

Низкотемпературная релаксация намагниченности манганита $\text{Pr}_{0,4}\text{Bi}_{0,3}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$

В.А. Десненко¹, В.А. Сиренко¹, И.О. Троянчук², А.В. Федорченко¹, А.В. Еременко¹

¹Физико-технический институт низких температур им. Б.И. Веркина НАН Украины
пр. Науки, 47, г. Харьков, 61103, Украина
E-mail: sirenko@ilt.kharkov.ua

²ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению»
ул. П. Бровки, 19, г. Минск, 220072, Беларусь

Статья поступила в редакцию 15 мая 2018 г., опубликована онлайн 26 июля 2018 г.

Проведены измерения релаксации намагниченности керамики $\text{Pr}_{0,4}\text{Bi}_{0,3}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$ после охлаждения в магнитном поле и последующей выдержке при температурах от 5 К до 38 К вблизи температуры перехода в магнитоупорядоченное состояние. Обнаружено, что процесс релаксации на первой стадии имеет термоактивационный характер и описывается уравнением Аррениуса. Его энергия активации $Q \approx 1,1$ мэВ сравнима с энергией антиферромагнитного взаимодействия в этом соединении. На второй стадии температурно-временная зависимость скорости релаксации описывается степенным законом. При приближении температуры к критическому значению релаксация замедляется, что может быть связано с формированием в этих условиях кластерной структуры у исследуемого соединения.

Ключевые слова: манганит, релаксация, энергия активации, процесс замедления.

1. Введение

Уникальные свойства манганитов формируются в результате взаимообусловленных фазовых переходов в кристаллической, спиновой и зарядовой подсистемах этих сложных соединений [1]. Динамические свойства таких веществ описываются набором времен релаксации. Их проявление в измерениях намагниченности и динамической восприимчивости связано с магнитными фрустрациями, обусловленными анизотропией взаимодействий между ионами марганца различной валентности. Информативным методом исследования динамики процессов, происходящих в твердом теле при низких температурах, является метод термоактивационного анализа, успешно развитый для изучения дислокационной подвижности [2,3], а также магнитной релаксации в смешанном состоянии сверхпроводников [4–6], имеющих ряд общих особенностей с магнитным состоянием магнетиков вблизи фазового прехода, индуцированного магнитным полем [7]. Представляет интерес изучение возможности описания в терминах термоактивационного анализа магнитной релаксации в манганитах с колоссальным отрицательным магнитосопротивлением. Известно, что основное состояние твердых растворов манганитов со структурой перовскита RMnO_3 можно

радикально изменить замещением редкоземельного иона R^{3+} ионами щелочно-земельных металлов A^{2+} . При этом, как показывают многочисленные эксперименты, определяющую роль в формировании магнитного и зарядового состояния соединений $\text{R}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ играет концентрация замещенных атомов x , соответствующая количеству возникающих ионов марганца Mn^{4+} . Именно обменное взаимодействие между разновалентными ионами марганца, конкурирующее с антиферромагнитным суперобменом, приводит к изменению магнито-транспортных свойств и проявлению эффекта гигантского отрицательного магнитосопротивления вблизи перехода металл–диэлектрик [8]. Существенную роль при этом может играть деформационная составляющая, связанная с различием ионных радиусов исходного вещества и допантов [9,10], способствующая формированию неоднородного состояния. К наиболее перспективным из них в настоящее время относят оптимально допированные соединения празеодимовых манганитов и составы на их основе с замещениями. Физические свойства состава $\text{Pr}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$ привлекают особое внимание [11,12], включая влияние допирования [13–16]. В нулевом поле манганиты семейства $\text{R}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ являются диэлектриками при любых концентрациях кальция [17–26]. Вместе с тем для концентраций вблизи

$x \approx 0,3$ можно ожидать небольшую разницу энергий диэлектрического и металлического состояний [27]. Благодаря многочисленным нейтронным, спектроскопическим, магнитным и другим исследованиям было установлено, что в относительно слабых, до 500 Э полях, магнитное состояние таких соединений является неоднородным и может быть изменено как во внешних полях, так и замещением ионов. Однако его природа остается невыясненной — в литературе обсуждаются ферромагнитные кластеры, спин-стекольная компонента в скошенной антиферромагнитной фазе, немаллические ферромагнитные включения в зарядово-упорядоченной антиферромагнитной фазе, взаимопроникающие антиферромагнитные и ферромагнитные области. Магнитокалорические измерения обнаружили проявления поведения, свойственного спиновым стеклам [13]. Релаксационные исследования также способствуют выяснению природы основного состояния подобных соединений [28].

