

Природа магнитного состояния слабо анионизбыточного манганита $\text{LaMnO}_{3+\delta}$

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

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

В.В. Брук

*Украинский научно-исследовательский институт экологических проблем (УкрНИИЭП)
ул. Бакулина, 6, г. Харьков, 61166, Украина*

Статья поступила в редакцию 13 июня 2017 г., опубликована онлайн 25 сентября 2017 г.

Работа посвящена выяснению природы магнитного состояния слабо анионизбыточного манганита лантана $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ ($\delta \approx 0,0375$). Подробно изучены особенности температурных и полевых зависимостей магнитного момента монокристаллического образца в области температур 2–350 К и в различных магнитных полях до 5 Тл вдоль c -оси кристалла. Восстановлена полевая зависимость обнаруженных особых температурных точек, таких как температура магнитного упорядочения, магнитного стеклования, расщепления магнитных фаз. Обнаружена взаимосвязь в поведении ряда особых точек от магнитного поля. Полученные результаты полностью согласуются с модельными представлениями магнитного фазового расслоения, что предсказывают образование автолокализованных состояний типа наноразмерных ферромагнитных капель в объемной антиферромагнитной матрице.

Роботу присвячено з'ясуванню природи магнітного стану слабо аніоннадлишкового манганіту лантану $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ ($\delta \approx 0,0375$). Детально вивчено особливості температурних та польових залежностей магнітного моменту монокристалічного зразка в області температур 2–350 К та в різних магнітних полях до 5 Тл уздовж c -осі кристала. Відновлено польову залежність виявлених особливих температурних точок, таких як температура магнітного упорядкування, магнітного склування, розщеплення магнітних фаз. Виявлено взаємозв'язок в поведінці ряду особливих точок від магнітного поля. Отримані результати повністю узгоджуються з модельними уявленнями магнітного фазового розшарування, що передбачають формування автолокалізованих станів типу нанорозмірних ферромагнітних крапель в об'ємній антиферромагнітній матриці.

PACS: 75.50.Ee Антиферромагнетики;
74.78.Na Мезо- и наносистемы;
75.10.-b Общая теория и модели магнитного упорядочения;
75.25.-j Конфигурация спинов в магнитоупорядоченных материалах;
75.30.-m Характерные свойства магнитоупорядоченных материалов.

Ключевые слова: манганиты, магнитные свойства, фазовое расслоение.

Введение

Исследованию физических свойств манганитов $\text{RMnO}_{3\pm\delta}$ и $\text{R}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ (где R — ион редкоземельного ряда La^{3+} , Pr^{3+} , ...; A — двухвалентный элемент Ca, Ba, ...) в последние десятилетия уделяется большое вни-

мание как по причине их практической значимости, так и с фундаментальной точки зрения [1,2]. В зависимости от концентраций x или δ физические свойства манганитов резко меняются, и эти соединения проходят через цепочку фазовых превращений с различными типами упорядочения: структурного, магнитного, электронного.

Магнитными свойствами манганитов можно эффективно управлять либо путем замещения редкоземельного иона R^{3+} на щелочноземельные A^{2+} для $\text{R}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$, либо путем изменения концентрации кислорода в пределах $2,5 \leq (3 \pm \delta) \leq 3,3$ для $\text{RMnO}_{3+\delta}$ [3].

Исходное стехиометрическое соединение лантанового ряда манганитов LaMnO_3 является орбитально-упорядоченным антиферромагнитным диэлектриком с температурой Нееля $T_N \approx 140$ К ($T_{oo} \approx 750$ К) и магнитной структурой типа А [3,4]. Всего для идеального кубического перовскита ABO_3 предсказывается существование четырех различных магнитных структур: одна ферромагнитная (F) и три антиферромагнитные фазы (A, C, G). Магнитные структуры А-, С- и G-типа являются простыми двухподрешеточными антиферромагнетиками, в которых наборы ферромагнитных плоскостей типа $\{100\}$, $\{110\}$ и $\{111\}$ чередуются взаимной ориентацией спина в соседних плоскостях. Следует отметить, что даже для стехиометрически чистого манганита LaMnO_3 всегда обнаруживается развитие конечной намагниченности образца в магнитоупорядоченном состоянии, которое может быть следствием либо подкоса магнитных подрешеток антиферромагнетика, либо спонтанной намагниченностью небольшого количества дополнительной ферромагнитной фазы.

На текущий момент существует две основные модели для объяснения микроскопических особенностей манганитов. Первая из них предложена Де Женом [5] и предсказывает для LaMnO_3 и других слабодопированных манганитов однородную скошенную АФ конфигурацию двух подрешеток (слабоферромагнитное основное состояние) в упорядоченной фазе. Однако эти выводы ставятся под сомнение со стороны многих экспериментальных групп, поскольку они противоречат не только полученным нейтронографическим, но и электрическим данным на этих системах. Вторая модель, предложенная в работах [6,7] и имеющая все большее распространение, основывается на гипотезе двухфазного ферро-антиферромагнитного (ФМ–АФМ) состояния вещества или одновременного сосуществования ферро- и антиферромагнитных фаз в виде небольших ферромагнитных наноразмерных кластеров в антиферромагнитной матрице. Избыток стехиометрического кислорода δ в $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ приводит к возникновению вакансий в равных количествах по позициям лантана и марганца, при этом часть ионов марганца ($\sim 2\delta$) переходит в четырехвалентное состояние. Появление Mn^{4+} ведет к снятию ян-теллеровских искажений и к развитию ферромагнитной составляющей в кристалле [3]. Следует отметить, что количество вакансий может реализовываться не только по кислороду, но и по катионам кристалла. Таким образом, $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ является привлекательной модельной системой также и для изучения магнитных взаимодействий и процессов упорядочения в манганитах со смешанной валентностью.

