

Необратимость и анизотропия низкотемпературной намагниченности манганитов. Спин-стекольный полиаморфизм

В.А. Сиренко, В.В. Еременко

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

Статья поступила в редакцию 18 декабря 2013 г.

Рассмотрены температурные зависимости намагниченности манганитов с различным составом и структурной морфологией, полученные в двух режимах охлаждения: в магнитном поле (FC) и вне его (ZFC), и при двух ориентациях магнитного поля: вдоль и перпендикулярно оси *c*. Выявлены общие закономерности: 1) разница между намагниченностями M_{FC} и M_{ZFC} при температуре $T = 5$ К увеличивается с ростом напряженности магнитного поля, достигая максимального значения вблизи поля 2 кЭ, затем спадает в интервале 2–5 кЭ; 2) полевая зависимость температуры «расщепления» T^* , ниже которой возникает различие намагниченностей M_{FC} и M_{ZFC} , в интервале напряженностей поля 0–5 кЭ удовлетворительно описывается степенной функцией с показателем $2/3$, что предсказывается теорией для спинового стекла. Оба результата характерны как для монокристаллов, так и для керамик и пленок. В то же время полевые зависимости анизотропии магнитной восприимчивости отличаются для образцов с различной степенью магнитного упорядочения (Θ/T_C). Результаты согласуются с обнаруженной в настоящей работе универсальностью линии, отделяющей низкотемпературную область необратимости на H – T фазовой диаграмме манганитов. Отклонение от T^* – H -линии с показателем $2/3$ в сильных магнитных полях, которое обычно связывают с появлением поперечной к магнитному полю компоненты намагниченности, характерно для образцов, содержащих антиферромагнитную фазу. Интерпретация учитывает многофазность системы: сосуществование спинового стекла с ферро- и антиферромагнетизмом. Обнаруженное изменение анизотропии магнитной восприимчивости с ростом напряженности магнитного поля, особенности поведения магнитной и термомагнитной необратимости рассматриваются как проявление спин-ориентационного фазового перехода в антиферромагнитной среде. Это в свою очередь инициирует трансформацию спинового стекла — от изинговского к гейзенберговскому, что и приводит к изменению показателя степени на T^* – H -диаграмме от $2/3$ к 2. Обнаруженное явление универсально — наблюдается у манганитов различного состава и структурной морфологии — и представляет собой разновидность полиаморфизма: спин-стекольный полиаморфизм.

Розглянуто температурні залежності намагніченості манганітів з різним складом та структурною морфологією, які одержано при двох режимах охолодження: в магнітному полі (FC) та поза нього (ZFC), і при двох орієнтаціях магнітного поля: вздовж та перпендикулярно осі *c*. Виявлено загальні закономірності: 1) різниця між намагніченостями M_{FC} та M_{ZFC} при температурі $T = 5$ К збільшується із зростанням напруженості магнітного поля, досягаючи максимального значення близько поля 2 кЕ, потім спадає в інтервалі 2–5 кЕ; 2) польова залежність температури «розщеплення» T^* , нижче якої виникає відмінність намагніченостей M_{FC} та M_{ZFC} , в інтервалі напруженостей поля 0–5 кЕ задовільно описується степенною функцією з показником $2/3$, що передбачається теорією для спинового скла. Обидва результати характерні як для монокристалів, так і для керамік і плівок. Водночас польові залежності анізотропії магнітної сприйнятливості відрізняються для зразків з різною мірою магнітного впорядкування (Θ/T_C). Результати узгоджуються з виявленою у роботі універсальністю лінії, що відокремлює низькотемпературну область необоротності на H – T фазовій діаграмі манганітів. Відхилення від T^* – H -лінії з показником $2/3$ в сильних магнітних полях, яке звичайно пов'язують з появою поперечної до магнітного поля компоненти

намагниченности, характерно для зразків, що містять антиферомагнітну фазу. Інтерпретація враховує багатофазність системи: співіснування спінового скла з феро- та антиферомагнетизмом. Виявлено зміну анізотропії магнітної сприйнятливості із зростанням напруженості магнітного поля, особливості поведінки магнітної та термомагнітної незворотності розглядаються як проявлення спін-орієнтаційного фазового переходу в антиферомагнітному середовищі. Це в свою чергу ініціює трансформацію спінового скла — від ізінгівського до гейзенбергівського, що і призводить до зміни показника степеня на T^* - H -діаграмі від $2/3$ до 2 . Виявлене явище є універсальним — спостерігається у манганітів різного складу та структурної морфології — і являє собою різновид поліаморфізму: спін-скляний поліаморфізм.

PACS: **75.30.-m** Характерные свойства магнитоупорядоченных материалов;
75.30.-c Магнитные свойства наноструктур.

Ключевые слова: спиновое стекло, полиаморфизм, монокристаллы LaMnO_{3+x} .

Введение

Магнитные свойства манганитов привлекают внимание многих исследователей в связи с формированием структур, ответственных за возникновение колоссального отрицательного магнитосопротивления [1–6]. В манганитах интересна взаимосвязь между различными типами упорядочения — орбитальным, зарядовым и магнитным [1–7]. Для манганитов характерна конкуренция обменных ферро- и антиферомагнитных взаимодействий, что приводит к особенностям формирования их низкотемпературного магнитного состояния, в частности спинового стекла [8]. В работе Пастура–Фиготина [9] показано, что переход в такое состояние можно рассматривать как фазовый переход. Для выяснения, реализуется ли такое состояние экспериментально, исследованы динамика и кинетика магнитных свойств систем со случайной (random) магнитной анизотропией и случайными обменными взаимодействиями [10,11]. В частности, изучены релаксационные явления при перемагничивании и частотная зависимость динамической магнитной восприимчивости. Особенно подробно исследована температурная зависимость намагниченности сегрегированных перовскитов в постоянном магнитном поле при различных условиях охлаждения; в магнитном поле с фиксированным значением его напряженности (field cooled — FC) и без поля (zero field cooled — ZFC). Оказывается [12–23], что температурные зависимости намагниченности, измеренные в ZFC и FC условиях, совпадают лишь при температурах, превышающих некоторую температуру T^* , зависящую от напряженности магнитного поля H . Ниже этой температуры они «расщепляются». Это наблюдение соответствует особенностям магнитных фазовых T - H -диаграмм манганитов с колоссальным отрицательным магнитосопротивлением (КМС). Они содержат как термодинамически равновесные, так и широко обсуждаемые неравновесные области [24,25]. Разделяющие их линии необратимости, в силу широкого диапазона времен магнитной релаксации, требуют особых экспериментальных усилий,

чтобы быть однозначно идентифицированными как критические [26,27], или же как линии динамического кроссовера [28].

