

МАГНИТНОЕ СОСТОЯНИЕ СТРУКТУРНО-РАССЛОЕННОГО АНИОН-ДЕФИЦИТНОГО МАНГАНИТА $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_{2.85}$

С. В. Труханов^{a*}, А. В. Труханов^a, А. Н. Васильев^b, А. М. Балагуров^c, Г. Шимчак^{d**}

^a Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению
220072, Минск, Белоруссия

^b Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова
119991, Москва, Россия

^c Объединенный институт ядерных исследований
141980, Дубна, Россия

^d Institute of Physics, PAS
Warsaw 02-668, Poland

Поступила в редакцию 30 ноября 2010 г.

Изложены результаты нейтронных дифракционных исследований соединения $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_{2.85}$ и его поведения во внешнем магнитном поле. Установлено, что в температурном интервале 4–300 К в образце сосуществуют две структурные перовскитные фазы, различающиеся по симметрии (группы $R\bar{3}c$ и $I4/mcm$). Причиной фазового расслоения является кластеризация вакансий кислорода. Измерены температурные (4–300 К) и полевые (0–140 кЭ) зависимости удельного магнитного момента. Установлено, что в нулевом внешнем поле магнитное состояние $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_{2.85}$ представляет собой кластерное спиновое стекло, что является результатом фрустрации обменных взаимодействий $\text{Mn}^{3+}-\text{O}-\text{Mn}^{3+}$. Увеличение внешнего магнитного поля до 10 кЭ приводит к дроблению ферромагнитных кластеров, а затем к увеличению степени поляризации локальных спинов марганца и появлению дальнего ферромагнитного порядка. С увеличением магнитного поля до 140 кЭ температура магнитного упорядочения достигает 160 К. Проведен анализ причин структурного и магнитного фазового расслоения этого состава и механизма формирования его спин-стекольного магнитного состояния.

1. ВВЕДЕНИЕ

Сложные магнитные оксиды марганца $\text{Ln}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ (Ln^{3+} и A^{2+} — редко- и щелочноземельные ионы) продолжают оставаться одним из приоритетных объектов в области физики кристаллов в силу большого практического и фундаментального интереса к ним. В частности, составы $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ могут быть использованы в качестве катодного материала в твердооксидных топливных элементах. С фундаментальной физической точки зрения, в манганитах особенно интересна тесная взаимосвязь различного типа упорядочений — орбитального, зарядового и магнитного, которая широко обсуждается в литературе

(см., например, обзоры [1, 2]). Среди многих типов магнитного упорядочения, наблюдавшихся в манганитах, пожалуй, наименее изученным является состояние спинового стекла, основы теории которого были заложены в пионерской работе [3]. Фазовая диаграмма спинового стекла в координатах температура–энергия в рамках модели Изинга получена в работе [4]. Было показано, что внешнее магнитное поле, увеличивая свободную энергию системы, повышает степень поляризации магнитных моментов и вызывает переход из состояния спинового стекла в ферромагнитное состояние. При этом в матрице, характеризуемой в целом нулевым суммарным магнитным моментом, могут выделиться протяженные области с ненулевой намагниченностью (кластерное спиновое стекло). При воздействии внешнего магнитного поля температура, при которой измеренные в разных условиях

*E-mail: truhanov@ifftp.bas-net.by

**H. Szymczak

намагниченности начинают отличаться друг от друга, изменяется по степенному закону $T_{rev} = a + bH^n$, причем для объемного спинового стекла $n = 2/3$, а для кластерного $n < 2/3$.

Для манганитов состояние спинового стекла наблюдается в составах на основе редкоземельных ионов с малым радиусом А-катиона, $\langle r_A \rangle$. Впервые в манганитах это состояние было обнаружено в работе [5] в составе $(La_{1-x}Tb_x)_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3$ при $0.25 < x < 0.85$ ($\langle r_A \rangle$ изменяется от 1.20 Å до 1.31 Å). Позже оно было обнаружено в составах $Eu_{0.58}Sr_{0.42}MnO_3$ ($\langle r_A \rangle = 1.20$ Å) [6], $Dy_{0.70}Ca_{0.30}MnO_3$ ($\langle r_A \rangle = 1.16$ Å) [7] и $Y_{0.50}Ca_{0.50}MnO_3$ ($\langle r_A \rangle = 1.21$ Å) [8].

В наших предыдущих работах [9, 10] по изучению соединения $La_{1-x}Sr_xMnO_{3-\delta}$ было показано, что оно представляет собой яркий пример системы с доминированием двойного обмена и, следовательно, в наименьшей мере подвержено эффектам электрон-решеточных и кулоновских корреляций. Состав $La_{0.70}Sr_{0.30}MnO_{2.85}$ с дефицитом по кислороду с ($\langle r_A \rangle = 1.24$ Å) характерен тем, что он содержит только ионы трехвалентного марганца, что заметно упрощает анализ его магнитного состояния. В настоящей работе на основе новых данных проведен анализ причин структурного и магнитного фазового расслоения этого состава и механизма формирования его спин-стекольного магнитного состояния. Нам удалось показать, что вследствие кластеризации вакансий кислорода возникает конкуренция ферро- и антиферромагнитных взаимодействий между магнитными моментами Mn^{3+} . В результате образуется новое магнитное состояние — кластерное спиновое стекло, что отчетливо прослеживается в полевых зависимостях температур, характеризующих магнитные свойства этого соединения.