Целью настоящего исследования выступает подробное изучение динамики расхождения между кривыми температурных зависимостей магнитного момента $M(T)$ монокристалла $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ ($\delta \approx 0,0375$), полученных в различных режимах измерений, в зависимости от напряженности магнитного поля 0,001–1 Тл ($H \parallel c$). Будет проанализирована полевая зависимость обнаруженных особых температурных точек (аномалий), наблюдаемых на температурных зависимостях магнитного момента образца. Отметим, что имеющиеся литературные данные по изучению магнитотранспортных свойств $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ иногда значительно отличаются между собой и имеют ряд противоречий. Большинство предыдущих исследований проводилось на керамических сильно магнитно-неоднородных образцах, поэтому преимущества использования высококачественных монокристаллов очевидны.

Образец и методики эксперимента

Поскольку различного типа неоднородности исследуемых образцов манганитов $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ значительно влияют на их физические свойства и, в частности, магнитные, то закономерно возникает актуальный вопрос их качественной паспортизации для определения количественных характеристик существующих катионных вакансий и/или концентрации ферромагнитных включений в антиферромагнитной матрице. Для этих целей может быть использована хорошо установленная и подтвержденная несколькими научными группами концентрационная зависимость изменения параметров кристаллической решетки манганита $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ от избыточного содержания кислорода δ [8–10], что дает однозначный путь идентификации образцов. В работе [10] одновременно со структурными данными представлена также обширная информация о трансформации магнитных характеристик анионизбыточного манганита $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ для широкого диапазона δ , таких как температура магнитного упорядочения, парамагнитная температура Кюри–Вейсса, намагниченность насыщения и поле коэрцитивности гистерезисных петель. Таким образом, возникает возможность паспортизации исследуемых образцов по их магнитному поведению. Так, например, температура магнитного упорядочения манганита $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ по мере возрастания δ вначале быстро уменьшается от 140 К до ~ 100 К (минимум соответствует $\delta \approx 0,06$), а затем стремительно растет по мере увеличения ферромагнитной составляющей (160 К для $\delta \approx 0,1$ [8]). Таким образом, получается, что одна и та же температура магнитного упорядочения системы может соответствовать двум различным концентрациям δ . Но в то же время полевые зависимости магнитного момента в магнитоупорядоченной фазе для этих двух концентраций существенно различаются, что дает однозначный ответ о величине δ для исследуемого кристалла. Сравнение результатов измерений температурных и полевых зави-

симостей магнитного момента на исследуемом нами образце с данными работ [8–10], привело нас к выводу, что магнитное поведение исследуемого нами монокристалла с температурой магнитного упорядочения $T_C = 120,8$ К соответствует эффективной величине избытка кислорода $\delta \approx 0,0375$, и это соединение может быть представлено формулой $\text{LaMnO}_{3,0375}$. При таком δ в пространственной группе P_{bnm} параметры элементарной ячейки имеют следующие значения: $a = 5,529$ Å, $b = 5,695$ Å, $c = 7,756$ Å, что подтверждено нами методом рентгеноструктурного анализа при комнатной температуре.

Эксперименты по измерению температурных зависимостей магнитной восприимчивости $\chi(T)$ монокристалла $\text{LaMnO}_{3,0375}$ ($m = 1,86$ мг) в интервале температур 2–350 К и магнитных полей 0,001–1 Тл при $H \parallel c$ были проведены на СКВИД магнитометре MPMS-XL5 (производство Quantum Design). Дополнительно измеряли полевые зависимости намагниченности образца $M(H)$ при постоянной температуре в диапазоне 5–140 К и в магнитных полях от 0 до 5 Тл. При получении магнитных данных использовались два режима измерений: 1) ZFC (*zero field cooling*) — охлаждение образца в нулевом магнитном поле до минимальной температуры и затем измерение магнитного момента в поле H при его нагревании (в дальнейшем для этого режима измерения будут использованы обозначения ZFC и $M_{ZFC}(T)$); 2) FC (*field cooling*) — охлаждение образца в измерительном поле с одновременной регистрацией величины магнитного момента (обозначения FC↓ и $M_{FC\downarrow}(T)$); либо охлаждение образца в магнитном поле H до минимальной температуры прибора и затем измерение магнитного момента в этом поле при отогреве (обозначения FC↑ и $M_{FC\uparrow}(T)$). Перед началом измерений каждого цикла перемагничивания кристалла образец всегда предварительно нагревался выше $T_C = 120,8$ К (до комнатной температуры) и затем охлаждался в режиме ZFC до требуемой температуры магнитных измерений.

Определение ориентации кристаллографических осей монокристалла $\text{LaMnO}_{3,0375}$ производилось методом Лауэ. Погрешность установки магнитного поля вдоль $H \parallel c$ составляла не более $\pm 1^\circ$.

