

*Переход парамагнетик-ферромагнетик в манганитах,
обладающих КМС: имеет ли образование
ферромагнитных кластеров с квазиметаллическими
свойствами выше T_C универсальный характер?*

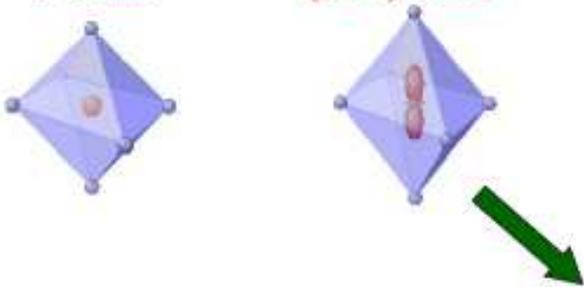
В.А. Рыжов, А.В. Лазута, И.А. Киселев, П.Л. Молканов,
Ю.П. Черненко,
О.П. Смирнов, В.П. Хавронин, Л.А. Аксельрод, В.Н. Забенкин
ПИЯФ РАН

И.О. Троянчук, Д.Д. Халявин
Институт физики твердого тела и полупроводников, НАН, Республики Беларусь

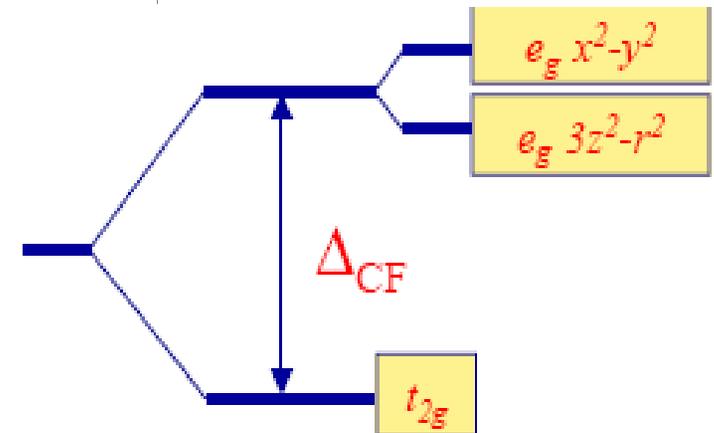
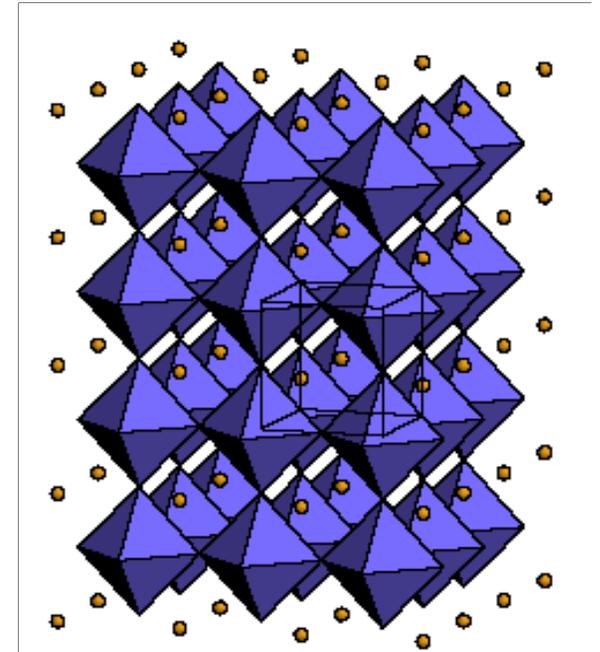
P. Dalmas de Reotier
CEA / DRFMC, Grenoble, France

Colossal Magnetoresistance (CMR) in mixed-valence manganites

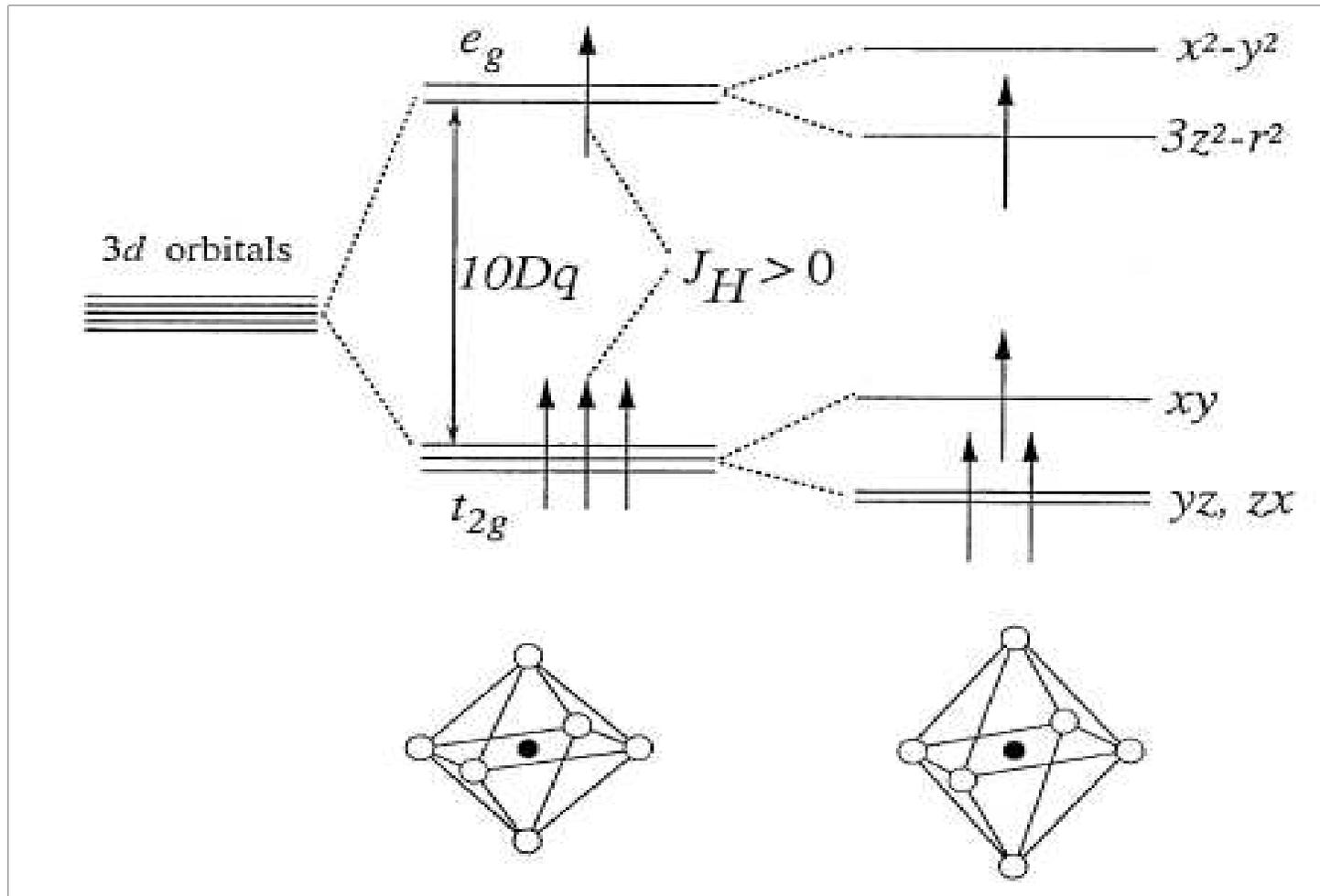
- The largest CMR effects are observed in mixed-valence manganites.
 - e.g. $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$, $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$
- The CMR is largest just above the ferromagnetic transition temperature



Jahn-Teller Polarons



Электронная структура ионов Mn



Field splitting of the five-fold degenerate atomic $3d$ levels into lower t and higher e levels. The particular Jahn-Teller distortion sketched in the figure further lifts each degeneracy as shown. $J_{CF} \sim 2$ eV, $J_H \sim 2 - 3$ eV, $J_{JT} \sim 0.5$ eV, $t \sim 0.3$ eV.

ПРОБЛЕМА

*П-Ф переход в допированных дырками манганитах
И-М переход и эффект КМС*

Соединения :

• **Монокристаллы:** $Nd_{1-x}Ba_xMnO_3$ (допирование $Nd^{3+} \rightarrow Ba^{2+}$);
 $x = 0.23$, $x = 0.25$ (ФИ) и $x = 0.3$ (ФМ)

• **Поликристаллы:** $La_{0.88}MnO_x$ ($x=2.82-2.95$)(допирование изменением содержания O^{2-})

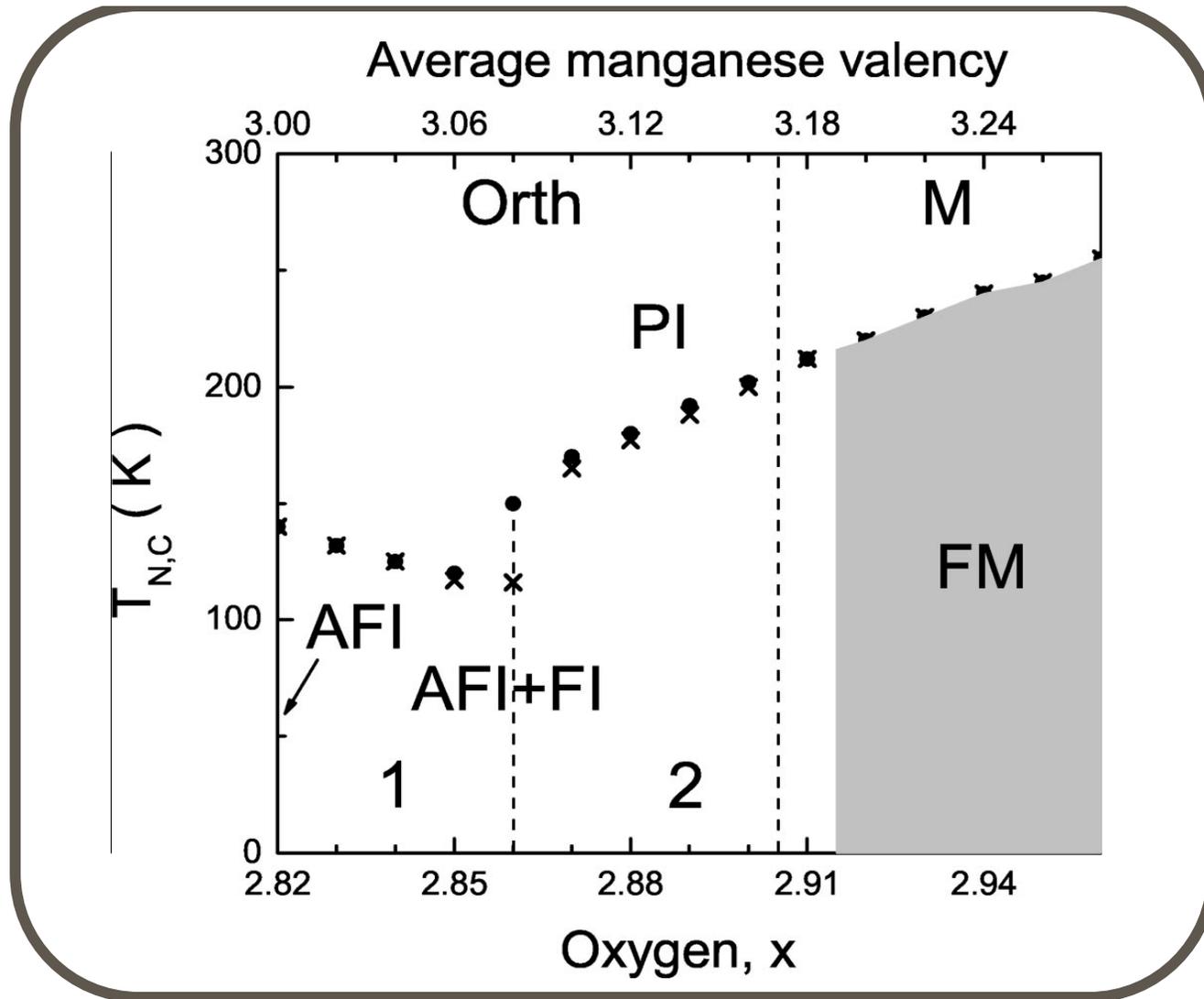
$La_{0.88}MnO_{2.82} \leftrightarrow NdMnO_3$ (ионная модель: La^{3+} , Mn^{3+} , O^{2-})
 $x=2.91$ (ФИ) и $x=2.95$ (ФМ)

