



НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР  
«КУРЧАТОВСКИЙ ИНСТИТУТ»



ПЕТЕРБУРГСКИЙ ИНСТИТУТ ЯДЕРНОЙ ФИЗИКИ

Россия, 188300, Ленинградская область, г. Гатчина, Орлова роща

---

# Магнитно-электронное фазовое разделение выше $T_c$ в $^{154}\text{Sm}_{0.32}\text{Pr}_{0.18}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ манганите.

А.И. Курбаков<sup>1</sup>, В.А. Рыжов<sup>1</sup>, В.В. Рунов<sup>1</sup>, В.В.  
Дериглазов<sup>1</sup>, С. Martin<sup>2</sup>, А. Maignan<sup>2</sup>

<sup>1</sup> *Петербургский институт ядерной физики НИЦ «Курчатовский институт»*

<sup>2</sup> *Laboratoire CRISMAT, UMR 6508 ISMRA et Universite de Caen, Boulevard de Marechal Juin, 14050 Caen, France*

## Проблемы и задачи

Эффект КМС в манганитах  $\text{Ln}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$  ( $\text{Ln}=\text{La,Pr,Sm}$ ;  $\text{A}=\text{Ca,Sr}\dots$ ) со структурой перовскита наблюдается вблизи П-ФМ перехода в составах как с изоляторным (И), так и металлическим (М) основными состояниями.

Магнитное поле может изменить или фазовое равновесие или  $T_C$ . Огромное изменение полем  $R$  предполагает присутствие в манганитах проводящей М фазы.

М фаза, ФМ кластеры с М свойствами в П-И матрице образуется выше  $T_C$  в результате магнитно-электронного фазового разделения (МЭФР).

Концентрация кластеров зависит от  $x$  и  $T$ .

При ее приближении к перколяционному происходит И-М переход.

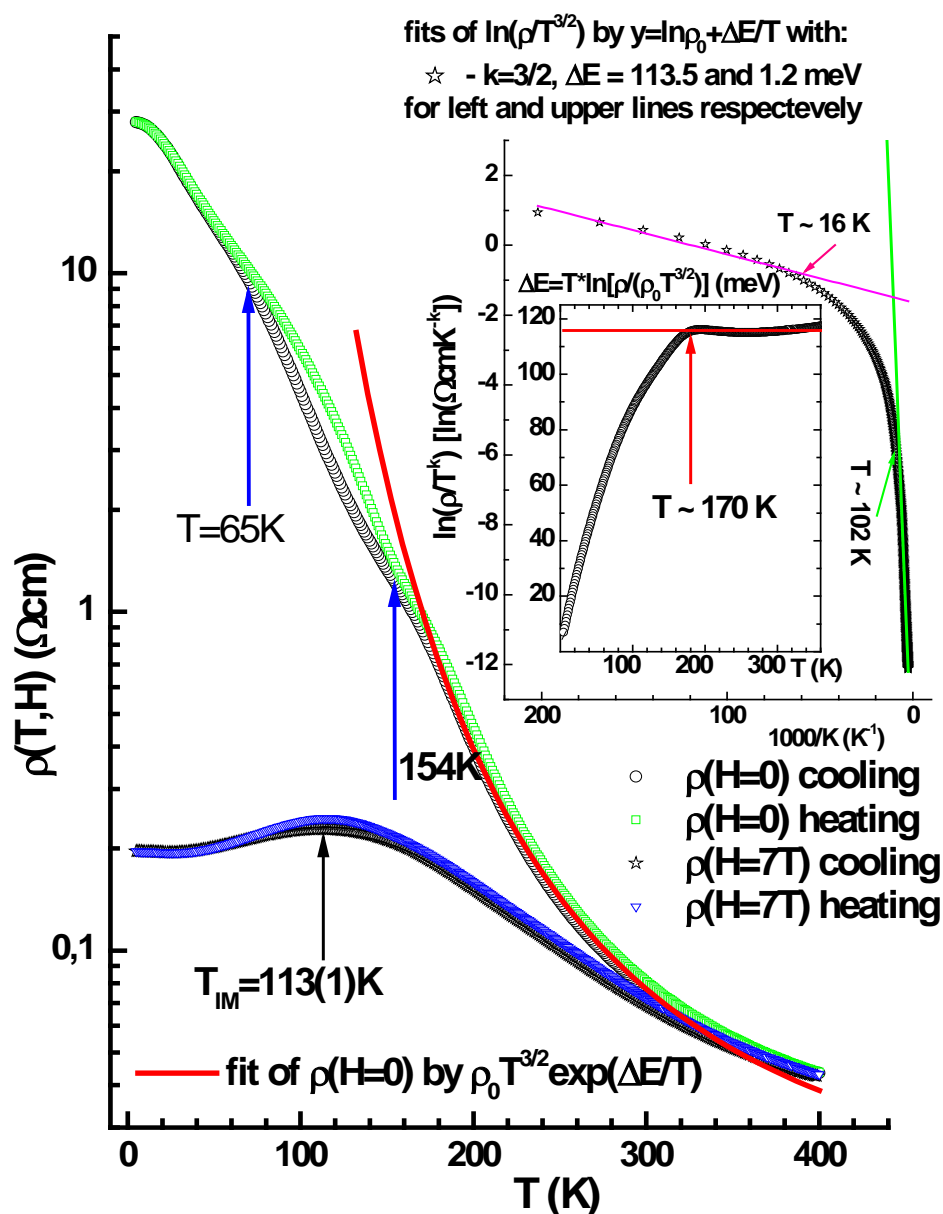
Связь МЭФР с П-ФМ переходом и структурными особенностями еще плохо изучена, фактически нет описания П-ФМ и И-М переходов. Нет информации о магнитных и геометрических характеристиках кластеров.

Малый относительный объем кластерной фазы создает проблемы с выделением ее вклада из суммарного с матрицей магнитного отклика.

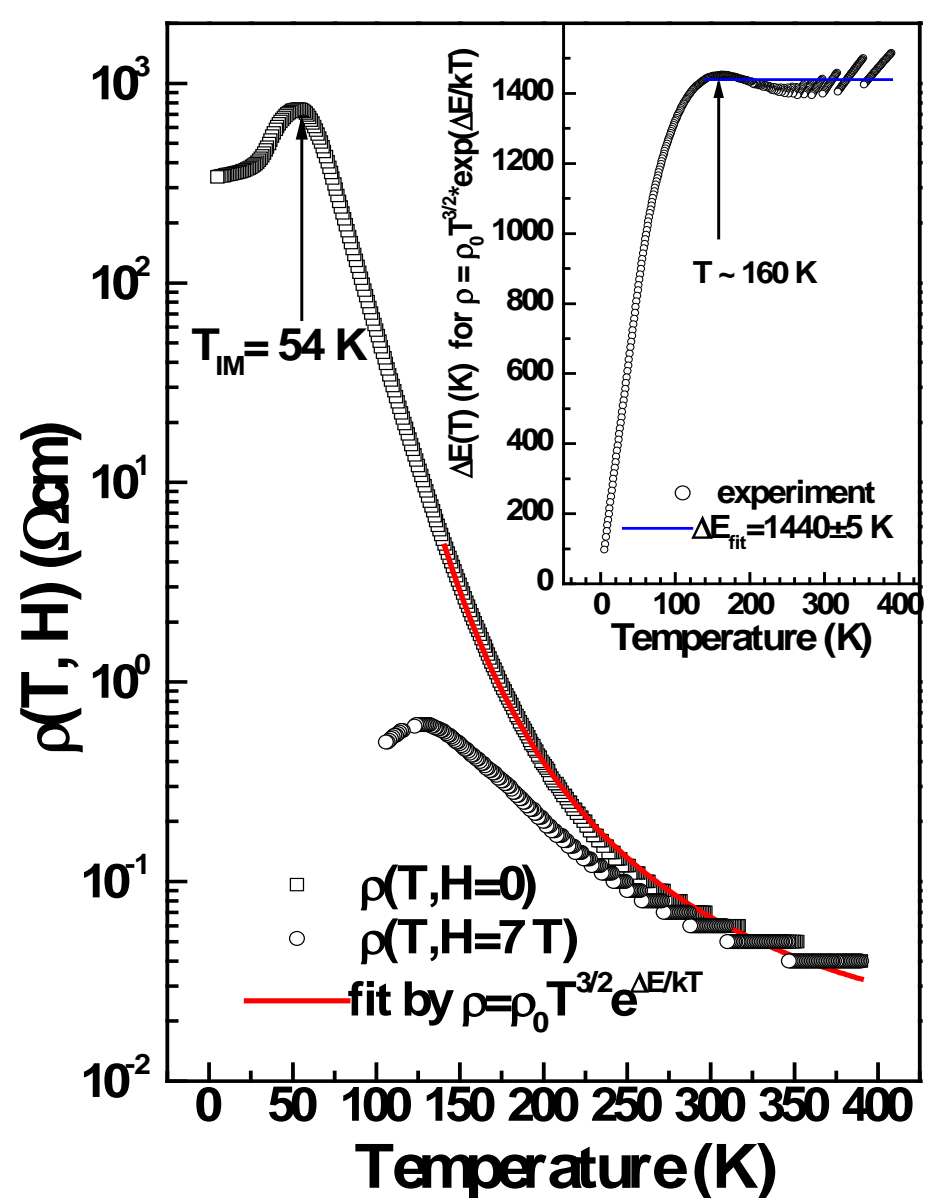
Составы вблизи половинного допирования представляют особый интерес для изучения. В них наблюдаются орбитальное и/или зарядовое упорядочение, сопровождаемое АФ упорядочением, которые могут драматически влиять на МЭФР.

*Исследовался:* поликристаллический КМС манганит  $\text{Sm}_{0.32}\text{Pr}_{0.18}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$  ( $\text{Sm}^{3+}(\text{Pr}^{3+}) \rightarrow \text{Sr}^{2+}$ , смешанно-валентное состояние, большая ширина зоны  $W$ ).