Результаты и обсуждение

Хорошо известно, что для манганитов характерно значительное влияние магнитной предыстории и особенностей режимов изменения температуры образца на результаты измерений температурных зависимостей намагниченности $M(T)$. Поэтому для каждого магнитного поля H из диапазона 0,01–1 Тл нами были получены по три температурные зависимости: $M_{ZFC}(T)$ в ZFC режиме измерения, $M_{FC\uparrow}(T)$ и $M_{FC\downarrow}(T)$ в режимах FC↑ и FC↓ соответственно. Для уменьшения влияния предыстории стартовая температура образца в начале любого эксперимента была неизменна и равна 300 К.

Особое внимание в экспериментах уделялось обнаружению особых температурных точек, при которых начинают возникать заметные расхождения в поведении магнитного сигнала для разных режимов измерения.

На рис. 1 представлены температурные зависимости $M_{ZFC}(T)$, $M_{FC\uparrow}(T)$ и $M_{FC\downarrow}(T)$ монокристалла $\text{LaMnO}_{3,0375}$ в различных магнитных полях 0,01–1 Тл ($H \parallel c$). Видно, что выше некоторой температуры $T^*(H)$ (указано стрелкой) кривые $M_{ZFC}(T)$ и $M_{FC\uparrow}(T)$, полученные в ZFC и FC↑ режимах измерения, могут полагаться хорошо совпадающими между собой в пределах экспериментальной ошибки измерения сигнала, в то время как ниже $T^*(H)$ начинает наблюдаться значительное расхождение величины магнитного момента образца, и это расхождение увеличивается по мере понижения температуры. В литературе температуру T^* принято называть «точкой расщепления» или температурой начала заметного расщепления магнитных фаз. Критерии для определения положения T^* могут быть достаточно различными, поэтому может возникать неоднозначность в толковании положения этой особой температурной точки.

Вторая особенность обозначена как T_f на рис. 1 и представляет собой хорошо просматриваемый максимум на $M(T)$, который немного смещается в сторону низких температур по мере возрастания измерительного магнитного поля. При температуре T_f производная $dM/dT = 0$ как для ZFC, так и FC режимов измерения. С возрастанием величины магнитного поля эта особен-

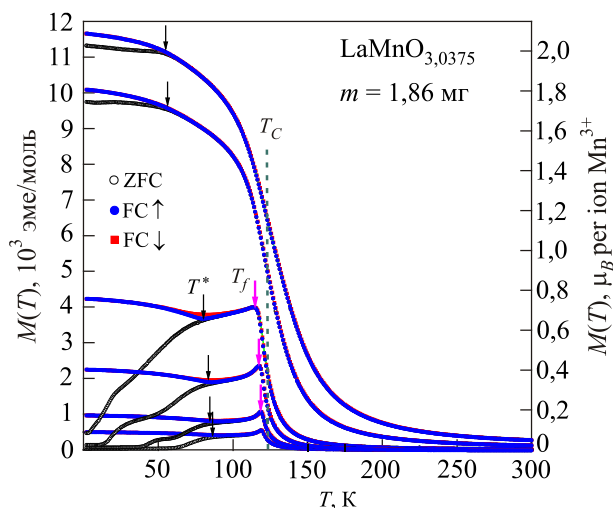


Рис. 1. (Онлайн в цвете) Температурные зависимости магнитного момента $M(T)$ монокристалла $\text{LaMnO}_{3,0375}$ в различных магнитных полях ($H \parallel c$). ZFC (○), FC↑ (●) и FC↓ (■), кривые были получены при $H = 0,01; 0,02; 0,05; 0,1; 0,5; 1$ Тл (показаны тройками кривых (○, ●, ■) снизу вверх). Стрелками отмечены температуры $T^*(H)$ (точки расщепления), при которых разница между магнитными моментами в ZFC и FC↑ режимах измерения начинает превышать 5% амплитуды сигнала. Пунктирной линией показана температура магнитного упорядочения T_C .

ность размывается на кривой $M(T)$ и определение ее точного температурного положения становится затруднительным. Как будет показано в дальнейшем, именно при этой температуре T_f экспериментально был обнаружен начальный момент расхождения магнитного сигнала для ZFC и FC \uparrow режимов. Во многих работах, посвященных магнитным свойствам манганитов, эту особую точку в виде максимума на кривой $M(T)$ интерпретируют как температуру замерзания магнитных фаз (температуру магнитного стеклования) магнитного материала. В модельном представлении Бина–Ливингстона [12] средний размер ферромагнитных нановключений в диа- или парамагнитной матрице определяется температурой стеклования T_f . Отметим, что при температурах выше T_f всегда наблюдалось превосходное совпадение кривых $M_{ZFC}(T)$ и $M_{FC\uparrow}(T)$ в рамках статистической погрешности эксперимента 0,2%.

Температура магнитного упорядочения T_C (температура формирования ферромагнитных включений и антиферромагнитной матрицы) по определению соответствовала температуре, при которой производная dM/dT достигала минимума (для всех режимов измерения). Эта температура $T_C = 120,8$ К имеет значение, близкое к T_f , и почти не зависит от величины магнитного поля (показана как пунктирная линия на рис. 1). Как видно на рис. 1, в этой области температур наблюдается довольно резкий рост магнитного момента кристалла при переходе из высокотемпературного парамагнитного в низкотемпературное ферромагнитно-подобное состояние.

