



IV Школа по физике поляризованных нейтронов



Температурная эволюция ансамбля суперпарамагнитных кластеров в монокристалле $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CoO}_3$ из исследований нелинейного асимметричного магнитного отклика и нейтронной деполяризации

✂ В.В. Дериглазов, А.В. Лазута, В.А. Рыжов, В.В. Рунов, В.П. Хавронин

✂ НИЦ «Курчатовский институт», ФГБУ ПИЯФ, Гатчина

Проблема

- Фазовое разделение в смешанных оксидах (на основе лантанидов Ln , щелочноземельных элементов A=Ca, Sr, Ba,..., и 3d элементов Cu, Mn, Co,...) с кристаллической структурой, родственной перовскиту. Может носить как мезоскопический, так и микроскопический характер.

Конкуренция и кооперация между зарядовыми, спиновыми и орбитальными степенями свободы, наряду с решеточными, приводят к богатым фазовым диаграммам с разнообразием различных видов упорядочений (структурных, магнитных, зарядовых, орбитальных), сосуществованием различных фаз, и целой серией фазовых переходов, включая переход диэлектрик-металл.

Смешанные оксиды (ниже упомянуты далеко не все из них) проявляют необычные свойства:

– высокотемпературная сверхпроводимость (купраты $\text{Ln}^{3+}_{2-x}\text{A}^{2+}_x\text{CuO}_4$);

– колоссальное магнитосопротивление (КМС), большой магнитокалорический эффект (МКЭ), часто ферроэлектрические свойства (манганиты $\text{Ln}^{3+}_{1-x}\text{A}^{2+}_x\text{MnO}_3$) .

– в кобальтитах ($\text{Ln}^{3+}_{1-x}\text{A}^{2+}_x\text{CoO}_3$) к КМС, МКЭ, ферроэлектрическим свойствам добавляется еще одна степень свободы - спиновый кроссовер из низкоспинового диамагнитного основного состояния у исходных LnCoO_3 составов в промежуточное и/или высокоспиновое состояние при нагревании.

Наряду с перспективным практическим применением, манганиты и кобальтиты являются крайне привлекательными для фундаментальных исследований.

Свойства КМС и МКЭ наблюдаются вблизи температуры Кюри T_C и температуры перехода диэлектрик-металл (Д-М). Поэтому важным является изучение критической области этих переходов.

Тип этих переходов до сих пор является предметом дискуссии и количественная физическая модель для них отсутствует.

Ранее во многих работах, включая наши, было установлено, что в этой области происходит микроскопическое магнитно-электронное фазовое разделение (МЭФР), приводящее к образованию ферромагнитных (ФМ) кластеров с металлическими свойствами (кластерной фазы) в парамагнитной матрице. Именно в результате МЭФР появляется свойство КМС и, по-видимому, МКЭ.

Сравнительные исследования манганитов и кобальтитов одинакового состава, как испытывающих , так и не испытывающих Д-М переход [Ryzhov et al., JMMM **324**, 3432 (2012); J. Phys CM **26**, 076001 (2014)] позволили в общих чертах установить этапы развития МЭФР выше T_C , выявить два одинаковых этапа формирования и Т-эволюции кластерной фазы, а также разные свойства матриц в этих системах.

Однако, для понимания физики этих оксидов и создания количественной модели связанных П-ФМ и Д-М переходов, описывающих свойства КМС и МКЭ, важно проследить эволюцию кластерной подсистемы более детально и получить количественную информацию об изменении геометрических и магнитных как статических, так и динамических параметров ФМ кластеров.

Идея использовать для этой цели совместные исследования продольного нелинейного отклика на слабое АС поле $h \cdot \sin \omega t$ в параллельном ему постоянном H и деполяризации нейтронов принадлежит ученику **С.В. Малеева, А.В. Лазуте**, к сожалению, недавно покинувшему этот мир.

Соответствующие экспериментальные установки имеются в экспериментальных базах ОИКС: Деполяризация нейтронов - «Вектор» ($\lambda = 0.85 \text{ nm}$) [Runov et al. JETP Letters **95(9)**, **467 (2012)**]; и ОМРБ: нелинейного отклика на слабое ас магнитное поле [Рыжов и др. ЖТФ **66(6)**, **183 (1996)**; Рыжов В.А., Завацкий Е.И. Патент № 2507527, зарегистрирован 20.02.2014].

Аккуратная обработка совместных экспериментальных данных была бы невозможна без участия сотрудуника ОИКС **В.В. Дериглазова**.

В нелинейном отклике на образец накладываются слабое ас и параллельное ему постоянное (dc) магнитные поля $H(t) = H + h \sin \omega t$ ($f = \omega/2\pi \approx 16 \text{ МГц}$).