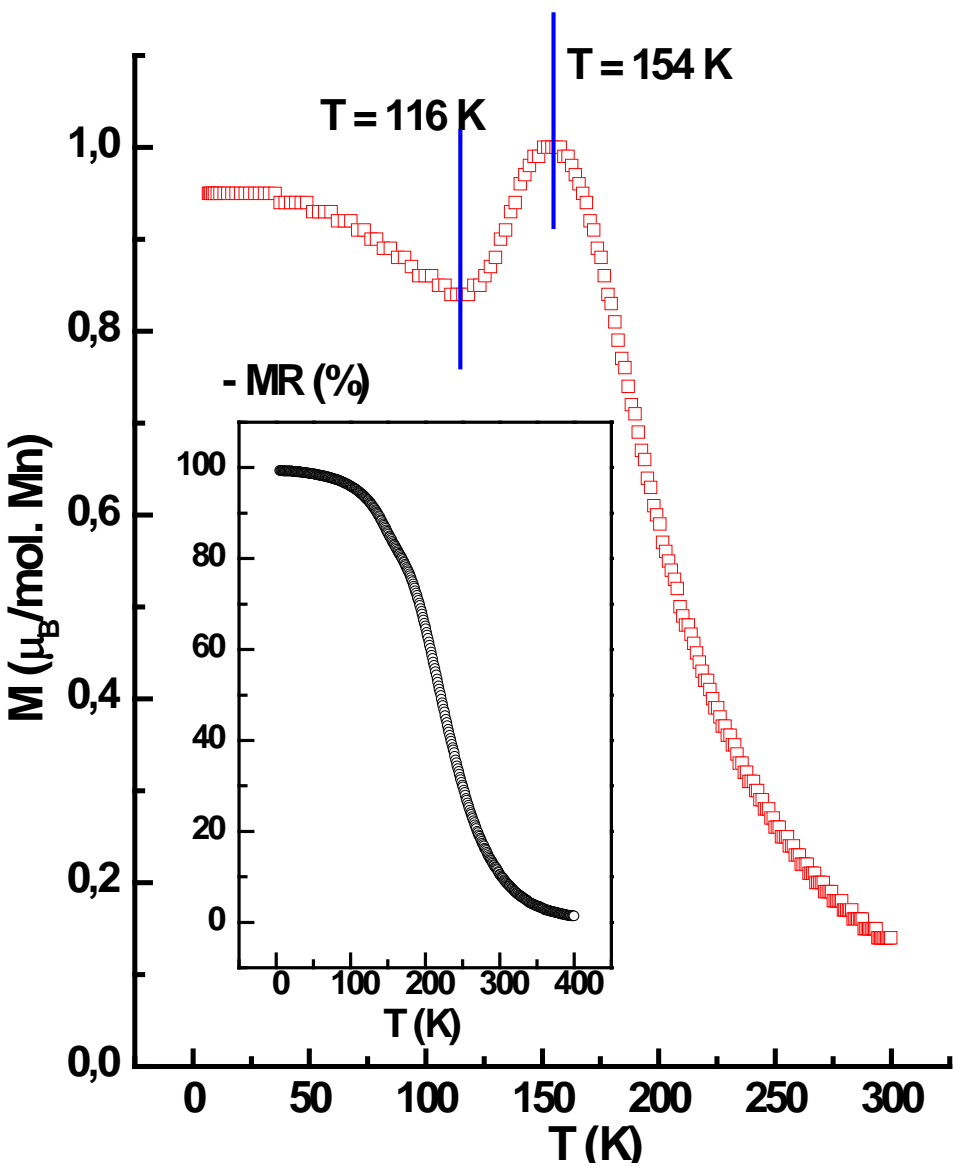
Основная цель работы – выяснение эффекта доп. изовалентного замещения  $\text{Sm} \rightarrow \text{Pr}$  на МЭФР. Это замещение вносит дополнительный беспорядок по сравнению с ранее исследованным нами  $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$  [PRB 72 (2005) 184432].



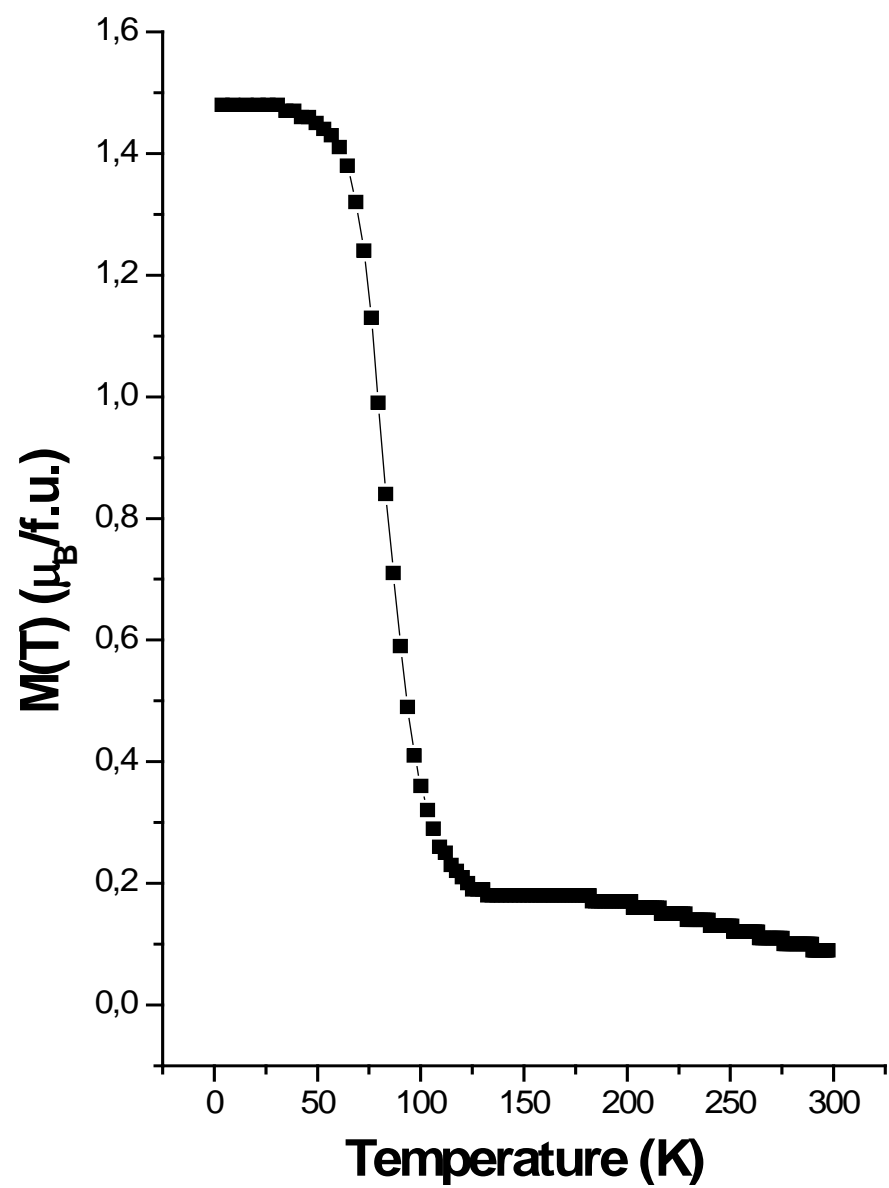
**Fig.1.**  $T$ -dependence of SPSMO resistance at  $H=0$ ;  $7\text{T}$  in direct and reverse  $T$ -scan. Red line presents fit of  $\rho(T)$  by polaron model. Insert presents  $\rho$  in other coordinates.



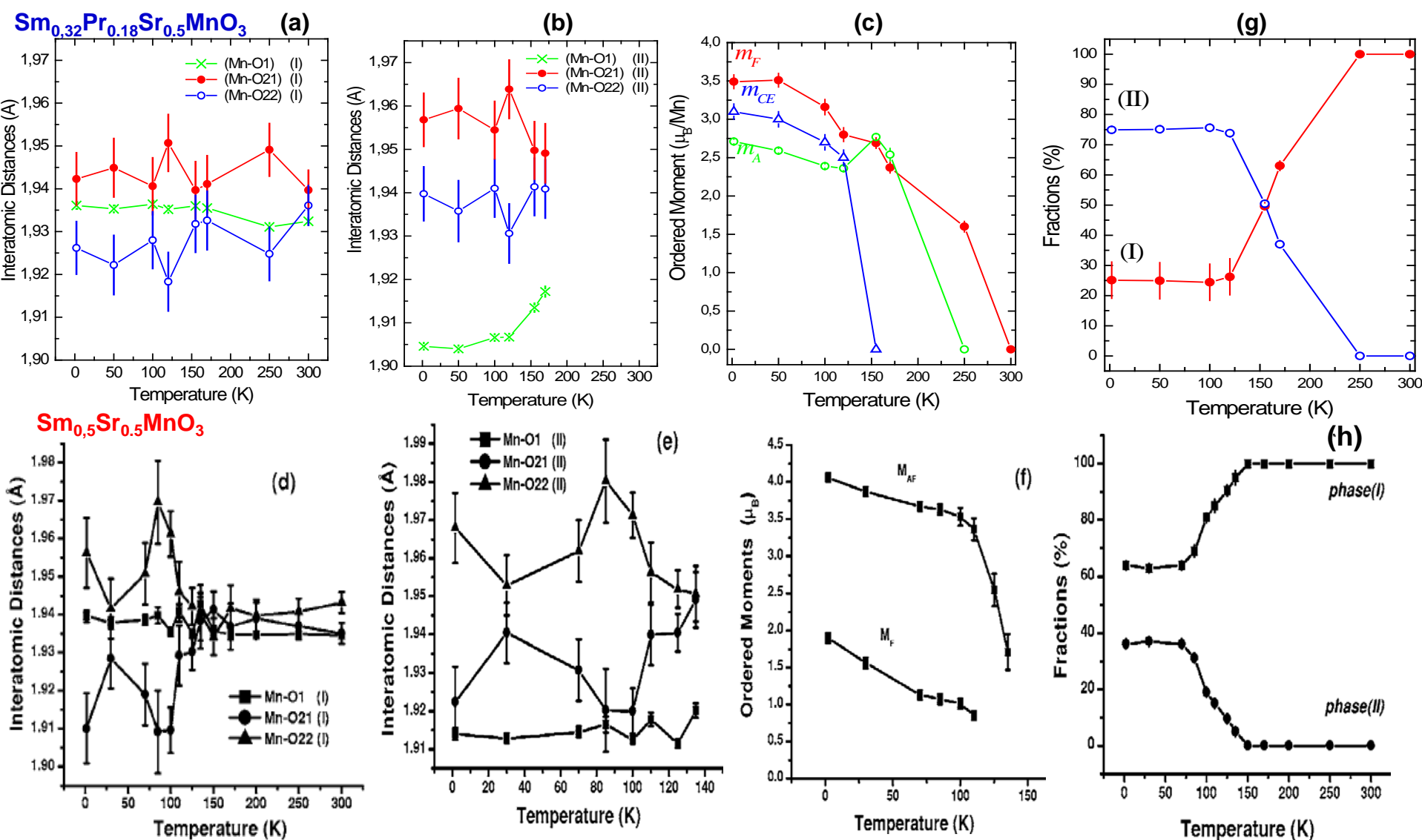
**Fig.2.**  $T$ -dependences of SSMO resistance at  $H = 0$ ;  $7\text{T}$ . Red line presents fit of  $\rho(T)$  by polaron model. Insert presents  $\rho(T)$  in other coordinates. [Kurbakov et al. PRB 72, 184432 (2005)]



**Fig.3.  $\text{Sm}_{0.32}\text{Pr}_{0.18}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ .**  $T$ -dependences of  $M$  and  $\text{MR} = \{[\text{R}(\text{H}) - \text{R}(0)]/\text{R}(0)\} * 100\%$  (insert) in SPSMO.



