

## Магнитное состояние монокристаллического анионизбыточного манганита $\text{LaMnO}_{3+\delta}$

И.К. Галетич, А.В. Еременко, В.А. Пащенко, В.А. Сиренко

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

В.В. Брук

*Украинский научно-исследовательский институт экологических проблем  
ул. Бакулина, 2, г. Харьков, 61103, Украина*

Статья поступила в редакцию 29 февраля 2012 г.

Проведены измерения магнитного момента монокристалла  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$  в широком интервале температур и магнитных полей в различных режимах охлаждения и измерения. Установлена природа магнитного состояния монокристаллического манганита  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ : в нем возникает кластерное спиновое стекло.

Проведено вимірювання магнітного моменту монокристалла  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$  у широкому інтервалі температур і магнітних полів в різних режимах охолодження і вимірювання. Встановлено природу магнітного стану монокристалічного манганіту  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ : в ньому виникає кластерне спінове скло.

PACS: 75.50.-y Изучение конкретных магнитных материалов;  
75.10.Nr Спиновое стекло и другие случайные модели;  
75.25.Dk Орбитальное, зарядовое и другое упорядочение, включая их взаимодействие;  
36.40.Cg Электронные и магнитные свойства кластеров.

Ключевые слова: манганит, магнитный момент, охлаждение в поле, охлаждение без поля, спиновое стекло.

### Введение

Исследованию свойств магнитных оксидов в последние десятилетия уделяется большое внимание по причине их практической значимости и интереса с точки зрения фундаментальной физики [1,2]. Наименее изучено состояние спинового стекла, характерное для манганитов, которое наблюдалось в керамических образцах манганитов различного состава. Магнитные свойства монокристаллов лантанового манганита анионизбыточного состава изучались в работе [3], однако остался невыясненным вопрос о природе магнитного состояния. В настоящей работе предпринята попытка ответить на этот вопрос.

### Методика эксперимента

Эксперименты по измерению температурных зависимостей магнитной восприимчивости монокристалла  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$  в интервале температур 2–350 К и магнитных полей 0,001–1 Тл при  $\mathbf{H}||\mathbf{c}$  проведены на СКВИД-магнитометре MPMS-XL5 (Quantum Design). Дополни-

тельно измерялись полевые зависимости намагниченности образца при постоянной температуре в диапазоне 100–140 К и в магнитных полях от 0 до 5 Тл. Результаты получены в двух режимах измерений: 1) ZFC (*zero field cooling*) — охлаждение образца в нулевом магнитном поле до минимальной температуры прибора и затем измерение магнитного момента в поле при нагревании; 2) FC (*field cooling*) — охлаждение образца в измерительном поле с одновременной регистрацией величины магнитного момента  $FC\downarrow$  либо охлаждение образца в магнитном поле до минимальной температуры прибора и затем измерение магнитного момента в этом поле при отогреве  $FC\uparrow$ . Перед началом измерений каждого цикла перемагничивания кристалла образец всегда предварительно нагревался (выше  $T_N$ ) и затем охлаждался в режиме ZFC до требуемой температуры.

Ориентацию кристаллографических осей кристалла  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$  определяли методом Лауэ. Погрешность установки магнитного поля вдоль  $\mathbf{H}||\mathbf{c}$  составляла не более  $\pm 1^\circ$ .

Сравнение полученных нами результатов измерений магнитной восприимчивости в высокотемпературной области (100–300 К) с результатами работы [3], в которой магнитные исследования сопровождались рентгеноструктурными, привело к выводу [4], что исследуемый нами монокристалл по составу слабо отличается от стехиометрического и описывается формулой  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ , где  $\delta < 0,01$ . При  $\delta < 0,01$  кристалл относится к пространственной группе  $Pbnm$  и должен иметь структуру  $O_1'$  и параметры элементарной ячейки  $a = 5,529 \text{ \AA}$ ,  $b = 5,572 \text{ \AA}$ ,  $c = 7,756 \text{ \AA}$  (при комнатной температуре).