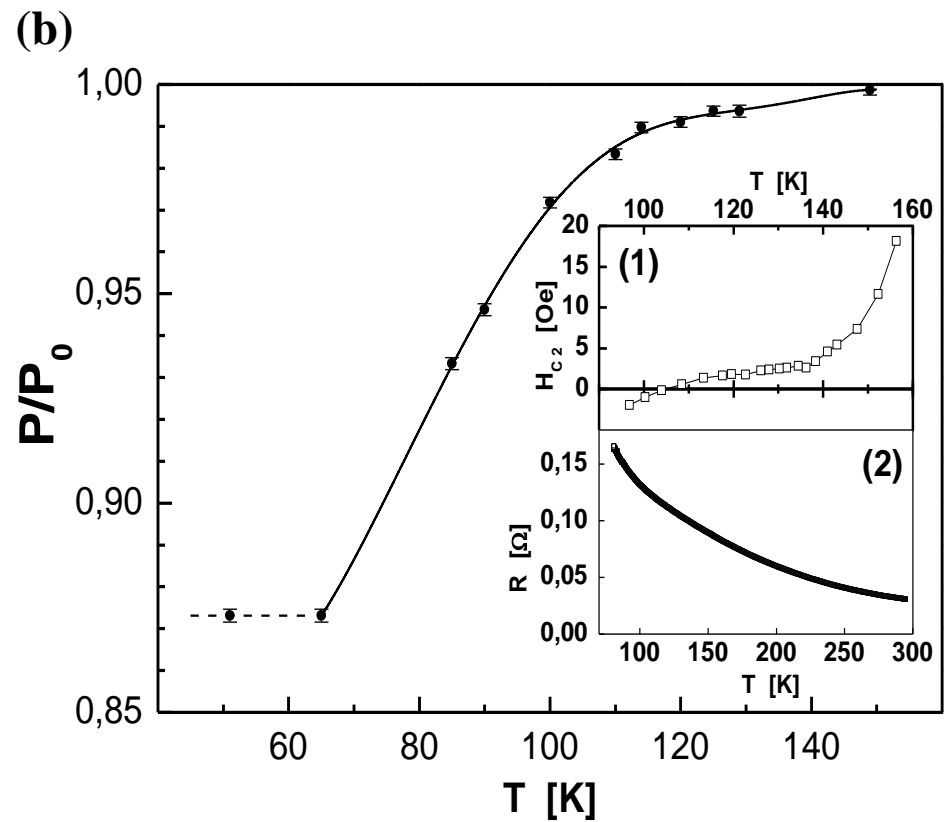
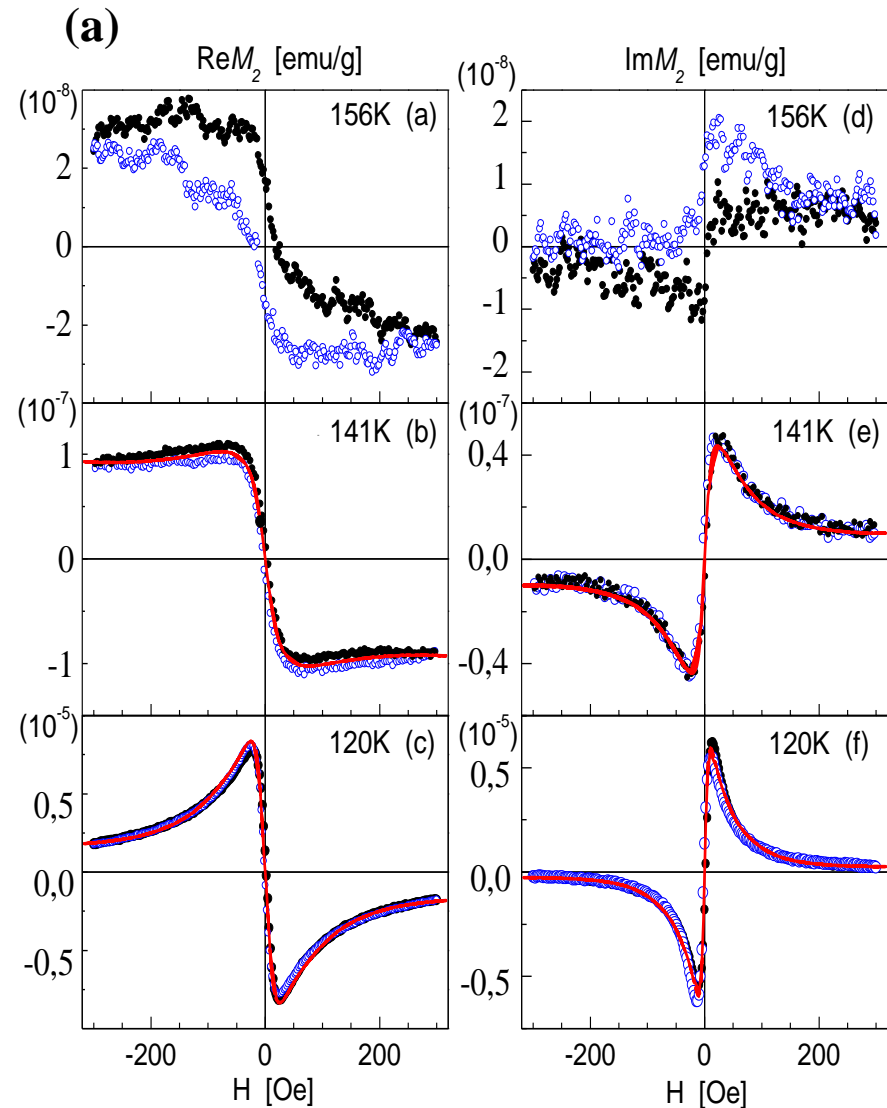
Регистрируется отклик на второй гармонике (2ω) частоты возбуждения:

- одновременно регистрируются фазовые компоненты второй гармоники намагниченности $\text{Re}M_2(H)$ и $\text{Im}M_2(H)$ как функции dc поля. Разные нелинейные свойства магнитных фаз, образующихся в процессе МЭФР в сложных оксидах позволяют разделять $M_2(H)$ сигналы от этих фаз.