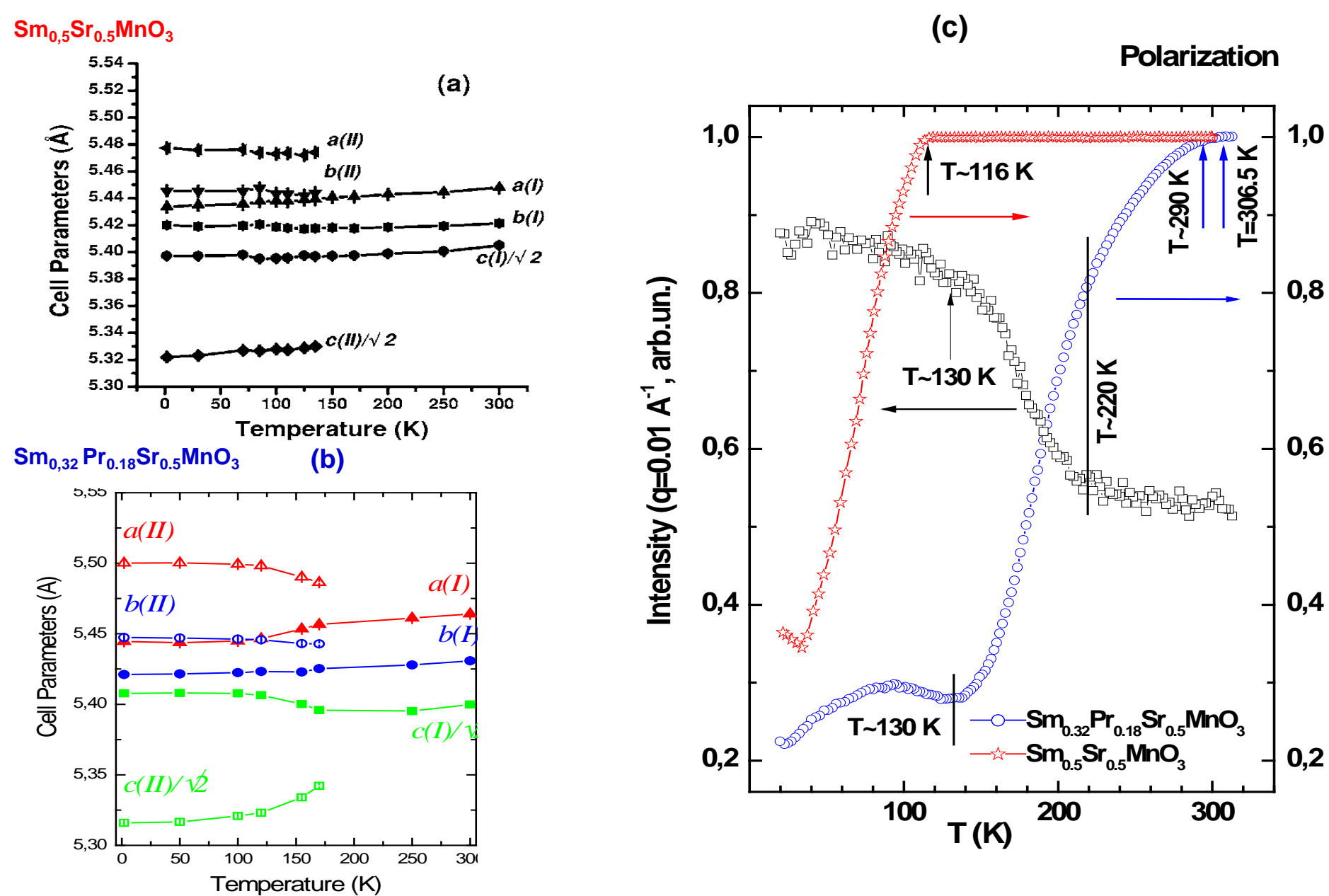
**Fig.4.  $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ .**  $T$ -dependence of  $M$ . [Kurbakov et al. PRB 72, 184432 (2005)].



**Fig.5.  $T$ -dependences of interatomic distances (a),(b); (d),(e); moments of different magnetic phases (c), (f); and fractions of structural phases (g), (h). [PRB 72 (2005) 184432; Поверхность №6 (2015) 5].**

**$\text{Sm}_{0.32}\text{Pr}_{0.18}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ : I –  $Pbnm$ ; II –  $P2_1/m$ ; difference in Mn-O distances for two Mn sites is rather small (deviation of monoclinic angle from  $90^\circ$  is small) and we present here average data.**

**$\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$  (both phases exhibit  $Pbnm$  space group). In phase I JT distortions are close to that in pure FM  $\text{Sm}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$  [Kurbakov et al. Fiz.Tv.Tela 46 (2004) 1650].**



**Fig.6.**  $T$ -dependences of unit cell parameters (a),(b) for  $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$  (both phases exhibit  $Pbnm$  space group) and  $\text{Sm}_{0.32}\text{Pr}_{0.18}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$  (I -  $Pbnm$ ; II -  $P2_1/m$ ). Panel (c) presents the data on polarization for both samples and *small angle polarized neutrons scattering* (SAPNS) for the SPSMO.

**$M_2$  нелинейного отклика в продольной геометрии:**  $H(t) = H + h \cos \omega t$

•  $M_2 \propto h^2$ ,  $M_2(\omega, H) = \chi_2(\omega, H) h^2$ ,  $\chi_2$  – восприимчивость 2-го порядка, имеет статический предел

•  $\chi_2(0, H) = \text{Re}\chi_2(0, H) = (1/2)\partial^2 M(H)/\partial H^2$ ,  $\text{Im}\chi_2(0, H) = 0$ . В изотропном случае:

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

Первый член  $\chi_2(\omega)$  – следствие нелинейности  $M(H)$ . Он дает основной вклад в  $\text{Re}M_2$ . Второй член – из-за влияния  $H(t)$  на релаксацию, дает основной вклад в  $\text{Im}M_2$ . Его знак противоположен знаку  $\text{Re}M_2$ .

• Из симметричных свойств  $M_2$  появление  $H$ -гистерезиса, с  $M_2 \neq 0$  при  $H = 0$  – следствие появления спонтанного ФМ момента в образце.

**$M_2$  в 3D изотропном ферромагнетике выше  $T_C$**

$\text{Re}M_2 \propto H\tau^{-14/3}$  – линейно от  $H$  выше  $T_C$  в режиме слабого поля ( $g\mu H < \Omega(\tau) = kT_C\tau^{5/3}$ ).

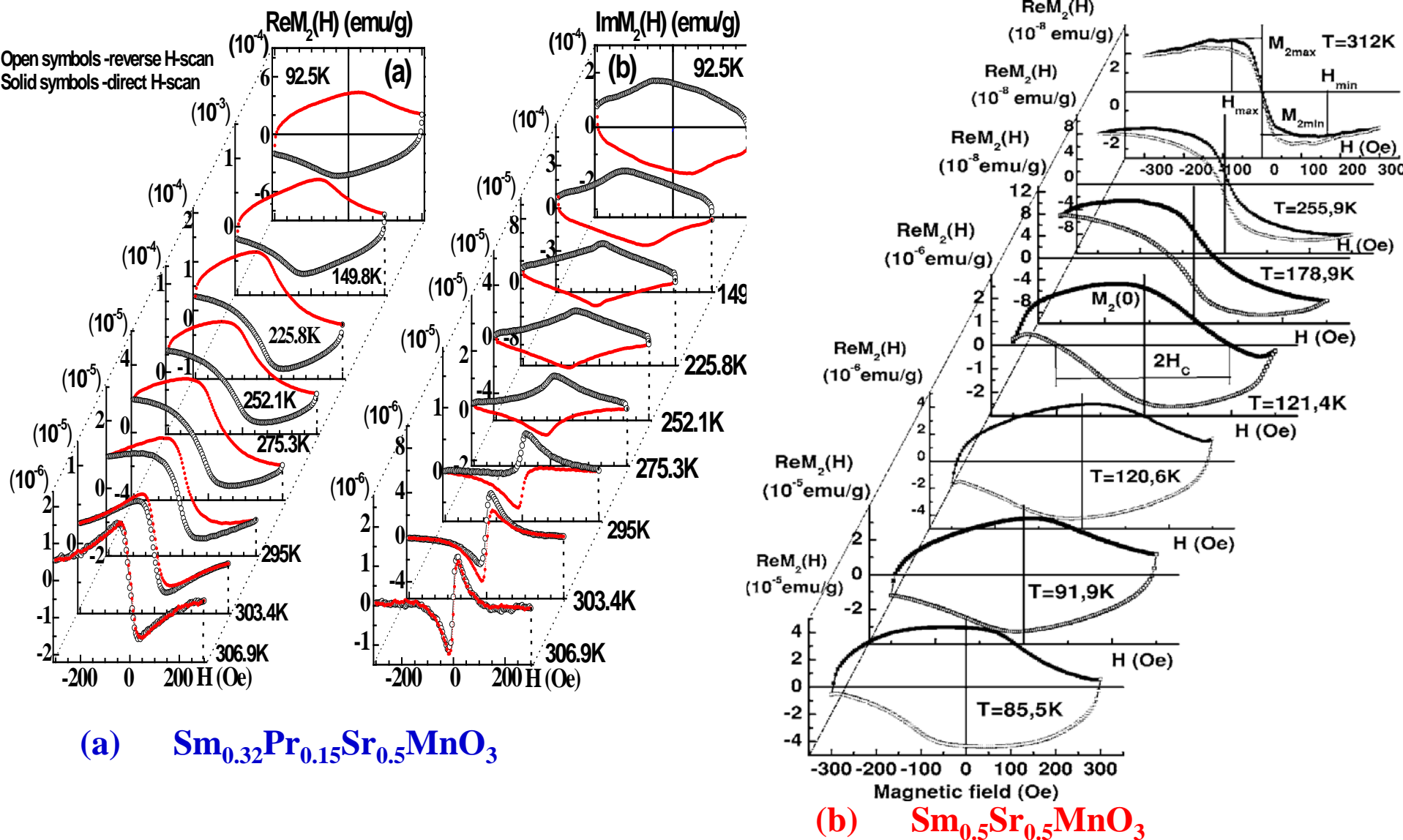
Нелинейное поведение (с экстремумом в пределах развертки  $H$ , положение которого зависит от  $\tau = (T - T_C)/T_C$ ) можно ожидать вблизи  $T_C$  при переходе к режиму сильного поля.