Все магнитные измерения проведены при ориентации магнитного поля вдоль  $c$ -оси ( $\mathbf{H} \parallel \mathbf{c}$ ). Масса монокристаллического образца  $m = 1,86 \text{ мг}$ .

Анализ экспериментальных данных и численные расчеты выполнены с помощью программы, разработанной одним из авторов. Аппроксимирующие кривые получены по методу наименьших квадратов.

### Результаты и их обсуждение

Для манганитов характерно влияние режима охлаждения на температурные зависимости намагниченности: выше некоторой температуры  $T^*$  результаты, полученные при охлаждении образца в магнитном поле и без поля, совпадают, а ниже  $T^*$  — расходятся. Несколько различаются температурные зависимости намагниченности, полученные при охлаждении в магнитном поле, но измеренные при нагреве и в процессе охлаждения.

На рис. 1 представлены температурные зависимости намагниченности в ZFC и FC режимах  $M_{\text{ZFC}}(T)$  и  $M_{\text{FC}}(T)$  в различных магнитных полях. Виден ряд особенностей этих зависимостей: максимум в слабых магнитных полях (до 500 Гс) и резкое различие температурного хода  $M_{\text{ZFC}}(T)$  и  $M_{\text{FC}}(T)$ .

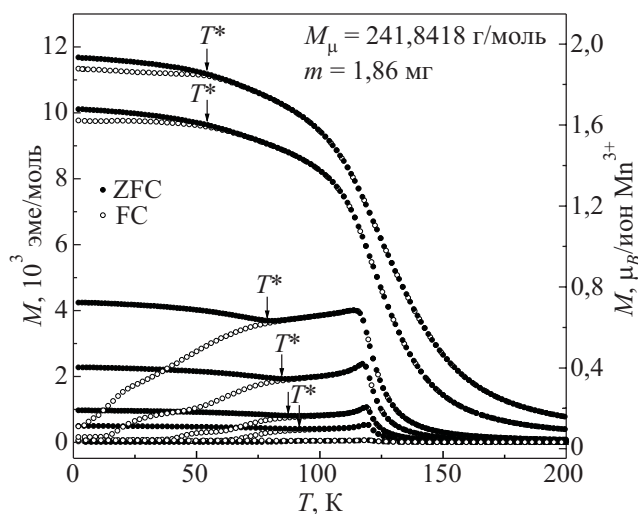


Рис. 1. Температурные зависимости магнитного момента  $M(T)$  в магнитных полях  $H = 10, 100, 200, 500 \text{ Гс}$ ;  $1, 5$  и  $10 \text{ кГс}$  (снизу вверх) в ZFC (●) и FC↑ (○) режимах. Измерения проведены при отогреве.  $T^*$  — температура расщепления FC и ZFC кривых.

Проведено сопоставление магнитных восприимчивостей  $\chi_{\text{ZFC}}(T)$  и  $\chi_{\text{FC}}(T)$  при различных значениях напряженности магнитного поля. В качестве примера на рис. 2 и 3 приведены температурные зависимости восприимчивости при  $H = 200 \text{ Гс}$  и  $5 \text{ кГс}$  соответственно.

Максимум магнитной восприимчивости наблюдается (наиболее отчетливо для ZFC) в слабых магнитных полях (до  $1 \text{ кГс}$ ). Во многих работах, посвященных магнитным свойствам манганитов, температуру максимума ZFC интерпретируют как температуру магнитного (спинового) стеклования  $T_f$ .

Отчетливо видно расхождение (*splitting*) температурных зависимостей магнитных восприимчивостей при ZFC и FC ( $T^*$  — температура расщепления). Кривые  $\chi_{\text{FC}\uparrow}(T)$  и  $\chi_{\text{FC}\downarrow}(T)$  расщепляются, причем трижды: при температурах  $T_{\text{rev}1}$ ,  $T_{\text{rev}2}$  и  $T_{\text{rev}3}$  (рис. 4). Температуру  $T_{mo}$ , при которой достигается минимум производной  $dM/dT$ , связывают с установлением магнитного порядка.