В настоящей работе базовый манганит $\text{Pr}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$ допировался висмутом Bi^{3+} (ионный радиус $r_{\text{Bi}} = 0,96$ нм [29]). Исследовалась магнитная релаксация керамики полученного соединения $\text{Pr}_{0,4}\text{Bi}_{0,3}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$ в области низкотемпературного упорядочения.

2. Методика эксперимента

Керамические образцы были изготовлены методом твердофазной диффузии. Результаты рентгеновского и химического анализа подтвердили химическую и структурную однофазность полученных образцов. Измерения временных зависимостей намагниченности проводились в СКВИД магнитометре оригинальной конструкции по методике, описанной ранее [15], при температурах в интервале 5–40 К после охлаждения в магнитном поле напряженностью 100 Э. Время ожидания перед измерениями релаксации намагниченности составляло 200 с.

3. Результаты измерений и обсуждение

Поведение исследуемого соединения $\text{Pr}_{0,4}\text{Bi}_{0,3}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$ вблизи температуры перехода в низкотемпературную упорядоченную фазу в относительно слабом магнитном поле (100 Э) характерно для поведения анизотропных магнитных систем. В частности, наблюдается температурный гистерезис намагниченности ниже температуры упорядочения. В режиме охлаждения в поле (FC — field cooling) и без поля (ZFC — zero field cooling), как видно на рис. 1, температурные зависимости намагниченности расходятся, что свидетельствует о формировании неоднородного кластерного [30–33] или спин-стекольного [34–36] магнитных состояний.

Температура упорядочения, определенная стандартным способом по точке перегиба на общей части

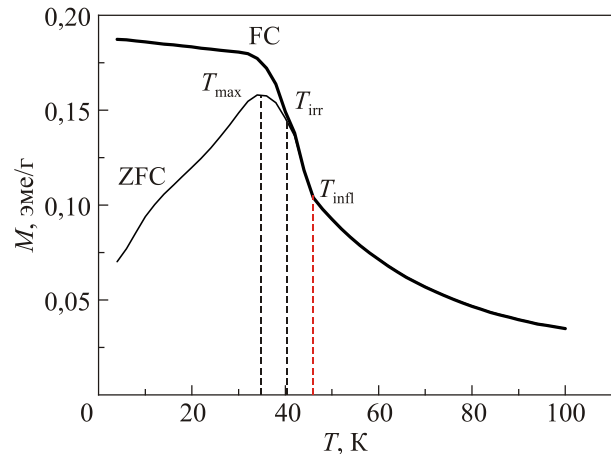


Рис. 1. Зависимости намагниченности от температуры соединения $\text{Pr}_{0,4}\text{Bi}_{0,3}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$, измеренные в магнитном поле напряженностью 100 Э после охлаждения без поля (ZFC) и в поле 100 Э (FC). Показаны температуры: упорядочения T_{infl} , необратимости T_{irr} и максимума ZFC намагниченности T_{max} .

температурной зависимости ZFC и FC намагниченности, равнялась $T_{\text{infl}} = 46$ К. Температура необратимости $T_{\text{irr}} = 40,5$ К несущественно отличается от температуры максимума намагниченности T_{max} , что свидетельствует, согласно работам [35,37], о преимущественно равномерном распределении магнитных неоднородностей.

На рис. 2(а) приведены зависимости изменения намагниченности со временем $\frac{M(t)}{M_0}$, измеренные при различных температурах ниже перехода в упорядоченную фазу, и соответствующие им релаксационные зависимости $R(t) = \frac{M(t) - M_0}{M_0}$ (рис. 2(б)), где M_0 — значение намагниченности в начальный момент измерения. Все измерения велись после охлаждения в поле напряженностью 100 Э.

На рис. 3 приведены зависимости скорости релаксации от времени $\frac{\partial R}{\partial t} = f(t)$ для различных температур, полученные по данным, представленным на рис. 2(б). На рисунке видны области быстрой релаксации (стадия I) и медленной релаксации (стадия II). На вставке к рис. 3 в увеличенном масштабе показано, что на второй стадии скорость релаксации падает при увеличении температуры в отличие от стадии быстрой релаксации.