Как видно на рис. 1, при низких температурах ($T = 2$ К, $H = 1$ Тл) величина магнитного момента образца имеет значение более $2 \mu_B$ на Mn^{3+} ион, что составляет почти 50% от максимально возможной величины. В магнитном поле $H = 5$ Тл ($T = 2$ К) величина намагниченности образца достигает $\approx 2,7 \mu_B$ на Mn^{3+} ион или 67,5%, что еще достаточно далеко до полного ФМ насыщения всех моментов Mn^{3+} ионов ($4 \mu_B$). Такое магнитное поведение характерно для манганитов $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ с небольшим значением δ . По-видимому, отсутствие получения полного ФМ насыщения может быть связано в исследуемом монокристалле с относительно небольшим количеством ферромагнитных включений по сравнению с господствующим положением антиферромагнитной матрицы, для которой внешнего магнитного поля такой амплитуды для преодоления действующих обменных взаимодействий в антиферромагнитной системе явно не достаточно.

Можно сделать приблизительную оценку количества магнитных ионов Mn^{3+} , которые могут быть вовлечены в образование ферромагнитных капель в монокристалле $\text{LaMnO}_{3,0375}$. Формульное представление $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ дает оценку номинального содержания $\text{Mn}^{4+} \approx 2\delta = 0,075$ или 7,5%, которые эффективно участвуют в образовании ферромагнитной фазы. Вакансии в катионной подсистеме как по лантану, так и по марганцу создают ус-

ловия для возникновения двойного обменного моста для двух соседствующих пар $\text{Mn}^{4+}-\text{Mn}^{3+}$ и $\text{Mn}^{3+}-\text{Mn}^{4+}$, образующих единый ферромагнитный нанокластер, в котором e_g -электроны делокализованы. Таким образом, ожидаемое количество марганцевых ионов, содержащихся в ферромагнитных нанокластерах, будет порядка $4 \cdot 7,5 = 30\%$. Экспериментальная оценка по полученным магнитным данным для кристалла $\text{LaMnO}_{3,0375}$ дает немного завышенную величину, равную 35,4%, что, возможно, связано небольшим нарушением стехиометрического отношения $\text{La}:\text{Mn} = 1:1$ или равенства концентраций вакансий в катионной подсистеме.

Прежде чем обсуждать значительные различия между температурными зависимостями, полученными в ZFC и FC \uparrow режимах измерения, вначале мы проанализируем небольшие различия, обнаруженные для двух близких между собой режимов измерений FC \downarrow и FC \uparrow во всем температурном интервале. Было бы логичным ожидать, что магнитный объект, находящийся постоянно в неизменном измерительном поле, должен иметь хорошо совпадающие (идентичные) температурные зависимости магнитного момента для FC \downarrow и FC \uparrow измерений (при охлаждении и нагревании образца) и показывать хорошую степень повторяемости или воспроизводимости сигнала. Как видно на рис. 2, небольшие различия в поведении температурной зависимости магнитного момента образца все-таки наблюдаются как ниже точки магнитного упорядочения T_C , так и выше этой характеристической температуры. Следует отметить, что почти всегда выполняется неравенство $M_{FC\downarrow}(T) > M_{FC\uparrow}(T)$.

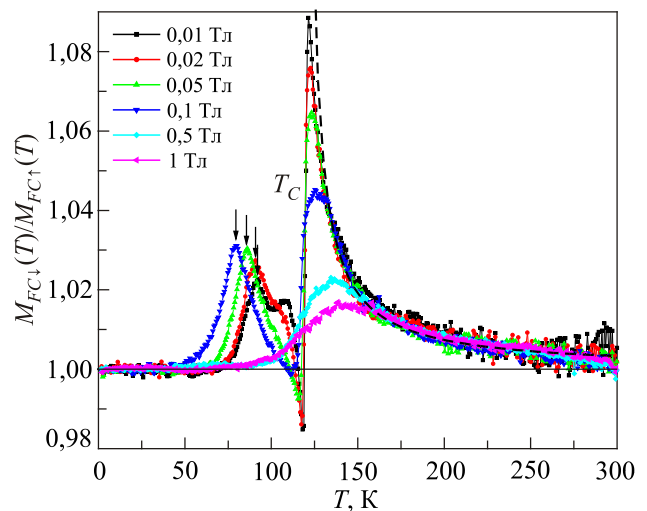


Рис. 2. (Онлайн в цвете) Температурные зависимости отношения моментов $M_{FC\downarrow}(T)/M_{FC\uparrow}(T)$, измеренных в магнитных полях $H = 0,01; 0,02; 0,05; 0,1; 0,5; 1$ Тл ($H \parallel c$). Стрелками отмечены температуры максимальной расхожимости намагниченности образца для режимов измерения FC \downarrow и FC \uparrow ниже T_C . Пунктирной линией показан температурный ход парапроцесса $(1 + 0,6/(T - T_C))$ для ферромагнетика с температурой расхожимости $T_C = 120,8$ К ($T > T_C$).

Ниже T_C отношение моментов $M_{FC\downarrow}(T)/M_{FC\uparrow}(T)$ как функция температуры формирует широкий максимум с амплитудой порядка 2–3%, температурное положение которого сдвигается в сторону низких температур по мере увеличения внешнего магнитного поля. Для соответствующих магнитных полей температуры максимумов расходимости магнитных моментов образца для FC \downarrow и FC \uparrow режимов измерения (отмеченные стрелками ниже T_C) хорошо согласуются с температурными точками положения минимума (или точкой излома кривой) на зависимости $M_{FC\uparrow}(T)$ ($dM_{FC\uparrow}/dT = 0$), и удовлетворительную корреляцию можно обнаружить с температурой начала значительного расщепления $T^*(H)$.