П-Ф в изоляторах – ФМ кластеры в П фазе ниже $T^* > T_C$

Анализируется $La_{0.88}MnO_{2.95}$, $T_{IM} = 253 \text{ K} > T_C = 240 \text{ K}$

Структура - дифракция нейтронов

Магнитные свойства - линейная и нелинейные восприимчивости (второго и третьего порядка), ESR, μ SR и деполяризация нейтронов



Magnetic phase diagram of the $\text{La}_{0.88}\text{MnO}_x$ system. Orthorhombic crystal structure, *M*-monoclinic crystal structure. PI, AFI, FI, and FM-paramagnetic insulating, AF insulating, F insulating, and F metallic states, respectively. Filled circles present the temperatures corresponding to the onset of magnetic ordering. Areas 1 and 2 correspond to the concentration regions where an AF or F phase predominates.

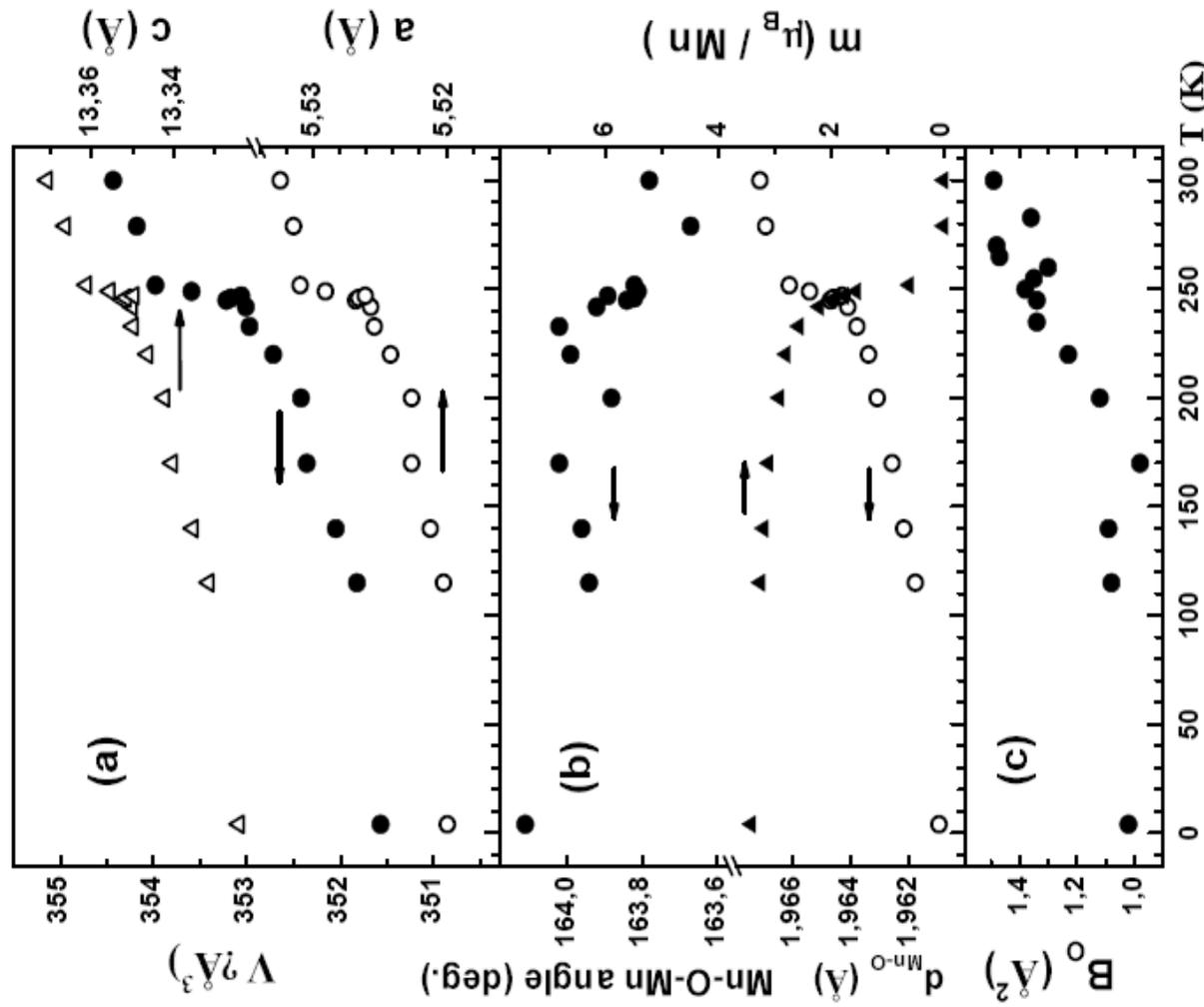
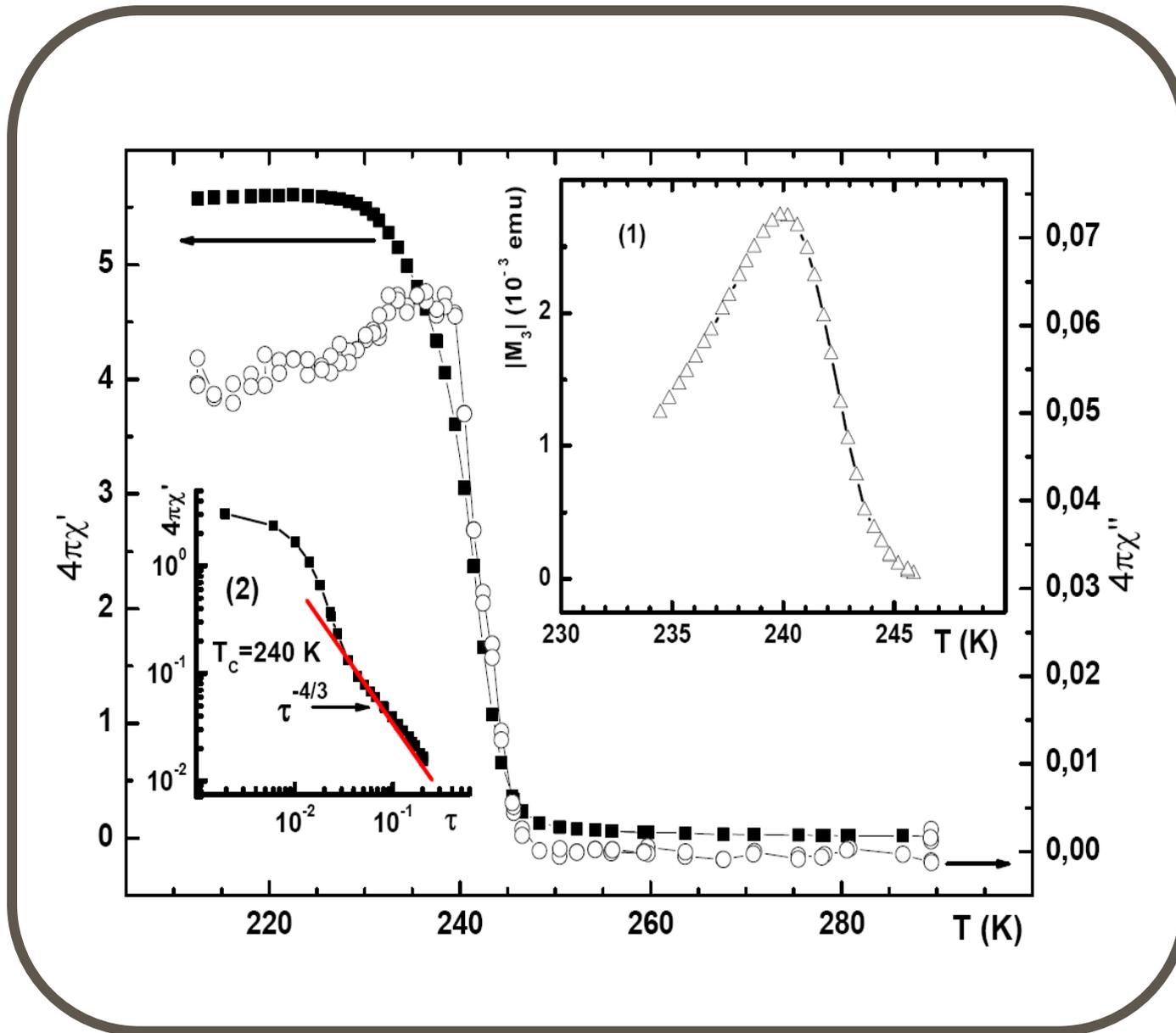
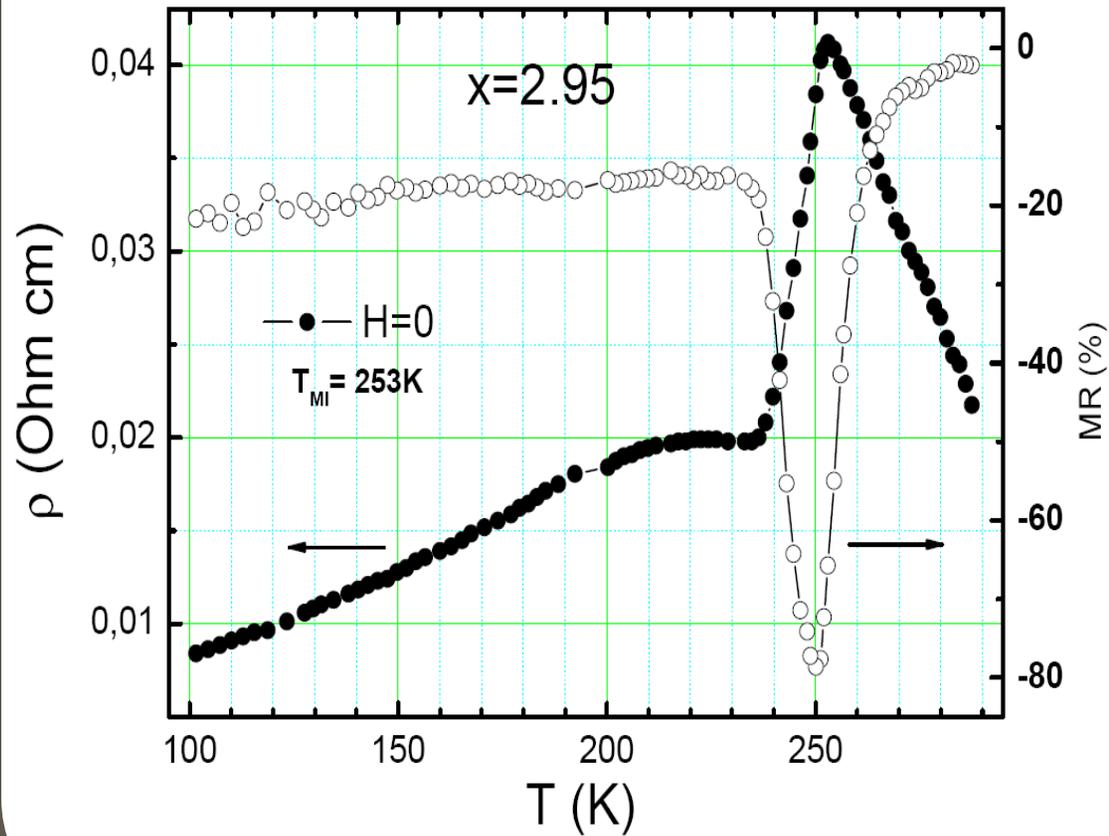