Магнитное состояние простейшего и наиболее изученного прототипа КМС манганитов — антиферомагнитного LaMnO_3 [29,30] — отличается чрезвычайно высокой чувствительностью к варьированию содержания кислорода [31,32], а его исследование способствует выяснению общих закономерностей формирования низкотемпературного магнитного состояния манганитов, ответственного за КМС. Обширные исследования магнитных свойств манганитов всеми известными методами показали, что происходящее при охлаждении магнитное упорядочение обычно сопровождается формированием области неустойчивости, впервые описанной в работе [33] в терминах линии необратимости $T^* \sim H^{2/3}$ на T - H -диаграмме анизотропного изинговского магнетика со случайными взаимодействиями. Этот подход, вообще говоря, применим к манганитам с конкурирующими анти- и ферромагнитными обменными взаимодействиями. Вместе с тем наблюдение линии $T^* \sim H^{2/3}$ на T^* - H -диаграмме у подобных систем вызывает удивление [10], в силу, как правило, гейзенберговского гамильтониана у них. Линия необратимости в этом случае, как известно, описывается в рамках модели [34] зависимостью $T^* \sim H^2$. Следует отметить, что анизотропная модель спинового стекла [35,36] (изинговские спины со случайными взаимодействиями) при использовании метода реплик выявляет три возможных решения (три фазы). Это — фаза с нулевой намагниченностью (парамагнитная), ферромагнитная фаза с ненулевой намагниченностью, и спин-стеклянная фаза с ненулевым среднеквадратичным значением магнитного момента, играющим роль параметра порядка. Затем де Алмейда и Таулесс [33] показали, что в области спин-стеклянной фазы для определенных значений параметров (средней величины обменного взаимодействия, температуры и внешнего поля) среднеквадратичное значение локальной магнитной восприимчивости оказывается отрицательным, что свидетельствует о неустойчивости в этой области

спин-стекольной фазы. Температура границы области неустойчивости при низких температурах (или при малых значениях средней величины обменного взаимодействия) оказывается экспоненциально убывающей с ростом средней величины обменного взаимодействия, а при температурах порядка критической пропорциональна напряженности магнитного поля в степени $2/3$. Рассмотрение Паризи [37] показало, что неустойчивость связана с большой степенью вырождения в спиновом стекле. Позднее Габай и Тулуз [34], изучая более реалистическую изотропную модель Гейзенберга со случайными связями между классическими спинами, обнаружили, что кроме линии неустойчивости де Алмейды–Таулесса в таком спиновом стекле имеет место еще одна линия неустойчивости, лежащая на фазовой диаграмме в области температур и полей выше линии де Алмейды–Таулесса, в которой планарные компоненты спинов оказываются неустойчивыми. Температура этой универсальной критической линии также экспоненциально зависит от средней величины обменного взаимодействия в области низких температур и пропорциональна квадрату напряженности магнитного поля для температур, сравнимых с температурой спин-стекольного упорядочения.

Таким образом, ключевая роль анизотропии в процессах магнитного упорядочения манганитов очевидна, но изучена недостаточно из-за трудностей выращивания качественных монокристаллов. Этот пробел восполняется в настоящей работе на монокристаллах $\text{La}_{3/(3+\delta)}\text{Mn}_{3/(3+\delta)}\text{O}_3$, где δ соответствует кислородному индексу LaMnO_{3+x} ($x = 2\delta$). Намагниченность измерялась с помощью СКВИД-магнитометра MPMS-XL (Quantum Design). Проанализирован большой массив экспериментальных данных о поведении T^* в зависимости от напряженности магнитного поля, включая опубликованные ранее, и проведено сопоставление с результатами теоретических работ [33,34]. Сделан вывод об универсальности зависимости $T^*(H)$ ниже некоторого значения напряженности магнитного поля независимо от состава и структуры образца (пленка, керамика, монокристалл) — $H^{2/3}$.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

В литературе многократно отмечалось, что температурные зависимости намагниченности, измеренные при охлаждении в магнитном поле $M_{FC}(T)$ и вне его $M_{ZFC}(T)$, совпадают лишь выше определенной температуры T^* , а ниже нее «расщепляются». На рис. 1 нанесены значения M_{FC} (\blacktriangle) и M_{ZFC} (Δ) для одного из исследованных образцов (монокристалл №1), полученные для $T = 5$ К при различных фиксированных значениях напряженности магнитного поля ($H = 10$ Э, 100 Э, 200 Э, 500 Э, 1 кЭ, 5 кЭ, 10 кЭ). На рисунке приведены также графики зависимости намагниченности от на-

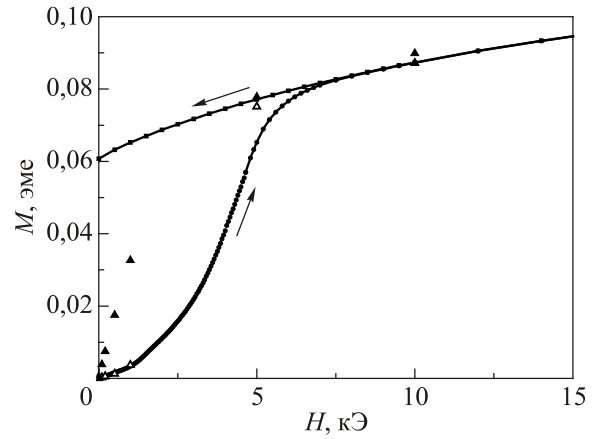


Рис. 1. Сопоставление намагниченности $M(H)$ при $T = 5$ К с намагниченностями M_{FC} (\blacktriangle) и M_{ZFC} (Δ), полученными при измерении их температурных зависимостей в полях с фиксированной напряженностью. Монокристалл №1.