Выше T_C также обнаружено небольшое различие по амплитуде магнитных моментов для FC \downarrow и FC \uparrow режимов измерения: с максимумом по амплитуде до 9% при $H = 0,01$ Тл и менее 2% при $H = 1$ Тл. Как видно на рис. 2, с возрастанием амплитуды измерительного магнитного поля температурное положение максимума отношения моментов $M_{FC\downarrow}(T)/M_{FC\uparrow}(T)$ образца для FC \downarrow и FC \uparrow режимов смещается от T_C в сторону более высоких температур. Следует отметить, что в высокотемпературной области (выше ~ 170 К) температурная зависимость отношения $M_{FC\downarrow}(T)/M_{FC\uparrow}(T)$ уже не зависит от внешнего магнитного поля и ее температурный ход может быть приближенно описан парапроцессом вида $1 + 0,6/(T - T_C)$ как в случае, например, небольшого избыточного количества частиц ферромагнетика с температурой расходимости $T_C = 120,8$ К. Такое поведение кристалла и его корреляция с T_C могут быть обусловлены «стекольной природой» магнитного состояния материала (заметной фрустрацией спин-спиновых обменных взаимодействий), что всегда приводит к небольшому различию количества эффективных магнитных частиц, участвующих в формировании магнитных свойств кристалла в целом. На совпадающих участках кривых экспериментальная точность воспроизведения магнитного момента составляет не хуже 0,5%.

Чтобы внимательнее проследить за поведением других особенностей, нами было проведено сопоставление магнитных моментов $M_{ZFC}(T)$ и $M_{FC\uparrow}(T)$ в различных магнитных полях. На рис. 3 представлен фрагмент температурной зависимости отношения моментов $M_{ZFC}(T)/M_{FC\uparrow}(T)$ в интервале температур 2–140 К и в магнитных полях $H = 0,01; 0,02; 0,05; 0,1; 0,5; 1$ Тл ($H \parallel c$). При температурах выше 120 К шумовые флуктуации отношения $M_{ZFC}(T)/M_{FC\uparrow}(T)$ от уровня единицы не превышали 0,2%. Как видно на рис. 3, начальный момент возникновения заметного различия в намагниченности образца для ZFC и FC \uparrow режимов измерения связан с температурой ~ 120 К, которая близка по своему значению к T_f (или к T_C). Особенно хорошо это наблюдается для измерений в слабых магнитных полях $H = 0,01; 0,02$ Тл. Затем наиболее быстрый рост расхождения магнитного сигнала начинается при тем-

пературах T^* , которые отмечены стрелками на рис. 3. Отметим, что ниже T^* скорость расхождения магнитного момента в единицах %/К меняется более чем на порядок величины. Минимальная величина отношения $M_{ZFC}(T)/M_{FC\uparrow}(T)$ при низких температурах составляет 5% (соответствует значению 0,05 на рисунке), что соответствует максимальному (95%) различию (расслоению) магнитных фаз между ZFC и FC \uparrow режимами измерения. Присутствие дополнительных аномалий в низкотемпературной области (отмечены также стрелками на рис. 3) свидетельствует о возможном двухэтапном механизме фазового расслоения в монокристалле $\text{LaMnO}_{3,0375}$. Так особая точка T_{trans} характеризует максимальную скорость фазового расслоения в единицах %/К между ZFC и FC \uparrow режимами измерения ниже T^* и может быть идентифицирована как максимум производной для ZFC режима. Температуре T^{**} , подобно характеристической температуре T^* , можно приписать начало второго этапа более быстрого расхождения магнитного сигнала.

Положения особых температурных точек $T_C, T_f, T^*, T_{\text{trans}}, T^{**}$ кристалла $\text{LaMnO}_{3,0375}$ ($H \parallel c$) в зависимости от амплитуды приложенного магнитного поля H собраны в табл. 1 и представлены различными символами на рис. 4. Положение особых точек $T_C(H)$ и $T_f(H)$ показывает хорошее совпадение для ZFC и FC \uparrow режимов измерения вне зависимости от приложенного магнитного поля. Наиболее интересующую нас температуру $T^*(H)$ мы попытались определить, используя три различных критерия: 1) начало значительного изменения отношения моментов $M_{ZFC}(T)/M_{FC\uparrow}(T)$ (см. рис. 3), 2) минимум на FC \uparrow кривой, где $dM/dT = 0$ (см. рис. 1) и 3) температура, при которой наблюдается заметное расщепление в