Чтобы проследить, как изменяется с ростом напряженности магнитного поля температура  $T_f$ , достаточно продифференцировать кривые  $M_{\text{ZFC}}(T)$  по температуре при различных полях. Температура  $T_f$  определяется по обращению в нуль производной  $dM_{\text{ZFC}}/dT$ , как показано на рис. 4,а для  $H = 200 \text{ Гс}$ .

Значения температур  $T^*$ ,  $T_{mo}$ ,  $T_f$ ,  $T_{\text{rev}1}$ ,  $T_{\text{rev}2}$ ,  $T_{\text{rev}3}$  в магнитных полях напряженностью  $10, 100, 200, 500 \text{ Гс}$ ,  $1, 5$  и  $10 \text{ кГс}$  собраны в табл. 1.

Обсуждение низкотемпературных особенностей производных выходит за рамки настоящей статьи, но зависимости особых температур  $T_{mo}$ ,  $T_f$ ,  $T_{\text{rev}1}$ ,  $T_{\text{rev}2}$ ,  $T_{\text{rev}3}$  от напряженности магнитного поля очевидны и близки к линейным:

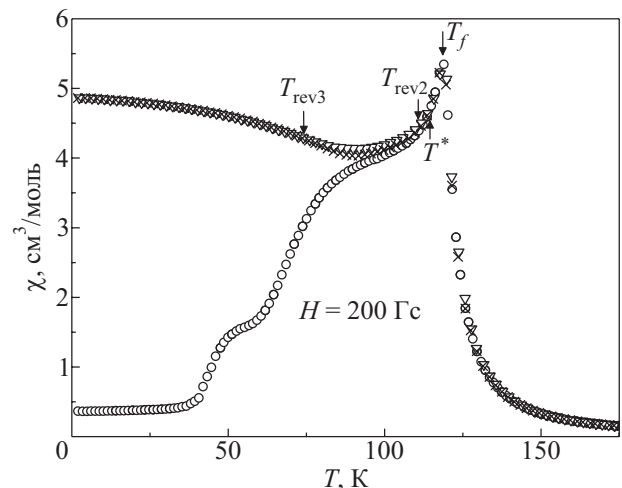


Рис. 2. Температурные зависимости магнитной восприимчивости  $\chi(T)$  в поле  $H = 200 \text{ Гс}$ , измеренные в режимах FC↑ (×), ZFC↑ (○); FC↓ (∇).  $T^*$  — температура расщепления FC и ZFC кривых;  $T_f$  — температура максимума  $M(T)$ ;  $T_{\text{rev}2}$  и  $T_{\text{rev}3}$  — температуры расщепления кривых FC↑↓.

