле и без него в широком диапазоне напряженности магнитного поля; температурной зависимости динамической намагниченности при различных частотах переменного поля; зависимости намагниченности от внешнего магнитного поля при низких температурах; релаксации намагниченности после выключения намагничивающего поля — свидетельствуют о том, что ниже $T_C = 44$ К манганит $\text{Pr}_{0,4}\text{Bi}_{0,3}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$

находится в магнитном фазово-сегрегированном состоянии с ферромагнитными включениями, образующими кластерное спиновое стекло.

Наличие бифуркации кривых $M(T)$ свидетельствует о фазовой сегрегации магнитной подсистемы в $\text{Pr}_{0.4}\text{Bi}_{0.3}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$.

Полевые зависимости температур максимума T_{max} и «расщепления» T^* хорошо описываются выражениями для кластерного стекла.

Зависимость сдвига T_{max} от частоты свидетельствует о существовании спинового стекла в $\text{Pr}_{0.4}\text{Bi}_{0.3}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$.

Легирование соединения $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ висмутом приводит к подавлению ферромагнетизма и смещению температуры Кюри в область более низких температур.

Авторы пользуются случаем поблагодарить И.О. Троянчука (Институт физики твердого тела НАН Беларуси) за образцы, предоставленные для настоящего исследования, а также В.В. Еременко за постоянный интерес к работе, подробное и полезное обсуждение.

1. A.P. Ramirez, *J. Phys.: Condens. Matter* **9**, 8171 (1977).
2. I.G. Deac, J.F. Mitchell, and P. Shriver, *Phys. Rev.* **B63**, 172408 (2001).
3. L.M. Fisher, A.V. Kalinov, I.F. Voloshin, N.A. Babushkina, K.I. Kugel, and D.I. Khomskii, *Phys. Rev.* **B68**, 174403 (2003).
4. S. Mercone, V. Hardy, C. Martin, C. Simon, D. Saurel, and A. Brulet, *Phys. Rev.* **B68**, 094422 (2003).
5. I. Kammoun, W. Cheikhrouhou-Koubaa, W. Boujelben, and A. Cheikhrouhou, *J. Alloys Compounds* **452**, 195 (2008); *J. Mater. Sci.* **43**, 960 (2008).
6. N. Kumar, *J. Alloys Compounds* **504**, Iss. 2, L39 (2010).
7. J.R.L. de Almeida and D.J. Thoules, *J. Phys. A: Math. Gen.* **11**, 983 (1978).
8. D.S. Fisher and D.A. Huss, *Phys. Rev.* **B38**, 373 (1988).
9. B. Sherrington and S. Kirkpatrick, *Phys. Rev. Lett.* **35**, 1792 (1975).
10. P. Allia, F. Celegato, M. Coisson, A. Da Re, F. Ronconi, F. Spizzo, P. Tiberto, and F. Vinai, *J. Magn. Magn. Mater.* **290–291**, 580 (2005).
11. O. Margeat, M. Tran, M. Spasova, and M. Farle, *Phys. Rev.* **B75**, 134410 (2007).

12. P. Alia, M. Coisson, P. Tiberto, F. Vinai, M. Knobel, M.A. Novak, and W.C. Nunes, *Phys. Rev.* **B64**, 144420 (2001).
13. J. Du, B. Zhang, R.K. Zheng, and X.X. Zhang, *Phys. Rev.* **B75**, 014415 (2007).
14. C.P. Bean and J.D. Livingstone, *J. Appl. Phys.* **10**, S120 (1959).
15. K. Binder and A.P. Joung, *Rev. Mod. Phys.* **58**, 801 (1986).
16. S. Sullow, G.J. Nienwenhuys, A.A. Menovsky, J.A. Mydosh, S.A. Mentink, T.E. Mason, and W.J.L. Buyers, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 354 (1997).
17. F. Rivadulla, M. Lopez-Quintela, and J. Rivas, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 167206 (2004).

Phase magnetic segregation and glass nature of $\text{Pr}_{0.4}\text{Bi}_{0.3}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ manganite

V.A. Desnenko, A.I. Rykova, V.A. Sirenko, A.V. Fedorchenko, A.S. Cherny, E.N. Khatsko, and A.V. Yeremenko

The results of detailed study into magnetic properties of $\text{Pr}_{0.4}\text{Bi}_{0.3}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ manganite at low temperatures are presented. The temperature, field and frequency dependences of static and dynamic magnetization and susceptibility as well as on the relaxation of magnetization suggest that below $T_C = 44$ K the $\text{Pr}_{0.4}\text{Bi}_{0.3}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ manganite is in the magnetick phase-segregated state with ferromagnetic inclusions, which form a cluster glass.

PACS: **75.30.-m** Intrinsic properties of magnetically ordered materials;
 75.10.Nr Spin-glass and other random models;
 75.40.Cx Static properties (order parameter, static susceptibility, heat capacities, critical exponents, etc.);
 75.40.Gb Dynamic properties.

Keywords: magnetization, nanostructure, phase immiscibility, spin glass.