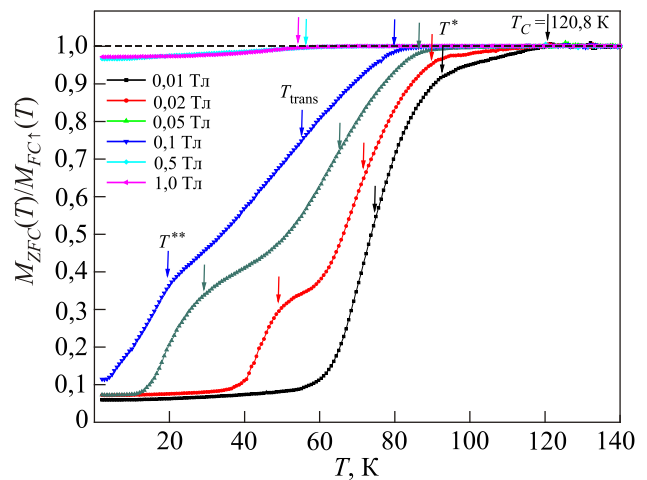


Рис. 3. (Онлайн в цвете) Фрагмент температурной зависимости отношения моментов $M_{ZFC}(T)/M_{FC\uparrow}(T)$ в магнитных полях $H = 0,01; 0,02; 0,05; 0,1; 0,5; 1$ Тл ($H \parallel c$). Стрелками отмечены температуры обнаруженных особых точек ниже T_C . Пунктирной линией показан уровень полного совпадения амплитуд магнитного момента образца равный 1.

Таблица 1. Положение особых температурных точек T_C , T_f , T^* , T_{trans} , T^{**} кристалла $\text{LaMnO}_{3,0375}$ ($H \parallel c$) в зависимости от амплитуды приложенного магнитного поля H

	T_C , К (min dM/dT)	T_f , К ($dM/dT = 0$)	T^* , К ($M_{ZFC}/M_{FC\uparrow}$)	T^* , К (FC $dM/dT = 0$)	T^* , К (splitting dM/dT)	T_{trans} , К (ZFC max dM/dT)	T^{**} , К ($M_{ZFC}/M_{FC\uparrow}$)
$H = 0,001$ Тл	$120,8 \pm 0,1$	$119,1 \pm 0,1$	$95 \pm 1,0$	$94,9 \pm 0,5$	$98,4 \pm 0,5$	75 ± 2	–
$H = 0,01$ Тл	$120,8 \pm 0,1$	$118,7 \pm 0,1$	$92 \pm 1,0$	$92,3 \pm 0,5$	$95,4 \pm 0,5$	72 ± 2	–
$H = 0,02$ Тл	$120,8 \pm 0,1$	$118,5 \pm 0,1$	$90 \pm 1,0$	$90,8 \pm 0,5$	$93,0 \pm 0,5$	$68,4 \pm 2$	50 ± 2
$H = 0,05$ Тл	$120,1 \pm 0,5$	$117,2 \pm 0,1$	$85,5 \pm 1,0$	$86,0 \pm 0,5$	$90,7 \pm 2,0$	$52,3 \pm 2$	29 ± 2
$H = 0,1$ Тл	$119,8 \pm 0,5$	$113,7 \pm 0,1$	$80 \pm 1,0$	$80,2 \pm 0,5$	$83,6 \pm 2,0$	47 ± 2	$19,5 \pm 2$
$H = 0,5$ Тл	$121,0 \pm 1,0$	–	$56 \pm 2,0$	–	$61,4 \pm 2,0$	–	–
$H = 1$ Тл	$124,0 \pm 8,0$	–	$54,5 \pm 2,0$	–	$59,0 \pm 2,0$	–	–

температурном поведении производных dM/dT vs T для ZFC и FC \uparrow режимов (splitting dM/dT). Как видно на рис. 4, первый и второй критерии дают хороший результат совпадения между собой, при этом по третьему критерию обнаруживается небольшое смещение на 3–5 К в сторону более высоких значений. Особая точка T_{trans} была идентифицирована как максимум производной для ZFC режима (ZFC max dM/dT). Температура T^{**} , подобно критерию 1 для температуры T^* , определялась как начало второго этапа более быстрого расхождения магнитного сигнала (см. рис. 3).

Как видно на рис. 4, начальные участки полевых зависимостей всех особых точек близки к линейным, поэтому мы провели анализ полученных экспериментальных данных в рамках простой линейной модели $T(H) = A + B \cdot H$ ($0 \leq H \leq 0,1$ Тл). Параметры наилучшей подгонки собраны в табл. 2.

Полевая зависимость температуры магнитного упорядочения $T_C(H)$ имеет наиболее слабую зависимость от внешнего магнитного поля. В этом случае полученная величина наклона прямой (параметр B) в рамках

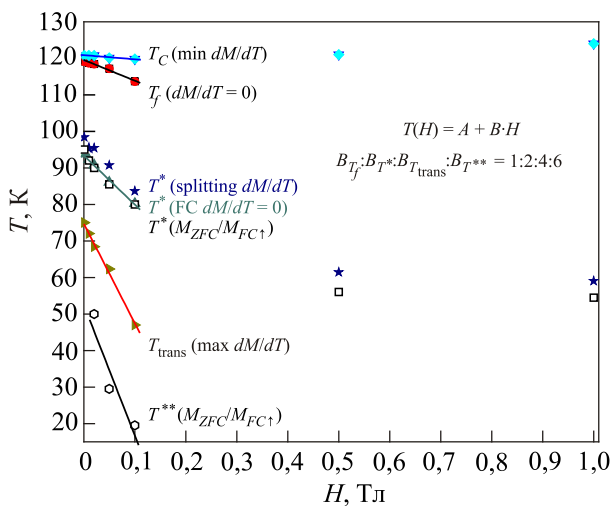


Рис. 4. (Онлайн в цвете) Полевая зависимость особых температурных точек T_C , T_f , T^* , T_{trans} , T^{**} в монокристалле $\text{LaMnO}_{3,0375}$ ($H \parallel c$). Сплошными линиями показаны расчетные кривые с параметрами, представленными в табл. 2.