пряженности магнитного поля при этой же температуре. Видно, что точки \blacktriangle и Δ лишь в сильных магнитных полях укладываются на графики $M_{ZFC}(H)$ и $M_{FC}(H)$, в слабых же полях (ниже 2 кЭ) расхождение очевидно. Иными словами, при одних и тех же значениях T и H (если напряженность ниже 2 кЭ) получаем разные значения намагниченности при разных путях подхода к этим значениям температуры и напряженности магнитного поля. Это однозначно говорит о неравновесности исследуемых магнитных состояний.

Мы предприняли попытку выяснить, насколько это утверждение является общим для всех манганитов, как исследованных в наших экспериментах, так и исследованных в ранее опубликованных работах. Для этого разность значений M_{FC} и M_{ZFC} (при $T = 5$ К) строилась в зависимости от напряженности магнитного поля. На рис. 2 (правая шкала) в качестве примера приведены результаты для зависимости $\Delta M = M_{FC} - M_{ZFC}$ (при $T = 5$ К) исследованного монокристалла №2 при ориентации магнитного поля вдоль оси c . Видно, что величина ΔM достигает максимума при некотором значении напряженности магнитного поля. Это хорошо согласуется с рис. 1 и наблюдается для всех изученных манганитов (и монокристаллических, и керамических). На рис. 2 (левая шкала) представлены данные о зависимости величины $\Delta M = M_{FC} - M_{ZFC}$, отнесенной к максимальному значению ΔM_{\max} , для каждого конкретного образца. Видно, что величина $\Delta M/\Delta M_{\max}$ растет с увеличением напряженности магнитного поля, достигая максимума в поле напряженностью около 2 кЭ, затем спадает практически до нуля. У некоторых образцов в полях напряженностью более 10 кЭ наблюдается новый рост $\Delta M/\Delta M_{\max}$.

На этом же рисунке приведены результаты (\circ — для монокристалла №2, \bullet — для монокристалла №1)

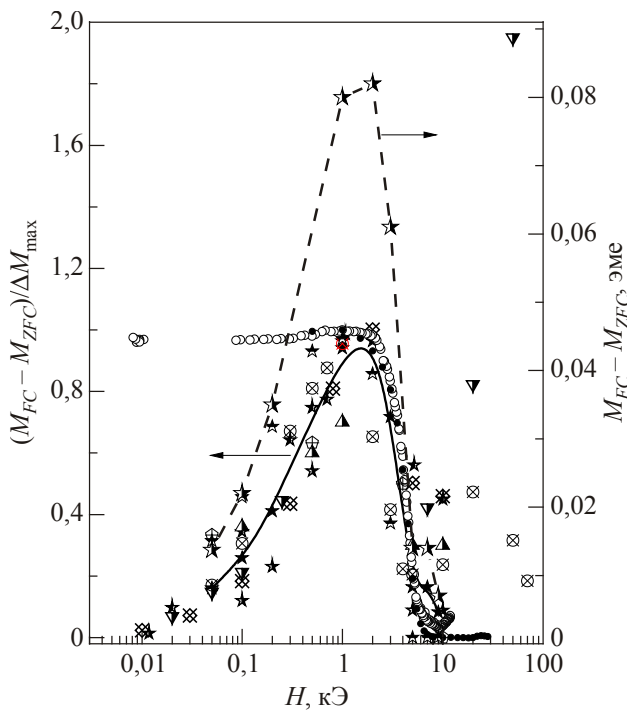


Рис. 2. Полевая зависимость разности M_{FC} и M_{ZFC} намагниченностей. Правая шкала — для ненормированной величины (монокристалл №2), левая шкала — для нормированной величины $\Delta M/\Delta M_{\max}$, $T = 5$ К. Обозначения для различных манганитов приведены в табл. 1. Прозрачными и темными кружками обозначены нормированные величины $\Delta M/\Delta M_{\max}$ по результатам измерения полевых зависимостей $M(H)$ для монокристаллов №1 и №2.

зависимости $\Delta M/\Delta M_{\max}$, полученные при фиксированном значении $T = 5$ К и плавном варьировании напряженности магнитного поля. В этом случае в низкополевой области величина $\Delta M/\Delta M_{\max}$ постоянна, но также быстро уменьшается после достижения напряженности поля около 2 кЭ. Отличие от кривых с максимумом свидетельствует о неравновесности исследуемых магнитных состояний.

Для монокристаллов LaMnO_{3+x} исследованы намагниченности $M_{FC}(T)$ и $M_{ZFC}(T)$ при ориентации магнитного поля вдоль и перпендикулярно оси c . На рис. 3 представлены зависимости отношения восприимчивостей $\chi_{\parallel c}/\chi_{\perp c}(H)$ (для охлаждения в магнитном поле и $T = 5$ К) от напряженности магнитного поля. На вставке — температурные зависимости обратной магнитной восприимчивости монокристаллов №1 и №2. На основном рисунке видно, что с ростом напряженности магнитного поля анизотропия магнитной восприимчивости заметно изменяется, — монотонно для монокристалла №2, а для монокристалла №1 достигает максимального значения в поле напряженностью около 2 кЭ. Такое поведение характерно для спин-ориентационных переходов в антиферромагнетиках.