Для детального исследования температурного сценария магнитно-электронного фазового разделения был выбран монокристаллический кобальтит $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CoO}_3$ ($R\text{-}3c$ space group), исследовавшийся и аттестованный ранее [Lazuta et al., Sol. St. Phen. **190**, **679 (2012)**].

Кобальтит был выбран, с одной стороны, для упрощения задачи, поскольку матрица в нем магнитно не упорядочивается и ее вклад в M_2 отклик был мал, с другой стороны, чтобы попытаться понять причины образования в этом составе состояния спинового/кластерного стекла при понижении T .

Специфика $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CoO}_3$ в том, что ниже $T=250\text{K}$ в нем возникают спиновые поляроны, а при $T \sim 60\text{K}$ – состояние спинового стекла. Содержание Sr в нем близко к граничной концентрации $x_c=0.17$, ниже которой La-Sr кобальтит не испытывает Д-М переход и переходит в состояние спинового стекла при низких T , а выше – испытывает Д-М переход и при охлаждении в нем образуется дальний ФМ порядок.



At $T_f \approx 65$ K, the polarization ceases to fall and stabilizes at a constant level, indicating the end of FM-cluster evolution and freezing the FM-cluster dynamics on the time scale at least 10^4 s. Value of the freezing temperature T_f is compatible with NMR data [R.X. Smith et al, PRB **86**, 054428 (2012)].

Fig.1. (a) Two phase components of second harmonic of magnetization, M_2 vs H at some characteristic temperatures. $H(t)=H+h\sin 2\pi ft$, $f \approx 16$ MHz. **Stages of T – evolution of the sample magnetic state:** (i) $T^* \approx 230$ K; $T^* > T > T^\# \approx 143$ K, Nucleation of FM clusters occur, which is due to lattice defects. (ii) $T \geq T^\# \approx 143$ K. Fast growth of the cluster signal (by order of magnitude at $\Delta T = 15$ K) \rightarrow this is mainly due to a fast growth of the isolated cluster density. Solid symbols - direct H -scan; **Open symbols** - reverse H -scan; **Red line** - best fit (by decision of Fokker-Planck equation). **(b)** Neutron polarization vs. T . **Insert (1)** M_2 -“coercive” force H_{C2} vs T (is determined from condition $\text{Re}M_2(H_{C2}) = 0$). **Insert (2)** Electric resistance vs T .

Для полуколичественного анализа отклика кластерной подсистемы в области суперпарамагнитного поведения ФМ кластеров, ранее нами использовалось уравнение Блоха. При условии $M_2 \propto h^2$ м. б. введена восприимчивость 2-го порядка, которая описывается следующим выражением:

$$\chi_2(\omega) = \frac{\Gamma}{-2i\omega + \Gamma} \chi_2 - i\omega \frac{(\partial / \partial \omega_0)\Gamma}{(-2i\omega + \Gamma)(-i\omega + \Gamma)} \chi_1 \quad (1)$$

где $\chi_1 = \chi_1(T, H) = \partial M(T, H) / \partial H$; $\chi_2 = \chi_2(T, H) = (1/2)\partial^2 M(T, H) / \partial H^2$;

Здесь Γ – скорость магнитной релаксации, ω – круговая частота внешнего АС поля. Это выражение показывает физические причины возникновения нелинейного отклика.

Первый член в уравнении (1) обусловлен нелинейностью кривой намагничения $M(H)$ и дает основной вклад в $\text{Re}M_2(H)$, а второй – влиянием внешнего поля на релаксационные процессы, его основной вклад приходится на $\text{Im}M_2(H)$ и имеет противоположный знак по отношению к $\text{Re}M_2(H)$.

Для вклада парамагнитной матрицы (к ней относим и поляронный вклад) из симметричных свойств следует:

$\text{Re}M_2(H) \propto H \cdot h^2$ с $\text{Re}M_2(H=0) = 0$ – линейная H -зависимость без полевого гистерезиса.

К образованию ФМ кластеров с металлическими свойствами в смешанно-валентных манганитах и кобальтитах приводит двойной обмен, являющийся комбинацией одноцентрового хундовского обменного взаимодействия и hopping. Размер кластеров определяется кулоновским отталкиванием носителей внутри и поэтому д.б. относительно небольшим ~ 20 нм.

В результате отклик ансамбля ФМ кластеров подобен отклику ансамбля невзаимодействующих однодоменных магнитных наночастиц в суперпарамагнитном режиме. Нетрудно проверить, взяв функцию Ланжевена, что $\chi_2(H)$ в этом случае будет иметь минимум в слабом поле H (как и наблюдается в эксперименте), положение которого определяется величиной момента кластеров.

Однако, всю кривую $\text{Re}M_2(H)$ такая модель описывает плохо, поскольку в этом случае не учитывается зависимость $\Gamma(H)$ и вклад в отклик связанных с этим параметрических эффектов. Последствия ошибочности приближения $\Gamma = \text{const}$, особенно ярко проявляются в $\text{Im}M_2$. Из первого члена в (1) получим $\text{Im}M_2(H) \sim (\omega\Gamma) \cdot \text{Re}M_2(H)$ с тем же знаком, что и $\text{Re}M_2(H)$, тогда как в эксперименте знаки противоположны.

Поэтому для описания $M_2(H, T)$ отклика было использовано полученное из стохастического уравнения Ландау-Лифшица -Гильберта для вектора намагниченности однодоменной частицы [J. L. Garcia-Palacios, Adv. Chem. Phys. **112**, 1 (2007)] кинетическое уравнение Фоккера-Планка [J. W. F. Brown, Phys. Rev. **130**, 1677 (1963); IEEE Trans. Magn. **15**, 1196 (1979)]. В этом случае учитывается как нелинейность $M(H)$, так и влияние поля на релаксационные процессы.