2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Процедура получения анион-дефицитного состава $La_{0.70}Sr_{0.30}MnO_{2.85}$ (LSM-15) приведена в работе [11]. Кристаллическая структура образцов уточнялась по нейтронным дифракционным спектрам, измеренным на дифрактометре высокого разрешения ($\Delta d/d \approx 0.001$) ФДВР, что позволило уверенно провести обработку дифракционных спектров, содержащих вклад двух сосуществующих кристаллических фаз. ФДВР действует на импульсном реакторе ИБР-2 в Дубне, использующем обратный метод времени пролета [12].

Исследования удельного магнитного момента были выполнены с помощью универсальной криогенной высокополевой измерительной системы (Liquid Helium Free High Field Measurement System by Cryogenic Ltd, London, UK) в интервале температур 4–310 К и полей 0–140 кЭ. Были выполнены измерения в зависимости от температуры в разных полях в режиме отогрева после охлаждения без поля (ZFC) и в поле (FC). Измерения магнитного момента в режиме полевого охлаждения (FC) были выполнены в прямом и обратном направлениях изменения температуры. Температура замерзания магнитных моментов ферромагнитных кластеров (T_f) определялась как температура, соответствующая максимуму ZFC-кривой. Температуры начала расходимости ZFC- и FC-кривых при возрастании (T_{rev}) и уменьшении (T_x) температуры определялись в точках, для которых различия превышали 3%. Температура магнитного упорядочения (T_{mo}) определялась по температурной зависимости FC-кривой как точка перегиба, т. е. как точка минимума производной FC-кривой по температуре. Спонтанный магнитный момент (σ_s), приходящийся на один катион марганца, был определен линейной экстраполяцией полевой зависимости магнитного момента при нулевом поле.

Обработка нейтронных дифракционных спектров для получения структурных данных проводилась методом Ритвельда с помощью программы MR1A [13]. Анализ магнитных данных и численные расчеты выполнены с помощью программы Origin 7.5. Экстраполяционные кривые получены по методу наименьших квадратов.

3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Атомная структура

Ранее нами было установлено, что увеличение концентрации вакансий кислорода в $La_{0.70}Sr_{0.30}MnO_{3-x}$ приводит к его структурной перестройке [14]. Так, кристаллическая структура стехиометрического состава ($x = 0$) соответствует ромбоэдрической пространственной группе $R\bar{3}c$ с небольшой (около 10%) примесью ромбоэдрической фазы $Pnma$. При увеличении x до 0.1 структура становится чисто ромбоэдрической, а при $x = 0.15$ дополнительно возникает фаза с тетрагональной (пространственная группа $I4/mcm$) структурой. Наконец, при $x = 0.2$ остается только тетрагональная модификация структуры. На рис. 1 показан

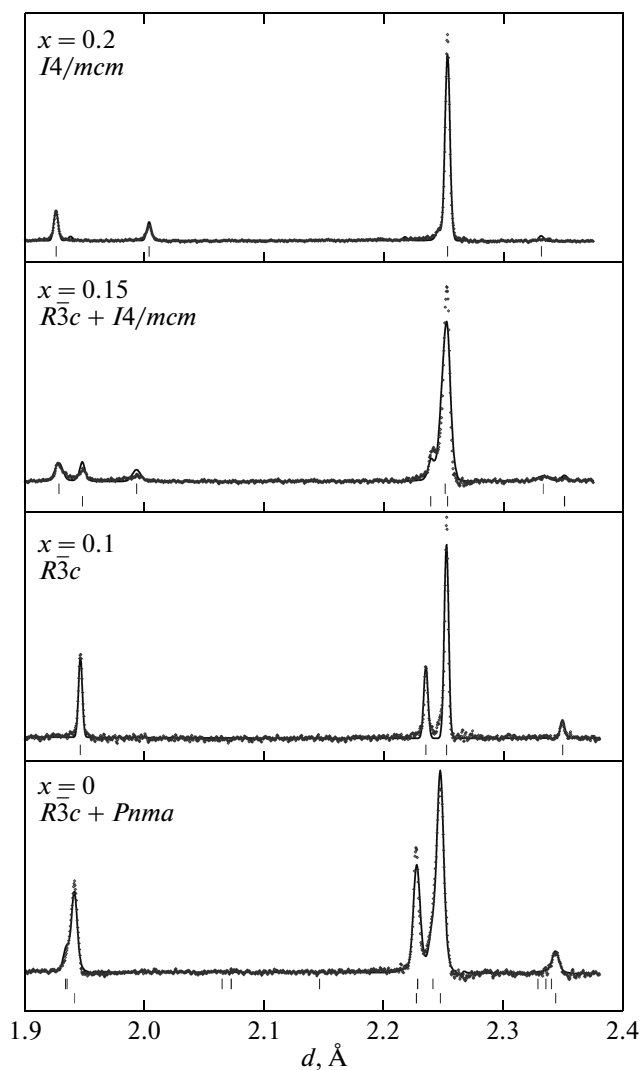


Рис. 1. Участок нейтронных дифракционных спектров составов $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_{3-x}$, иллюстрирующий структурные переходы при увеличении дефицита кислорода. Показаны экспериментальные точки, проведенная через них расчетная кривая и положения брэгговских рефлексов. Приведены значения x и пространственные группы сосуществующих фаз

участок дифракционного спектра для всех составов, иллюстрирующий происходящие структурные изменения.