На первой стадии температурная зависимость скорости релаксации намагниченности $\frac{\partial R}{\partial t}$ при фиксированном времени хорошо описывается (рис. 4) уравнением Аррениуса:

$$\frac{\partial R(t)}{\partial t}(T) = A \exp\left[-\frac{Q}{kT}\right], \quad (1)$$

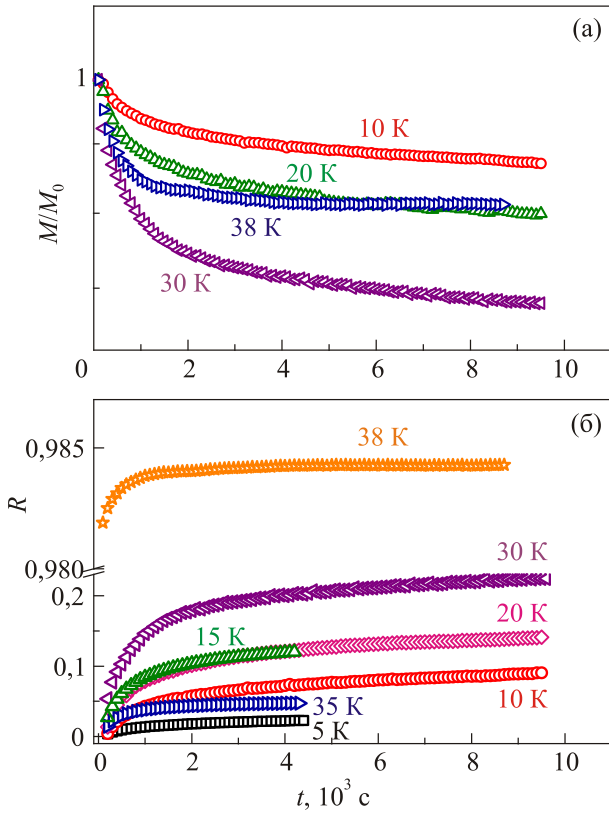


Рис. 2. (Онлайн в цвете) Характерные временные зависимости величины приведенной намагниченности $\frac{M(t)}{M_0}$ (а) и ее релаксации $R(t) = \frac{M(t) - M_0}{M_0}$ (б) для температур T , К: 5 (\square), 10 (\circ), 15 (\triangle), 20 (\diamond), 30 (\triangleleft), 35 (\triangleright), 38 (\star), полученные после охлаждения в магнитном поле напряженностью 100 Э.

где Q — энергия активации процесса, множитель A зависит от частоты $\omega = \frac{1}{t}$ и, возможно, от температуры. Это свидетельствует о термоактивационном характере процесса релаксации на этой стадии. Общее представление о температурно-временной зависимости скорости релаксации дает трехмерная диаграмма, приведенная на рис. 3(б).

Определенная по наклону прямой, показанной на рис. 4, энергия активации релаксации намагниченности составила $Q \approx 1,1$ мэВ. Это значение на порядок величины меньше энергии активации атомных смещений и близко к значению энергии антиферромагнитного взаимодействия между ионами марганца Mn^{3+} ($J \approx 1-1,5$ мэВ) в подобных соединениях [11].

Принимая во внимание возможную температурную зависимость множителя A в (1), мы получили экспериментальные данные об изменении скорости релаксации на стадии I со временем при различных температурах (рис. 5). Эти данные позволяют оценить вклад A в полную энергию активации. Как видно на рисунке, этот