$\text{Im}M_2 \propto H\tau^{-19/6} \cdot G(H, \tau)$ ,  $G$  – известная слабо меняющаяся функция (вклад спин-диффузионной моды).

**$M_2$  для ансамбля невзаимодействующих ФМ кластеров с большим моментом**

$\text{Re}M_2 \propto \partial^2 M(H)/\partial H^2$  с экстремумом в слабом  $H$ .  $\text{Im}M_2 \propto (\partial\Gamma/\partial H)(\partial M(H)/\partial H)$  с экстремумом в слабом  $H$  и противоположным  $\text{Re}M_2$  знаком.

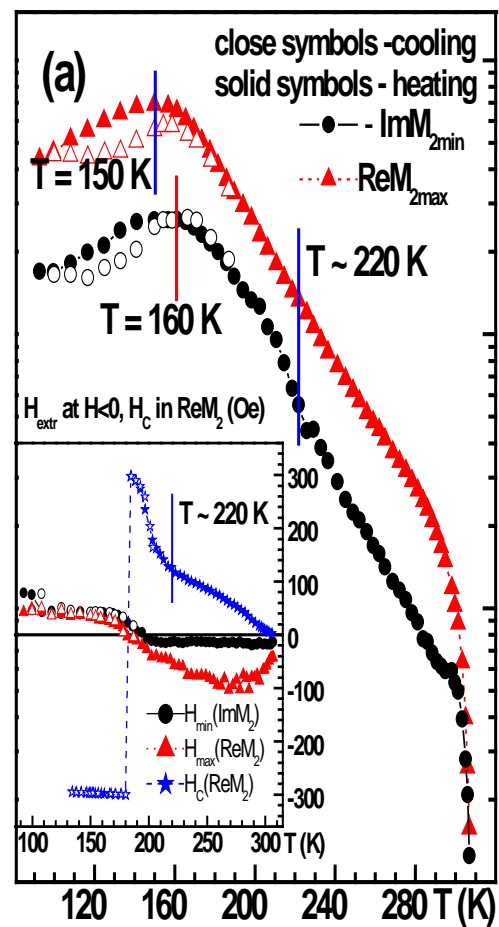
Режим поведения ФМ кластеров (суперпарамагнитный (SPM)/ блокировки – с динамическим  $H$ -гистерезисом) зависит от величины  $E_{\text{ан}}/kT$  ( $E_{\text{ан}} = K\nu$ ,  $K$  – эффективная константа анизотропии,  $\nu$  – средний объем кластеров,  $k$  – постоянная Больцмана).



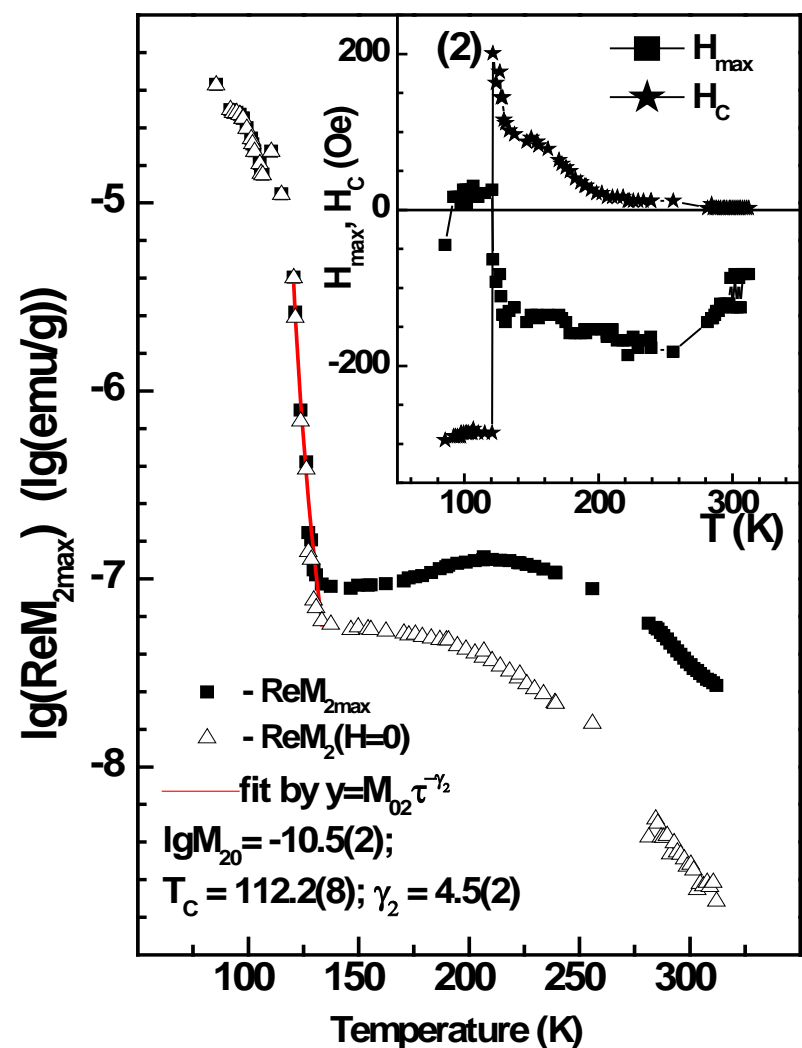
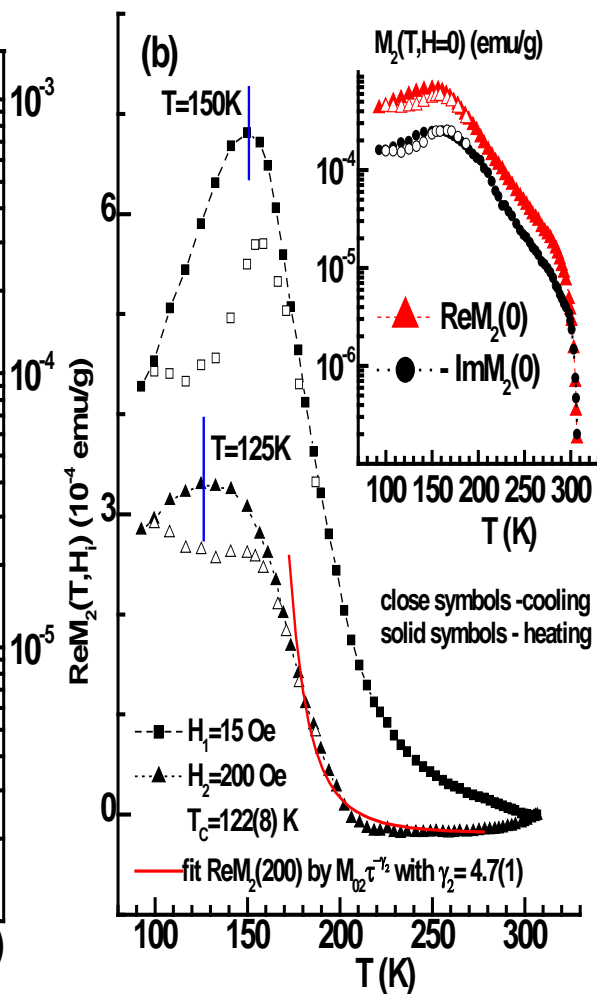
**Fig.9. Phase components of second harmonic of magnetization,  $M_2$ , of NLR as functions of the steady field  $H$  at some  $T$ : (1) for SPSMO ( $T^* > 307\text{K} > T_C \sim 160\text{K}$ ;  $T_{\text{coal}} \sim 280\text{K}$ ) - panel (a); (2) for SSMO ( $T^* \sim 312\text{K} > T_C \sim 110\text{K} > T_{\text{IM}} \sim 54\text{K}$ ;  $T_{\text{coal}} \sim 180\text{K}$ ) – panel (b). Concentrations of clusters become close at  $T$  of depolarization beginning.  $M_2$  signal from cluster subsystem in critical region of matrix P-FM transition is too large and masks matrix signal.**



$M_{2extr}$  at  $H<0$  (emu/g)



**Sm<sub>0.32</sub>Pr<sub>0.15</sub>Sr<sub>0.5</sub>MnO<sub>3</sub>**



**Sm<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>MnO<sub>3</sub>**

**Fig.10.**  $T$ -dependences of  $M_2$ -response parameters for **SPSMO** (left panel) and **SSMO** (right panel) samples. **SmPrSrMnO**. In left panel part (a) shows values of  $M_2$  in extremes,  $M_{ext}$ ; insert in (a) presents positions of extreme,  $H_{ext}$ , and “coercive force”  $H_C$ ; Part (b) shows cross-sections of  $ReM_2(H, T)$  at  $H = 15; 200$  Oe, fit of the latter by scaling law; inset displays value of  $Re(Im)M_2$  at  $H=0$ . **SmSrMnO**. Right panel presents  $ReM_2$  value in extreme, its fit and  $ReM_2(H=0)$  characterizing  $H$ -hysteresis; insert shows positions of extreme,  $H_{max}$  and “coercive force”  $H_C$  in  $ReM_2$ .