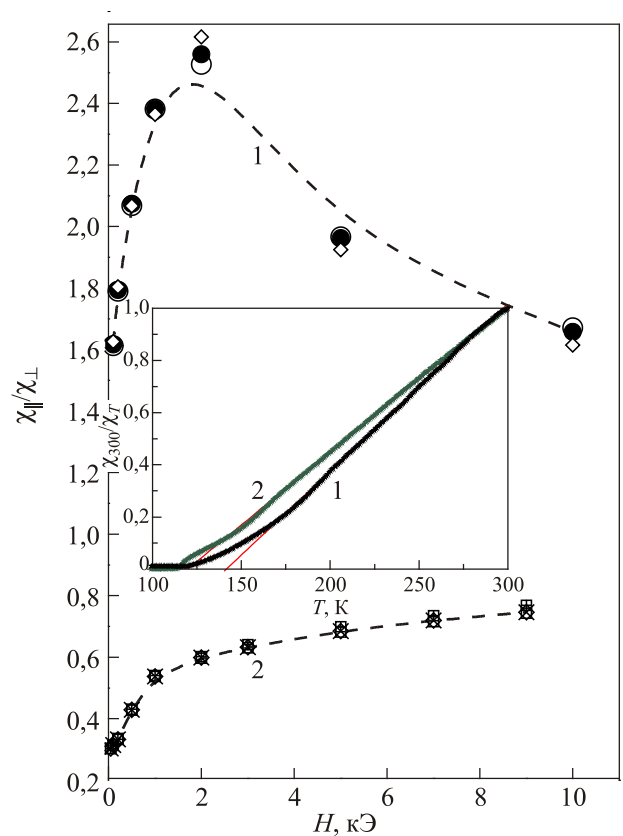


Рис. 3. Зависимость анизотропии FC магнитной восприимчивости монокристаллов №1 и №2 от напряженности магнитного поля. На вставке — температурные зависимости обратной магнитной восприимчивости для этих монокристаллов. Напряженность поля $H = 100$ Э.

Линейной экстраполяцией графиков, представленных на вставке рис. 3, находим величины температур Кюри–Вейсса: $\Theta_1 = (140 \pm 2)$ К и $\Theta_2 = (123 \pm 2)$ К. Результаты дифференцирования графиков, представленных на вставке рис. 3, иллюстрируются на рис. 4. Экстремумы на графиках рис. 4 позволяют с большой точ-

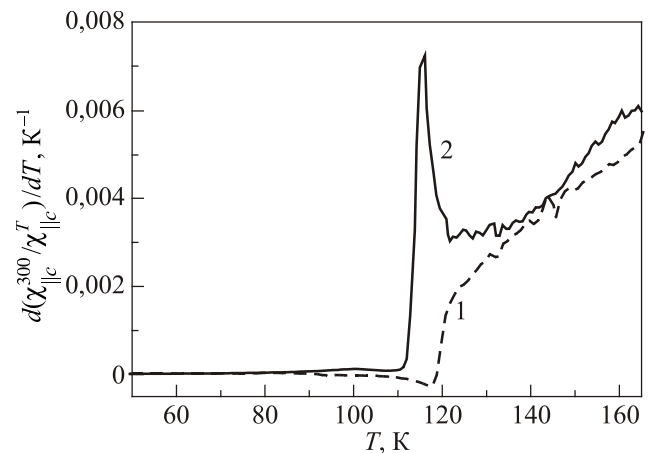


Рис. 4. Температурная зависимость производной по температуре обратной магнитной восприимчивости монокристаллов №1 и №2. Напряженность поля $H = 100$ Э.

ностью определить значения температуры Кюри: $T_{C1} = 118$ К и $T_{C2} = 116$ К, и отношения: $(\Theta/T_C)_1 = 1,18 \pm 0,01$ и $(\Theta/T_C)_2 = 1,06 \pm 0,02$, которые характеризуют степень магнитного порядка.

Обнаружив некоторую универсальность поведения разности намагниченностей $M_{FC}(T)$ и $M_{ZFC}(T)$ в зависимости от напряженности магнитного поля (рис. 2), мы попытались сравнить поведение у манганитов различных составов и структуры самой температуры «расщепления» температурных зависимостей $M_{FC}(T)$ и $M_{ZFC}(T)$, измеренных в магнитных полях, напряженность которых варьировалась в широком диапазоне. Для сравнения результатов, полученных для манганитов различного состава и морфологии (монокристаллы, керамика, пленки), рассмотрено изменение температуры «расщепления» $\Delta_1 = T_{01}^* - T^*(H)$ в зависимости от «приведенной» напряженности магнитного поля H/H_{01} . Величина T_{01}^* находилась экстраполяцией зависимости $T^*(H)$ к нулевому значению магнитного поля. Величина напряженности магнитного поля H_{01} , при которой $\lg[(\Delta T^*(H)/T_{01}^*)]$ обращается в нуль, также находилась методом экстраполяции. Другой общепринятый способ нахождения T_{01}^* и H_{01} состоит в построении зависимости $T^*(H)$ от $H^{2/3}$ и линейной экстраполяции такой зависимости к нулевым значениям H и T^* . Оба способа дают близкие результаты. На рис. 5 приведена зависимость $\lg(\Delta_1/T_{01}^*)$ от логарифма H/H_{01} , а в табл. 1 приведены величины T_{01}^* и H_{01} и другие сведения обо всех манганитах, результаты исследования магнитных свойств которых анализируются в настоящей работе. Приведены также ссылки на статьи, из которых эти результаты взяты [17,20–22,38,40,43–45].