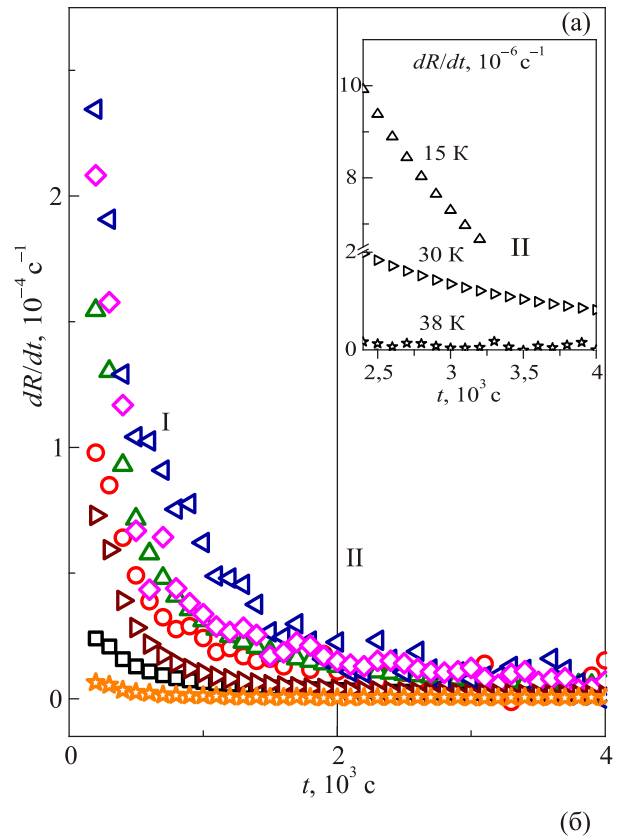


Рис. 3. (Онлайн в цвете) Зависимость скорости релаксации намагниченности от времени при температурах T , К: 5 (\square), 10 (\circ), 15 (\triangle), 20 (\diamond), 30 (\triangleleft), 35 (\triangleright), 38 (\star). Вставка иллюстрирует уменьшение скорости релаксации с ростом температуры на II стадии (а); изменение скорости релаксации со временем и температурой (б).

вклад значительно меньше экспоненциального и им можно в нашем случае пренебречь.

Температурная зависимость скорости релаксации при переходе от первой стадии ко второй, как видно, существенно меняется — она хорошо описывается степенной зависимостью

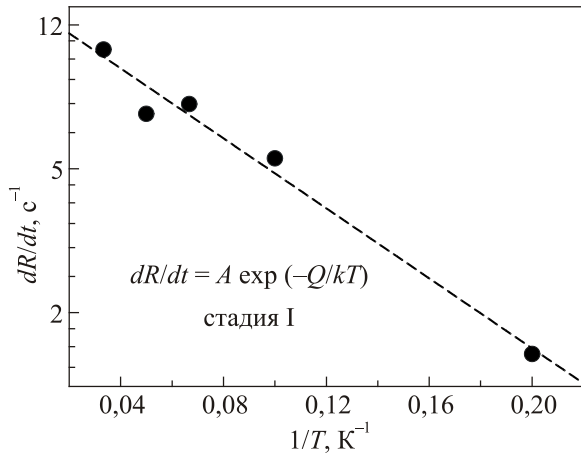


Рис. 4. Зависимость скорости релаксации намагниченности от обратной температуры в полулогарифмических координатах. Наклон соответствует величине энергии активации $Q \approx 1,1$ мэВ.

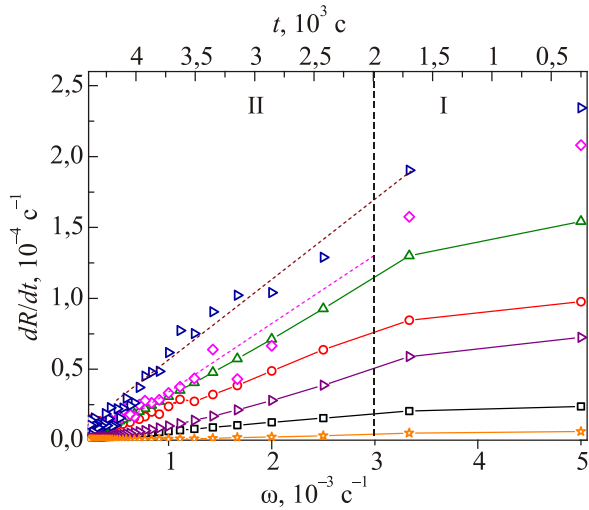


Рис. 5. (Онлайн в цвете) Зависимость скорости релаксации намагниченности от частоты при температурах T , К: 5 (\square), 10 (\circ), 15 (\triangle), 20 (\diamond), 30 (\triangleleft), 35 (\triangleright), 38 (\star) на II стадии.

$$\frac{\partial R(t, T)}{\partial t} = A' t^{-n}, \quad (2)$$

где A' — множитель, зависящий от температуры [28]. Показатель степени n по нашим экспериментальным данным также зависит от температуры — $n(T)$ по мере приближения к температуре перехода возрастает по линейному закону (рис. 6).