Таким образом, состав $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_{2.85}$ состоит из двух (ромбоэдрической и тетрагональной) перовскитоподобных фаз, занимающих примерно равные объемные доли образца. Вакансии кислорода обнаруживаются в основном в тетрагональной фазе в позиции O2 с координатами близкими к $(1/4,$

$3/4, 0)$, т.е. в основном именно эта фаза является анион-дефицитной. Считается, что причиной такого типа фазового расслоения является кластеризация вакансий кислорода. Для перовскитов это явление давно изучается и хорошо моделируется (см., например, [15]). По сути, оно во многом аналогично явлению кластеризации избыточного кислорода, например, в соединении $\text{La}_2\text{CuO}_{4+y}$, в котором для некоторой области концентраций y_0 происходит мезоскопическое расслоение на две структурные фазы с $y \approx 0$ и $y > y_0$ [16].

Появление вакансий кислорода в перовскитах может приводить к упорядочению катионов в А-подрешетке, что сильно изменяет их магнитные и магнитотранспортные свойства [17]. Упорядочение катионов Pr^{3+} и Ba^{2+} в манганите $\text{Pr}_{0.50}\text{Ba}_{0.50}\text{MnO}_3$ приводит к значительному увеличению критических температур фазовых переходов. Так, образец $\text{PrBaMn}_2\text{O}_6$ с максимальной степенью упорядочения катионов является металлическим ферромагнетиком с температурой Кюри примерно 320 К, в то время как для полностью разупорядоченного образца T_C достигает лишь приблизительно 140 К. Образцы с промежуточной степенью порядка обладают двумя магнитными фазами. Чуть ниже T_C все образцы демонстрируют переход металл-диэлектрик и пик магнитосопротивления.

С уменьшением температуры до 10 К в нейтронных дифракционных спектрах образца $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_{2.85}$ значимых изменений не наблюдается. В том числе в них нет признаков появления в образце ферро- или антиферромагнитного дальнего магнитного порядка, что согласуется с уже высказывавшейся гипотезой о формировании в нем состояния спинового стекла. Соотношение объемных долей структурных фаз также остается стабильным.

При комнатной температуре объем элементарной ячейки ромбоэдрической фазы $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_{2.85}$, приходящийся на одну формульную единицу, немного меньше (на 0.27%) объема ячейки тетрагональной фазы. Октаэдры MnO_6 , регулярные в ромбоэдрической фазе, искажаются в тетрагональной фазе (удлиняется апикальное расстояние $\text{Mn}-\text{O1}$ вдоль длинной оси), но отклонение от средней длины связи весьма невелико, примерно в три раза меньше, чем в LaMnO_3 . Таким образом, в тетрагональной фазе присутствует кооперативный статический эффект Яна-Теллера, хотя и сравнительно слабо выраженный.

С уменьшением температуры структура обеих фаз практически не меняется. Единственным замет-

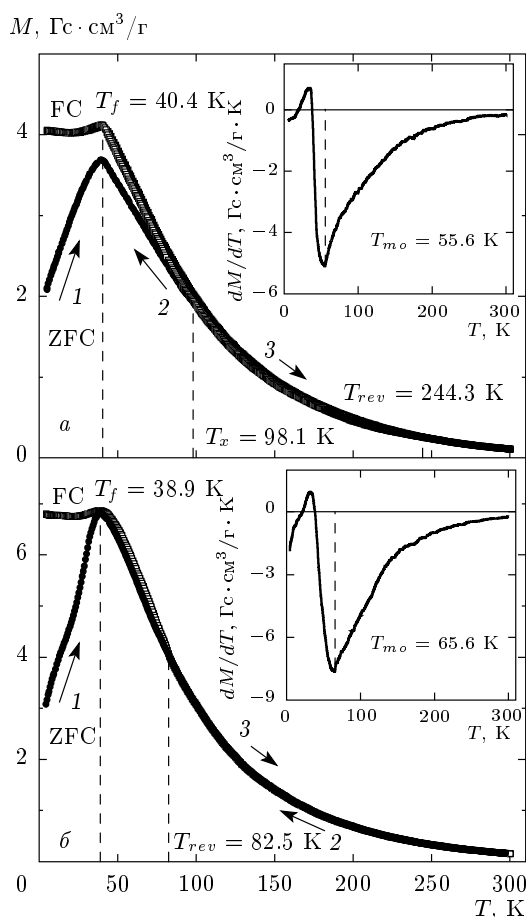


Рис. 2. Температурные зависимости удельного магнитного момента, измеренного в режимах ZFC и FC, при уменьшении и увеличении температуры в поле 50 Э (а) и 500 Э (б) для $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_{2.85}$. Смысл указанных характерных температур объяснен в тексте. Вставка демонстрирует температурную зависимость производной FC-кривой в режиме увеличения температуры

ным фактом является небольшое удлинение *c*-оси тетрагональной фазы (и, соответственно, расстояния Mn–O1), т.е. некоторое усиление эффекта Яна–Теллера.