Рис. 1. Зависимость структурных параметров от температуры. (a) параметры элементарной ячейки и ее объем; (b) длина и угол Mn-O связей, магнитный момент; (c) тепловой фактор кислорода. Ошибки не более размера символа.



The temperature dependencies of the linear susceptibility ($\nu = 95$ kHz) and amplitude of the third harmonic of magnetization ($\nu=20$ kHz) (panel (1)) at $h = 1$ Oe. Insert in panel shows the power dependence of $4\pi\chi'$ (solid line).



$T_C \approx 240$ K. The plots of the $\rho(T)$ (closed circles) and magnetoresistivity $MR = \{[R(H=9kOe)-R(H=0)]/R(H=0)\} \cdot 100\%$ (open circles) versus T .

Second harmonic of magnetization, M_2 , in parallel steady and ac - harmonic magnetic fields ($H(t) = H + h \sin\omega t$)

- M_2 - pseudovector and even function of $h \Rightarrow M_2(H)$ - odd in H with $M_2(0) = 0$ in P phase ($M_2 \propto H$ at $H \rightarrow 0$).
High sensitivity to the appearance of spontaneous magnetization, because in this case $M_2 \neq 0$ at $H=0$.
- When $M_2 \propto h^2$, $M_2(\omega, H) = \chi_2(\omega, H) h^2$, χ_2 - susceptibility of second order with static limit $\chi_2(0, H) = \text{Re}\chi_2(0, H) = (1/2)\partial^2 M(H)/\partial H^2$, $\text{Im}\chi_2(0, H)=0$.

$$(\partial/\partial t)[\Delta M(t)] = -\Gamma(H(t)) [\Delta M(t) - \chi_1 h(t) - \chi_2 h^2(t)] \quad (\text{Bloch eq.})$$

$\chi_1(T, H) = \partial M(T, H)/\partial H$, $\chi_2(T, H) = (1/2)\partial^2 M(T, H)/\partial H^2$, $\Delta M(t) = M(t) - M_0$
(M_0 - equilibrium value), Γ - relaxation rate of uniform magnetization.

$$\chi_1(\omega) = \Gamma/(-i\omega + \Gamma)\chi_1(0)$$

$$\chi_2(\omega) = \Gamma/(-i2\omega + \Gamma)\chi_2(0) - i\omega(\partial\Gamma/\partial H)\{(-i2\omega + \Gamma)(-i\omega + \Gamma)\}^{-1}\chi_1(0).$$

M₂ in 3D isotropic ferromagnet above T_C

$H(t) = H + h \sin \omega t$, $f = \omega/2\pi = 15.7$ MHz, $h < 30$ Oe, $H < 300$ Oe.

In the measurements $M_2 \propto h^2$, $M_2(\omega, H) = \chi_2(\omega, H) h^2$.

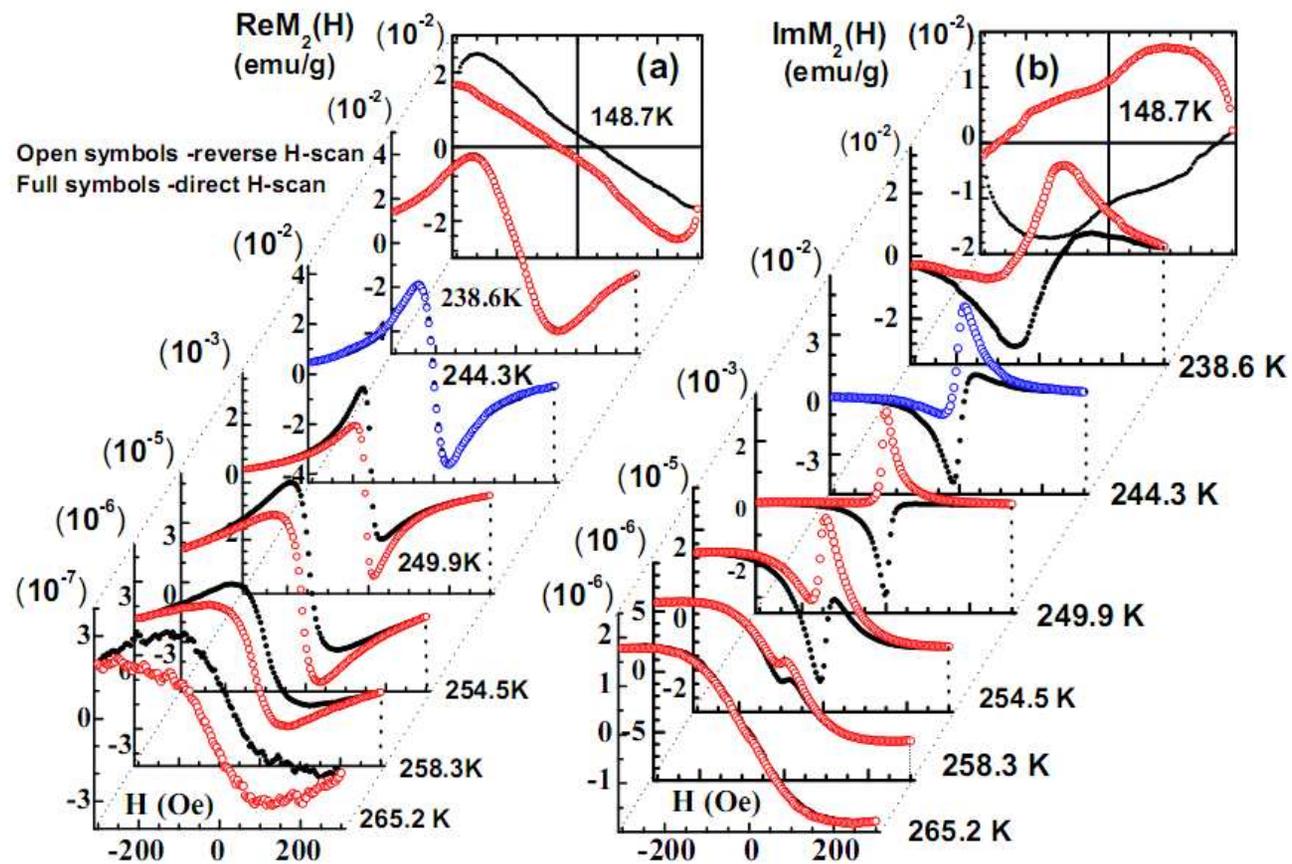
$\omega/\Gamma \ll 1$ ($\Gamma > 500$ Oe (ESR)) $\Rightarrow \text{Re } M_2(\omega, H) \propto \text{Re } \chi_2(0) \propto \partial^2 M(H)/\partial H^2$. In weak field regime ($g\mu H < \Omega(\tau) = T_C \tau^{5/3}$), $\text{Re } M_2 \propto H \tau^{-14/3}$ ($\tau_H = g\mu H/T_C$)^{3/5} = $2.5 \cdot 10^{-3}$ { $H = 300$ Oe, $T_C = 240$ K}, $T_C + 1$ K).

$\text{Im } M_2$ is determined by the term with $\partial\Gamma/\partial H$. It has more complicated behavior (approximately linear in H) being related to a spin diffusion mode. In the first approximation $\text{Im } M_2 \propto H \tau^{-19/6}$.