Description of SPM clusters magnetic dynamics is based on Gilbert stochastic equation (it is analog of Lanzheven diffused equation) [J. L. Garcia-Palacios, Adv. Chem. Phys. **112**, **1** (2007)]:

$$\frac{d\mathbf{m}}{dt} = \gamma \mathbf{m} \times \left[ \mathbf{B}_{eff}(t) + \mathbf{b}_{fl}(t) - (\gamma m)^{-1} \alpha \frac{d\mathbf{m}}{dt} \right]$$

Here  $\mathbf{m}$  –cluster magnetic moment,  $\mathbf{B}_{eff} = \partial V / \partial \mathbf{m}$  is effective magnetic field,  $V(t)$  –magnetic potential,  $\mathbf{b}_{fl}$  is a weak fluctuating magnetic field.

Kinetics of FM cluster ensemble is obeyed to Fokker-Planck equation [S.V. Titov et al. PRB **82**, **100413(R)** (2010)]:

$$2\tau_N \frac{\partial W}{\partial t} = \frac{\beta}{\alpha} \mathbf{u} \cdot (\nabla V \times \nabla W) + \nabla(\nabla V + \beta W \nabla V) \quad (3)$$

The first term in right part of (3) describes a precession. The second term describes a rotational diffusion of unit vector  $\mathbf{u} = \mathbf{M}_s / M$  of magnetization  $\mathbf{M}_s$  and is responsible for thermal relaxation.

Here  $W$  – nonequilibrium distribution function of probability density for directions  $\mathbf{u} = \mathbf{M}_s / M$ ;  $\nabla = \partial / \partial \mathbf{u}$  – gradient operator;  $\beta = v / k_B T$ , where  $v$  – cluster volume,  $k_B$  - Boltzmann constant,  $T$  – temperature. diffusion relaxation time is taken in form of Landau-Lifshitz  $\tau_N = \tau_0 / \alpha$ , where  $\alpha$  – damping factor and  $\tau_0 = \beta M_s / 2\gamma$  ( $\gamma$  – gyromagnetic ratio).

$\tau_N$  is the characteristic time of diffusion in absence of potential.

Magnetic potential  $V$  is usually implied uniaxial [H. El Mrabti et al. J. Appl. Phys. **110**, **023901** (2011)]:

$$\beta V = \sigma \sin^2 \vartheta - \xi_H \mathbf{u} \cdot \frac{\mathbf{H}}{H} - \xi_h \mathbf{u} \cdot \frac{\mathbf{h}}{h} \cos \omega t, \quad (4)$$

Here  $\xi_H = \beta M_s H$  and  $\xi_h = \beta M_s h$ ;  $\mathbf{H}$  and  $\mathbf{h}$  – steady and AC magnetic fields accordingly. The first term in(4) – anisotropy energy with  $\sigma = \beta K_a$ , where  $\beta = v / k_B T$ ,  $K_a$  – effective constant of anisotropy, including magneto-crystal anisotropy, form anisotropy and surface one;  $\vartheta$  - angle between anisotropy axis and magnetization, second and third terms – Zeeman energy.

Decision for distribution function:

$$W(t, \vartheta, \varphi) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l c_{lm}(t) Y_{lm}(\vartheta, \varphi)$$

$\text{Sm}_{0.32}\text{Pr}_{0.18}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$  :  $T = 306$  K

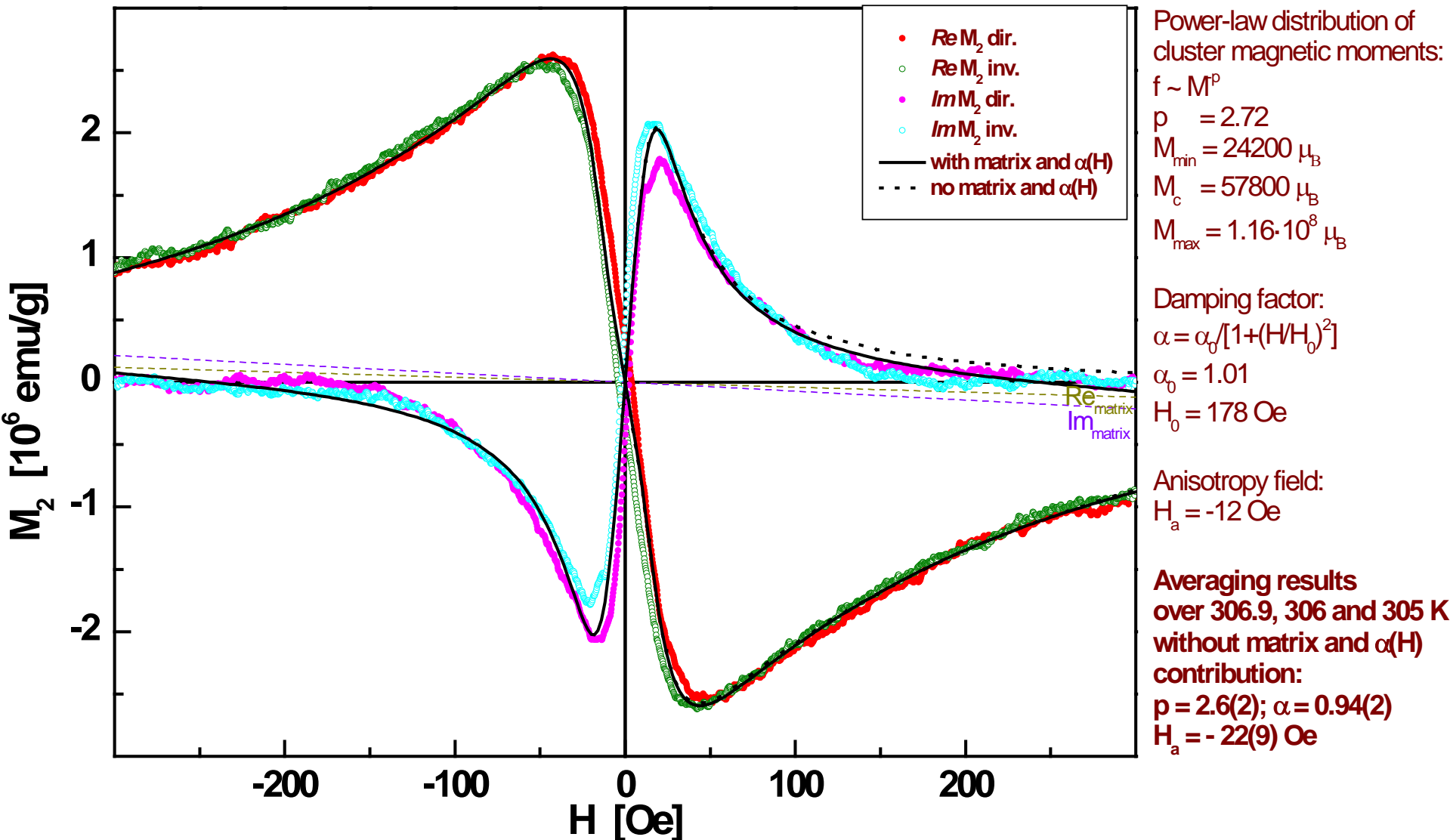


Fig.11. Fit of SPSMO compound  $M_2$ -response by decision of Fokker-Plank equation.  $T = 306$  K. Power-law distribution of clusters was used. Since a presence of a weak  $H$ -hysteresis the curves  $(Re(Im)M_{2dir} + Re(Im)M_{2rev})/2$  were fitted. The dynamical parameters can be found by this approach only.

Расчеты были выполнены в СПбПУ СКЦ «Политехнический».

## *Заключение*

**I. ND** - сходная эволюция структуры в  $\text{SmSrMnO}$  и  $\text{SmPrSmMnO}$  образцах, ФМ и АФ упорядочение в разных структурных фазах. **Похожий сценарий наблюдается и в  $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$**  [Damay et al. JMMM 184 (1998) 71].

**В  $\text{SmPrSmMnO}$  – в большей части кристаллитов структурный переход идет полностью. В оставшихся кристаллитах с фазой I при  $T \sim 170$  К происходит перколяционный И-М переход → дальний ФМ порядок → проявляется в ND при  $T \sim 170$  К. И-М переход во всем образце отсутствует из-за малого количества фазы I ( $< 20\%$ ).**

**II.  $R(T)$  -  $\text{SmPrSmMnO}$  – свойство КМС, нет И-М перехода; КМС наблюдается, по-видимому, за счет метамагнитного перехода («плавления» АФ фазы) под действием поля в кристаллитах с фазой II.  $\text{SmSrMnO}$  - свойство КМС, И-М переход.**

**III. n-поляризация( $T$ ) разительно отличается: в  $\text{SmPrSmMnO}$  ее начало при  $T \approx 307$  К; в  $\text{SmSrMnO}$  – при  $T < 120$  К.**

**IV.  $M_2(T, H)$  – образование ФМ кластеров начинается при  $T^* > 310$  К в обоих составах. В  $\text{SmPrSrMnO}$  их концентрация,  $C_{\text{кл}}$  достаточна для n-деполяризации уже при  $T \sim 307$  К. В  $\text{SmSrMnO}$  при  $T \sim 300$  К  $C_{\text{кл}}$  ~ на 2 порядка ниже, чем в  $\text{SmPrSmMnO}$ .  $C_{\text{кл}}$  увеличивается на 2 порядка только при  $T \sim 120$  К  $< T_C$  ниже которой начинается n-деполяризация.**

**Вносимый изовалентным замещением сравнительно слабый дополнительный беспорядок, способствует образованию ФМ кластеров.**

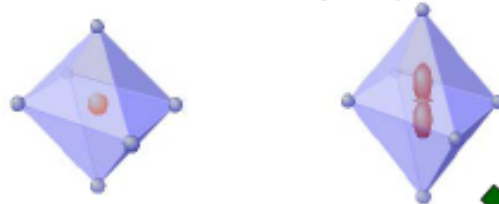
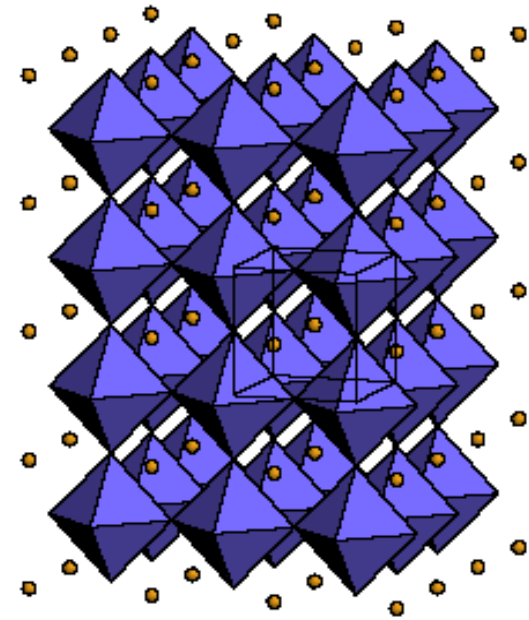
**V. Уравнение Фоккера-Планка → анализ  $M_2(H, T)$  отклика в области его безгистерезисного поведения (суперпарамагнитный режим поведения кластеров) + n-деполяризация нейтронов → определение геометрических и динамических параметров кластеров.**