линейной модели $T_C(H) = A + B \cdot H$ для начального участка $0 \leq H \leq 0,1$ Тл может быть вызвана и экспериментальной ошибкой. А вот линейные участки для других особых точек T_f , T^* , T_{trans} и T^{**} имеют гораздо большие величины наклона в диапазоне $B = -(0,5-3,6) \cdot 10^2 \text{ К} \cdot \text{Тл}^{-1}$, что не может быть интерпретировано как погрешность эксперимента. Сравнивая величины параметра B для $T_f(H)$, $T^*(H)$, $T_{\text{trans}}(H)$ и $T^{**}(H)$ зависимостей, можно заметить общую закономерность их изменения — отношение наклонов этих линейных участков может быть представлено как отношение простых чисел $B_{T_f} : B_{T^*} : B_{T_{\text{trans}}} : B_{T^{**}}} = 1:2:4:6$. В то время как параметры A , которые обозначают начальные температуры развития этих процессов, меняют свою величину с шагом порядка 20 К. Такая взаимосвязь поведения нескольких особых точек T_f , T^* , T_{trans} и T^{**} приводит к выводу, что все они возможно имеют единую природу.

Обнаруженная динамика магнитных преобразований (см. рис. 3) хорошо укладывается в рамки теории двухфазной обменной модели с фазовым расслоением [10,11]. Модель двойного обмена, которая является базовой для описания физических свойств манганитов, предусматривает периодический вид многоямного энергетического потенциала для различных состояний ферромагнитного нанокластера. На начальном этапе формирования ферромагнитного кластера сразу ниже $T_f(H)$ (когда еще невозможно преодолеть энергетический барьер, а ФМ или АФМ корреляции для направления моментов в соседних ФМ кластерах практически отсутствуют), расслоение магнитного сигнала для ZFC и FC \uparrow режимов идет относительно медленно только за счет нарастания

Таблица 2. Параметры наилучшей подгонки экспериментальных данных, представленных на рис. 4, в рамках линейной модели $T(H) = A + B \cdot H$ ($0 \leq H \leq 0,1$ Тл)

	A , К	B , $10^2 \text{ К} \cdot \text{Тл}^{-1}$
T_C	$120,8 \pm 0,1$	$-0,114$
T_f	$119,4 \pm 0,1$	$-0,542$
T^*	$93,6 \pm 0,1$	$-1,376$
T_{trans}	$74,9 \pm 0,1$	$-2,754$
T^{**}	$53,6 \pm 0,1$	$-3,628$

количества ферромагнитных включений в антиферромагнитной матрице. Но начиная с температуры $T^*(H)$, ферромагнитные капли начинают эффективно «чувствовать» присутствие соседних ферромагнитных включений и имеют возможность преодоления величины барьера, что приводит к процессу переворота моментов и к взаимному антиферромагнитному расположению магнитных моментов (для ZFC режима) между ними и, как следствие, к увеличению почти на порядок величины скорости расходимости магнитного ZFC сигнала по сравнению с FC \uparrow режимом. В слабых полях $0 \leq H \leq 0,01$ Тл такие антиферромагнитные корреляции между ФМ кластерами захватывают все имеющиеся пространство исследуемого образца и наблюдается один резкий переход. В то время как для умеренных полей $0,02 \leq H \leq 0,1$ Тл, после образования некоторого количества АФМ пар (при $T_{\text{trans}}(H)$) среди ФМ кластеров, в некоторой области температур происходит обеднение наличия ближайших соседних ФМ капель (или невозможность эффективно преодолеть энергетический барьер), что приводит к торможению скорости фазового расслоения. Ниже температуры $T^{**}(H)$ следующий эффективный процесс переворота моментов приводит к антиферромагнитным корреляциям моментов ФМ кластеров по всему образцу. Возможно, второй этап установления антиферромагнитных корреляций между моментами ФМ нанокластеров связан с преодолением энергетического барьера не для ближайших соседних капель, а для следующих за ближайшими соседями магнитных включений, что требует более низких температур реализации для одного и того же магнитного поля. Следует отметить, что как было проанализировано в работе [10], использование другой модели (магнитного спинового стекла) для двухфазной ФМ–АФМ системы [3,13] не приводит к образованию энергетических барьеров для различных состояний нанокластеров. Поэтому в рамках этой модели объяснить наблюдаемые два этапа низкотемпературного фазового расслоения затруднительно.

Признаки спин-стеклового состояния манганита $\text{LaMnO}_{3,0375}$ обнаруживаются в магнитных свойствах только в высокотемпературной области ($T > T_C$) и связаны с неоднозначностью температурного поведения магнитного момента в FC \downarrow и FC \uparrow режимах. Считается доказанным, что сверхобменное взаимодействие $\text{Mn}^{3+}\text{--O--Mn}^{3+}$ для октаэдрической координации катионов марганца положительно, а для пентаэдрической координации $\text{Mn}^{3+}\text{--O--Mn}^{3+}$ — отрицательно [14,15]. Конкуренция этих взаимодействий приводит к фрустрации обменных связей среди марганцевых ионов и созданию предпосылок для образования магнитного спин-стеклового состояния вещества. Теория для спинового стекла построена в работах [16,17]. Было показано, что магнитное поле может также вызывать переход из состояния типа спиновое стекло в ферромагнитное состоя-

ние. При этом в матрице с нулевым суммарным моментом могут выделяться протяженные области с ненулевой намагниченностью — магнитные кластеры (и возникает кластерное спиновое стекло). Динамика перемагничивания этих магнитных кластеров во внешнем магнитном поле немного отличается от обнаруженной в монокристалле слабо анионизбыточного манганита $\text{LaMnO}_{3,0375}$.