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

Здесь W – неравновесная функция плотности вероятности для направлений $\mathbf{u} = \mathbf{M}_s/M$ намагниченности \mathbf{M}_s ; $\nabla = \partial/\partial \mathbf{u}$ – оператор градиента; t – время; V – магнитный потенциал; $\beta = v/k_B T$, где v – объем частицы, k_B – постоянная Больцмана и T – температура. Диффузионное время релаксации взято в форме Ландау-Лифшица $\tau_N = \tau_0/\alpha$, где α – фактор затухания и $\tau_0 = \beta M_s / 2\gamma$ (γ – гиромагнитное отношение).

τ_N представляет собой характерное время диффузии в отсутствие потенциала.

Магнитный потенциал V предполагался одноосным [S. V. Titov et al. Phys. Rev. B **82**, 100413(R) (2010); H. El Mrabti et al. J. Appl. Phys. **110**, 023901 (2011)] :

$$\beta V = \sigma \sin^2 \vartheta - \xi_H \mathbf{u} \cdot \frac{\mathbf{H}}{H} - \xi_h \mathbf{u} \cdot \frac{\mathbf{h}}{h} \cos \omega t, \quad (3)$$

где $\xi_H = \beta M_s H$ и $\xi_h = \beta M_s h$, \mathbf{H} и \mathbf{h} – постоянное и АС магнитные поля соответственно. Первый член в (3) – энергия анизотропии с $\sigma = \beta K_a$, где K_a – константа анизотропии, и ϑ – угол между вектором намагниченности и осью анизотропии, второй и третий члены – зеемановская энергия.

Первый и второй члены в правой части уравнения (2) отвечают за прецессию и тепловую релаксацию соответственно. Решение для функции распределения искалось в виде ряда по сферическим гармоникам.

Поляризация прошедшего сквозь образец нейтронного пучка м.б. представлена в виде [S. V. Maleev, J. Phys. (France) **43**(C7), 23 (1982)]:

$$P = P_0 \exp \left\{ -\frac{4}{3} \left(\frac{\gamma_n B}{V_n} \right)^2 R C^{1/3} L \right\}, \quad (4)$$

Где P_0 – это начальная поляризация вдоль пучка, γ_n – гиромагнитное отношение для нейтрона, V_n – скорость нейтрона, так что $\gamma_n/V_n \approx 46.3 \text{ л нм} \cdot \text{Э}^{-1}$, $B = 4\pi \langle \mu \rangle / v_c$ – магнитная индукция в ФМ кластере со средним моментом на формульную единицу $\langle \mu \rangle$, R – средний радиус кластера, C – весовая или объемная фракция кластерной фазы в образце и $L = 3.58 \text{ мм}$ – толщина образца вдоль пучка, ширина диафрагмы для нейтронов была 2 мм.