Expectations

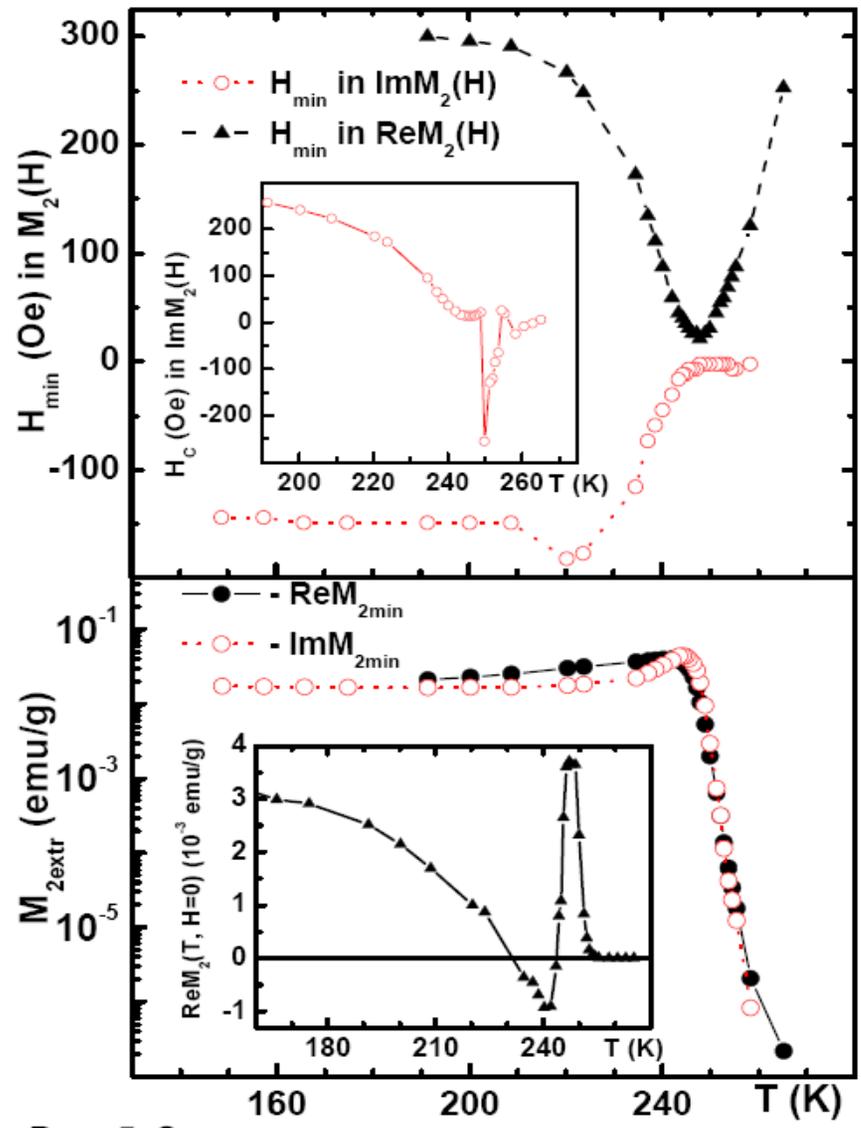
$$\text{Re } M_2 \propto H \tau^{-14/3}$$

$$\text{Im } M_2 \propto H \tau^{-19/6} \cdot G(H, \tau), \quad G \text{ is the known, weakly changed function.}$$

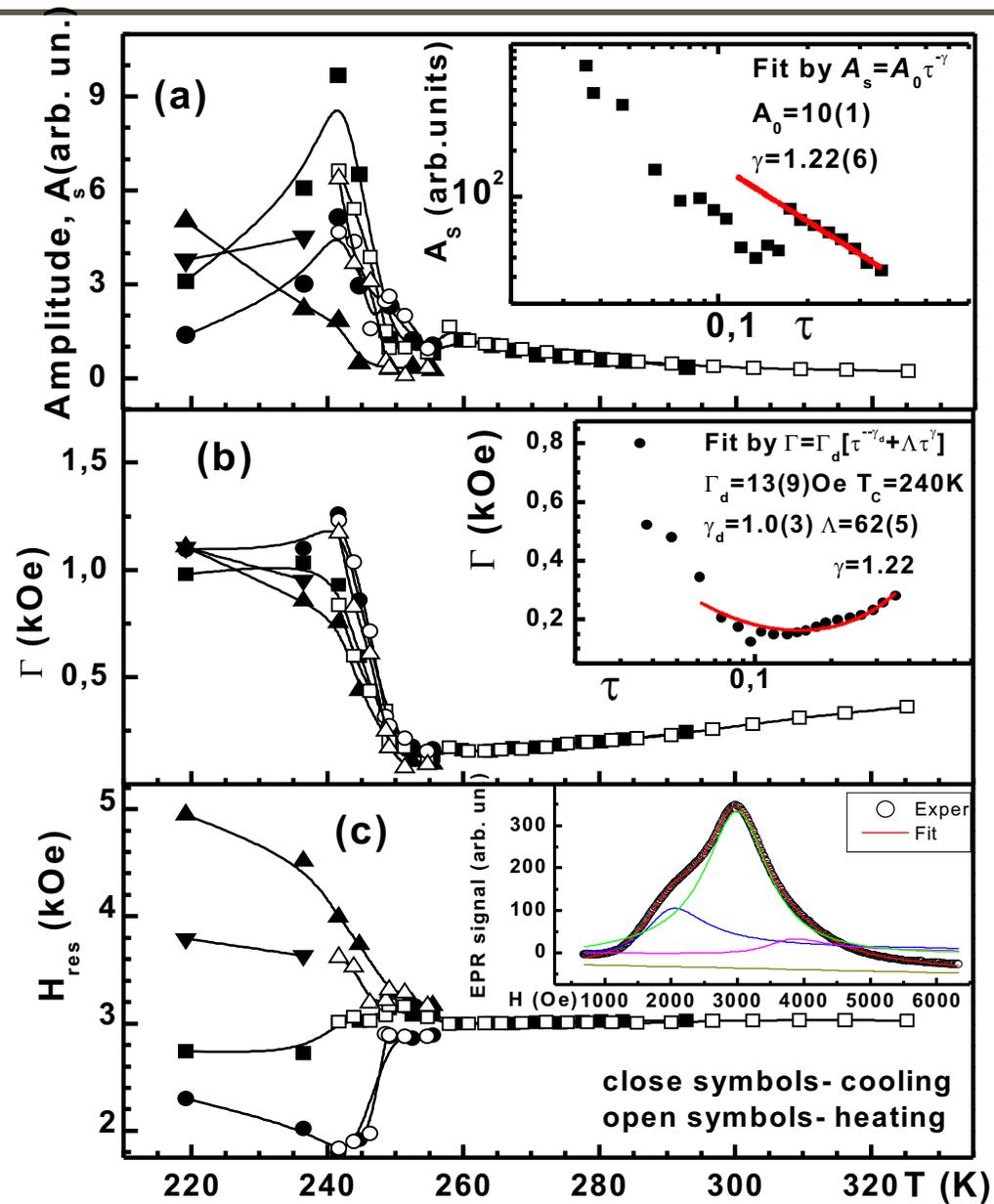


La_{0.88}MnO_{0.95}. Two phase components of the second harmonic of magnetization M_2 as the functions of the steady magnetic field H at some temperatures. $T_C = 240$ K.

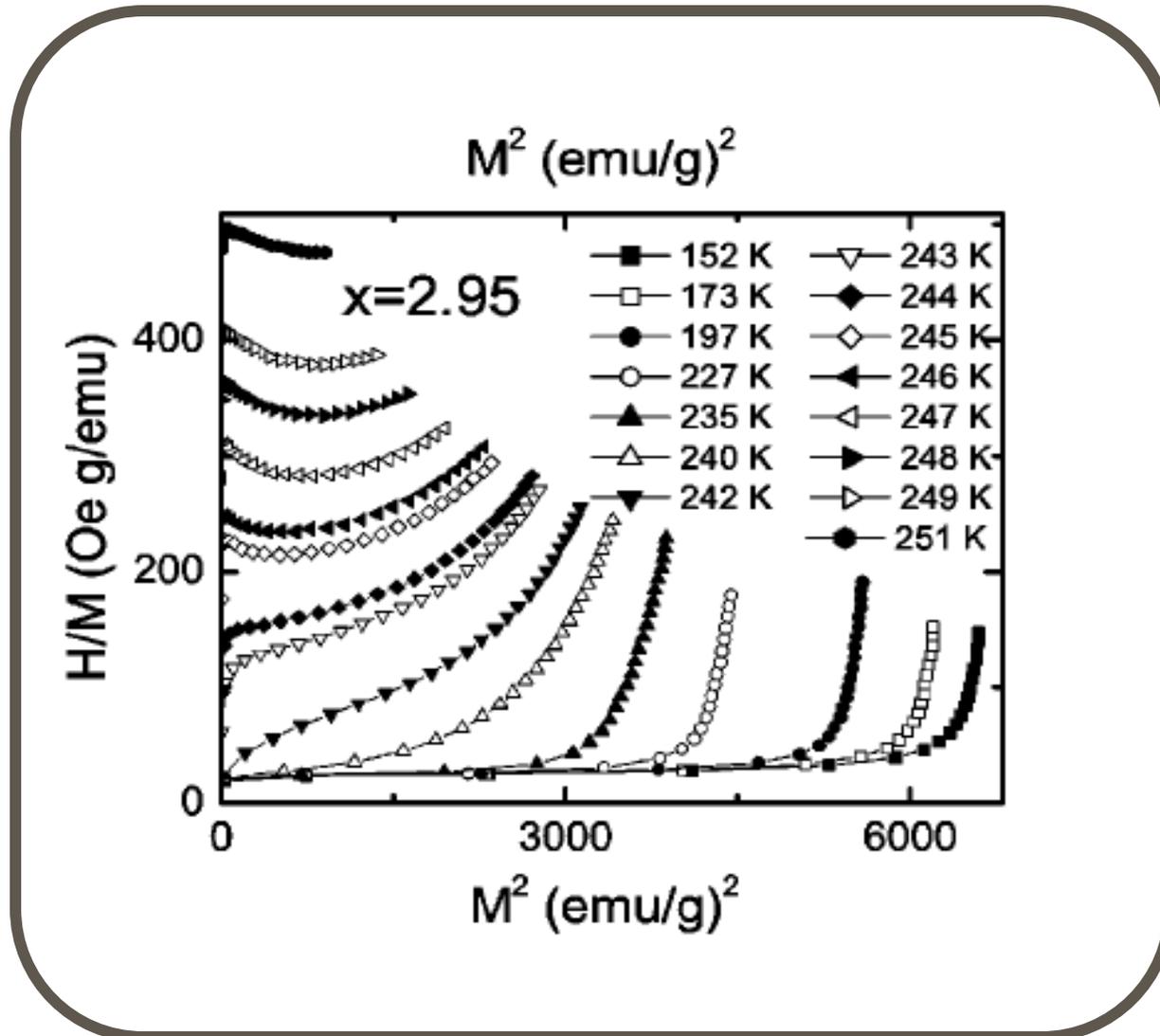
$ImM_2(H, T)$ for $T > T^* \approx 258$ K \leftrightarrow 3D isotropic F. At $T^* > T > T_C$ - anomalous response in weak $H_m \approx 10$ Oe. H_m is T -independent down to T_C , signal increases (500, ImM_2). Anomalous and normal ($H \approx 250$ Oe) signals coexist down to $T_C \rightarrow$ inhomogeneous magnetic state.



Температурные зависимости величины M_2 в экстремумах и положения экстремумов в поле H для $\text{Re}M_2$ and $\text{Im}M_2$. Вставки - $\text{Re}M_2(H=0)$ и “коэрцитивное” поле для $\text{Im}M_2(H)$.