Обращает на себя внимание, что рис. 5 (как и рис. 2) демонстрирует некоторую универсальность поведения $\lg[(\Delta T^*(H)/T_{01}^*)]$ в полях напряженностью ниже значения H_{01} . Результаты для всех исследованных манганитов (монокристаллы, керамика, пленки) укладываются на одну универсальную степенную зависимость с показателем близким к 2/3. В теоретической работе [33] по-

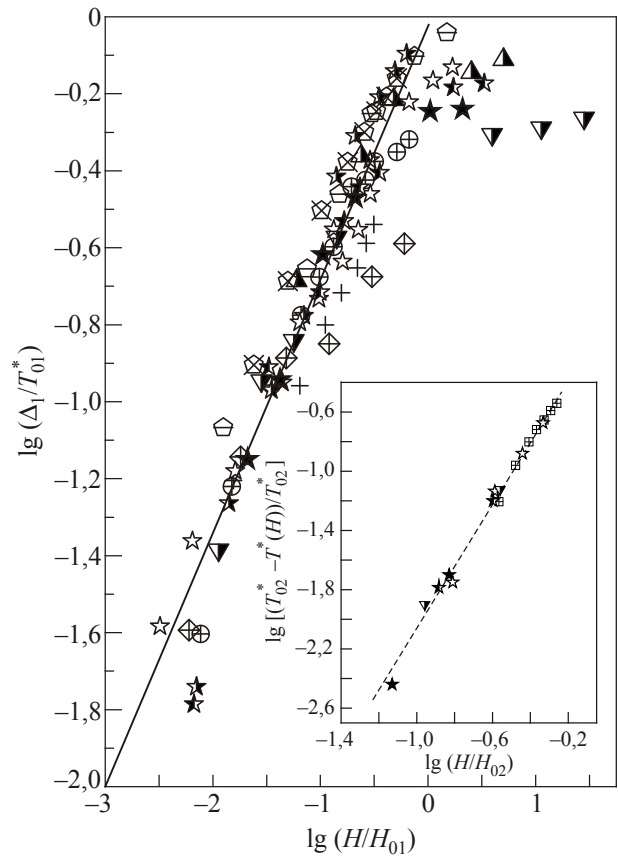


Рис. 5. Зависимость $\lg(\Delta_1/T_{01}^*)$ от логарифма приведенного магнитного поля H/H_{01} . Обозначения и величины T_{01}^* и H_{01} в табл. 1. Наклон прямой равен 2/3. На вставке приведена зависимость $\lg[(T_{02}^* - T^*(H))/T_{02}^*]$ от логарифма приведенного магнитного поля H/H_{02} . Наклон прямой равен 2. Величины T_{02} и H_{02} в табл. 1.

казатель степени 2/3 получен при рассмотрении зависимости температуры необратимости (irreversibility) от напряженности магнитного поля для спинового стекла с изинговским гамильтонианом взаимодействия. По-видимому, в силу пространственно-случайной (random)

Таблица 1. Характеристики исследуемых манганитов

Химическая формула	Структурная морфология	Θ , К	T_C , К	T_{01}^* , К	H_{01} , кЭ	T_{02}^* , К	H_{02} , кЭ	Ссылка	Символ
LaMnO _{3+x} монокристалл	№1	140±2	118±0,5 (c)	127	4,8	55	68		★
	№2	123±2	116±0,5 (c)	115	31			[22]	☆
	№3	152±2	120±0,5 (⊥c)	122	3	43	40		★
La _{0,8} Mn _{1,04} O _{3,5}	нанокмпаунд 70 нм	260		280	2	—	—	[40]	⊕
La _{0,23} Ca _{0,77} MnO ₃	нанопорошок 12 нм	41		142	3,7			[45]	⊗
Pr _{0,5} Sr _{0,5} MnO ₃	нанопорошок 15,7 нм			221	1,55	155,4	1,28	[44]	+
Pr _{0,7} Ca _{0,3} MnO ₃	эпитаксиальная пленка 8,4 нм	120		120,4	7,75	114	14,5	[43]	⊕
Pr _{0,7} Ca _{0,3} MnO ₃	керамика	110		121	4,7	51,5	17,7	[38]	⊗
Pr _{0,4} Bi _{0,3} Ca _{0,3} MnO ₃	керамика	44		43	16,6			[20]	⊕
Nd _{0,52} Sr _{0,48} MnO ₃	эпитаксиальная пленка 60 нм	220		170	2	44	152	[17]	▲
Nd _{2/3} Ca _{1/3} MnO ₃	керамика			97	1,77	48	158	[21]	▼

природы анизотропии в стеклах при измерении намагниченности вдоль направления внешнего магнитного поля поперечные компоненты магнитных моментов компенсируют друг друга и система ведет себя как изингоподобная. Следует, однако, помнить, что при малом избытке кислорода (относительно стехиометрического состава) манганиты в магнитном отношении не однофазны: спиновое стекло сосуществует с антиферромагнитной компонентой [31]. В таких случаях достаточно сильное магнитное поле может индуцировать спин-ориентационный фазовый переход в антиферромагнитной компоненте системы (см. [8] со ссылками). Об этом, по-видимому, и свидетельствует изменение анизотропии магнитной восприимчивости (рис. 3). Такой спин-ориентационный переход, в свою очередь, способен подавить пространственно-случайную анизотропию, что и приводит к появлению нескомпенсированных поперечных компонент магнитного момента и система ведет себя как гейзенберговская. В работе [34] рассматривалось поведение температуры необратимости спинового стекла с гейзенберговским гамильтоном взаимодействия и получена степенная зависимость с показателем 2. В сильных магнитных полях (напряженностью большей H_{01}) экспериментальных результатов немного. Их вполне удается согласовать с предсказанной квадратичной зависимостью $T^*(H)$ при соответствующем подборе параметров T_{02}^* и H_{02} , отличающихся от T_{01}^* и H_{01} . Такая зависимость в приведенных координатах показана на вставке к рис. 5.

