

PACS numbers: 64.75.Jk, 75.40.Gb, 75.47.Gk, 75.47.Lx, 75.50.Lk, 75.60.-d, 75.75.-c

## Наномасштабное фазовое расслоение и кластерное стекло в $\text{Nd}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$

A. Feher, M. Kajňaková, E. J. Фертман\*, А. Б. Безносков\*,  
В. А. Десненко\*, С. Н. Доля\*

*Centre of Low Temperature Physics of the Faculty of Science UPJŠ and IEP SAS,  
Park Angelinum, 9,  
04154 Košice, Slovakia*

*\*Физико-технический институт низких температур им. Б. И. Веркина  
НАН Украины,  
просп. Ленина, 47,  
61103 Харьков, Украина*

Исследованы статические и динамические магнитные свойства перовскито-подобного сложного окисла  $\text{Nd}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ , обладающего колоссальным магниторезистивным эффектом и находящегося в состоянии наномасштабного структурного расслоения. Ниже 130 К соединение содержит кластеры трёх различных магнитных фаз и является магнитным кластерным стеклом. Полученные экспериментальные данные, — сильно расходящиеся ZFC- и FC-зависимости статической намагниченности, частотные зависимости динамической намагниченности и эффект старения, — свидетельствуют о стекольном поведении системы. Внешнее магнитное поле до 5 Т не подавляет полностью стекольное состояние вещества. Глубокий минимум на температурной зависимости мнимой части динамической намагниченности указывает на ферромагнитное упорядочение в неодимовой подсистеме.

Досліджено статичні й динамічні магнетні властивості перовскітоподібного складного оксиду  $\text{Nd}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ , що має велетенський магнеторезистивний ефект і знаходиться в стані наномасштабного структурного розшарування. Нижче 130 К сполука містить кластери трьох різних магнетних фаз і є магнетним кластерним склом. Одержані експериментальні дані, — сильно розбіжні ZFC- і FC-залежності статичної магнетованості, частотні залежності динамічної магнетованості й ефект старіння, — свідчать про склоподібну поведінку системи. Зовнішнє магнетне поле до 5 Т не пригнічує повністю скляний стан речовини. Глибокий мінімум на температурній залежності уявної частини динамічної магнетованості вказує на феромагнетне впорядкування в неодимовій підсистемі.

The static and dynamic magnetical properties of the perovskite-like complex

oxide  $\text{Nd}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ , which possesses colossal magnetoresistance effect and is being in the state of the nanoscale structural separation, are studied. Below 130 K, the compound contains clusters of three different magnetic phases and is being magnetic cluster glass. The experimental data obtained, namely strongly divergent ZFC and FC dependences of the static magnetizations, frequency dependences of the dynamic magnetization, and the ageing effect, are evidence of the glass behaviour of a system. External magnetic field up to 5 T does not suppress completely the glassy state. Deep minimum at the temperature dependence of the imaginary part of the dynamic magnetization points to the ferromagnetic ordering in the neodymium subsystem.

**Ключевые слова:** структурное расслоение, кластерное стекло, намагниченность, динамическая магнитная восприимчивость, магнитная релаксация.

*(Получено 19 октября 2010 г.)*

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Состояния термодинамического фазового расслоения (ФР), когда основным состоянием системы является смесь наномасштабных и субмикронных областей, содержащих различные фазы вещества, характерны для перовскитоподобных соединений, обладающих колоссальным магниторезистивным эффектом [1]. Проблема ФР интенсивно изучается многими исследователями, поскольку оно во многом определяет свойства таких веществ, в частности, величину магниторезистивного эффекта. Наиболее изучено электронное фазовое расслоение — расслоение на антиферромагнитные и ферромагнитные области, имеющие разную электронную концентрацию, возникающее в узкозонных манганитах. Однако в последнее время выяснилось, что в этих системах возможно структурное фазовое расслоение, когда сосуществуют области с различной кристаллической структурой [2]. В отношении магнитных свойств ФР соединения во многом аналогичны спиновым стеклам (СС) [3, 4] — в них существенно отличаются температурные зависимости намагниченности для процессов охлаждения в поле (FC—field cooled) и без поля (ZFC—zero field cooled), наблюдаются характерные для СС частотное поведение динамической намагниченности и магнитной релаксации [5, 6, 7, 8]. Состояние ФР в редкоземельных перовскитах представляет собой самоорганизующуюся систему взаимодействующих между собой магнитных кластеров [9]. Природа магнитного стеклового поведения определяется фрустрациями, которые возникают из-за конкуренции между ферромагнитными и антиферромагнитными взаимодействиями разной природы в системе (двойной обмен и сверхобмен соответственно [1]).