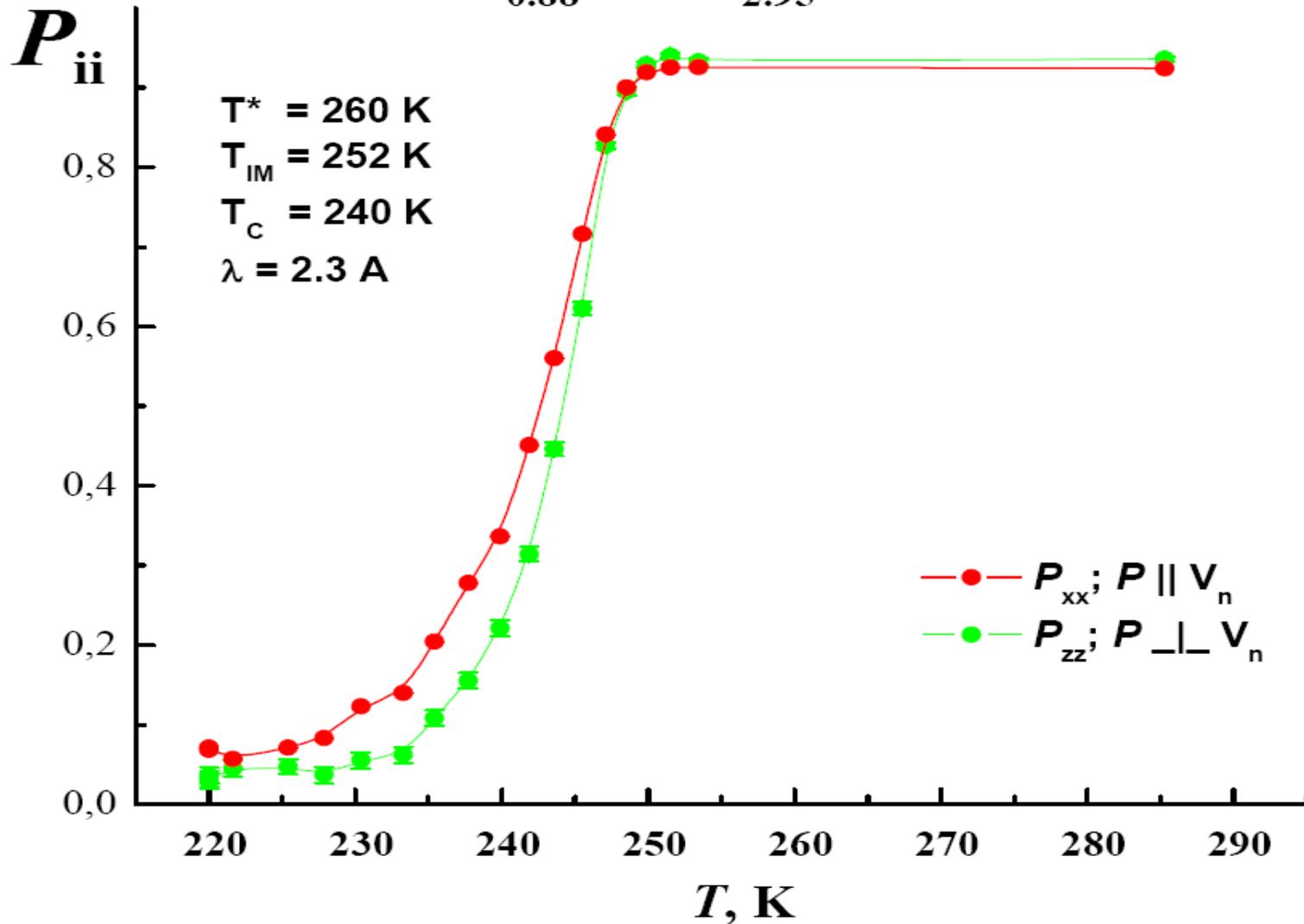
$\text{La}_{0.88}\text{MnO}_{2.95}$. Зависимость амплитуды (a), полуширины (b) и резонансного поля (c) от температуры.



$T_C \approx 240 \text{ K}$. H/M vs M^2 plot in the vicinity of T_C .

$$H/M = 1/\chi + BM^2 + \dots$$

$B > (<) 0 \leftrightarrow$ second (first) order transition.



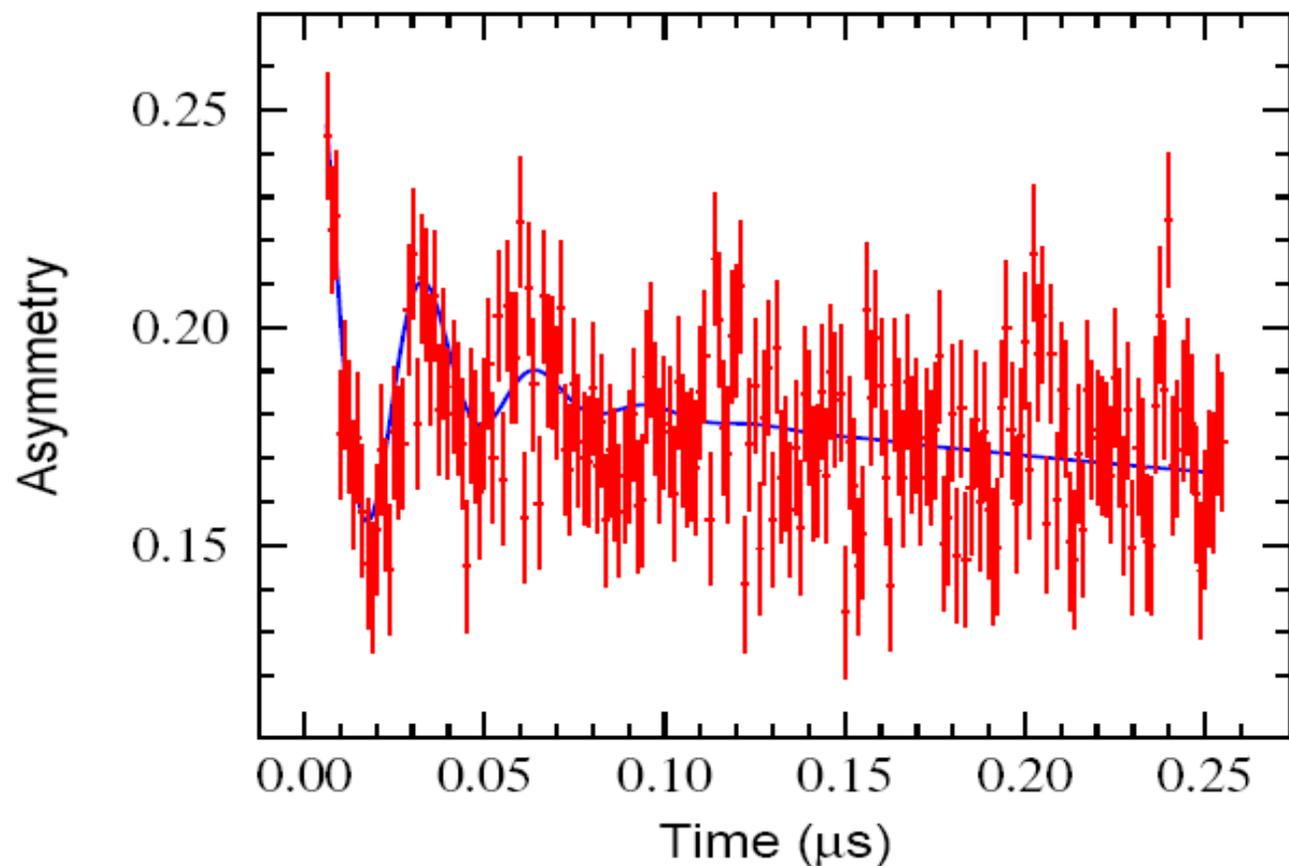
Температурная зависимость поляризации проходящих через образец нейтронов.

$$P = P_0 \cdot \exp(-1/3(\mu B/E)^2 k^2 R c^{1/3} L)$$

gps06_3247_1

240 K

0 mT



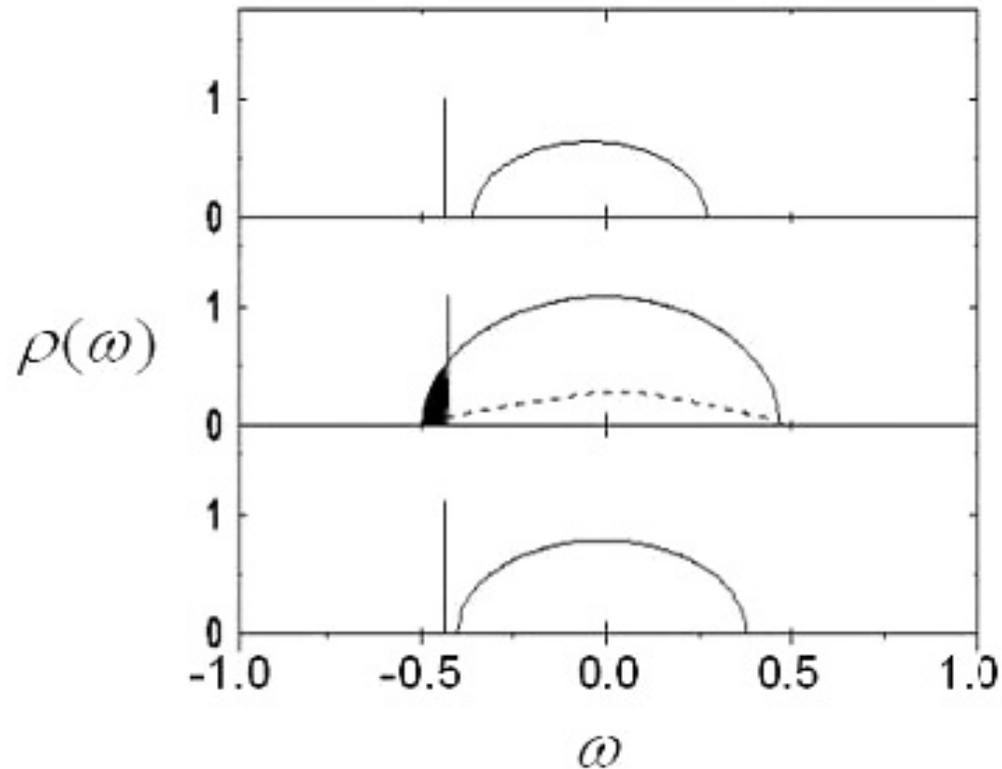
$\cos^* \exp + \exp^* \text{stretched exp}$

27.3 Mev

$a_1 = 0.084(21)$, $\nu_1 = 31.7(1.6)$, $\varphi_1 = 331(11)$ $\lambda_1 = 43(11)$

$a_1 = 0.205(3)$, $\lambda_1 = 0.188(2)$, $\alpha_1 = 0.517(18)$

Спектр μSR при 240 К .



Two band model.

Spectral density ($E_{JT} = -0.5$ eV, $D = 1.2$ eV, $U = 5$ eV, $J_F = 2$ meV) : (a) $x = 0.1$, $T = 0$ (FI), (b) $x = 0.3$, $T = 180$ K ($< T_C = 240$ K) (FM), occupied band states are shown shaded, (c) $T = 350$ K (PI). Vertical line is the l polaron level.