Выводы

Подробные исследования температурных и полевых зависимостей магнитного момента монокристалла $\text{LaMnO}_{3,0375}$ в широком интервале температур, внешних магнитных полей и в различных режимах измерения позволили установить природу магнитного состояния и особенности низкотемпературного фазового расслоения. Экспериментально обнаружено, что начало расщепления (расслоения) магнитного сигнала от образца для ZFC и FC \uparrow режимов измерения наступает при температуре магнитного стеклования T_f (близкой к T_C), но в то же время значительный рост этого расхождения начинает происходить при температурах ниже T^* . В диапазоне полей $0,02 \leq H \leq 0,1$ Тл обнаружен двухэтапный процесс фазового расслоения с чередующимися медленными и быстрыми участками фазовой сепарации. Восстановлена полевая зависимость особых температурных точек T_C , T_f , T^* , T_{trans} , T^{**} в монокристалле $\text{LaMnO}_{3,0375}$ ($H \parallel c$). Обнаружена взаимосвязь между параметрами описания полевых зависимостей $T_f(H)$, $T^*(H)$, $T_{\text{trans}}(H)$, $T^{**}(H)$, которая предусматривает единый механизм или их общую природу. Полученные результаты полностью согласуются с модельными представлениями фазового расслоения в двухфазной обменной модели, которая предсказывает образование автолокализованных состояний типа наноразмерных ферромагнитных капель в антиферромагнитной матрице.

Авторы благодарны В.П. Гнездилову за монокристаллы, предоставленные для настоящего исследования.

Работа выполнена при поддержке Государственного фонда фундаментальных исследований Украины (проект № Ф73/4-2017).

1. L.P. Gor'kov and V.Z. Kresin, *Phys. Rep.* **400**, 149 (2004).
2. E. Dagotto, *Science* **309**, 257 (2005).
3. E. Topfer and J.B. Goodenough, *Chem. Mater.* **9**, 1467 (1997).
4. C. Ritter, M.R. Ibarra, J.M. De Teresa, P.A. Algarabel, C. Marquina, J. Blasco, J. García, S. Oseroff, and S.-W. Cheong, *Phys. Rev. B* **56**, 8902 (1997).
5. P.-G. de Gennes, *Phys. Rev.* **118**, 141 (1960).
6. E.O. Wollan and W.C. Koehler, *Phys. Rev.* **100**, 545 (1955).
7. Э.Л. Нараев, *УФН* **166**, 833 (1996); E.L. Nagaev, *Phys. Rep.* **346**, 387 (2001).
8. J.A.M. Van Roosmalen, P. Van Vlaanderen, E.H.P. Cordfunke, W.L. Ijdo, and D.J.W. Ijdo, *J. Solid State Chem.* **114**, 516 (1995).

9. J. Töpfer and J.B. Goodenough, *J. Solid State Chem.* **130**, 117 (1997).
10. M. Muroi and R. Street, *Aust. J. Phys.* **52**, 205 (1999).
11. Ю.А. Изюмов, Ю.Н. Скрябин, *УФН* **171**, 121 (2001).
12. C.P. Bean and J.D. Levingston, *J. Appl. Phys.* **30**, S120 (1959).
13. H.L. Ju and H. Sohn, *J. Magn. Magn. Mater.* **167**, 200 (1997).
14. K.R. Poeppelmeier, M.E. Leanowicz, and J.M. Longo, *J. Solid State Chem.* **44**, 89 (1982).
15. I.O. Troyanchuk, D.D. Khalyavin, S.V. Trukhanov, G.N. Chobot, and H. Szymczak, *Письма в ЖЭТФ* **70**, 583 (1999).
16. S.F. Edwards and P.W. Anderson, *J. Phys. F* **5**, 965 (1975).
17. B. Sherrington and S. Kirkpatrick, *Phys. Rev. Lett.* **35**, 1792 (1975).

Magnetic state nature of the weakly anion-excess manganite $\text{LaMnO}_{3+\delta}$

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

The work is devoted to elucidating the nature of magnetic state of the weakly anion-excess lanthanum manganite $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ ($\delta \approx 0.0375$). The features of

the temperature and field dependences of the magnetic moment of a single crystal in the temperature range 2–350 K and in magnetic fields up to 5 T along the *c* axis are studied in detail. It is restored the field dependence of the observed temperature points, such as temperature of magnetic ordering, magnetic glass formation, magnetic phase separation. It is found a relationship in the behavior of a number of singular points. The obtained results fully agree with the model representations of magnetic phase separation, which predict a formation of self-trapped states of nanoscale ferromagnetic droplets in a bulk antiferromagnetic matrix.

PACS: 75.50.Ee Antiferromagnetics;
 74.78.Na Mesoscopic and nanoscale systems;
75.10.-b General theory and models of magnetic ordering;
75.25.-j Spin arrangements in magnetically ordered materials;
75.30.-m Intrinsic properties of magnetically ordered materials.

Keywords: manganites, magnetic properties, phase separation.