Отметим, что основные результаты получены из измерений продольной намагниченности монокристаллов LaMnO_{3+x} с различным содержанием кислорода вблизи морфотропной границы между анти- и ферромагнитными состояниями. В области этой границы манганиты обнаруживают наиболее интересные эффекты, в частности эффект КМС. Действительно, несмотря на небольшое отличие критических температур перехода в низкотемпературное магнитоупорядоченное состояние, температурные зависимости магнитной восприимчивости исследованных образцов ниже температуры перехода имеют существенные различия. Так, образец №1 ($T_C = 118$ К) в отличие от образца №2 ($T_C = 116$ К) обнаруживает максимум $\chi(T)$ и существенно меньшую намагниченность.

Исследование анизотропии магнитной восприимчивости $\chi_{||c}/\chi_{\perp c}(H)$ в зависимости от напряженности магнитного поля в области максимума $\Delta M(H)$ обнаружило различие ее поведения у монокристаллов №1 и №2 (рис. 3) Максимум анизотропии магнитной восприимчивости монокристалла №1, по-видимому, свидетельствует о присутствии антиферромагнитной фазы, что согласуется с наблюдением «антиферромагнитного» максимума температурной зависимости магнитной восприимчивости этого монокристалла [22]. Наряду с положительной температурой Кюри–Вейсса (вставка на

рис. 3) это подтверждает предположение о сосуществовании анти- и ферромагнитной фаз в образце этого состава. В дополнение к сказанному следует отметить большее значение отношения Θ к T_C ($1,15 \pm 0,03$ в сравнении $1,08 \pm 0,04$ для монокристалла №2), что говорит о меньшей степени порядка по сравнению с образцом №2. Возвращаясь к вопросу о влиянии анизотропии на линию необратимости манганитов, отметим прежде всего ее универсальность для всех изученных образцов (рис. 5) в области полей максимума $\Delta M(H)$. Исследованная полевая зависимость температуры «расщепления» ZFC и FC продольных намагниченностей в этой области напряженности магнитного поля удовлетворяет соотношению де Алмейда и Таулесса [33]. Отклонение от этой зависимости с ростом напряженности магнитного поля наблюдается только в образце №1, что объясняется переворотом «антиферромагнитных» спинов. В таком случае дискутируемый слабый ферромагнетизм следует исключить из рассмотрения. Обобщая результаты проведенного анализа необратимой намагниченности анион-дефицитных монокристаллов лантанового манганита и сопоставления с литературными данными, можно сделать вывод о том, что спин-стекольное поведение продольной намагниченности манганитов в области магнитных полей меньших H_{01} , где наблюдается линия необратимости, предсказанная де Алмейдой и Таулессом [33], определяется случайной магнитной анизотропией, а в области отклонения от этой линии — магнитокристаллической анизотропией в условиях конкурирующих обменных взаимодействий.

Таким образом, универсальное поведение манганитов в магнитном поле (рис. 2 и рис. 5), очевидно, свидетельствует об индуцируемом магнитным полем переходе из одного спин-стекольного (изинговского) состояния в другое спин-стекольное (гейзенберговское) состояние. Иными словами, наблюдается разновидность полиаморфизма — спин-стекольный полиаморфизм.

Исследования полиаморфных превращений имеют длительную историю, восходящую к работам А.А. Лебедева [46,47], изучавшего структурные превращения в кварцевых стеклах. Однако термин «полиаморфизм» появился намного позже в работах Л.С. Палатника с сотрудниками [48,49]. Именно в этих работах было обнаружено существование разных аморфных состояний одного и того же вещества. В последнее время интерес к полиаморфизму усилился. Так, например, в работах [50,51] наблюдался экспериментально «фазовый переход между неравновесными состояниями ориентационных стекол на основе фуллерита, допированного молекулами газов», теоретически описанный А.С. Бакаем [52]. Особый интерес вызывает «density and entropy driven first-order phase transition» в аморфных германии и кремнии [53]. Исследованиям полиаморфизма посвящены обзоры [54,55].

Заклучение

Измерения продольной по полю компоненты магнитной восприимчивости обнаружили универсальность линии необратимости на H - T фазовой диаграмме манганитов. В широком диапазоне напряженностей магнитного поля для всех рассмотренных составов и структурных морфологий эта линия следует зависимости, предсказанной в работе де Алмейда и Таулесса [33], и в приведенных координатах соответствует единой кривой. Отклонение от этой кривой в сильных магнитных полях, связанное с возникновением поперечной компоненты намагниченности, наблюдалось в образцах, проявляющих особенности магнитного поведения, характерные для присутствия антиферромагнитной фазы. Сравнительные исследования магнитной и термомагнитной необратимости обнаружили свидетельства трансформации магнитных подрешеток, происходящей путем фазового перехода. Таким образом, можно сделать вывод, что изученные универсальные линии необратимости являются критическими линиями, на которых продольная и поперечные компоненты параметра порядка спинового стекла теряют устойчивость*.

Таким образом, спин-стекольное поведение манганитов с антиферромагнитной составляющей в сильных магнитных полях — превращение одного (изинговского) спин-стекольного состояния в другое (гейзенберговское) спин-стекольное состояние является разновидностью полиаморфизма аморфных материалов — спин-стекольный полиаморфизм.

Благодарим В.А. Десненко, В.А. Пашенко, А.С. Черного, А.И. Рыкову, Ю.А. Савину, А.В. Федорченко за участие и помощь на разных этапах работы. Мы также признательны Е.Л. Фертман, предоставившей для рассмотрения в электронном виде результаты своих экспериментов, ранее опубликованных. Мы чрезвычайно признательны А.С. Бакаю, А.А. Звягину, Л.А. Пастуру за интерес к работе и полезные замечания.

Работа поддержана белорусским фондом фундаментальных исследований (грант Ф13К-046) и украинским фондом фундаментальных исследований Ф54/252-2013.

1. В.М. Локтев, Ю.Г. Погорелов, *ФНТ* **26**, 231 (2000) [*Low Temp. Phys.* **26**, 171 (2000)].
2. M.V. Salamon and M. Jaime, *Rev. Modern Phys.* **73**, 623 (2001).
3. L.P. Gor'kov and V.Z. Kresin, *Phys. Rep.* **400**, 149 (2004).