Узкозонный манганит  $\text{Nd}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ , обладающий большой величиной магниторезистивного эффекта, является одним из ве-

ществ, в котором наномасштабное структурное фазовое расслоение, связанное с зарядовым упорядочением, определяет строение магнитной подсистемы при низких температурах [10].

Переход в зарядово-упорядоченное состояние в  $\text{Nd}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ , происходящий ниже  $T_{\text{co}} \cong 212$  К по мартенситному механизму (бездиффузионный кооперативный фазовый переход 1-го рода), приводит к наномасштабной структурной фазовой сепарации: упорядоченные и неупорядоченные в зарядовом отношении структурные домены существуют в широкой области температур [10]. При температурах ниже  $\cong 130$  К на основе этой фазовой сепарации формируется магнитная фазовая сепарация, поскольку в зарядово-упорядоченных областях магнитные моменты Mn упорядочиваются антиферромагнитно (АФ), а в зарядово-неупорядоченных областях — ферромагнитно (ФМ). Всего в марганцевой подсистеме  $\text{Nd}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$  последовательно происходят два АФ-фазовых перехода: при  $T_{N1} = 130$  и  $T_{N2} = 80$  К образуются РСЕ- и ДЕ-фазы соответственно, а при  $T_C = 70$  К наблюдается переход в ФМ В-фазу [11] (классификация согласно [12]). В работах [13, 14] получены данные, позволяющие предположить ферромагнитное упорядочение в неодимовой подсистеме ниже  $T_{\text{Nd}} = 30$  К.

В данной работе исследованы магнитные свойства  $\text{Nd}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$  в статических магнитных полях  $0,01 \text{ Т} \leq H \leq 5 \text{ Т}$  и переменных полях в частотном интервале  $1 \text{ Гц} \leq f \leq 1000 \text{ Гц}$ , в области температур  $2 \text{ К} \leq T \leq 300 \text{ К}$ , с целью выявления особенностей магнитостеклольного поведения соединения.

## 2. ЭКСПЕРИМЕНТ

Поликристаллические образцы для исследований были получены стандартным методом твердотельной реакции в смеси порошков  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$  и  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ , взятых в требуемой пропорции. Выполненный рентгеноструктурный анализ свидетельствовал о химической и структурной однофазности полученных образцов. Магнитные измерения выполнены на установке Quantum Design MPMS в температурном интервале 2–300 К в статических магнитных полях  $10 \text{ мТ} \leq \mu_0 H \leq 5 \text{ Т}$  в ZFC- и FC-режимах, и в переменных полях с частотами 1, 10, 100 и 1000 Гц и амплитудой  $\mu_0 h_0 = 0,25 \text{ мТ}$  ( $\mu_0$  — магнитная проницаемость вакуума). Экспериментальная ошибка измерений не превышала 1% при всех температурах. Для измерений статической и динамической намагниченности использовался образец размером  $3 \times 3 \times 0,5 \text{ мм}$ , и размагничивающий фактор составлял  $N \approx 10$  вдоль короткого ребра, вдоль которого прикладывалось внешнее поле. При измерениях же релаксации намагниченности использовался образец размером  $3 \times 3 \times 2,5 \text{ мм}$  с размагничивающим фактором  $N \approx 5$  (это привело к превышению примерно на 20% намагниченности при  $T = 10 \text{ К}$  по сравнению с данными FC-процес-

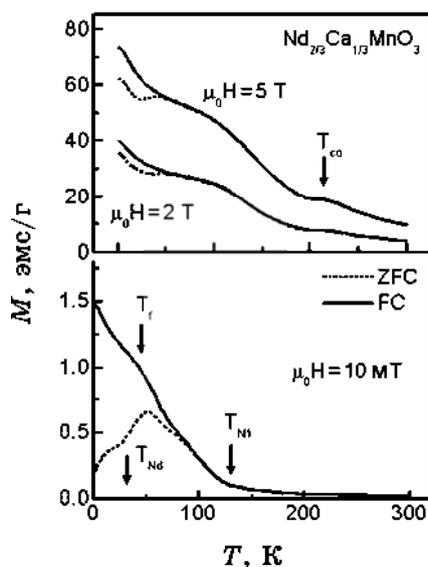
са при  $\mu_0 H = 10$  мТ).

### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Исходя из нейтронографических данных [11], количества сосуществующих в соединении  $\text{Nd}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$  при низких температурах магнитных фаз можно оценить, как 64% антиферромагнитной РСЕ-фазы и примерно по 18% двух других фаз — антиферромагнитной DE и ферромагнитной типа В.

Температурные зависимости статической намагниченности  $M(T)$ , измеренные при нагревании после охлаждения в нулевом магнитном поле (ZFC) и в магнитных полях (FC), сильно отличаются при низких температурах, что характерно для стекольного состояния (рис. 1). При этом внешнее магнитное поле до 5 Т не подавляет полностью стекольное поведение, что обнаруживается по расхождению ZFC- и FC-зависимостей ниже 45 К. Интересно, что это внешнее магнитное поле не подавляет, а выявляет ярче переход в состояние зарядового упорядочения, который формирует структурно фазово-расслоенное состояние (см. рис. 1).

Максимум ZFC-зависимости  $M(T)$  был принят как статическая температура замерзания  $T_f = 60 \pm 0,1$  К, что соответствует температуре



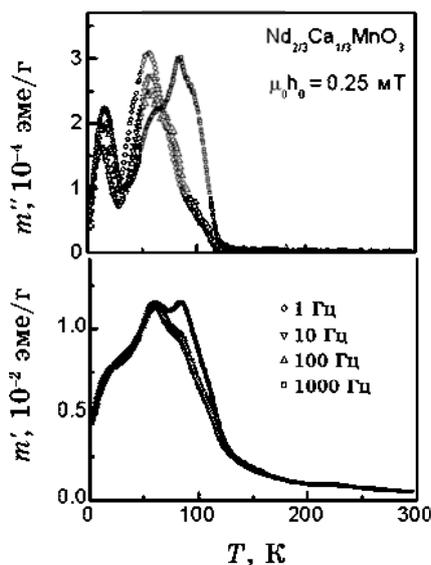
**Рис. 1.** Статическая намагниченность  $\text{Nd}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$  в полях  $\mu_0 H = 10$  мТ, 2 Т и 5 Т в режимах ZFC и FC. Стрелками указаны температуры зарядового упорядочения ( $T_{co}$ ), перехода в АФМ РСЕ-фазу ( $T_{N1}$ ), стеклования ( $T_f$ ) и ферромагнитного упорядочения в неодимовой подсистеме ( $T_{Nd}$ ).

соответствующего максимума вещественной части динамической намагниченности, определенной на частоте 1 Гц. Температура замерзания  $T_f$  (динамическая температура замерзания: для частот, превышающих 1 Гц в данных экспериментах) увеличивается с увеличением частоты внешнего магнитного поля, что является характерным для магнитостекольных систем. Так,  $T_f$  составляет  $63,1 \pm 0,1$  К на частоте 1000 Гц. Скорость частотного сдвига температуры замерзания, оцененная как [4, 15]

$$\delta T_f = \frac{\partial \ln T_f}{\partial \log_{10} \omega} \approx 0,02, \tag{1}$$

хорошо согласуется с аналогичными оценками, выполненными для других стекольных систем [15].

Все перечисленные выше магнитные фазовые переходы обнаруживаются, как соответствующие особенности температурных зависимостей статических и динамических магнитных свойств (рис. 1 и рис. 2 соответственно). Кроме того, температурные зависимости мнимой части динамической намагниченности четко выявляют яркую аномалию (глубокий минимум) в области 30 К (рис. 2), которая была интерпретирована как упорядочение магнитной подсистемы Nd в результате косвенного обменного взаимодействия через систему АФМ, упорядоченной при более высоких температурах магнит-



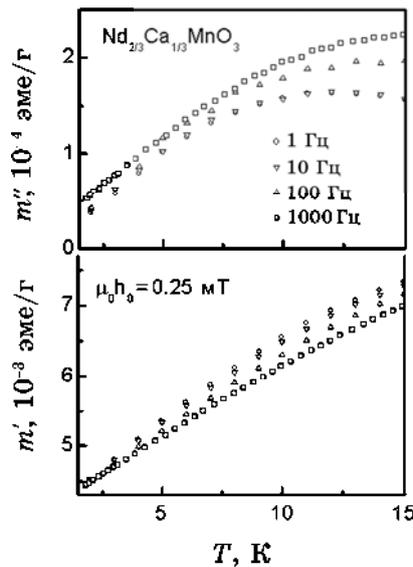
**Рис. 2.** Вещественная ( $m'$ ) и мнимая ( $m''$ ) компоненты динамической намагниченности  $\text{Nd}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$  в полях частотой  $f = 1, 10, 100$  и  $1000$  Гц и амплитудой  $\mu_0 h_0 = 0,25$  мТ.