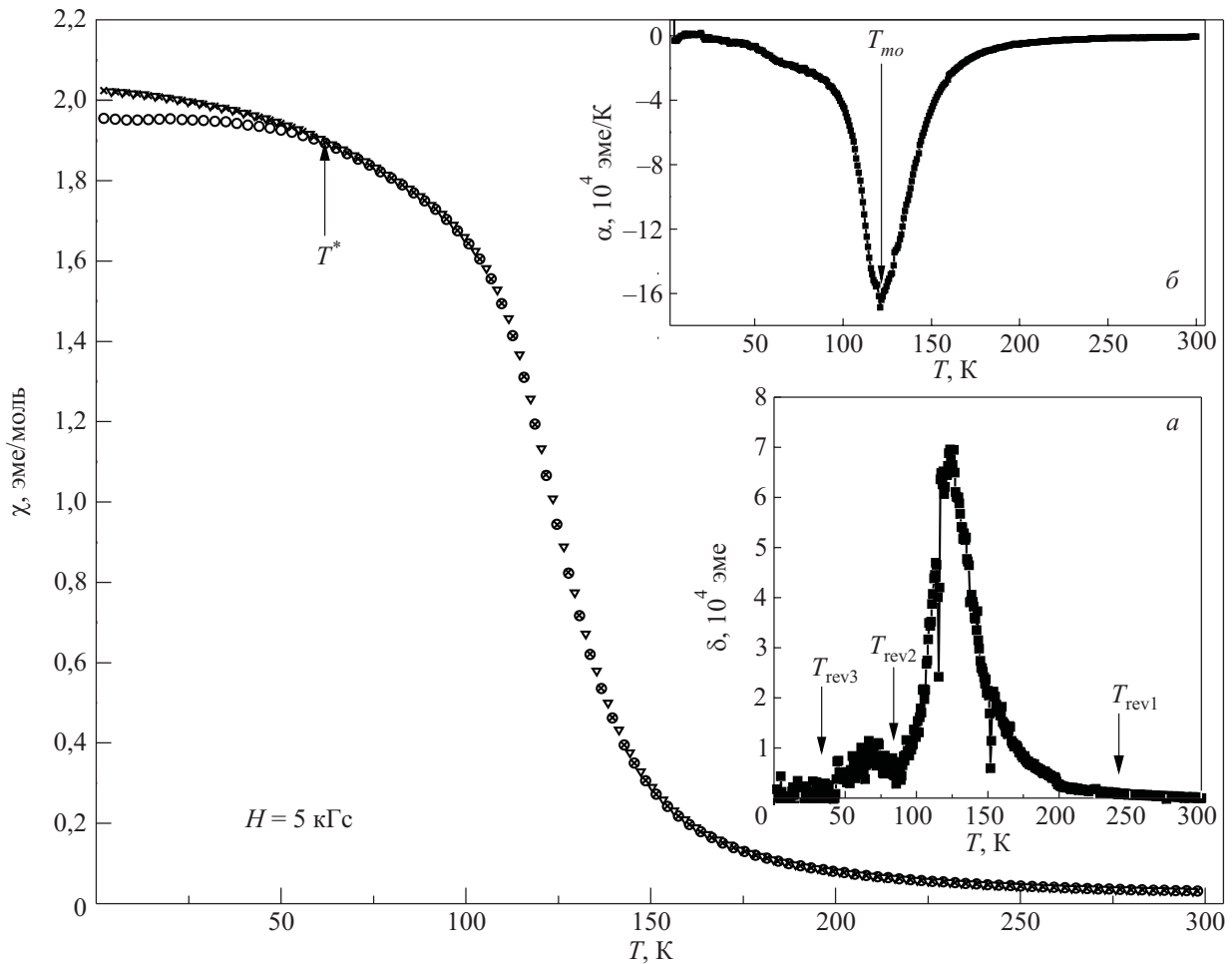


Рис. 3. Температурные зависимости магнитных восприимчивостей в магнитном поле  $H = 5$  кГс. На вставке *a* показана температурная зависимость разности магнитных моментов  $M_{FC}$ , измеренных в поле  $H = 5$  кГс при охлаждении и отогреве:  $M_{FC\downarrow}(T) - M_{FC\uparrow}(T)$ . На вставке *б* — температурная зависимость производной магнитного момента по температуре  $dM_{ZFC}/dT$  в поле  $H = 5$  кГс.

$$T_f(H) = 120 \text{ K} - k_f H, \quad (1)$$

$$T_{\text{rev1}}(H) = 185 \text{ K} + k_1 H, \quad (2)$$

$$T_{\text{rev2}}(H) = 84 \text{ K} - k_2 H, \quad (3)$$

$$T_{\text{rev3}}(H) = 115 \text{ K} - k_3 H, \quad (4)$$

$$T_{mo}(H) = 121 \text{ K} - k_{mo} H, \quad (5)$$

при  $k_f = 0,0040$  К/Гс,  $k_1 = 0,0130$  К/Гс,  $k_2 = 0,0051$  К/Гс,  $k_3 = 0,0030$  К/Гс.