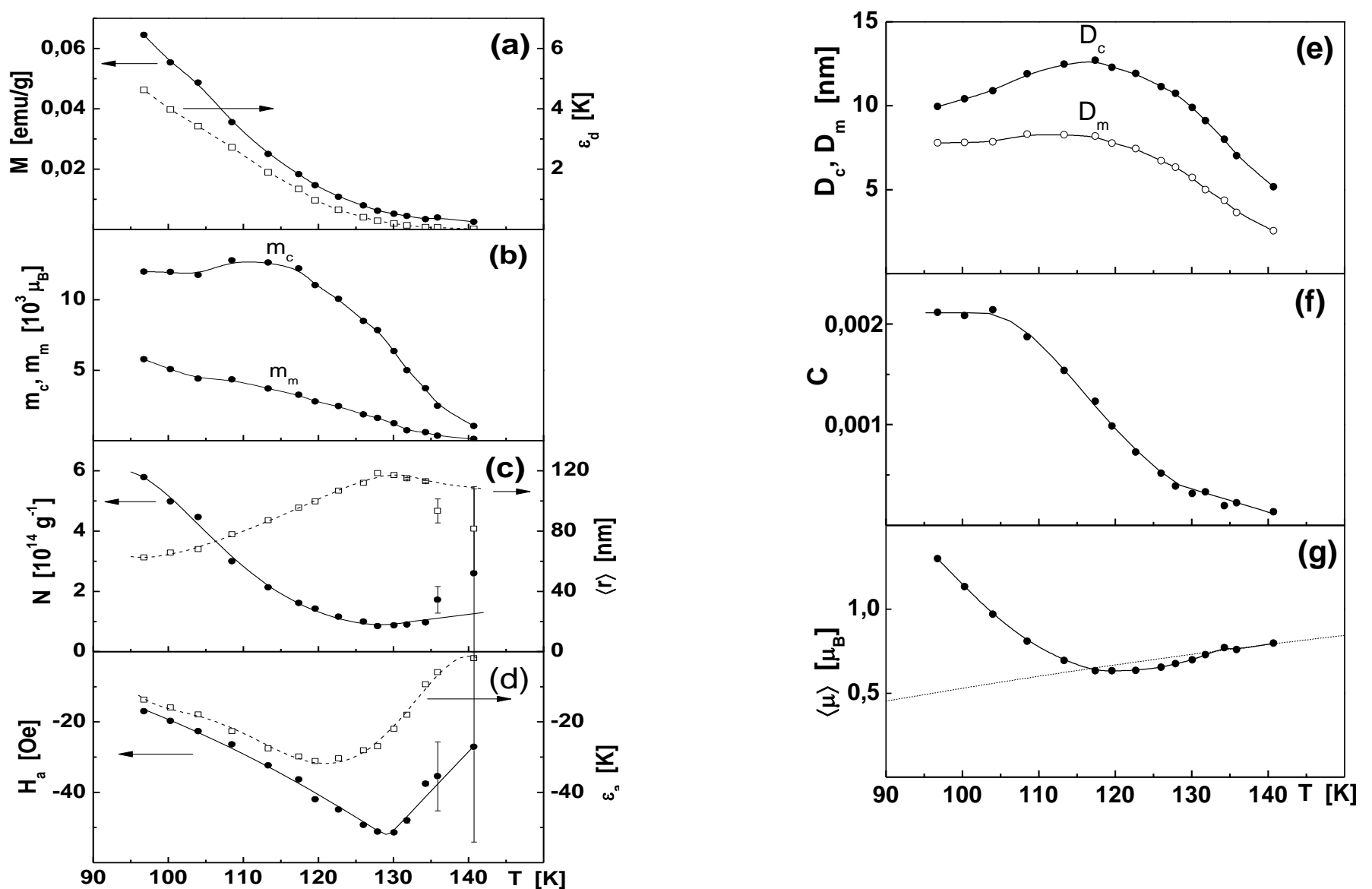


Fig.2. Parameters of cluster ensemble vs T . (a) Saturation magnetization M (solid circles) and dipolar energy ε_d (open squares) of cluster subsystem; (b) mean magnetic moment m_c and the magnetic moment m_m corresponding to a maximum position of volume distribution; (c) concentration of clusters N (solid circles) and the mean intercluster distance $\langle r \rangle$ (open squares); (d) incluster anisotropy field H_a (solid circles) and the mean cluster anisotropy energy ε_a (open squares); (e) mean cluster diameter D_c and the diameter corresponding to maximum of volume distribution D_m ; (f) volume fraction of clusters C ; (g) mean incluster magnetic moment per formula unit $\langle \mu \rangle$; dashed curve is $\mu_{\text{eff}} \exp(-\Delta/T)$ with $\mu_{\text{eff}} = 2.15\mu_B$ and $\Delta = 140$ K.

Полученные результаты позволяют уточнить сценарий эволюции кластерной подсистемы.

(i) Образование ФМ кластеров в местах химических неоднородностей начинается от $T^* \approx 230$ К и продолжается ниже 143К до $T^\# \sim 130$ К. При $T \sim 140$ К размер кластеров становится больше химических неоднородностей (Fig.2(b),(f)) и пиннинг моментов кластеров значительно ослабевает, что приводит к существенному уменьшению $\text{Re}M_2(H)$ полевого гистерезиса до $H_{C2} \approx 2$ Э (вставка (1) в Fig.1(b)). Поэтому $T_s = 140$ К можно рассматривать как температуру включения суперпарамагнитного (СПМ) режима кластеров. При 140К средний магнитный момент кластера превышает $10^2 \mu_B$ (150 формульных единиц). Судя по постепенному уменьшению H -гистерезиса ниже 230К можно предполагать, что размер кластеров на неоднородностях постепенно рос с охлаждением без увеличения их концентрации (вставка (1) в Fig.1(b), Fig.2(c)), однако кластеры оставались связанными с неоднородностями вплоть до 130 К.

Концентрация кластеров при этой температуре может рассматриваться в качестве оценки концентрации химических неоднородностей $\approx 8.5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ со средним расстоянием между ними $\langle r \rangle \approx 100$ нм.

На этой стадии средний момент на формульную единицу в кластерах подчиняется экспоненциальному закону $\langle \mu \rangle = \mu_{\text{eff}} \exp(-\Delta/T)$ с $\Delta = 140$ К и $\mu_{\text{eff}} = 2.15 \mu_B$ (Fig.2(g)). Это указывает на присутствие спинового кроссовера (найденного в LaCoO_3 [S. Noguchi, et al. PRB **66**, 094404 (2002)]) даже в кластерной подсистеме нашего умеренно допированного кобальтита и предполагает, что концентрация дырок в кластерах лишь слабо превышает их концентрацию в матрице. Этот переход проявляется также в T -зависимости поля анизотропии H_a (Fig.2(d)). Отрицательный знак H_a находится в согласии с нейтронными данными [R. Casiuffo et al. Phys. Rev. B **59**, 1068 (1999)].

(ii) Ниже $T^\# \approx 130$ К начинается стадия однородной нуклеации кластеров. Их концентрация растет в ~ 5 раз при охлаждении до 97К (Fig.2(c)). В росте их объемной доли (Fig.2(f)) при 130К наблюдается кроссовер, ниже которого также наблюдается ее заметно более крутой рост.

Эта стадия также может быть разделена на 2 режима.

(a) При охлаждении до 115 К продолжает расти, хотя и медленнее, и размер кластеров (Fig.2(e)), и их средний момент m_c (Fig.2(b)), в то время как $\langle \mu \rangle$ продолжает слабо уменьшаться (Fig.2(g)).