4. E. Dagotto, *Nanoscale Phase Separation and Colossal Magnetoresistance*, Springer Series in Solid State Physics, Springer Verlag, Berlin (2003).
5. E. Dagotto, *Science* **309**, 257 (2005).
6. Y. Tokura, *Rep. Prog. Phys.* **69**, 797 (2006).
7. J.S. Zhou and J.B. Goodenough, *Phys. Rev.* **60**, R15002 (1999).
8. V.V. Eremenko and V.A. Sirenko, *Magnetic and Magnetoelastic Properties of Antiferromagnets and Superconductors*, Cambridge Scientific Publishers (2007).
9. Л.А. Пастур, А.Л. Фиготин, *ФНТ* **3**, 778 (1977) [*Sov. J. Low Temp. Phys.* **3**, 378 (1977)].
10. K. Binder and A.P. Young, *Phys. Rev. B* **29**, 2864 (1984).
11. J.M. Mydosh, *Spin-Glasses: An Experimental Introduction*, Taylor and Francis, London (1993).
12. V. Skumryev, F. Ott, J.M.D. Coey, A. Anane, J.P. Renard, L. Pinsard-Gaudart, and A. Revcolevschi, *Eur. Phys. J. B* **11**, 401 (1999).
13. Michihito Muroi and Robert Street, *Aust. J. Phys.* **52**, 205 (1999).
14. F. Rivadulla, M.A. Lopez-Quintela, and J. Rivas, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 167206 (2004).
15. С.Н. Барило, В.И. Гатальская, С.В. Ширяев, Г.Л. Бычков, Л.А. Курочкин, С.Н. Устинович, R. Szymczak, M. Baran, and B. Krzymanska, *ФТТ* **45**, 139 (2003).
16. R. Laiho, K.G. Lisunov, E. Lahendrant, P.A. Petrenko, J. Salminen, V.N. Stamo, Yu.P. Stepanov, and V.S. Zakhvalinskii, *J. Phys. Chem. Solids* **64**, 2313 (2003).
17. V.G. Prokhorov, G.G. Kaminsky, J.M. Kim, T.W. Eom, J.S. Park, Y.P. Lee, V.L. Sretchnikov, G.G. Levchenko, A.V. Paschenko, Yu.V. Medvedev, Yu.M. Nikolaenko, and G.V. Bukin, *Fiz. Nizk. Temp.* **37**, 141 (2011) [*Low Temp. Phys.* **37**, 112 (2011)].
18. С.В. Труханов, А.В. Труханов, А.Н. Васильев, А.М. Балагура, Г. Шимчак, *ЖЭТФ* **140**, 942 (2011).
19. В.А. Хохлов, А.Ю. Прохоров, Ю.В. Медведев, Ю.М. Николаенко, А. Мухин, В.П. Пашенко, П.П. Левченко, В.Г. Прохоров, Н.И. Солин, V.L. Svetchnikov, J.S. Park, J.B. Kim, and G.Y.P. Lee, *ЖТФ* **81**, 95 (2011).
20. 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)].
21. E. Fertman, S. Dolya, V. Desnenko, A. Beznosov, M. Kajnakova, and A. Feher, *J. Magn. Magn. Mater.* **324**, 3213 (2012).
22. И.К. Галетич, А.В. Еременко, В.А. Пашенко, В.А. Сиренко, В.В. Брук, *ФНТ* **38**, 684 (2012) [*Low Temp. Phys.* **38**, 537 (2012)].
23. Keikichi Nakamura and Keiichi Ogawa, *J. Solid State Chem.* **163**, 65 (2002).

* Следует отметить, что подобные линии на фазовой диаграмме термодинамически неравновесной спиновой системы в отсутствие дальнего порядка могут соответствовать изменению ее энтропии, связанной со степенью вырождения (см., например, [56]).