Зависимость  $T_{mo}$  от напряженности магнитного поля более сложная. В малых полях с ростом напряженности она быстро уменьшается, а затем в полях больших 1 кГс возрастает. В полулогарифмических координатах эта зависимость описывается симметричной параболой  $T_{mo} = 0,3244X^2 - 4,3936X + 135,7$ , где  $X = \ln H$  (качество аппроксимации  $R^2 = 0,94$ ).

Для определения температуры расщепления  $T^*$   $M_{ZFC}(T)$  разделили на  $M_{FC\uparrow}(T)$  и получили температурные зависимости отношения  $\beta(T) = M_{ZFC}(T)/M_{FC\uparrow}(T)$ . Затем, проведя горизонтальную линию, отличающуюся

от  $\beta = 1$  на 0,5% (второй вариант — на 1%), на пересечении ее с кривыми  $\beta(T)$  при разных напряженностях магнитного поля находили  $T^*(H)$ , как показано стрелками на рис. 5. Аналогичная процедура проводилась с отношением  $M_{ZFC}/M_{FC\downarrow}$  для нахождения температур  $T_x$ . Они тоже внесены в таблицу.

Зависимость  $T^*(H)$  удается хорошо аппроксимировать степенной функцией

$$T^*(H) = A + BH^n \quad (6)$$

при значениях параметров  $A = 123,5$  К,  $B = -0,6521$  КГс $^n$ ,  $n = 0,4191$  (качество аппроксимации  $R^2 = 0,9922$ ). Столь же высокое качество аппроксимации получается при следующих значениях параметров:

$$A = 116,5 \text{ K}, B = -0,6876 \text{ KГс}^n, n = 0,5712, R^2 = 0,9845;$$

$$A = 125,0 \text{ K}, B = -0,9652 \text{ KГс}^n, n = 0,3805, R^2 = 0,9915.$$

Важно отметить, что во всех вариантах с высоким качеством аппроксимации показатель  $n < 2/3$ .

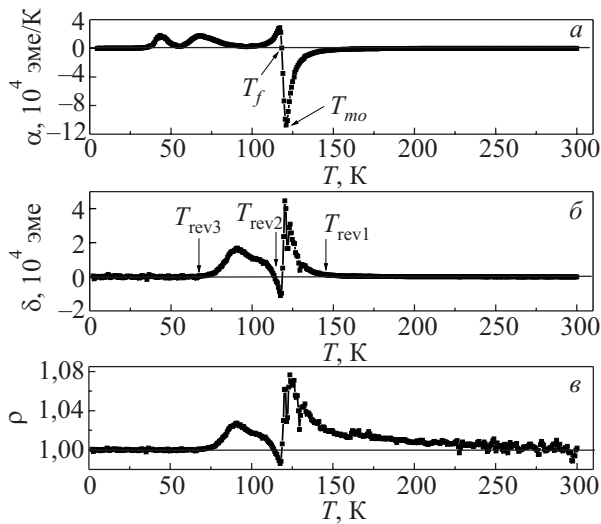


Рис. 4. Температурные зависимости производной магнитного момента по температуре  $dM/dT$  (а), разности между магнитными моментами  $M_{FC\downarrow}(T) - M_{FC\uparrow}(T)$ , измеренными при охлаждении и отогреве (б), и отношения магнитных моментов  $M_{FC\downarrow}(T)/M_{FC\uparrow}(T)$ , измеренных при охлаждении и отогреве (в) в поле 200 Гс.

Магнитные свойства манганитов различного состава исследовались неоднократно. Считается доказанным, что в орбитально разупорядоченном состоянии сверхобменное взаимодействие  $Mn^{3+}(6)-O-Mn^{3+}(6)$  для октаэдрической координации катионов марганца положительно, а для пентаэдрической координации  $Mn^{3+}(5)-O-Mn^{3+}(5)$  отрицательно [4,5]. Конкуренция этих взаимодействий приводит к фрустрации доменных связей и образованию нового магнитного состояния — спинового стекла.