3.2. Магнитные измерения

При выполнении измерений температурных зависимостей магнитного момента в различных магнитных полях было установлено, что весь интервал может быть условно разбит на слабые ($0 \leq H \leq 10^4$ Э) и сильные ($H > 10^4$ Э) поля. В поле 50 Э пик ZFC-кривой наблюдается при $T_f \approx 40$ К (рис. 2а). Ниже этой температуры наблюдается значительное

различие в поведении ZFC- и FC-кривых. При измерении FC-кривой в режиме уменьшения температуры точка ее расхожести с ZFC-кривой фиксируется в области $T_x \approx 98$ К, тогда как при увеличении температуры точка расхожести смещается к $T_{rev} \approx 244$ К. FC-кривая, измеренная в режиме увеличения температуры, идет выше FC-кривой, измеренной в режиме уменьшения температуры, везде в интервале от T_f до T_{rev} . При $T > 40$ К наблюдается очень размытый переход в парамагнитное состояние, подобный переходу второго рода. Температура магнитного упорядочения, которая определялась из поведения производной FC-кривой в режиме увеличения температуры (вставка на рис. 2а), составляет $T_{mo} \approx 55$ К. Она является хорошо определяемой величиной, характеризующей, кроме того, начало широкого температурного интервала перехода исследуемого вещества в парамагнитное состояние. В точке минимума производной меняется характер поведения с температурой FC-кривой от «выгнутой вверх» к «выгнутой вниз», что соответствует переходу от ее быстрого убывания к медленному. Таким образом, температура магнитного упорядочения определяет окончание быстрого убывания магнитного момента с ростом температуры.

Результатами многочисленных экспериментальных исследований доказано, что в орбитально-разупорядоченном состоянии сверхобменное взаимодействие $\text{Mn}^{3+}(6)\text{--O--Mn}^{3+}(6)$ для октаэдрической координации катионов марганца является положительным, тогда как для пентаэдрической координации $\text{Mn}^{3+}(5)\text{--O--Mn}^{3+}(5)$ оно отрицательно (см., например, [18, 19]), т.е. способствует соответственно параллельной или антипараллельной ориентации спинов. Конкуренция этих взаимодействий приводит к фрустрации обменных связей и образованию нового магнитного состояния — спинового стекла. Реализация такого механизма образования неоднородного магнитного состояния в случае $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_{2.85}$ была подтверждена нами ранее на основе анализа обратной динамической восприимчивости [10], что позволило обнаружить обменные взаимодействия противоположных знаков.

В модельном представлении Бина–Ливингстона [20] существует связь среднего объема ферромагнитных включений в диа- или парамагнитной матрице $\langle V \rangle$ с константой магнитной кристаллографической анизотропии $\langle K \rangle$, представляющей собой не что иное, как ее объемную плотность энергии, и критической температурой замерзания T_f , $\langle K \rangle \langle V \rangle = k_B T_f$. Оценка среднего размера ферромагнитных кластеров дает величину около 10 нм

для $T_f = 40$ К. При таком малом размере области с упорядоченными магнитными моментами заметить их вклад в нейтронный дифракционный спектр невозможно. Температура расхожимости ZFC- и FC-кривых, измеренных в одинаковом режиме изменения температуры, T_{rev} , определяет максимальный размер ферромагнитного кластера, который в данном случае почти в шесть раз превышает средний размер. Наличие критической температуры расхожимости T_x указывает на доминирование разупорядочивающего эффекта температуры над упорядочивающим эффектом магнитного поля. При охлаждении образца в нем присутствуют ферромагнитные кластеры с меньшими максимальными размерами, нежели в режиме нагрева. Это следует из того факта, что температуры начала расхожимости ZFC- и FC-кривых при нагревании (T_{rev}) и охлаждении (T_x) разные, причем $T_{rev} > T_x$. Температурный гистерезис FC-кривых свидетельствует о высокой магнитной анизотропии обменных взаимодействий внутри ферромагнитных кластеров.

Факт температурного гистерезиса FC-кривых может указывать на фазовый переход первого рода. Однако плавный вид FC-кривых подобен переходу второго рода. Это противоречие может быть устранено с помощью критерия Банерджи [21]. Согласно критерию Банерджи угол наклона касательной к изотермам $M^2(H/M)$ при $T = \text{const}$ определяет порядок магнитного фазового перехода. Подробнее результаты этого анализа будут представлены ниже.