(b) Ниже 115 К концентрация кластеров (Fig.2(c)), и, соответственно, намагниченность кластерной подсистемы Fig.2(a)) продолжают нарастать, в то время как средний момент кластера стабилизируется, а его размер уменьшается (вероятно за счет температурного сжатия решетки) при стабилизации объемной доли кластерной фазы (Fig.2(f)). Сохранение среднего момента кластера при уменьшении его размера объясняется ростом $\langle \mu \rangle$ ниже 115 К (Fig.2(g)), что связано, по-видимому, либо с обогащением кластеров дырками (с привнесением $s=1/2$), либо с увеличением их делокализации, что приближает состояние ионного остова в кластерах к $\text{Co}^{4+} (t_{2g}^5 e_g^0)$ электронная конфигурация ниже спинового кроссовера, $s=1/2$).

Сохранение объемной доли кластерной фазы ниже 105 К (Fig.2(f)) при увеличении концентрации кластеров (Fig.2(c)) объясняется уменьшением среднего размера кластера (Fig.2(e)) .

(iii) При дальнейшем понижении T ниже 97 К в игру вступает межкластерное диполь-дипольное взаимодействие.

Действительно, на границе рассматриваемой T -области при $T = 97$ К энергия анизотропии кластера ε_a (Fig.2(d)) *только в 3 раза больше* характерной дипольной энергии ε_d (Fig.2(a)). Принимая во внимание тенденцию к уменьшению энергии анизотропии и увеличению дипольной энергии при охлаждении они сравняются по величине выше температуры замораживания T_f . В этом случае кластерная подсистема войдет в режим дипольной динамики, в котором межкластерные магнитные корреляции, имеющие коллективный характер, будут превышать энергию анизотропии, приводя к увеличению характерного времени релаксации и температуры блокировки [C. Djurberg et al. Phys. Rev. Lett. **79**, 5154 (1997); D. Fiorani et al. JMMM **196-197**, 143 (1999)]. В конечном счете кластерная подсистема заморзнет в состоянии дипольного кластерного стекла (или super spin-glass [C. Djurberg et al. Phys. Rev. Lett. **79**, 5154 (1997)]).

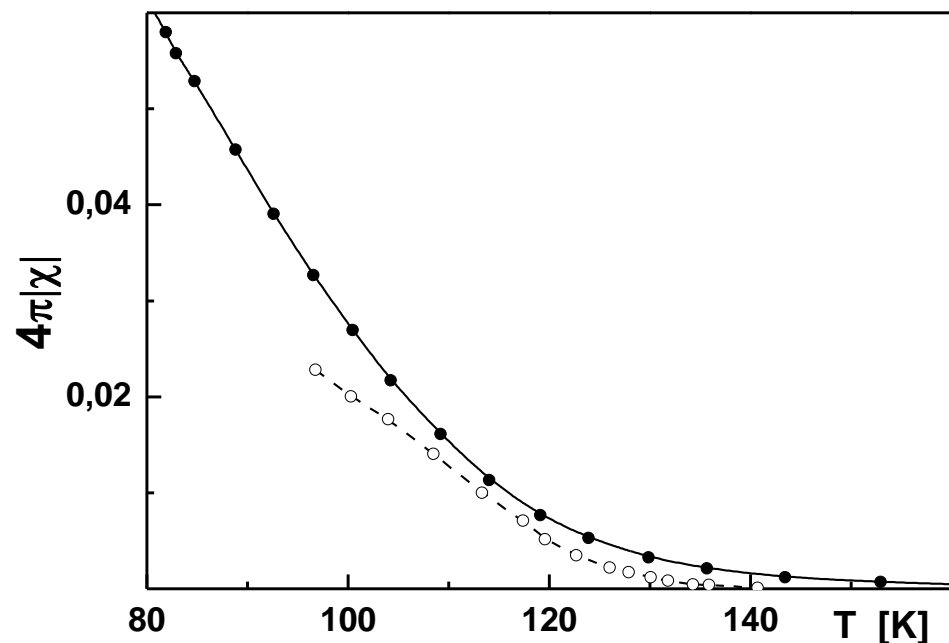


Fig. 3. The measured total linear magnetic susceptibility (solid circles and line) and the clusters' linear susceptibility as recovered from the second harmonic data for the excitation frequency 95 kHz (open circles and dashed line).

τ_N – чисто динамический параметр характеризующий релаксацию магнитного момента ФМ кластера вследствие взаимодействия с окружением, которые модулируются тепловыми флуктуациями. Это могут быть решетка внутри кластера, магнитные возбуждения, магнитные неоднородности и т.д. Этот параметр вряд ли измерим другими методами. Микроскопическая модель СПМ релаксации отсутствует. Из Рис.4(b) видно, что с понижением T динамика магнитного момента кластера замедляется. Увеличение скорости замедления ниже 115К указывает на тенденцию к замораживанию кластерной системы.

Полученное значение фактора затухания $\alpha = 0.3 - 0.6$ (Рис.2(a)) показывают существенное влияние прецессии на релаксацию магнитного момента. При охлаждении роль прецессии возрастает.