Зависимость (б) характерна для спинового стекла, теория которого построена в работе [6]. Диаграмма спинового стекла в координатах температура–энергия (в рамках модели Изинга) была построена в работе [7]. Показано, что магнитное поле вызывает переход из состояния спинового стекла в ферромагнитное состояние. При этом в матрице с нулевым суммарным моментом могут выделяться протяженные области с ненулевой намагниченностью — магнитные кластеры

Таблица 1. Положение особых точек  $T^*$ ,  $T_f$ ,  $T_{mo}$ ,  $T_{rev1}$ ,  $T_{rev2}$ ,  $T_{rev3}$ ,  $T_x$  кристалла  $LaMnO_{3+\delta}$  (H||c) для случая ZFC в зависимости от амплитуды приложенного магнитного поля

H, Тл	$T^*$ , К (на 0,5%)	$T^*$ , К (на 1,0%)	$T_x$ , К (на 0,5%)	$T_x$ , К (на 1,0%)	$T_{mo}$ , К	$T_f$ , К	$T_{rev1}$ , К	$T_{rev2}$ , К	$T_{rev3}$ , К
0,001	–	121,64 ± 0,5	117,52 ± 0,5	107,28 ± 0,5	120,67 ± 0,5	118,977	182,48	116,64	79,67
0,01	117,90 ± 0,5	114,94 ± 0,5	105,47 ± 0,5	92,82 ± 0,5	120,69 ± 0,5	118,587	188,03	115,40	69,29
0,02	112,50 ± 0,5	107,57 ± 0,5	94,18 ± 0,5	86,27 ± 0,5	120,92 ± 0,5	118,288	188,16	113,78	66,85
0,05	96,39 ± 0,5	89,42 ± 0,5	85,67 ± 0,5	78,37 ± 0,5	120,15 ± 0,5	117,139	179,48	110,72	57,62
0,1	83,94 ± 0,5	81,39 ± 0,5	78,52 ± 0,5	70,24 ± 0,5	119,77 ± 0,5	114,714	188,78	111,22	45,08
0,5	54,82 ± 0,5	46,84 ± 0,5	–	–	120,92 ± 0,5	–	285,56	–	41,33
1,0	53,94 ± 0,5	48,27 ± 0,5	–	–	124,23 ± 2,0	–	298,29	64,29	41,58

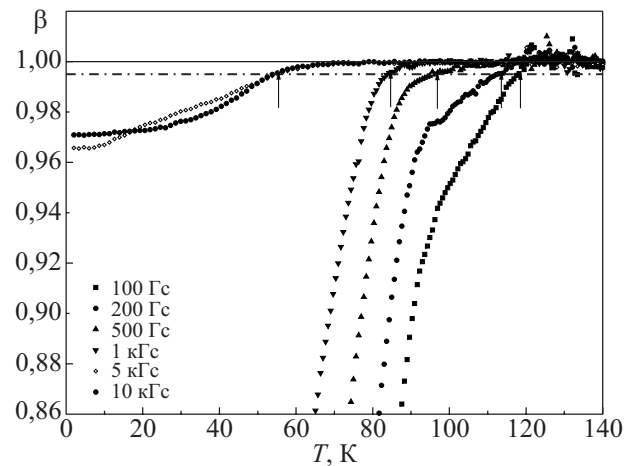


Рис. 5. Фрагмент температурных зависимостей отношения  $\beta(T) = M_{ZFC}(T)/M_{FC\uparrow}(T)$  в магнитных полях напряженностью 100, 200, 500 Гс; 1, 5 и 10 кГс. Стрелками указаны температуры  $T^*$  при различных напряженностях магнитного поля.

(возникает кластерное спиновое стекло). Во внешнем магнитном поле температура расщепления ZFC и FC магнитных кривых  $T^*$  смещается, следуя теории, по закону, описываемому формулой (6). Та же теория для спинового стекла предсказывает значение  $n = 2/3$ , а для кластерного —  $n < 2/3$ . В нашем случае  $n < 2/3$ , т.е. реализуется кластерное стекло.

В модельном представлении Бина–Ливингстона [8] средний размер ферромагнитных включений в диэлектрической парамагнитной матрице определяется температурой стеклования  $T_f$ .