ной подсистемы марганцевых ионов, что хорошо согласуется с данными других экспериментов [13, 14].

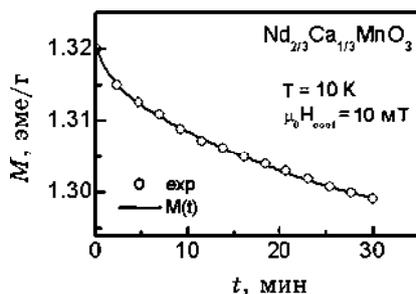
Отметим, что с ростом частоты вправо смещаются и температурные аномалии, соответствующие всем остальным магнитным фазовым переходам (рис. 2). Причина этого состоит в том, что вблизи точек фазовых переходов, с высокотемпературной стороны, образуются короткоживущие магнитные кластеры (см., например, [10]). Эффекты от взаимодействия с последними обращаются в нуль или сильно ослабляются при усреднении по времени (эксперименты в статическом и низкочастотных магнитных полях, соответственно). В случае же близости частоты пробного поля  $\omega$  и обратного времени жизни кластеров  $\tau_{cl}^{-1}$  (или выполнения неравенства  $\omega > \tau_{cl}^{-1}$ ) последние воспринимаются, как стабильные образования, приводящие к соответствующим откликам вещественной и мнимой частей динамической намагниченности  $\tilde{m}(\omega, h_0) = m'(\omega, h_0) + im''(\omega, h_0)$ .

Более подробный анализ динамической намагниченности в области температур ниже температур фазовых превращений  $T < 15$  К, показал, что её реальная часть  $m'$  уменьшается с ростом частоты внешнего магнитного поля, а мнимая часть  $m''$ , растёт, что качественно согласуется с поведением других стекольных систем [3, 4, 15] (рис. 3).

Анализ изменения намагниченности во времени при 10 К (образец



**Рис. 3.** Вещественная ( $m'$ ) и мнимая ( $m''$ ) компоненты динамической намагниченности  $\text{Nd}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$  в полях частотой  $f = 1, 10, 100$  и  $1000$  Гц и амплитудой  $\mu_0 h_0 = 2,5$  мТ при температурах существенно ниже температур фазовых переходов.



**Рис. 4.** Релаксация намагниченности кластерного стекла  $\text{Nd}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$  при температуре 10 К после охлаждения в поле  $\mu_0 H = 10$  мТ. Сплошная линия — подгоночная кривая (2) с двумя временами релаксации.

был охлажден до этой температуры в магнитном поле  $\mu_0 H = 10$  мТ, затем поле выключено, и выполнены измерения намагниченности) показал, что релаксация намагниченности на интервале  $0,5 \text{ мин} < t < < 30 \text{ мин}$  (рис. 4) хорошо описывается зависимостью

$$M(t) = M_1 e^{-\frac{t}{\tau_1}} + M_2 e^{-\frac{t}{\tau_2}} + M_\infty \quad (2)$$

с параметрами  $M_\infty = 1,28963 \pm 0,00263$  э.м.е./г,  $M_1 = 0,004 \pm 0,00067$  э.м.е./г,  $\tau_1 = 1,47465 \pm 0,52212$  мин,  $M_2 = 0,02655 \pm 0,00207$  э.м.е./г и  $\tau_2 = 29,21169 \pm 5,33216$  мин. Природа такой зависимости — процессы старения стекольной системы. Между  $t = 0$  и  $t = 0,5$  мин магнитная релаксация приводит к  $\approx 20\%$  падению намагниченности. В этом временном интервале вначале происходит релаксация величины и поперечной составляющей намагниченности внутри ферромагнитных кластеров (характерные времена  $10^{-11} - 10^{-7}$  сек. и  $10^{-6} - 10^{-4}$  сек соответственно [4, 16]), а затем, по-видимому, и релаксация в межкластерных областях (эффекты старения стекольного состояния с короткими характерными временами  $\approx 10^{-3} - 10$  сек). Общие оценки времени достижения термодинамического равновесия для спиновых стёкол с  $T_f \approx 30$  К дают значения  $\tau_{\text{max}} \approx 10^{12}$  лет [4], что на два порядка превышает возраст наблюдаемой части Вселенной ( $\approx 10^{10}$  лет). Столь большие значения  $\tau_{\text{max}}$  обусловлены принципиальной «низкотемпературностью» реальных магнитных стекол, т.е. все возможные экспериментальные данные по их свойствам (в частности, данные настоящей статьи) могут характеризовать только квазиравновесные, в той или иной степени, состояния таких систем.