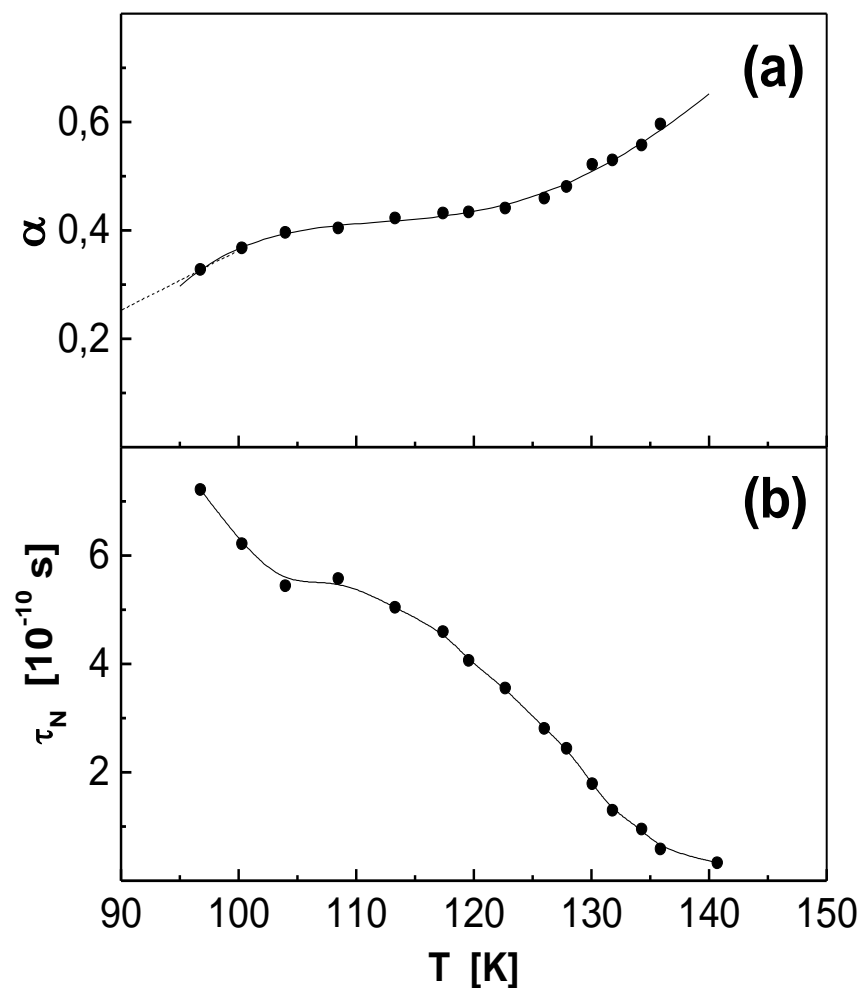


Fig. 4. The damping factor (a) and the mean diffusion relaxation time of the cluster magnetic moment (b) as functions of temperature. The solid curves are guides for the eye.

Вывод

Полученные результаты показывают перспективность применения измерений деполяризации нейтронов и нелинейного отклика на слабое *ac* поле в сочетании с его численным анализом на основе стохастического уравнения Ландау-Лифшица для исследований микроскопического магнитно-электронного фазового разделения в смешанно-валентных оксидах металлов переходных групп.

Данный тип фазового разделения играет важную роль в формировании необычных свойств оксидов, таких как КМС, МКЭ, аномальный эффект Холла, переход металл-изолятор и т.д.

Спасибо за внимание!

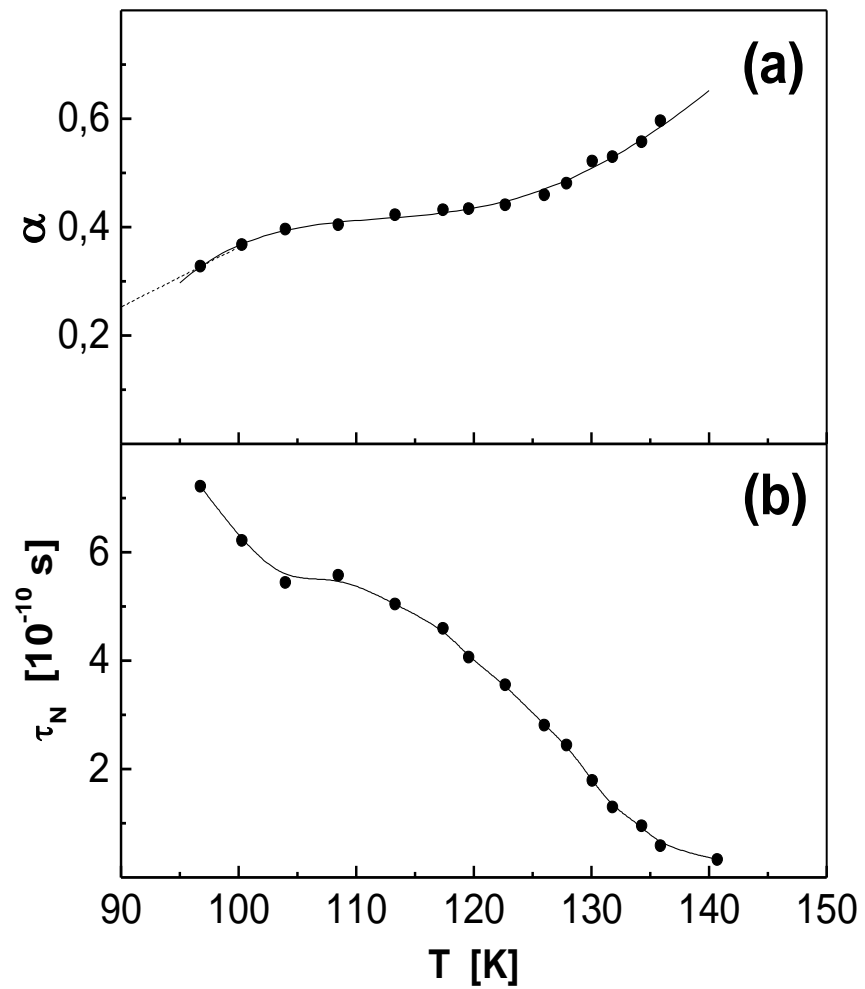


Fig. 4. The damping factor (a) and the mean diffusion relaxation time of the cluster magnetic moment (b) as functions of temperature. The solid curves are guides for the eye.