При увеличении поля до 200 Э поведение ZFC- и FC-кривых качественно не меняется, но происходит сдвиг характерных температур: $T_f \approx 42$ К, $T_x \approx 97$ К, $T_{rev} \approx 98$ К, $T_{mo} \approx 59$ К. Наличие критической температуры расхожимости T_x фиксируется только до полей $H \leq 200$ Э. При дальнейшем увеличении поля до 500 Э пик ZFC-кривой округляется и смещается к $T_f \approx 39$ К (рис. 2б). Температура расхожимости ZFC- и FC-кривых составляет $T_{rev} \approx 82$ К. Температурный гистерезис FC-кривых и температура расхожимости T_x отсутствуют. Уменьшение температур заморзания T_f и расхожимости T_{rev} свидетельствует о дроблении ферромагнитных кластеров с увеличением внешнего магнитного поля. Хотя в целом объем ферромагнитных взаимодействий возрастает, что можно установить по шкале удельного магнитного момента (ось ординат рис. 2б). Отсутствие температурного гистерезиса FC-кривых и температуры расхожимости T_x указывает на изменение характера совместного влияния температуры и поля. Теперь уже доминирует упорядочивающий эффект магнитного поля над разупорядочивающим

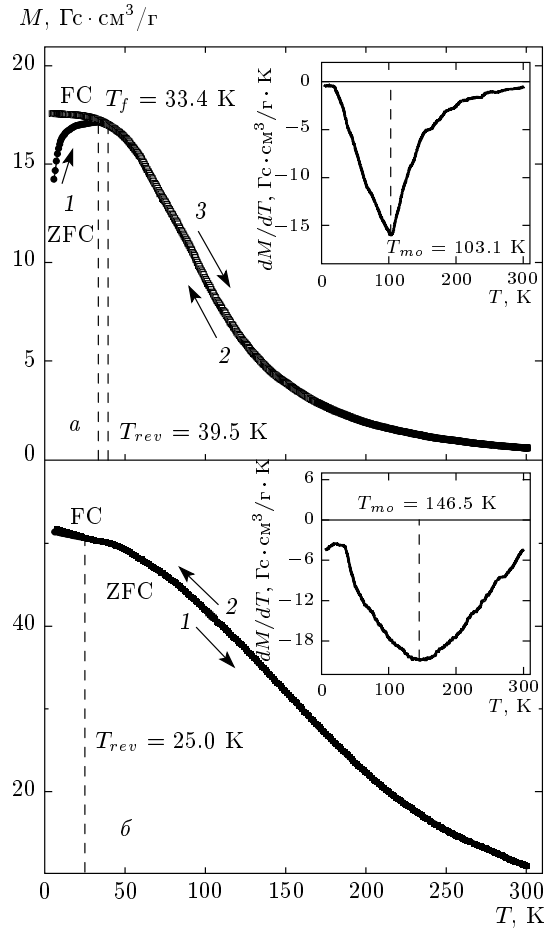


Рис. 3. Температурные зависимости удельного магнитного момента, измеренного в режимах ZFC и FC, при уменьшении и увеличении температуры в поле 4 кЭ (а) и 10 кЭ (б) для $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_{2.85}$. Смысл указанных характерных температур объяснен в тексте. Вставка демонстрирует температурную зависимость производной FC-кривой в режиме увеличения температуры

эффектом температуры. Переход в парамагнитное состояние остается размытым. Температура магнитного упорядочения возрастает до $T_{mo} \approx 66$ К. В поле 2000 Э характерные температуры составляют: $T_f \approx 37$ К, $T_{rev} \approx 54$ К, $T_{mo} \approx 84$ К. В поле 4000 Э пик ZFC-кривой значительно округляется и находится при $T_f \approx 33$ К (рис. 3а). Температура расхожимости ZFC- и FC-кривых составляет $T_{rev} \approx 40$ К. Температурный гистерезис FC-кривых и температура расхожимости T_x отсутствуют. Уменьшение температур заморзания T_f и расхожимости T_{rev} подтверждает предположение о дроблении ферромагнитных кластеров с увеличением внешнего магнитного поля. Температура магнитного упорядочения в