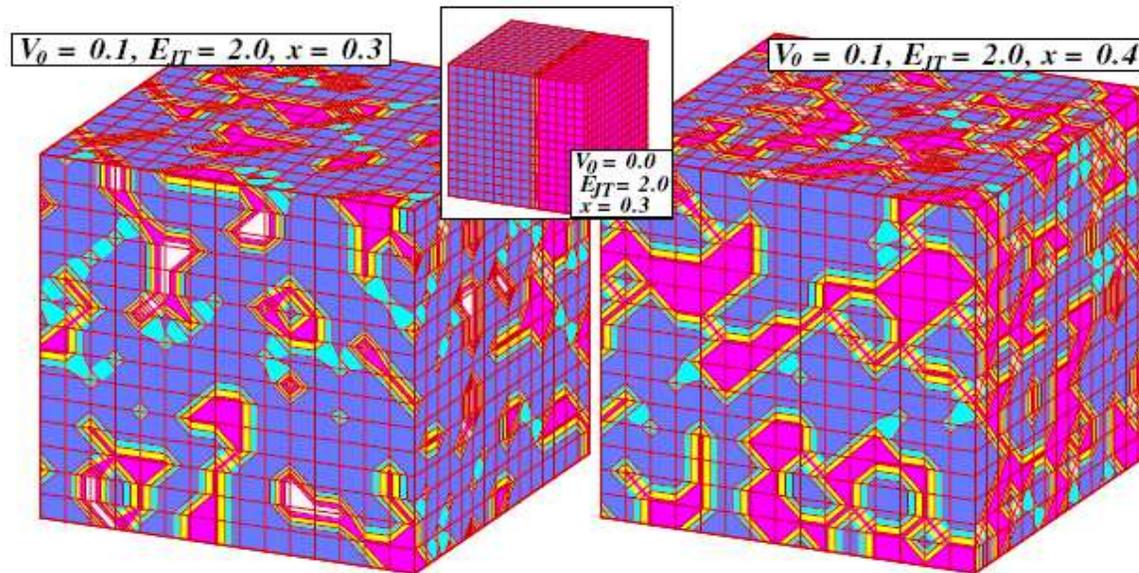


FIG. 1 (color online). Real space electronic distribution obtained from simulations on a 16^3 cube. Magenta (darkest) denotes hole clumps with occupied b electrons, white (lightest) denotes hole clumps with no b electrons, cyan (2nd lightest) denote singleton holes, and light blue (2nd darkest) represents regions with ℓ polarons. Left: Isolated clumps with occupied b electrons (b -electron puddles). Right: Larger doping; percolating clumps. Inset: “macroscopic phase separation” absence of long range Coulomb interaction ($V_0 = 0.0$).

THE END

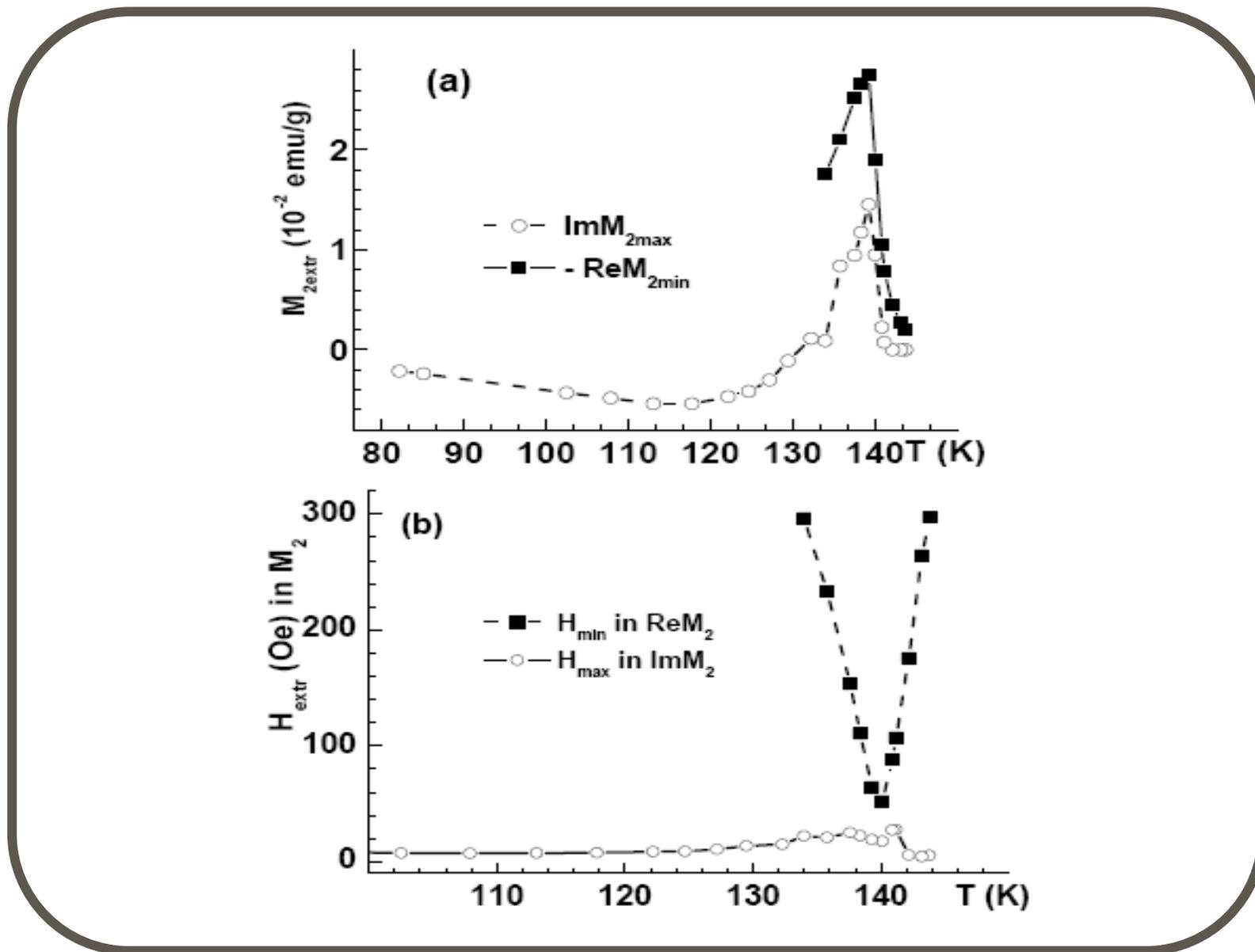
Experimental details

Samples

- $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{O}_3$ single crystals, $x = 0.25$ /PI -FI transition/, $x = 0.3$ /PI – FM/
- $\text{La}_{0.88}\text{MnO}_x$ powder, $x = 2.91$ /PI -FI transition/, $x = 2.95$ /PI – FM/

Measurements

1. Structure: powdered neutron diffraction.
2. Linear susceptibility, third harmonic of magnetization and resistivity.
3. Second harmonic of magnetization, M_2 , in the parallel steady and *ac*-harmonic magnetic fields.
4. Magnetization in $H = 1$ kOe at zero field (ZFC) and field cooling (FC) regimes.
5. ESR.



$\text{Nd}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$: Температурные зависимости величины M_2 в экстремумах (a) и положения экстремумов в поле H (b) для $\text{Re}M_2$ and $\text{Im}M_2$.

- Манганиты – *идеальные соединения для магнитных сенсорных устройств*. В них конкурируют два основных состояния– металлическое и полупроводниковое и температура перехода металл-диэлектрик (М-Д), T_{MD} , (где достигается максимальная чувствительность к внешним полям) близка к комнатной (Jin, McCormack et al., 1994). **Магнитное поле вызывает драматические эффекты, индуцируя М-Д фазовый переход или сдвигая его температуру**. Однако, количественное понимание физики манганитов пока не достигнуто и соединения с нужными свойствами (*для применения в магнитных устройствах хранения информации*) не получены.
- Манганиты - типичная система с сильными электронными корреляциями, в которой спиновые, зарядовые, орбитальные и структурные степени свободы сильно взаимосвязаны**. Это приводит к *богатой фазовой диаграмме*, характеризующейся образованием **неоднородных спиновых и зарядовых состояний** (фазовое разделение - ФР), **орбитально и/или зарядово упорядоченных областей, страйповых структур, ферромагнитного металла, поляронной жидкости** и т.д., в зависимости от типа Ln и А элементов и уровня допирования. Поэтому манганиты рассматриваются как тестовая система для проверки новых теорий физики конденсированного состояния, способных пролить свет и на другие нерешенные проблемы, например, механизм ВТСП.