Обработка наших экспериментальных и литературных [38] данных показала, что температурная зависимость A' в интервале 5–38 К хорошо описывается как $A' \approx \exp(-2,7 + 0,009T)$, а n — как $\exp(-7,46 - 0,002T)$, T — безразмерная температура, отнесенная к одному градусу, она сохраняет свое численное значение.

При фиксированном времени $t = t^*$, находим:

$$\ln \left[\frac{\partial R}{\partial t} \right] \approx -2,7 + 0,09T - (0,9 + 0,002T) \times \ln t^* \quad (3)$$

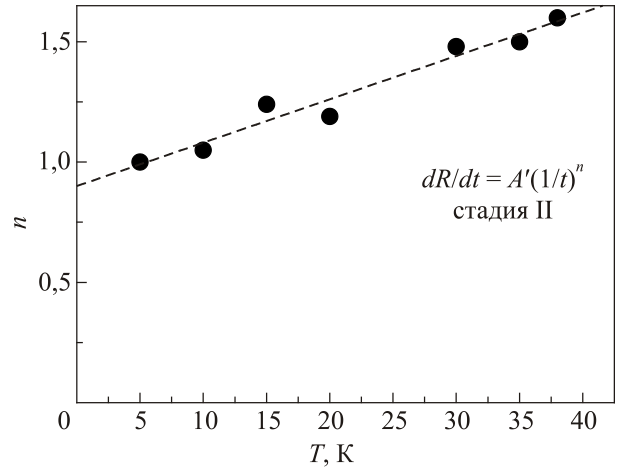


Рис. 6. Определенная из эксперимента температурная зависимость показателя степени n в (2).

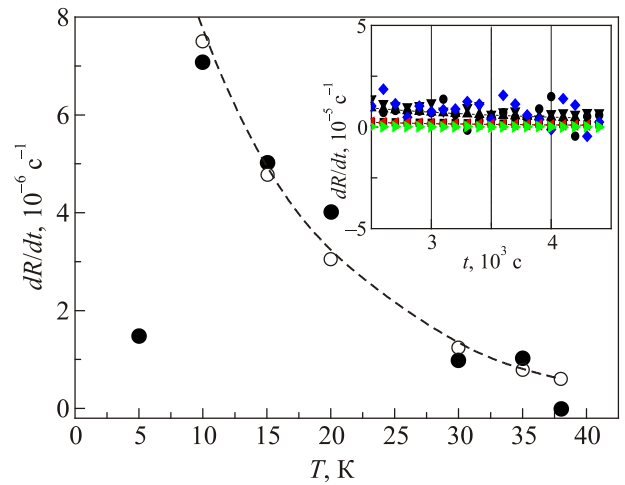


Рис. 7. (Онлайн в цвете) Определенная по экспериментальным данным температурная зависимость скорости релаксации намагниченности на II стадии (\bullet) в сравнении со следующей из теории [38] зависимостью (\circ). На вставке показан в увеличенном масштабе участок рисунка 3(а) при $t > t^*$.

Тогда при $t^* = 4000$ с — времени, начиная с которого процесс релаксации практически полностью стабилизируется (вставка на рис. 7):

$$\ln \left[\frac{\partial R}{\partial t} \right] \approx -10,16 - 0,0076T. \quad (4)$$

Полученная по экспериментальным данным зависимость (4) хорошо согласуется со следующей из теории [38] (рис. 7).

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о термоактивационном механизме динамического процесса в магнитной подсистеме на ранней стадии релаксации. Степенная зависимость скорости релаксации от времени, наблюдаемая на установившейся стадии релаксации соединения $\text{Pr}_{0,4}\text{V}_{1,3}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$, связана с формированием неоднородного магнитного состояния со спин-стекольной динамикой, наблюдаемой у манганитов

в области низкотемпературного упорядочения [39]. Следует отметить, что стадийность такого типа вообще свойственна релаксационным процессам в стекольных системах [40].

Работа была инициирована Виктором Валентиновичем Еременко.