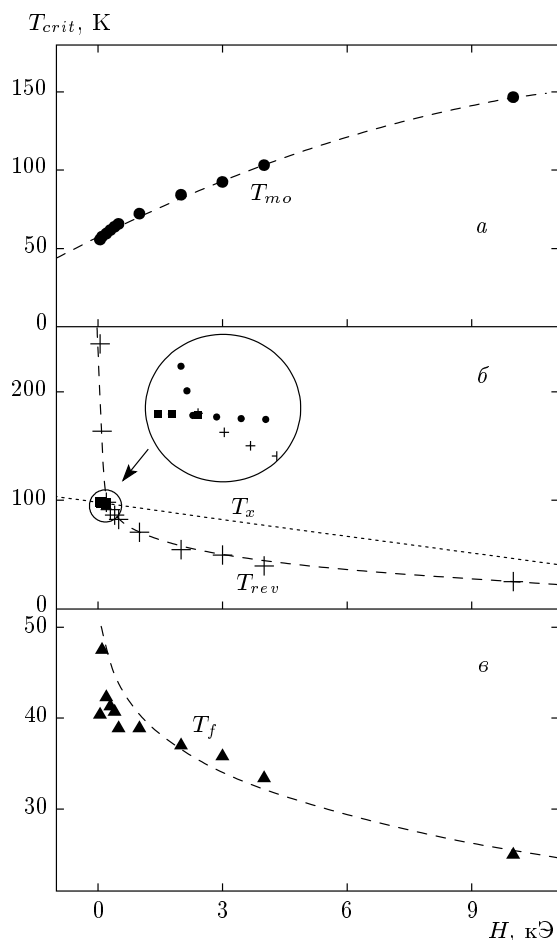


Рис. 4. Зависимости критических температур, характеризующих магнитное состояние $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_{2.85}$, от внешнего магнитного поля: *a* — температура магнитного упорядочения $T_{mo} = 57 + 10^{-2}H - 5 \cdot 10^{-7}H^2$ (●), *б* — температуры расходимости ZFC- и FC-кривых $T_x = 99 - 7 \cdot 10^{-3}H$ (■) и $T_{rev} = 250 - 90H^{0.11}$ (+), *в* — температура замерзания $T_f = 65 - 6H^{0.21}$ (▲)

этом случае составляет $T_{mo} \approx 103$ К.

При измерении в сильных магнитных полях $H > 10^4$ Э наблюдается отсутствие пика ZFC-кривой. Небольшое различие между ZFC- и FC-кривыми в поле 100 кЭ заметно ниже температуры расходимости $T_{rev} \approx 25$ К (рис. 3б). Переход в парамагнитное состояние еще более размывается, а температура магнитного упорядочения значительно возрастает и составляет $T_{mo} \approx 146$ К.

3.3. Анализ магнитных данных

Обобщенные экспериментальные данные критических температур переходов в зависимости от

внешнего магнитного поля и их модельный анализ представлены на рис. 4. Увеличение магнитного поля приводит к монотонному увеличению температуры магнитного упорядочения T_{mo} . Эта зависимость может быть удовлетворительно описана полиномом $T_{mo} = A + BH + CH^2$, с коэффициентами $A = 57$ К, $B = 10^{-2}$ К · Э⁻¹ и $C = -5 \cdot 10^{-7}$ К · Э⁻² (рис. 4а). Температуры расходимости ZFC- и FC-кривых, T_x и T_{rev} , монотонно убывают с ростом поля. Зависимость $T_x(H)$ может быть описана линейной функцией вида $T_x = y + kH$, где $y = 99$ К и $k = -7 \cdot 10^{-3}$ К · Э⁻¹ (рис. 4б). Температура T_{rev} быстро убывает до $H \approx 10^3$ Э, затем ее уменьшение более плавное. Для T_{rev} экспериментальные точки могут быть описаны степенной функцией $T_{rev} = a + bH^n$ с $a = 250$ К, $b = -90$ К · Э⁻ⁿ и $n = 0.11$ (T_{rev} в кельвинах, H в эрстедах) (рис. 4б). Температура замерзания T_f постепенно убывает (хотя и не совсем монотонно) с ростом поля, что качественно можно представить такой же, как для T_{rev} , степенной функцией с $a = 65$ К, $b = -6$ К · Э⁻ⁿ и $n = 0.21$ (рис. 4в).

3.4. Упорядоченный магнитный момент

Для стехиометрического манганита $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_3$ максимальное значение упорядоченного атомного магнитного момента, приходящегося на один ион марганца, составляет $3.7\mu_B$. Для анион-дефицитного образца $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_{2.85}$, номинально содержащего только Mn^{3+} , в случае полной поляризации может наблюдаться атомный магнитный момент равный $4\mu_B$.

Измерение полевых изотерм магнитного момента проводилось следующим образом. Вначале образец был охлажден в отсутствие внешнего магнитного поля до самой низкой температуры 5 К. Затем были выполнены последовательные измерения магнитного момента в режиме увеличения и уменьшения поля. Это часто используемый алгоритм для исследования полевых свойств [22]. Измерялась только половина петли, т. е. от нуля до +14 Тл и до нуля. После этого температура увеличивалась и цикл повторялся заново. Процесс намагничивания состоит из трех этапов: 1) увеличение размеров энергетически более выгодных доменов, 2) поворот суммарного магнитного момента энергетически менее выгодных доменов и 3) парапроцесс. Парапроцесс заключается в постепенном увеличении суммарного магнитного момента однодоменного образца с увеличением поля. Спонтанный магнитный момент самопроизвольно намагниченного однодоменного образ-

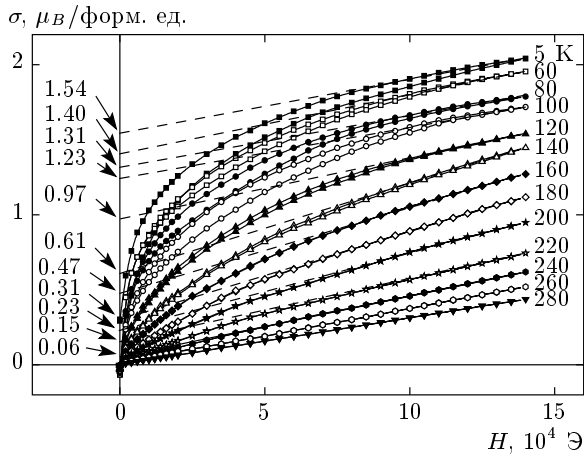


Рис. 5. Полевые зависимости изотерм магнитного момента марганца в интервале температур 5–280 К для $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_{2.85}$. На графике указаны значения спонтанного атомного магнитного момента, полученные при линейной экстраполяции зависимостей к нулевому полю

ца наблюдается в отсутствие внешнего магнитного поля. Поэтому линейная экстраполяция высокополевых значений магнитного момента к нулевому полю в некотором приближении дает спонтанный момент марганца. Такая процедура часто используется для определения спонтанного магнитного момента [23].