#### 4. ВЫВОДЫ

Соединение  $\text{Nd}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ , обладающее перовскитоподобной структурой и обладающее колоссальным магниторезистивным эффектом,

находящееся в состоянии наномасштабного структурного расслоения, содержит кластеры трёх различных магнитных фаз и является магнитным кластерным стеклом. Результаты всех магнитных измерений (как статических, так и динамических) свидетельствуют о стекольном поведении: сильно расходящиеся ZFC- и FC-зависимости статической намагниченности, частотные зависимости динамической намагниченности, а также эффект старения, т.е. изменение намагниченности на больших временных интервалах без внешних воздействий. Внешнее магнитное поле вплоть до 5 Т не подавляет полностью стекольное состояние вещества. Глубокий минимум на температурной зависимости мнимой части динамической намагниченности указывает на ферромагнитное упорядочение в подсистеме неодима.

Работа поддержана грантами Slovak Grant Agency VEGA-1/0159/09 и НАН Украины № 1/08-N.

## ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. E. Dagotto, *Nanoscale Phase Separation and Colossal Magnetoresistance* (Berlin: Springer-Verlag: 2002).
2. P. G. Radaelli, R. M. Ibberson, D. N. Argyriou, H. Casalta, K. H. Andersen, S.-W. Cheong, and J. F. Mitchell, *Phys. Rev. B*, **63**: 172419 (2001).
3. Р. Уайт, *Квантовая теория магнетизма* (Москва: Мир: 1985).
4. K. Binder and A. P. Young, *Rev. Mod. Phys.*, **58**: 801 (1986).
5. J. Wu and C. Leighton, *Phys. Rev. B*, **67**: 174408 (2003).
6. J. M. De Teresa, M. R. Ibarra, J. Garcia, J. Blasco, C. Ritter, P. A. Algarabel, C. Marquina, and A. del Moral, *Phys. Rev. B*, **76**: 3392 (1996).
7. S. Freitas, L. Ghivelder, F. Damay, F. Dias, and L. F. Cohen, *Phys. Rev. B*, **64**: 144404 (2001).
8. P. Levy, F. Parisi, L. Granja, E. Indelicato, and G. Polla, *Phys. Rev. Lett.*, **89**: 137001 (2002).
9. F. Rivadulla, M. A. Lopez-Quintela, and J. Rivas, *Phys. Rev. Lett.*, **93**: 167206 (2004).
10. А. Б. Безносков, Е. Л. Фертман, В. А. Десненко, *ФНТ*, **34**: 790 (2008).
11. E. Fertman, D. Sheptyakov, A. Beznosov, V. Desnenko, and D. Khalyavin, *J. Magn. Magn. Mater.*, **293**: 787 (2005).
12. E. O. Wollan and W. C. Koehler, *Phys. Rev. B*, **100**: 545 (1955).
13. E. Fertman, D. Sheptyakov, A. Beznosov, V. Desnenko, and D. Khalyavin, *Physica B: Condens. Matter*, **350**: e9 (2004).
14. A. Beznosov, E. Fertman, V. Desnenko, A. Feher, M. Kajnakova, and A. Loginov, *J. Phys.: Conf. Ser.*, **200**: 032007 (2010).
15. S. Süllo, G. J. Nieuwenhuys, A. A. Menovsky, J. A. Mydosh, S. A. M. Mentink, T. E. Mason, and W. J. L. Buyers, *Phys. Rev. Lett.*, **78**: 354 (1997).
16. А. И. Ахиезер, В. Г. Барьяхгар, С. В. Пелетминский, *Спиновые волны* (Москва: Наука: 1967).