Температура же расходимости ZFC и FC температурных зависимостей намагниченности  $T^*$  определяет максимальный размер ферромагнитного кластера, который в нашем случае, пока малы напряженности магнитного поля, мало отличается от среднего размера, поскольку в малых полях значения  $T^*$  и  $T_f$  близки. Однако с ростом поля  $T_f$  изменяется слабо, а  $T^*$  — значительно. Таким образом, если верна идентификация  $T_f$  и  $T^*$  (увязывание  $T_f$  со средним размером ферромагнитных кластеров, а  $T^*$  — с максимальным), то

приходим к выводу, что максимальный размер кластера убывает с ростом поля (дробление крупных кластеров), а средний размер почти сохраняется. Это возможно, если число кластеров с максимальными размерами невелико, а кластеры малых размеров с ростом поля не дробятся.

В заключение отметим, что в недавно опубликованной работе [9] исследовалось магнитное состояние аниондефицитного манганита  $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_{2.85}$ . Как и в нашем случае, результаты интерпретируются с точки зрения возникновения кластерного спинового стекла. Различие состоит в том, что в нашей работе исследовался монокристаллический, а не керамический образец, и состав его был не аниондефицитным, а, напротив, анионизбыточным. Однако общим является то, что в обеих системах реализуется кластерное спиновое стекло.

### Выводы

Результаты измерения магнитного момента в широком интервале температур и внешних магнитных полей в различных режимах охлаждения и измерения позволили установить природу магнитного состояния монокристаллического манганита  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ .

Показано, что в нем возникает кластерное спиновое стекло, что прослеживается по полевой зависимости температуры расхожимости ZFC и FC магнитных кривых.

Авторы благодарны В.В. Еременко за интерес к работе и полезные обсуждения и В.П. Гнездилову за предоставленные для исследования монокристаллы.

1. L.P. Gor'kov and V.Z. Kresin, *Phys. Rep.* **400**, 1 (2004).
2. E. Dagotto, *Science* **300**, 257 (2005).
3. С.Н. Барило, В.И. Гатальская, С.В. Ширяев, Г.Л. Бычков, Л.А. Курочкин, С.Н. Устинович, R. Szymczak, M. Baran, V. Krzymanska, *ФТТ* **45**, 139 (2003).

4. K.R. Poeppelmeier, M.E. Leanowicz, and J.M. Longo, *J. Solid State Chem.* **44**, 89 (1982).
5. И.О. Троянчук, Д.Д. Халянин, С.В. Труханов, Г.Н. Чобот, H. Szymczak, *Письма в ЖЭТФ* **70**, 583 (1999).
6. S.F. Edwards and P.W. Anderson, *J. Phys. F: Metal Phys.* **5**, 965 (1975).
7. B. Sherrington and S. Kirkpatrick, *Phys. Rev. Lett.* **35**, 1792 (1975).
8. C.P. Bean and J.D. Levingstone, *J. Appl. Phys.* **30**, S120 (1959).
9. С.В. Труханов, А.В. Труханов, А.Н. Васильев, А.М. Балагуров, Г. Шимчак, *ЖЭТФ* **140**, 942 (2011).

### The magnetic state of a single-crystal anion-excess manganite $\text{LaMnO}_{3+\delta}$

I.K. Galetich, A.V. Eremenko, V.A. Pashchenko, V.A. Sirenko, and V.V. Brook

The magnetic moment of the  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$  single crystal is measured in wide temperature and magnetic field ranges at different cooling and measuring condition. As a result, the nature of the magnetic state of  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$  have been defined: there appears a cluster spin glass in it.

PACS: **75.50.-y** Studies of specific magnetic materials;  
**75.10.Nr** Spin-glass and other random models;  
**75.25.Dk** Orbital, charge, and other orders, including coupling of these orders;  
**36.40.Cg** Electronic and magnetic properties of clusters.

Keywords: manganite, magnetic moment, the cooling with field, cooling without field, spin glass.