В то время как действие внешнего магнитного поля в интервале слабых полей приводит, в основном, к дроблению ферромагнитных кластеров, действие поля в интервале сильных полей приводит к переходу в ферромагнитное состояние антиферромагнитной матрицы и увеличению степени поляризации магнитных моментов марганца. Так, при $T = 5 \text{ K}$ в поле 100 кЭ атомный магнитный момент в $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_{2.85}$ равен $1.96 \mu_B$, что составляет 48 % от теоретически возможного при полной поляризации локальных спинов ионов марганца (рис. 5). В поле 140 кЭ степень поляризации достигает 53 %. Фактически матрица становится ферромагнитной, а кластеры — антиферромагнитными. Дополнительная магнитная энергия стабилизирует поляризованное состояние ферромагнитной матрицы и увеличивает температуру магнитного упорядочения. В интервале температур 5–120 К, т. е. ниже температуры магнитного упорядочения, наблюдается значительный полевой гистерезис, что свидетельствует о высокой магнитной анизотропии, установленной ранее по температурному гистерезису FC-кривых обменных взаимодействий внутри ферромагнитных кластеров.

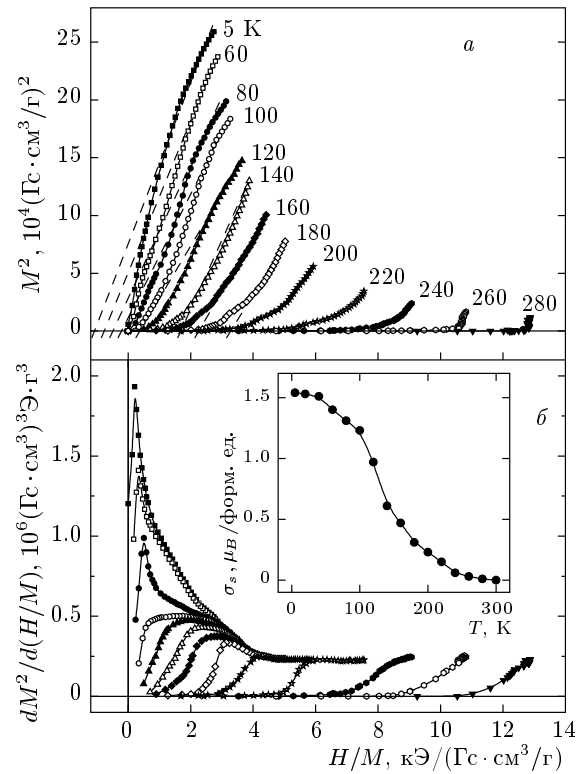


Рис. 6. Графики Аррота — зависимости квадрата удельного магнитного момента M^2 от величины H/M при разных температурах (а) и их производные (б) при разных температурах для $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_{2.85}$. Вставка демонстрирует зависимость спонтанного атомного магнитного момента марганца от температуры, полученную экстраполяцией к нулевому полю изотерм магнитного момента

3.5. Природа магнитного состояния в $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_{2.85}$

Природу фазового перехода в $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_{2.85}$ из парамагнитного в частично упорядоченное состояние можно понять, используя магнитный критерий, предложенный Банерджи [21]. Для уточнения характера поведения исследуемой магнитной системы при переходе были построены полевые изотермы удельного магнитного момента и графики Аррота $M^2(H/M)$ при $T = \text{const}$ [24] (рис. 6а). В приближении теории молекулярного поля для основного состояния системы квадрат намагниченности M^2 прямо пропорционален отношению H/M (см., например, [25]). Это соотношение строго выполняется в больших магнитных полях, близких к полям насыщения. Для малых полей наблюдается отклонение от линейного пове-

дения. Отрицательное значение точки пересечения линейной экстраполяции изотерм Аррота с осью абсцисс указывает на ферромагнитные корреляции в системе, в то время как положительное значение соответствует парамагнитному состоянию.

Согласно критерию Банерджи, положительное значение тангенса угла наклона касательной к изотермам Аррота в любой точке в ферромагнитном состоянии определяет магнитный фазовый переход второго рода, в то время как изменение знака тангенса угла наклона касательной с положительного на отрицательный указывает на фазовый переход первого рода. Положительное значение тангенса угла наклона касательной соответствует возрастанию изотермы Аррота или, соответственно, положительным значениям производных $d(M^2)/d(H/M)$, показанных на рис. 6б. Таким образом, можно сделать вывод, что магнитный фазовый переход в парамагнитное состояние для $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_{2.85}$ является термодинамическим фазовым переходом второго рода.