24. M.S. Kim, J.G. Park, K.H. Kim, T.W. Noh, and H.C. Ri, *J. Korean Phys. Soc.* **37**, 561 (2000).
25. M.H. Phan, V. Franco, N.S. Bingham, H. Srikanth, N.H. Hur, and S.C. Yu, *J. Alloys Compd.* **508**, 238 (2010).
26. F. Lefloch, J. Hammann, M. Ocio, and E. Vincent, *Physica B* **203**, 63 (1994).
27. F. Lefloch, J. Hammann, M. Ocio, and E. Vincent, *Europhys. Lett.* **18**, 647 (1992).
28. S. Fisher and A.D. Huse, *Phys. Rev. B* **38**, 373 (1988).
29. E.O. Wollan and W.C. Koehler, *Phys. Rev.* **100**, 545 (1955).
30. J.B. Goodenough, *Phys. Rev.* **100**, 564 (1955).
31. C. Ritter, M.R. Ibarra, J.M. De Teresa, P.A. Algarabel, C. Marquina, J. Blasco, J. Garcia, S. Oseroff, and S.W. Cheong, *Phys. Rev. B* **56**, 8902 (1997).
32. I.O. Troyanchuk, V.A. Khomchenko, V.V. Eremanenko, V.A. Sirenko, and H. Szymczak, *Fiz. Nizk. Temp.* **31**, 1073 (2005) [*Low Temp. Phys.* **31**, 825 (2005)].
33. L. de Almeida and D.J. Thouless, *J. Phys. A: Math. Gen.* **11**, 983 (1978).
34. M. Gabay and G. Toulouse, *Phys. Rev. Lett.* **47**, 201 (1981).
35. S.F. Edwards and P.W. Anderson, *J. Phys. F: Metal Phys.* **5**, 965 (1975).
36. B. Sherrington and S. Kirkpatrick, *Phys. Rev. Lett.* **35**, 1792 (1975).
37. G. Parisi, *J. Phys. A* **13**, 1101 (1980).
38. I.G. Deac, J.F. Mitchell, and P. Schiffer, *Phys. Rep. B* **63**, 172408 (2001).
39. Y. Wang and H.J. Fan, *Phys. Rep. B* **83**, 244409 (2011).
40. А.И. Рыкова, А.В. Терехов, А.С. Черный, Е.Н. Хацько, А.В. Еременко, А. Залеский, *ФНТ* **38**, 674 (2012) [*Low Temp. Phys.* **38**, 529 (2012)].
41. V. Markovich, I. Fita, A. Wisniewski, G. Jung, D. Mogilyansky, R. Puzniak, L. Titelman, and G. Gorodetsky, *Phys. Rev. B* **81**, 134440 (2010).
42. Y. Sun, M.B. Salamon, K. Garnier, R.S. Arerbaok, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 167206 (2003).
43. A. Geddo Lehmann, F. Congiu, N. Lampis, F. Miletto Granozio, P. Perna, M. Radovic, and U. Scotti di Uccio, *Phys. Rev. B* **82**, 01441 (2010).
44. A.K. Pramanik and A. Banerjee, *Phys. Rev. B* **82**, 094402 (2010).
45. B. Dolgin, R. Puzniak, D. Mogylyansky, A. Wisniewski, V. Markovich, and C. Jung, *J. Phys.: Condens. Matter* **25**, 10 (2013).
46. А.А. Лебедев, *Труды ГОИ* **2**, №10, 1 (1921).
47. А.А. Лебедев, Е.А. Порай-Кошиц, *Известия сектора физ.-хим. анализа* **16**, 51 (1948).
48. L.S. Palatnik, A.B. Bykovskii, P.A. Panchekha, A.G. Dudolatov, and V.I. Verchenko, *Dokl. Acad. Nauk. SSSR* **254**, 632 (1980).
49. L.S. Palatnik, A.A. Nechitailo, and A.A. Koz'ma, *Dokl. Acad. Nauk SSSR* **36**, 1134 (1981).
50. A.N. Aleksandrovskii, A.S. Bakai, D. Cassidy, A.V. Dolbin, V.B. Eelson, G.E. Gadd, V.G. Gavrilko, V.G. Manzhelii, S. Moricca, and B. Sandqvist, *Fiz. Nizk. Temp.* **31**, 565 (2005) [*Low Temp. Phys.* **31**, 429 (2005)].
51. V.G. Manzhelii, A.V. Dolbin, V.B. Eelson, V.G. Gavrilko, G.E. Gadd, S. Moricca, D. Cassidy, and B. Sundqvist, *Fiz. Nizk. Temp.* **32**, 913 (2006) [*Low Temp. Phys.* **32**, 695 (2006)].
52. А.С. Бакай, *ФНТ* **32**, 1143 (2006) [*Low Temp. Phys.* **32**, 868 (2006)].
53. O.I. Barbakov, V.G. Tissen, P.F. McMillan, M. Wilsen, A. Sella, and M.V. Nefedova, *Phys. Rev. B* **82**, 0200507(R) (2010).
54. P.H. Poole, *Science* **275**, 5298 (1997).
55. J.H.E. Cartwright, A.G. Checa, J.D. Gale, D. Gebauer, and C.I. Sainz-Diaz, *Calcium Carbonate Polyamorphism and its Role in Biomineralisation: How Many Amorphous Calcium Carbonates are there?* *Angew Chem. Int. Ed. Engl.* 2012 Nov 26; 51(48):11960-70.
56. А.А. Звыагин, *Fiz. Nizk. Temp.* **39**, 1159 (2013) [*Low Temp. Phys.* **39**, 901 (2013)].

Irreversibility and the anisotropy of the low-temperature magnetization of manganites. Spin-glass polyamorphism

V.A. Sirenko and V.V. Eremanenko

The temperature variation of magnetization is considered for manganites with different composition and structural morphology measured in two cooling regimes — in a magnetic field (FC) and without it (ZFC) at two orientations of a magnetic field — along *c* axis and normal to it. There are found general laws: 1) the difference between M_{FC} and M_{ZFC} — magnetizations at temperature $T = 5$ K grows with the magnetic field increase, approaching the maximum value in a magnetic field about 2 kOe, with is followed by decrease in a range 2–5 kOe; 2) within a magnetic-field range 0–5 kOe, The field dependence of the “splitting” temperature T^* , below which the difference of M_{FC} and M_{ZFC} magnetizations occurs, is satisfactorily described by power law with exponent 2/3, which is predicted by the theory of spin glass. Both results are typical as of single crystals, and of ceramics and films as well. At the same time, the field dependences of anisotropy of magnetic susceptibility differ for the samples with different level of magnetic ordering (Θ/T_C). The results agree with the found in this work universality of the line, which marks the low temperature range of irreversibility at the H – T phase diagram of manganites. Deviation of the T^* – H line with exponent 2/3 in a high magnetic field, which is usually explained by the appearance of a transverse to magnetic field magnetization-component, which is typical of the samples with antiferromagnetic-phase content. Consideration takes into account the multiphase state of the system, namely the co-existence of spin glass with ferro- and antiferromagnetism. The found change of anisotropy of magnetic susceptibility with a magnetic-

field increase, peculiarities of the behavior of magnetic and thermo-magnetic irreversibility are considered as a manifestation of spin-reorientation phase transition in antiferromagnetic medium. Eventually, it induces a spin-glass transformation from Ising-type to Geisenberg one, which results in the change of exponent at T^*-H diagram from $2/3$ to 2 . The discovered phenomenon is universal, as it is observed for manganites of various composition and structure morpholo-

gy, and represents the polyamorphism of some kind — the spin-glass polyamorphism.

PACS: **75.30.-m** Intrinsic properties of magnetically ordered material;

75.30.-c Magnetic properties of nanostructures.

Keywords: spin glass, polyamorphism, LaMnO_{3+x} single crystals.