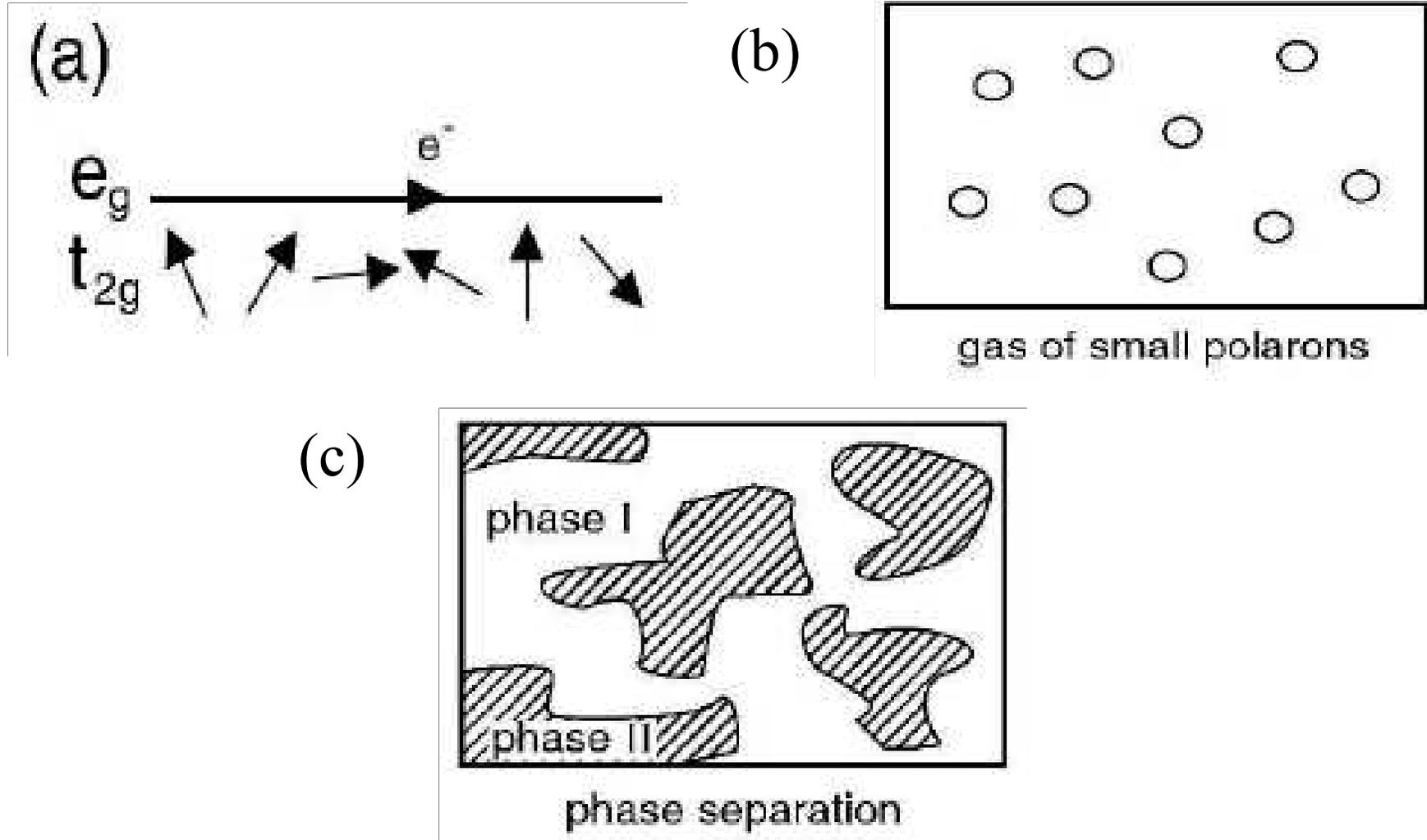


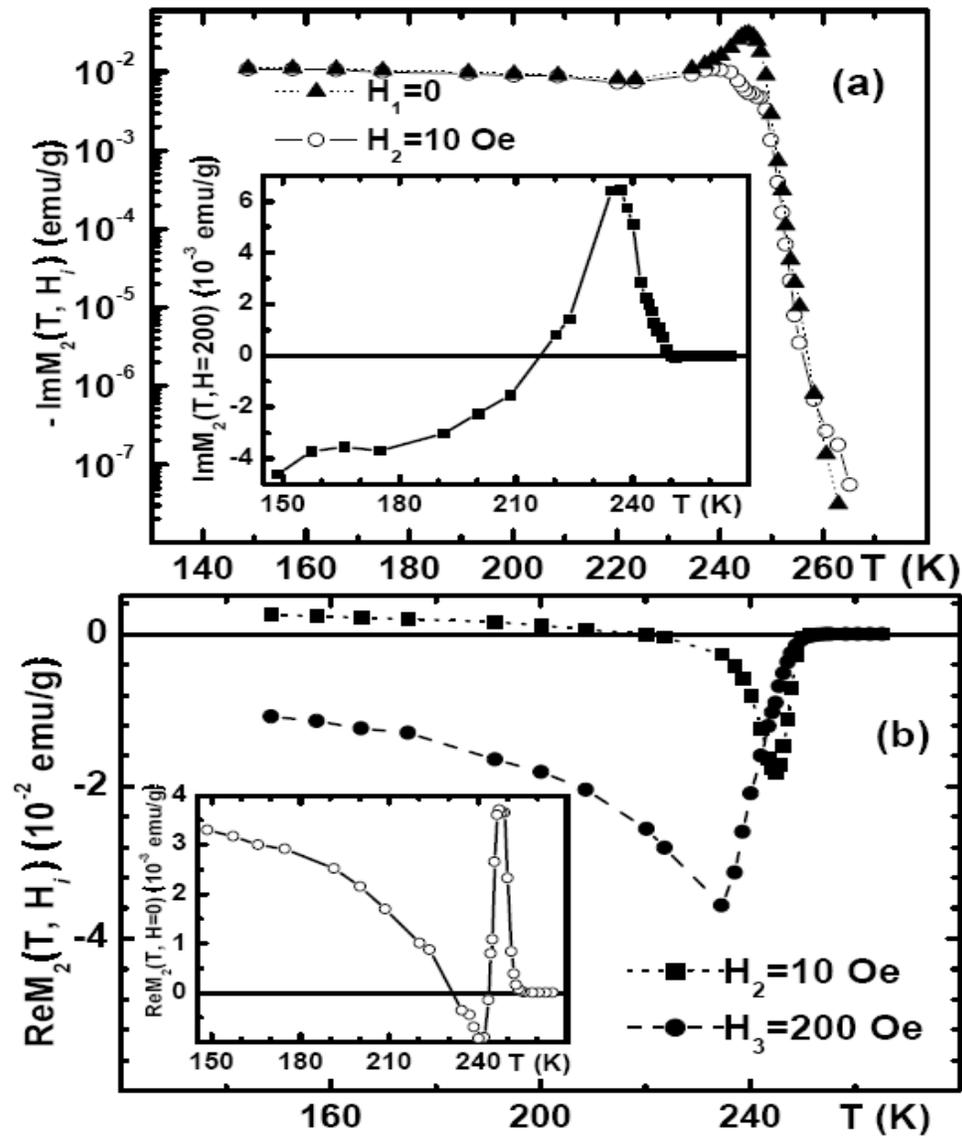
FIG. 4. Schematic representation of theories for manganites. (a) is a simple “double exchange” scenario, without phase competition. (b) is based on a gas of polarons above the Curie temperature T_C , also without phase competition. In (c), a phase-separated state above the ordering temperatures is sketched.

Важными нерешенными вопросами физики манганитов остаются :

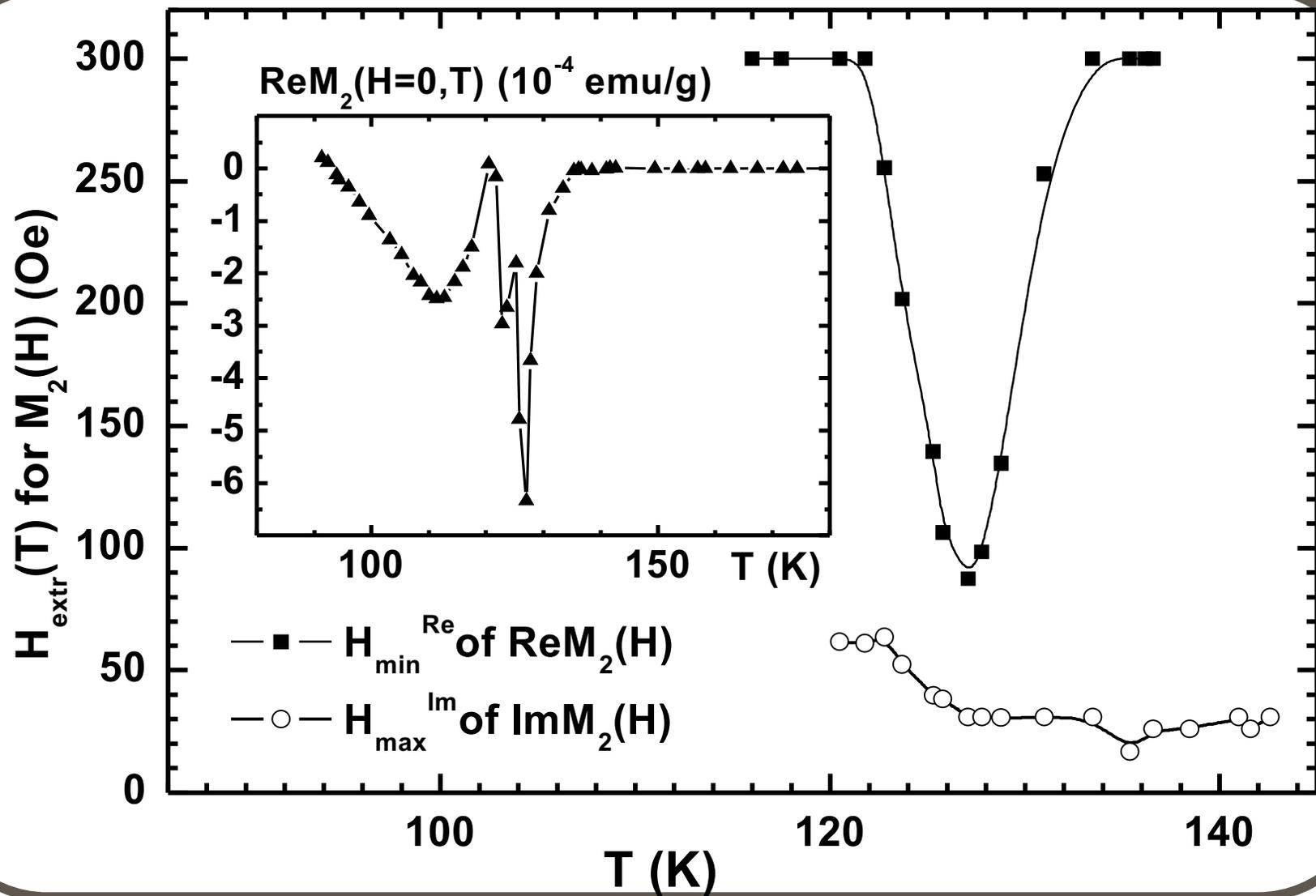
1. **Физика** и тип фазового перехода (перколяционный?) парамагнетик-ферромагнетик (П-Ф), влияние на него немагнитных степеней свободы;
2. физические причины образования ферромагнитного диэлектрического (ФД) основного состояния, выходящего за рамки модели двойного обмена Зинера;
3. физические причины трансформации П-Ф перехода без изменения зарядового состояния [с ФД основным состоянием] в П-Ф переход с изменением зарядового состояния образца (сопровождается переходом изолятор-металл) при увеличении уровня допирования;
4. с этим тесно связан вопрос о физических причинах формирования гетерофазного магнитного состояния (фазового разделения);
5. физическая природа неоднородного состояния (кластеры другой фазы в П-матрице ?) образующегося в критической парамагнитной области ($T_C \leq T \leq T^*$, а иногда и выше T^*);
6. физическая природа зарядово упорядоченного состояния (волновые функции e_g электронов имеют значительную примесь p -орбиталей кислорода);
7. разработка теории правильно описывающей П-Ф переход и его трансформацию при изменении x , а также эффект КМС.

- **В выполненных нами ранее исследованиях** фазового перехода из парамагнитного в ферромагнитное состояние в псевдокубическом $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ $x = 0.23$ манганите с диэлектрическим ферромагнитным основным состоянием, обладающем свойством колоссального магнитосопротивления (КМС), **был обнаружен его необычный сценарий**. Он состоял в смене режима развивавшегося перехода II рода при некоторой T^* выше температуры Кюри T_C . Причиной было возникновение новой магнитной фазы (аномальной) с аномально сильными нелинейными свойствами и формирование гетерофазного магнитного состояния. С понижением T аномальная фаза приводила к появлению особенности в $\rho(T)$ зависимости и ферромагнитно упорядочивалась вместе со второродной фазой при $T = T_C$.
[Письма в ЖЭТФ 73 (2001) 369;
ЖЭТФ 121 (2002) 678; Sol. St. Comm. 128 (2002) 41].