Open symbols -reverse H-scan
 Solid symbols -direct H-scan
 $F_{sc} = 8 \text{ Hz}$

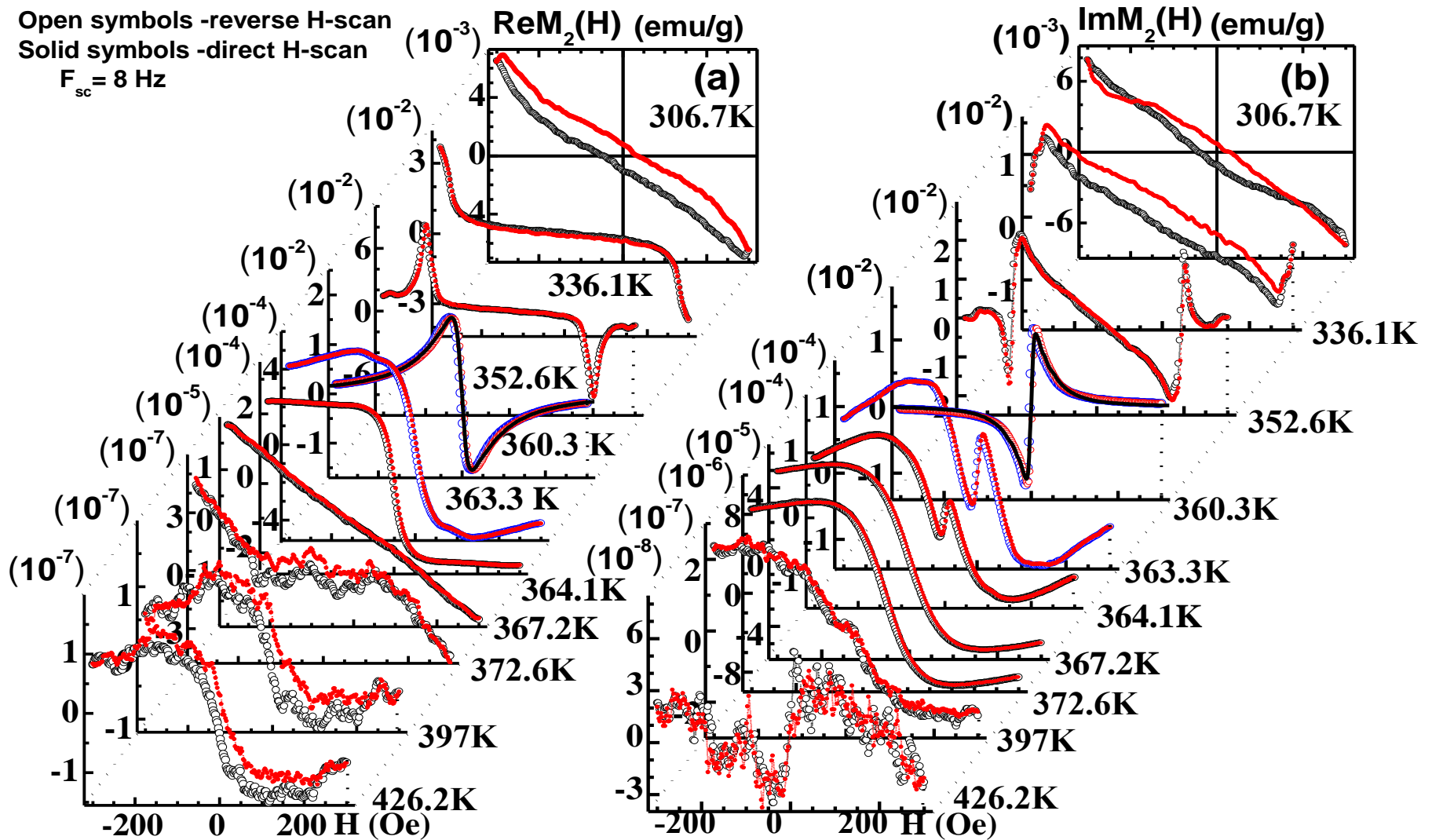


Fig.2. Two phase components of second harmonic of magnetization, M_2 vs. H at some characteristic temperatures. $H(t)=H+h\sin 2\pi ft$, $f \approx 16 \text{ MHz}$. **Stages of T – evolution of the sample magnetic state:** (i) $T^* > 426 \text{ K}$; $T^* > T > T^\# \approx 366 \text{ K}$, Nucleation of FM clusters occur, which is due to lattice defects. Second order transition is developed in matrix below 426 K . (ii) $T^\# \approx 366 \text{ K} \geq T \geq T_D \approx 360 \text{ K}$. Fast growth of the cluster signal (by ~ 3 orders of magnitude) without changing H -position of its extreme is found \rightarrow this is mainly due to a fast growth of the isolated cluster density. T_C is inside this T -interval. (iii) $T < T_D \approx 360 \text{ K} < T_C \approx 363 \text{ K}$. Domain formation with “ferrimagnetic like” mutual arrangement of cluster subsystem and matrix. It may be suggested from partial compensation of their moments in weak H , which decreases magnetostatic energy of the sample. Coupling of matrix and cluster subsystems is weak but increases on cooling.