1. A. Moreo, S. Yunoki, and E. Dagotto, *Science* **283**, 2034 (1999).
2. В.Д. Нацик, *ФНТ* **5**, 400 (1979) [*Sov. J. Low Temp. Phys.* **5**, 191 (1979)].
3. V. Natsik and H. Kaufmann, *Phys. Status Solidi A* **65**, 571 (1981).
4. Y. Yeshurun, A. Malozemoff, and A. Shaulov, *Rev. Mod. Phys.* **68**, 911 (1996).
5. В.А. Сиренко, *ФНТ* **10**, 207 (1984) [*Sov. J. Low Temp. Phys.* **10**, 108 (1979)].
6. В.Ю. Монарха, В.П. Тимофеев, А.А. Шабло, *ФНТ* **38**, 39 (2012) [*Low Temp. Phys.* **38**, 31 (2012)].
7. V.V. Eremenko and V.A. Sirenko, *Magnetic and Magnetoelastic Properties of Antiferromagnets and Superconductors*, Cambridge Scientific Publishers (2007).
8. I. Troyanchuk, D. Karpinsky, M. Bushinsky, V. Sirenko, V. Sikolenko, and A. Franz, *Fiz. Nizk. Temp.* **43**, 1219 (2017) [*Low Temp. Phys.* **43**, 982 (2017)].
9. И.О. Троянчук, Н.В. Самсоненко, Т.К. Соловых, В.А. Сиренко, Г. Шимчак, А. Набялек, *ФНТ* **23**, 1074 (1997) [*Low Temp. Phys.* **23**, 807 (1997)].
10. E. Fertman, A. Beznosov, V. Desnenko, L. Pal-Val, P. Pal-Val, and D. Khalyavin, *J. Magn. Magn. Mater.* **308**, 278 (2007).
11. R. Ewings, T. Perring, O. Sikora, D. Abernathy, Y. Tomioka, and Y. Tokura, *Phys. Rev. B* **94**, 014405 (2016).
12. H. Gencer, T. Izgi, N. Bayri, M. Pektas, V. S. Kolat, and S. Atalay, *J. Supercond. Novel Magn.* **29**, 2443 (2018).
13. M. Roy, J. Mitchell, A. Ramirez, and P. Schiffer, *Phys. Rev. B* **62**, 13876 (2000).
14. M. Roy, J. Mitchell, A. Ramirez, and P. Schiffer, *Philos. Mag. B* **81**, 417 (2001).
15. В.А. Десненко, А.И. Рыкова, В.А. Сиренко, А.В. Федорченко, А.С. Черный, Е.Н. Хацько, А.В. Еременко, *ФНТ* **38**, 261 (2012) [*Low Temp. Phys.* **38**, 206 (2012)].
16. R.-W. Li, A.A. Belik, Z.-H. Wang, and B.-G. Shen, *J. Phys. Condens. Matter* **21**, 076002 (2009).
17. E. Pollert, S. Krupicka, and E. Kuzmicova, *J. Phys. Chem. Solids* **43**, 1137 (1982).
18. Z. Jirak, S. Krupicka, V. Nekvasil, E. Pollert, G. Villeneuve, and F. Zounova, *J. Magn. Magn. Mater.* **15–18**, 519 (1980).
19. Z. Jirak, S. Krupicka, Z. Simsa, M. Dlouha, and S. Vratislav, *J. Magn. Magn. Mater.* **53**, 153 (1985).
20. Y. Tomioka, A. Asamitsu, Y. Moritomo, and Y. Tokura, *Phys. Rev. B* **53**, R 1689 (1996).
21. H. Yoshizawa, H. Kawano, Y. Tomioka, and Y. Tokura, *J. Phys. Soc. Jpn.* **65**, 1043 (1996).
22. H. Yoshizawa, H. Kawano, Y. Tomioka, and Y. Tokura, *Phys. Rev. B* **52**, R 13145 (1995).
23. Y. Moritomo, H. Kuwahara, Y. Tomioka, and Y. Tokura, *Phys. Rev. B* **55**, 7549 (1997).
24. D. Cox, P. Radaelli, M. Marezio, and S.-W. Cheong, *Phys. Rev. B* **57**, 4257 (1997).
25. K. Miyano, T. Tanaka, Y. Tomioka, and Y. Tokura, *Phys. Rev.* **78**, 4257 (1997).
26. V. Smolyaninova, A. Biswas, X. Zhang, K. Kim, B.-G. Kim, S.-W. Cheong, and R. Greene, *Phys. Rev. B* **62**, 6093 (2000).
27. T. Hotta and E. Dagotto, *Phys. Rev. B* **61**, 11879 (2000).
28. F. Rivadulla, M. López-Quintela, and J. Rivas, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 167206 (2004).
29. R. Shannon and C. Prewitt, *Acta Crystallogr. A* **32**, 785 (1976).
30. G. Williams, in: *Magnetic Susceptibility of Superconductors and Other Spin Systems*, Plenum, New York, London (1991).
31. J. Dormann, R. Chrkaoui, L. Spinu, M. Noguès, F. Lucari, F. D'Orazio, D. Fiorani, A. García, E. Tronc, and J.P. Jolivet, *J. Magn. Magn. Mater.* **187**, L139 (1985).
32. H. Mamiya, I. Nakatani, and T. Furubayashi, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 177 (1998).
33. J.A.D. Toro, M.A.L. de la Torre, J.M. Riveiro, R.S. Puche, A. Gomez-Herrero, and J.C. Otero-Diaz, *Phys. Rev. B* **60**, 12918 (1999).
34. J.A. Midosh, *Spin Glasses: An Experimental Introduction*, Taylor Francis, London (1993).
35. S. Chikuzami, *Physics of Ferromagnetism*, Clarendon, Oxford (1997).
36. G. Williams, in: *Magnetic Susceptibility of Superconductors and Other Spin Systems*, Plenum Press, New York, London (1991).
37. L. Nagamine, B. Mevel, B. Dienty, B. Rodmacq, J.R. Regnard, C. Revenant-Brizard, and I. Manzini, *J. Magn. Magn. Mater.* **195**, 437 (1999).
38. M. Ulrich, J. García-Otero, J. Rivas, and A. Bunde, *Phys. Rev. B* **67**, 24416 (2003).
39. V. Eremenko, V. Sirenko, A. Baran, E. Čižmár, and A. Feher, *J. Phys. Condens. Matter* **30**, 205801 (2018).
40. В.Д. Нацик, Е.Н. Ватажук, П.П. Паль-Валь, Л.Н. Паль-Валь, В.А. Москаленко, *ФНТ* **39**, 1381 (2013) [*Low Temp. Phys.* **39**, 1078 (2013)].