**$\text{SmPrSrMnO}$ : анализ указывает на степенную функцию распределения размеров кластеров с показателем 2.55 (фрактальная размерность в кластерной подсистеме), что нуждается в дальнейшей проверке.**

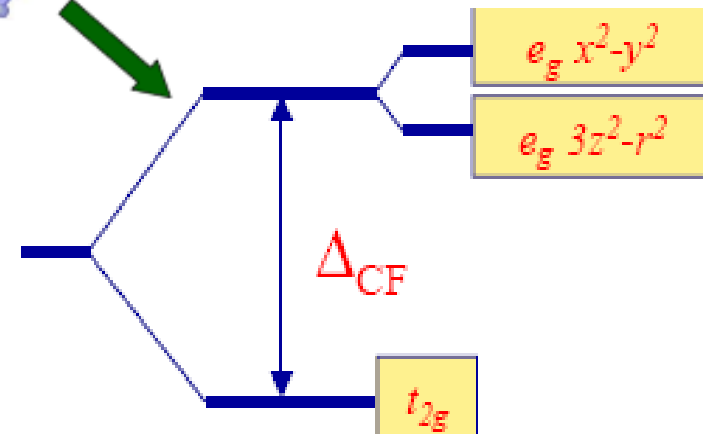
**Спасибо за внимание!**

# Mixed-valence manganites

- The doped manganites  $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$  consist of a 3D network of corner-sharing  $\text{MnO}_6$  octahedra located at the nodes of a simple cubic lattice with La(A) in a center of unit cell [M. Pissas et al. Phys. Rev. B **72**, 064425 (2005)].
- The CMR is largest just near the ferromagnetic transition temperature.

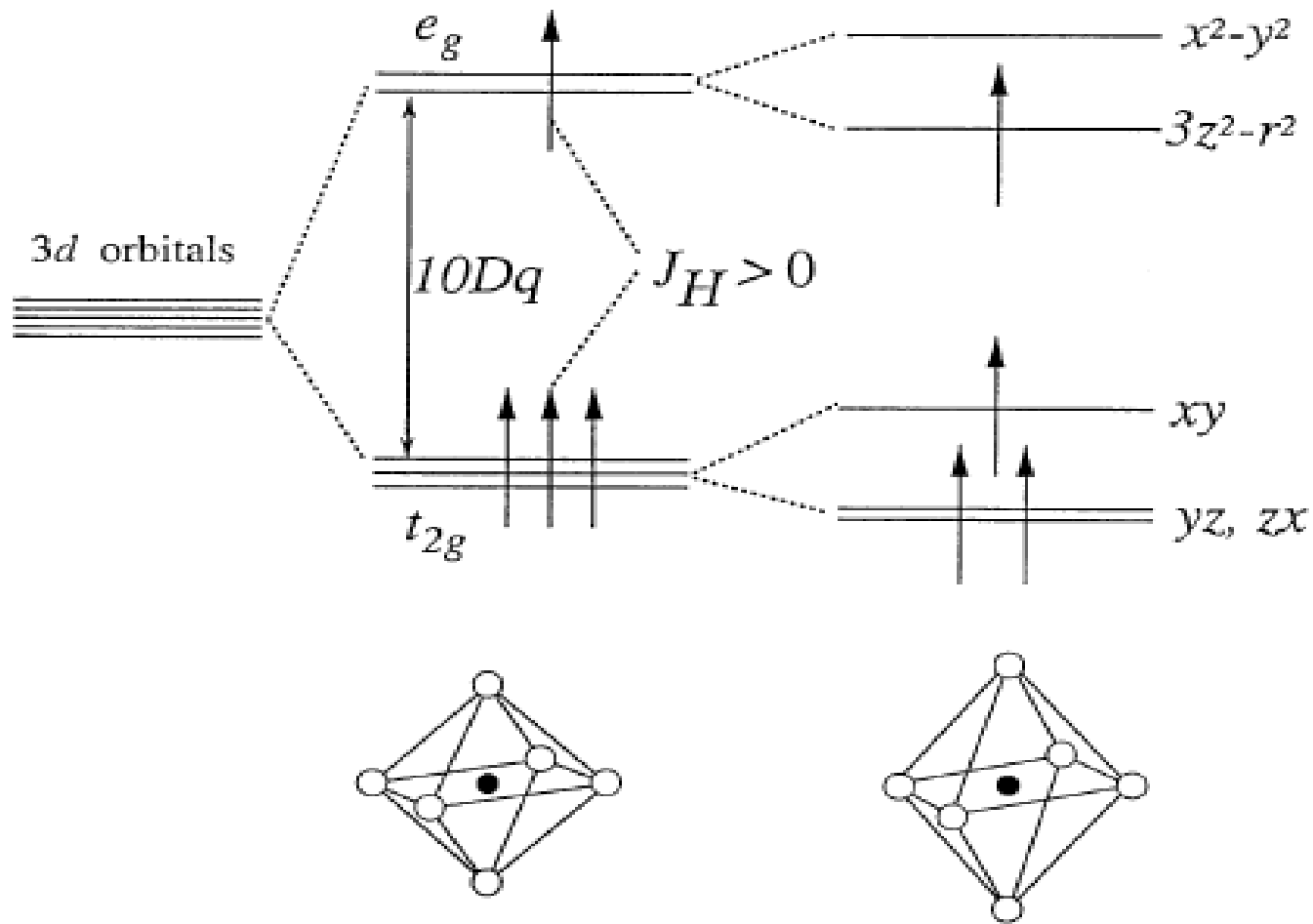


Jahn-Teller provides distortions of  $\text{MnO}_6$  octahedra, which effect essentially on structure, probability of  $e_g$ -electron hopping as well as create prerequisites for orbital ordering formation.