Спиновое стекло — магнитное состояние вещества с особыми свойствами, важнейшим из которых является наличие фрустрированных связей, т. е. несоответствие взаимной ориентации магнитных моментов и знаков их обменных взаимодействий. Условия для формирования состояния спинового стекла возникают, если в системе имеет место случайное распределение величин и знаков обменных взаимодействий. Для классического спинового стекла действие внешнего магнитного поля вызывает переход в ферромагнитное состояние и изменяет температуру расхожимости ZFC- и FC-кривых удельного магнитного момента по степенному закону $T_{rev} = a + bH^n$ с показателем степени $n = 2/3$. Поскольку для $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_{2.85}$ получено значение $n = 0.11 < 2/3$, следует говорить о формировании в нем кластерного спинового стекла [4]. Этот критерий часто используется для установления природы и механизма формирования неоднородного магнитного состояния для разных систем [26].

4. ВЫВОДЫ

Прецизионные нейтронные дифракционные данные и результаты измерения удельного магнитного момента в широком интервале температур и внешних магнитных полей в различных режимах позволили установить природу магнитного состояния манганита $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_{2.85}$. При кластеризации содержащихся в нем вакансий

кислорода происходит расслоение на две структурные фазы с сильной конкуренцией ферро- и антиферромагнитных взаимодействий между магнитными моментами Mn. В результате возникает новое магнитное состояние — кластерное спиновое стекло, что отчетливо прослеживается в полевых зависимостях характерных температур: магнитного упорядочения, замерзания магнитных моментов и расхожимости ZFC- и FC-кривых.

Авторы благодарны И. А. Бобрикову и В. Г. Симкину за помощь в проведении нейтронных дифракционных экспериментов. Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (гранты №№ 10-02-90902, 11-02-90900).

ЛИТЕРАТУРА

1. L. P. Gor'kov and V. Z. Kresin, *Phys. Rep.* **400**, 149 (2004).
2. E. Dagotto, *Science* **309**, 257 (2005).
3. S. F. Edwards and P. W. Anderson, *J. Phys. F: Metal Phys.* **5**, 965 (1975).
4. B. Sherrington and S. Kirkpatrick, *Phys. Rev. Lett.* **35**, 1792 (1975).
5. J. M. De Teresa, M. R. Ibarra, J. Garcia et al., *Phys. Rev. Lett.* **76**, 3392 (1996).
6. A. Sundaresan, A. Maignan, and B. Raveau, *Phys. Rev. B* **55**, 5596 (1997).
7. T. Terai, T. Kakeshita, T. Fukuda et al., *Phys. Rev. B* **58**, 14908 (1998).
8. A. Maignan, A. Sundaresan, U. V. Varadaraju, and B. Raveau, *J. Magn. Mater.* **184**, 83 (1998).
9. С. В. Труханов, М. В. Бушинский, И. О. Троянчук, Г. Шимчак, *ЖЭТФ* **126**, 874 (2004).
10. С. В. Труханов, И. О. Троянчук, А. В. Труханов и др., Письма в *ЖЭТФ* **83**, 36 (2006).
11. С. В. Труханов, *ЖЭТФ* **127**, 107 (2005).
12. A. M. Balagurov, *Neutron News* **16**, 8 (2005).
13. V. B. Zlokazov and V. V. Chernyshev, *J. Appl. Cryst.* **25**, 447 (1992).
14. С. В. Труханов, И. О. Троянчук, А. В. Труханов и др., Письма в *ЖЭТФ* **84**, 310 (2006).
15. D. D. Cuong, B. Lee, K. M. Choi et al., *Phys. Rev. Lett.* **98**, 115503 (2007).

16. А. М. Балагуров, А. А. Захаров, В. Ю. Помякушин и др., Письма в ЖЭТФ **64**, 254 (1996).
17. С. В. Труханов, ЖЭТФ **128**, 597 (2005).
18. К. Р. Роеппелмейер, М. Е. Леонowicz, and J. M. Longo, J. Sol. St. Chem. **44**, 89 (1982).
19. I. O. Troyanchuk, D. D. Khalyavin, S. V. Trukhanov et al., Письма в ЖЭТФ **70**, 583 (1999).
20. C. P. Bean and J. D. Livingstone, J. Appl. Phys. **30**, S120 (1959).
21. S. K. Banerjee, Phys. Lett. **12**, 16 (1964).
22. S. V. Trukhanov, L. S. Lobanovski, M. V. Bushinsky, V. A. Khomchenko et al., The Eur. Phys. J. B **42**, 51 (2004).
23. S. V. Trukhanov, A. V. Trukhanov, C. E. Botez, A. H. Adair et al., J. Phys.: Condens. Matter. **19**, 266214 (2007).
24. A. Arrott and J. E. Noakes, Phys. Rev. Lett. **19**, 786 (1967).
25. Ч. Киттель, *Введение в физику твердого тела*, Физматгиз, Москва (1962), с. 298.
26. H. Szymczak, R. Szymczak, M. Baran, and J. Fink-Finowicki, J. Magn. Magn. Mater. **272–276**, 1327 (2004).