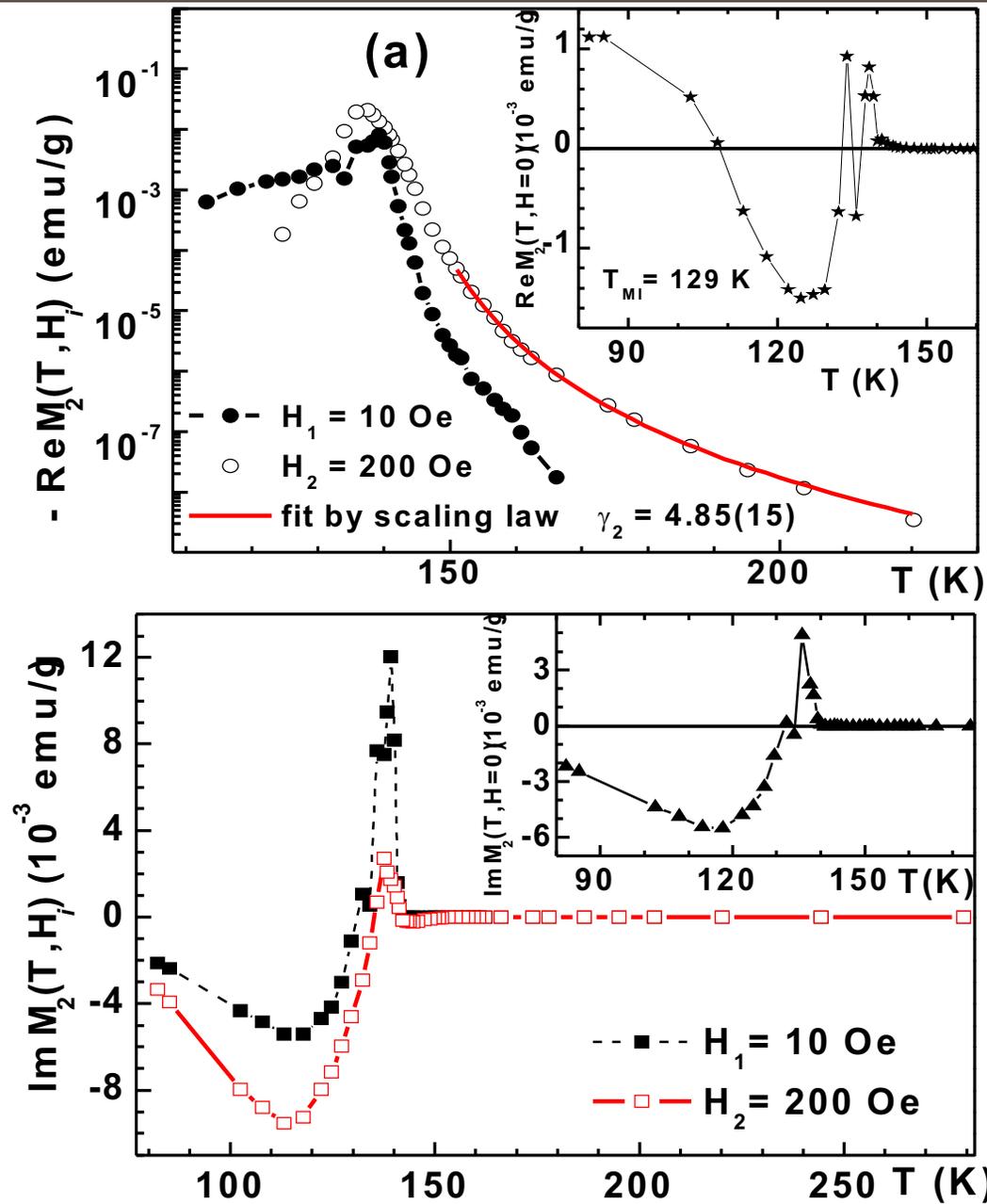
- **Данная работа посвящена исследованию физики П-Ф перехода в псевдокубических $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ $x = 0.25; 0.3$ манганитах (монокристаллы) и должна ответить на вопрос сохраняется ли этот сценарий с увеличением допирования в составах, как сохраняющих изоляторное состояние ниже T_C , так и испытывающих переход металл-диэлектрик.**
Такой сценарий перехода естественным образом соответствовал бы многочисленным экспериментальным данным о гетерофазном (фазово разделенном) состоянии манганитов ниже T_C , включая сосуществование двух Ф фаз – диэлектрической и металлической.
-



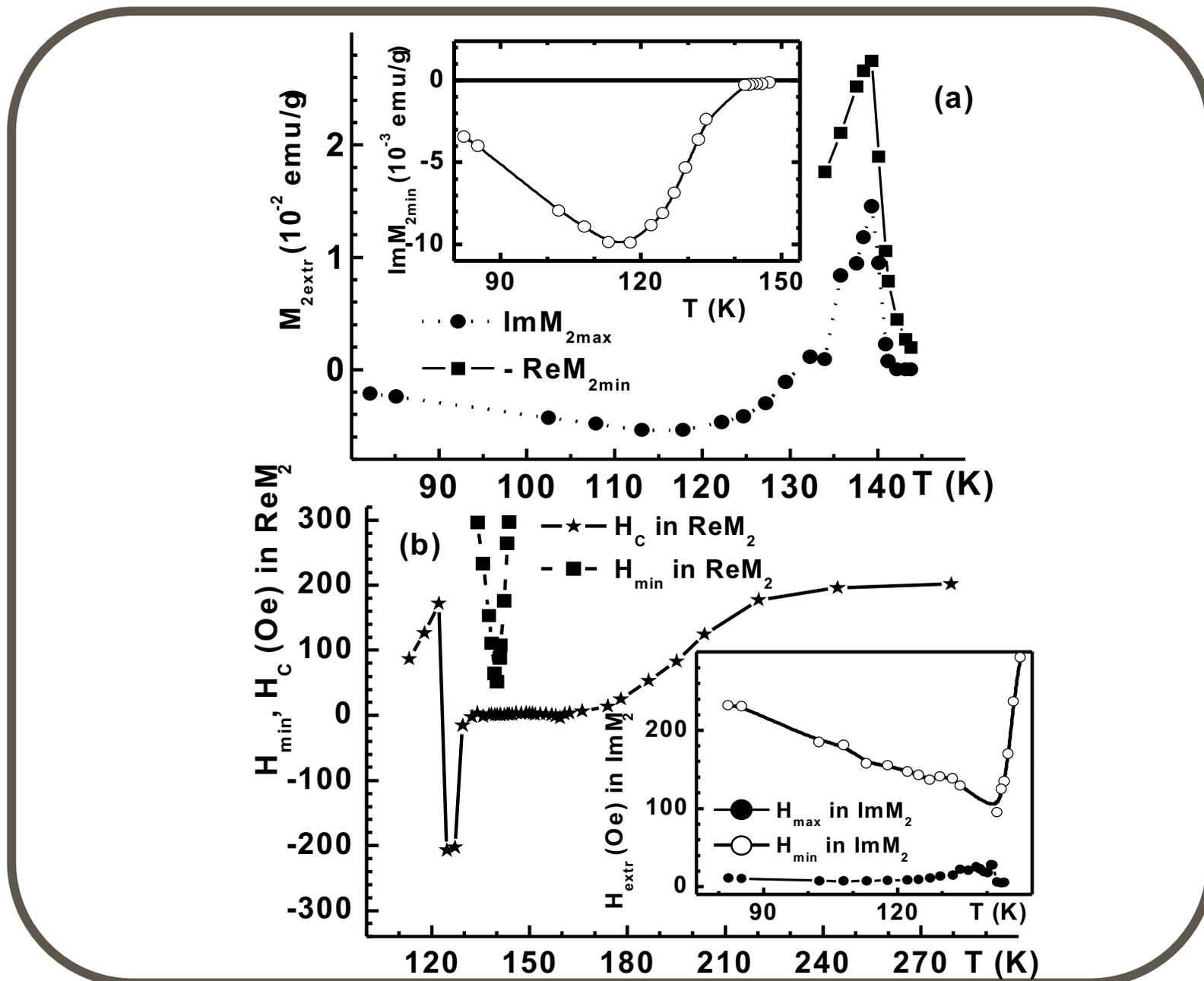
O_{2.95} -ferromagnetic clusters. I.O. Troyanchuk et al., J. Phys.: Cond. Matt. **11** (1999)



$\text{Nd}_{0.75}\text{Ba}_{0.25}\text{MnO}_3$: H -positions of the $\text{Re} M_2(H, T)$ and $\text{Im} M_2(H, T)$ extremes near T_C : Inset displays the value of $\text{Re} M_2(H = 0, T) \propto M_{\text{sp}}$ versus T . The lines are a guide for the eyes.



$\text{Nd}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$: $\text{Re} M_2(H, T)$ и $\text{Im} M_2(H, T)$ при разных значениях H : На вставках приведены зависимости $\text{Re}M_2(H = 0, T) \propto M_{sp}$ и $\text{Im}M_2(H = 0, T)$.



$\text{Nd}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$: Температурные зависимости величины M_2 в экстремумах (a) и положения экстремумов в поле H (b) для $\text{Re}M_2$ and $\text{Im}M_2$. На нижней панели приведена $H_{\text{C}}(T)$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

- В $Nd_{1-x}Ba_xMnO_3$, $x=0.25$, манганите со структурой близкой к кубической и ФД основным состоянием получены следующие результаты:
- 1. **M_2 -data**. Как и в $x=0.23$ составе, в области $2T_C > T > T^* > T_C$ развивается П-Ф фазовый переход II рода. Ниже T^* первородным образом возникает новая (аномальная) фаза с другими критическими свойствами, обладающая аномально сильными нелинейными свойствами в слабых магнитных полях и квазиметаллической проводимостью. В области $T^* \geq T > T_C$ формируется гетерофазное (фазо-разделенное, ФР) магнитное состояние. Обе фазы упорядочиваются Ф образом в T_C . Увеличение уровня допирования приводит к повышению T_C , очень слабому понижению T^* и росту объема аномальной фазы.
- В $Nd_{0.7}Ba_{0.3}MnO_3$ с ФМ основным состоянием качественно картина такая же. Еще больше уменьшается область между T^* и T_C и возрастает объем аномальной фазы, что приводит к перколяционному М-Д переходу. Существенные отличия в M_2 отклике наблюдаются лишь ниже T_{MI} .
- 2. **$M(H)$ and MR** в $x=0.25, 0.3$ манганитах показывают почти полное подавление вклада аномальной фазы в отклик в относительно больших полях $H > 1$ кЭ, что сильно затрудняет ее обнаружение в таких экспериментах. **Обнаружено лишь:** В $Nd_{0.75}Ba_{0.25}MnO_3$ в $M(H) \rightarrow$ сохраняется отличие $M_{FC} - M_{ZFC}$ выше T_C , а в MR \rightarrow слабый T -гистерезис. В $Nd_{0.7}Ba_{0.3}MnO_3$ разница $M_{FC} - M_{ZFC}$ выше T_C пропадает, а в спектрах MR T -гистерезис увеличивается.