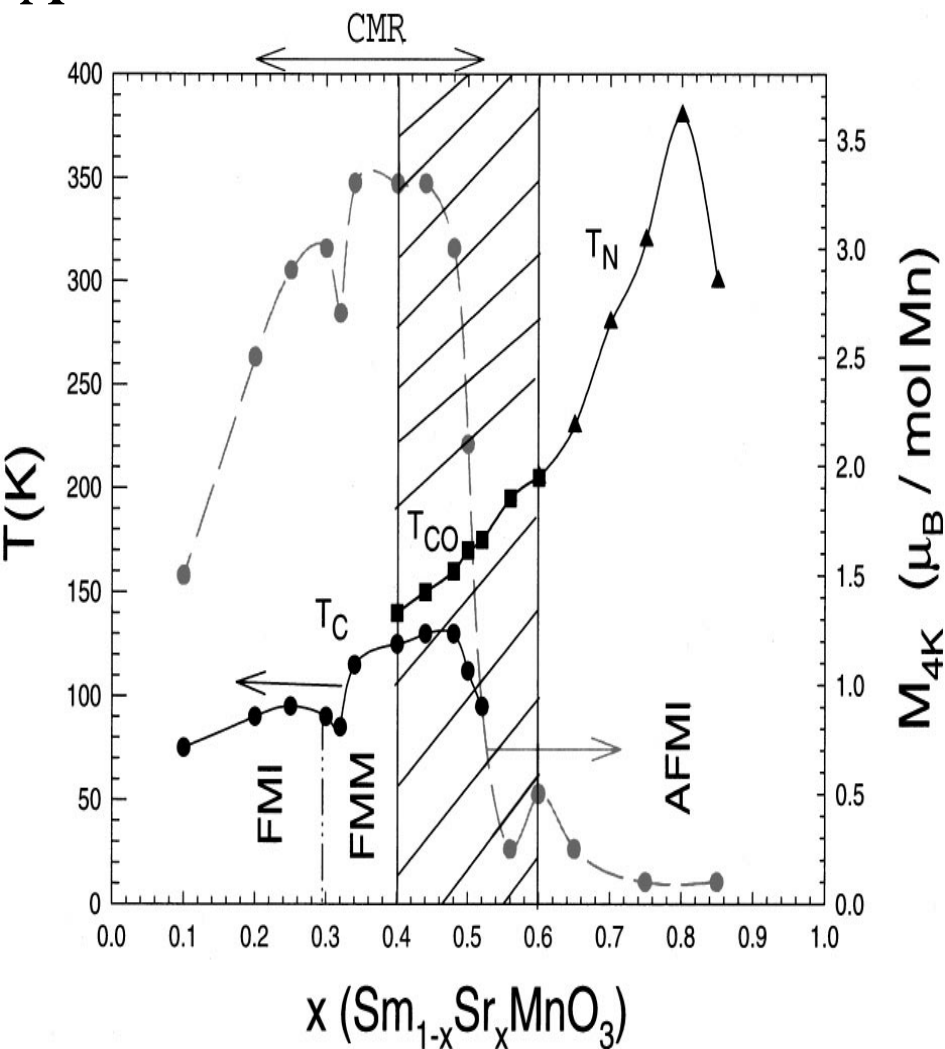
**Jahn-Teller Polarons**

# 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.

A



B

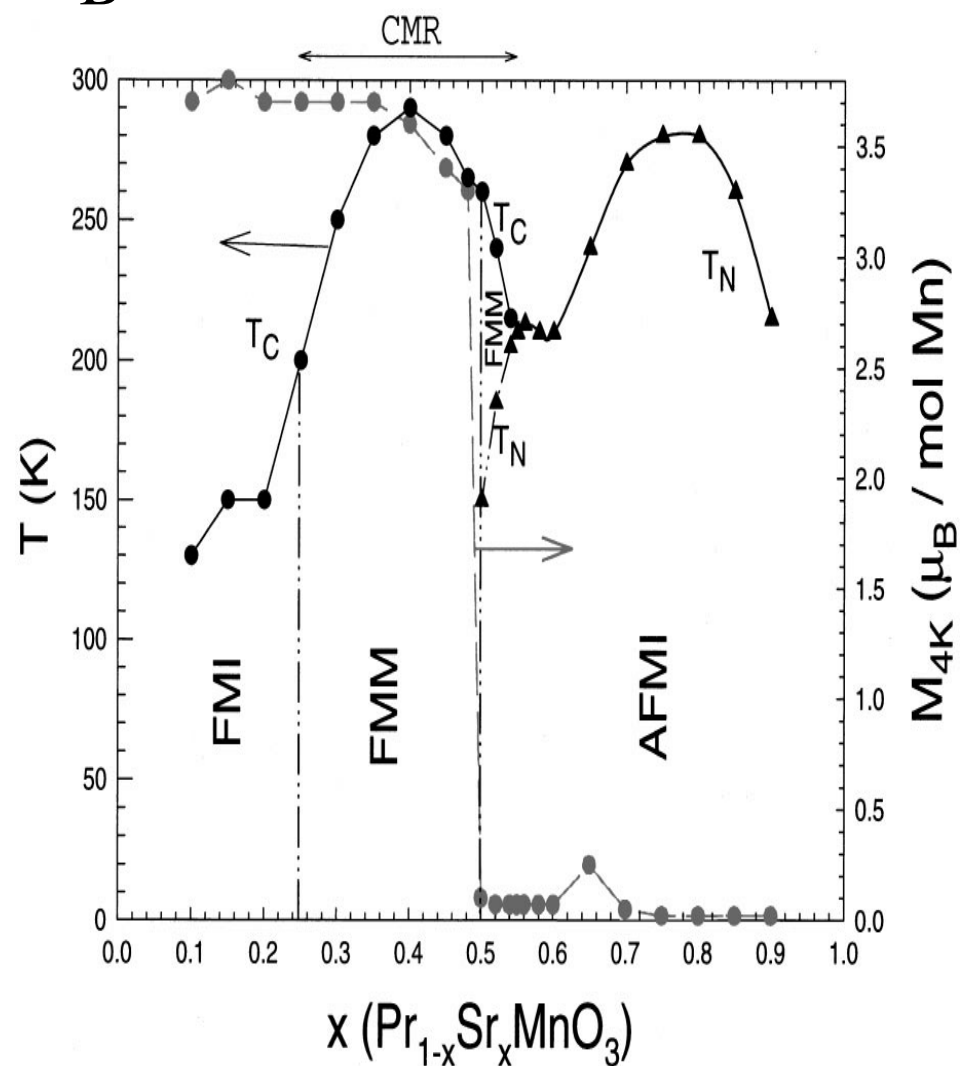


Fig.1. Phase diagrams of  $\text{Sm}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ : FMM(I), ferromagnetic metal(insulator); CO, charge-ordered insulator; AFMI - antiferromagnetic insulator phase with no long-range JT order. [C. Martin et al. PRB 60 (1999) 12191].



In absence of external magnetic field cluster moments are oriented along anisotropy axis, the moment of ensemble being  $\mathbf{M} = 0$ . To reach thermal equilibrium at field turning on, magnetic moments of part of ensemble should change their orientation on angle  $\pi$ . The latter is required the transition across barrier (Fig.7) under action of thermal fluctuation. The relaxation time is described by Neel-Brown expression:

$$\tau = \tau_0 \exp(\Delta E_B / kT), \quad \Delta E_B = K_a v \quad (3)$$

Here  $K_a$  is effective anisotropy constant,  $v$  – cluster volume,  $\tau_0 \sim 10^{-10}$  s. Transition from SPM regime to blocking one, which is characterized by  $H$ -hysteresis arising in  $M(H)$  и  $M_2(H)$  is determined by condition:  $\tau_{meas} \approx \tau$ , from which the blocking temperature can be found:

$$T_B \approx K_a v / [k \cdot \ln(\tau_{meas} / \tau_0)] \quad (4)$$

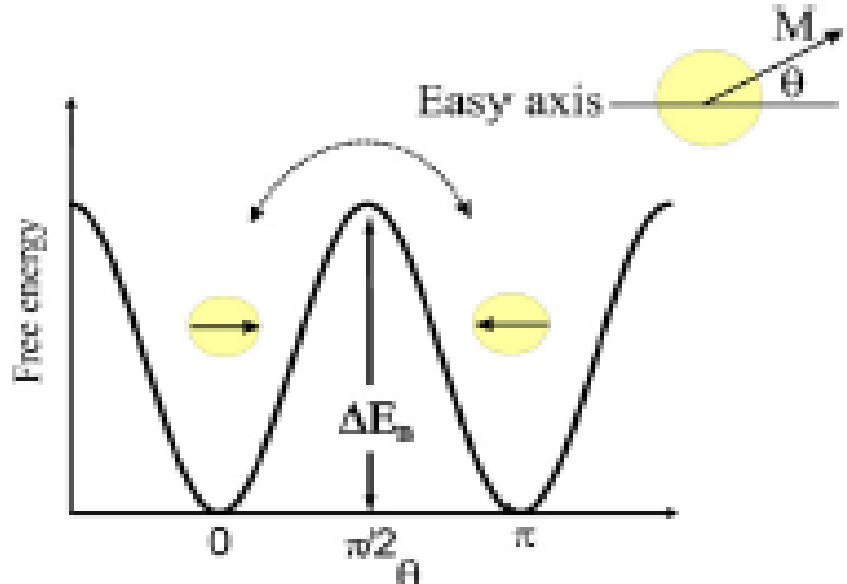


Fig. 7. Schematic picture of the free energy of a single-domain particle with uniaxial anisotropy as a function of magnetization direction.  $\Delta E_B$  is the energy barrier hindering the free rotation of the magnetization and  $\theta$  is the angle between the magnetization  $M$  and the easy axis. [S. Bedanta and W. Kleemann. J.Phys.D: App,Phys. 42 (2009) 013001].

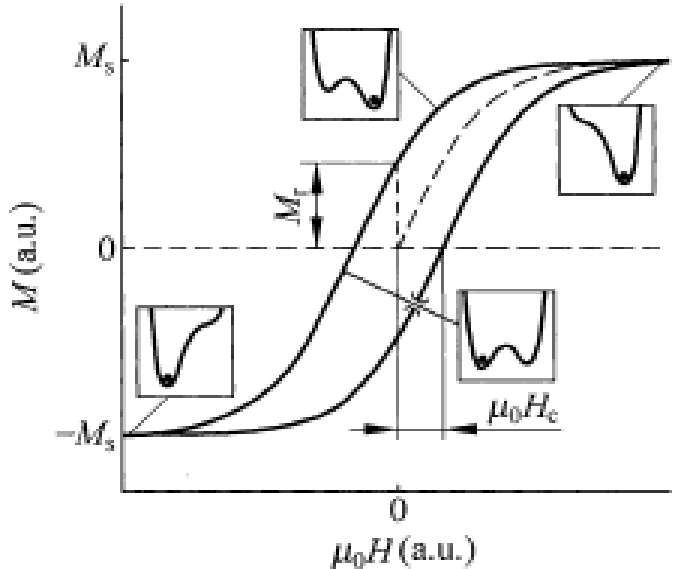


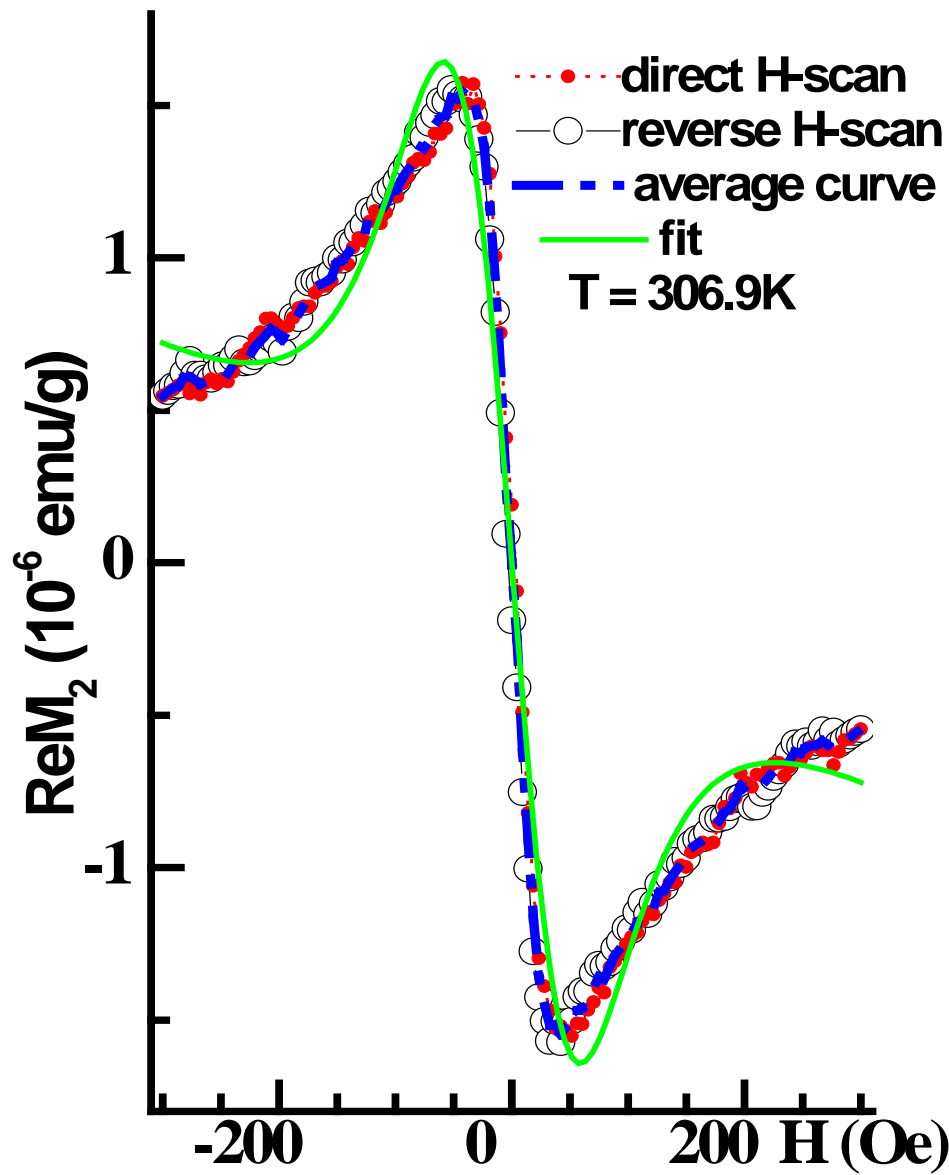
Fig.8. Magnetic hysteresis: (a) origin and phenomenology of hysteresis. The insets are energy-landscape equivalents of the magnetization