Низкотемпературна релаксація намагніченості манганіту $\text{Pr}_{0.4}\text{Bi}_{0.3}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$

В.А. Десненко, В.А. Сиренко, І.О.Троянчук, А.В. Федорченко, А.В. Єременко

Проведено дослідження релаксації намагніченості кераміки сполуки $\text{Pr}_{0.4}\text{Bi}_{0.3}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ після охолодження у магнітному полі та витримки при температурах 5–38 К поблизу переходу у магнітовпорядкований стан. Знайдено, що процес релаксації

на першій стадії має термоактиваційний характер та відповідає співвідношенню Арреніуса. Енергія активації процесу становить $Q \approx 1,1$ меВ, близько енергії антиферомагнітної взаємодії у такій сполуці. На другій стадії залежність швидкості релаксації від часу та температури описується ступеневою залежністю. При зростанні температури до критичного значення релаксація уповільнюється, що може пояснюватися формуванням за таких умов кластерної структури у дослідженій сполуці.

Ключові слова: манганіт, релаксація, енергія активації, процес уповільнення.

Low-temperature relaxation of magnetization in manganite $\text{Pr}_{0.4}\text{Bi}_{0.3}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$

V.A. Desnenko, V.A. Sirenko, I.O. Troyanchuk,
A.V. Fedorchenko, and A.V. Yeremenko

Low temperature relaxation of magnetization in ceramics of $\text{Pr}_{0.4}\text{Bi}_{0.3}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ is measured after cooling in a magnetic field

and aging at temperatures 5–38 K in the vicinity of magnetic ordering transition. It is found, that at the first stage the relaxation process is of a thermoactivation character, described in terms of the Arrhenius equation. Corresponding activation energy is $Q \sim 1.1$ meV, which is comparable with energy of antiferromagnetic interaction in such compound. At the second stage, the dependence of relaxation rate is described by power law. Relaxation is slowing down with increase of temperature to a critical value, which agrees with formation of cluster structure in the compound under study at such conditions.

Keywords: manganite, relaxation, activation energy, slowing process.