Inserts in Fig. 8 show schematically a change of barrier for FM clusters in two-well potential in presence of external magnetic field:

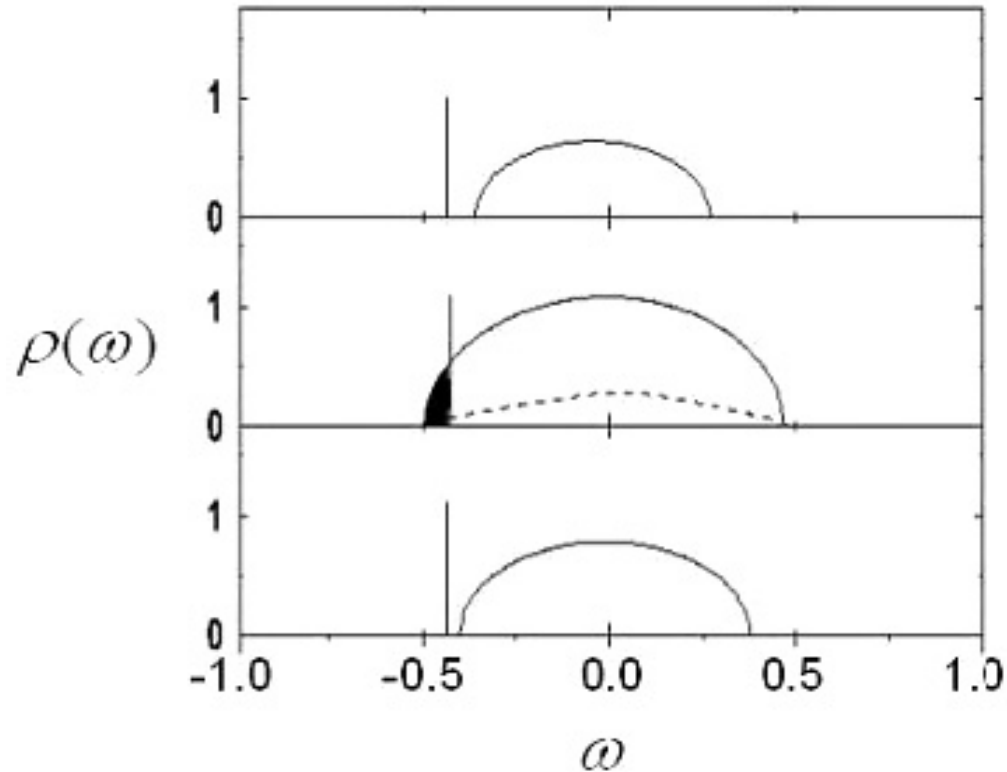
$$\Delta E_B = K_a v + \mu H(t). \quad (5)$$

Thus, relaxation time (3) will be function of external field, and in  $M_2(H, T)$  will appear high harmonics provided by this parametrics.

From expression (4) is clear the dependence of blocking temperature  $T_B$  on cluster dimension, and  $H$ -hysteresis of  $M_2(H)$  response on frequency of  $H$ -scan,  $F_{sc}$ , of steady field  $H$ . For the latter, in case of signal accumulation at periodic  $H$ -scan the time of measurement is  $\tau_{meas} = 1/F_{sc}$ .



**Fig.12.** Fit of SPSMP compound  $\text{Re}M_2$ -response by Eq. 1 in static limit with  $M$  described Lanzaheven function + linear on  $H$  response of matrix.  $T = 306.9\text{K}$ .  $\mu \sim 1.1 \cdot 10^5 \mu_B$ ,  $N_{\text{Cl}} \sim 1.5 \cdot 10^{14}$  1/g.



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.

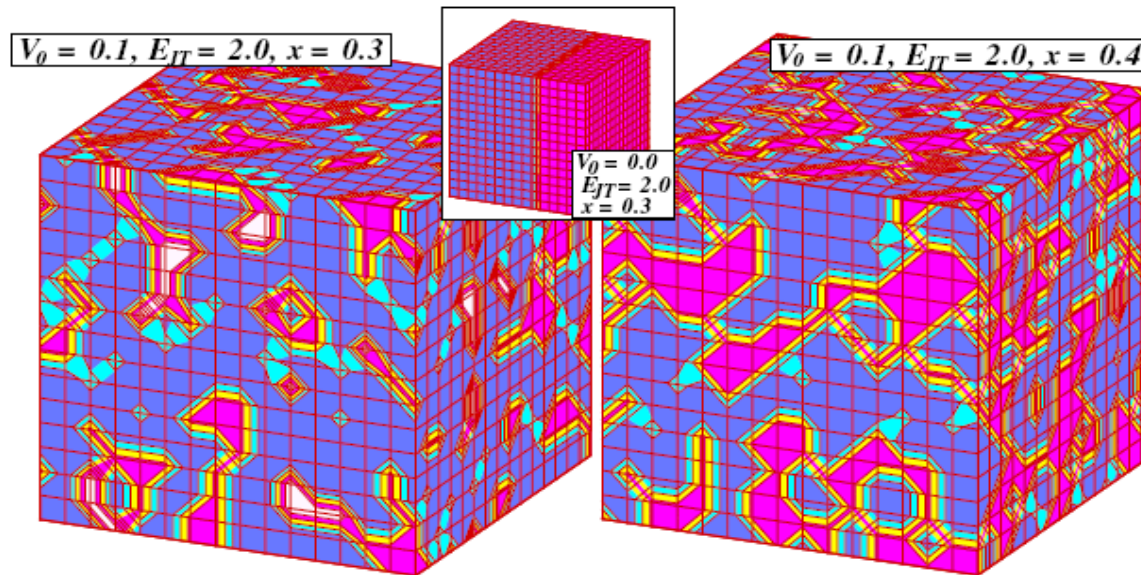


FIG. 1 (color online). Real space electronic distribution obtained from simulations on a  $16^3$  cube. Magenta (darkest) denotes hole clumps with occupied  $b$  electrons, white (lightest) denotes hole clumps with no  $b$  electrons, cyan (2nd lightest) denote singleton holes, and light blue (2nd darkest) represents regions with  $\ell$  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 ( $V_0 = 0.0$ ).

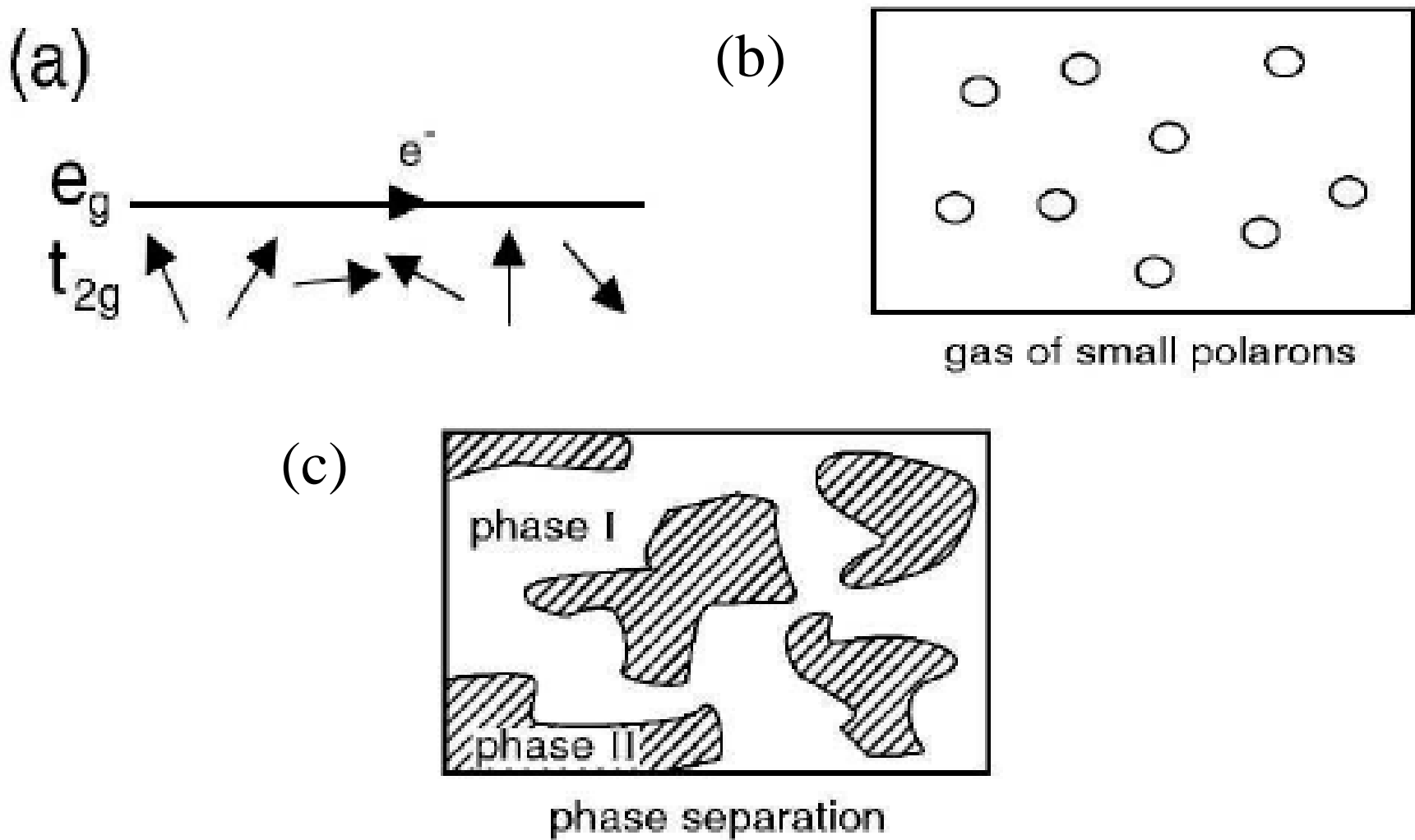


FIG. 4. Schematic representation of theories for manganites. (a) is a simple “double exchange” scenario, without phase competition. (b) is based on a gas of polarons above the Curie temperature  $T_C$ , also without phase competition. In (c), a phase-separated state above the ordering temperatures is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