Magnetska dinamika dvoslojnog manganita La1.4Sr1.6Mn2O7

Sunko, Veronika

Master's thesis / Diplomski rad

2014

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Science / Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:217:119696

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-04-18**

Repository / Repozitorij:

Repository of the Faculty of Science - University of Zagreb

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
FIZIČKI ODSJEK

Veronika Sunko

MAGNETSKA DINAMIKA DVOSLOJNOG MANGANITA $La_{1.4}Sr_{1.6}Mn_2O_7$

Diplomski rad

Zagreb, 2014

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
FIZIČKI ODSJEK

SMJER: ISTRAŽIVAČKI

Veronika Sunko

Diplomski rad

Magnetska dinamika dvoslojnog manganita $La_{1.4}Sr_{1.6}Mn_2O_7$

Voditelj diplomskog rada: dr. sc. Ivica Živković
Suvoditelj diplomskog rada: doc. dr. sc. Damir Pajić

Ocjena diplomskog rada: _____

Povjerenstvo: 1. _____

2. _____

3. _____

Datum polaganja: _____

Zagreb, 2014

Zahvaljujem mentoru dr. sc. Ivici Živkoviću na zanimljivoj i aktualnoj temi diplomskog rada, kao i na tome što je uvijek imao vremena za pitanja i razgovore. Istovremeno mi je pružio veliku slobodu u istraživanju, što mi je puno značilo.
Ivana Levatić i Vinko Šurija su me uveli u svakodnevan život u Laboratoriju za AC susceptibilnost, te su uvijek bili spremni pomoći, čime su mi olakšali i uljepšali vrijeme izrade diplomskog rada. Posebno zahvaljujem dr. sc. Đuri Drobcu na brojnim savjetima i objašnjenjima, a doc. dr. sc. Damiru Pajiću na pomoći pri mjerenju magnetizacije.

Sažetak

U ovom radu je istraživana magnetska dinamika dvoslojnog manganita $La_{1.4}Sr_{1.6}Mn_2O_7$ mjerenjem linearne i nelinearne izmjenične susceptibilnosti na temperaturama između $4.2\,\mathrm{K}$ i $400\,\mathrm{K}$, te magnetizacije između $320\,\mathrm{K}$ i $500\,\mathrm{K}$. Dokazano je postojanje Griffithsove faze na $370\,\mathrm{K}$, dugodosežnog magnetskog uređenja na $91.2\,\mathrm{K}$, te pojava staklastog ponašanja na temperaturama nižima od uređenja, s temperaturom ostakljivanja od $26.4\,\mathrm{K}$. Također, uočeno je pet feromagnetskih prijelaza između $250\,\mathrm{K}$ i $320\,\mathrm{K}$, koje pripisujemo kristalnim defektima. Predložen je model prema kojem su defekti zaslužni za metalnu vodljivost duž c kristalnog smjera na temperaturama ispod magnetskog uređenja.

Magnetic dynamics of the bilayer manganite $La_{1.4}Sr_{1.6}Mn_2O_7$

Abstract

The magnetic dynamics of the bilayer manganite $La_{1.4}Sr_{1.6}Mn_2O_7$ was investigated by measuring the linear and nonlinear AC susceptibility between $4.2\,\mathrm{K}$ and $400\,\mathrm{K}$, and magnetization between $320\,\mathrm{K}$ and $500\,\mathrm{K}$. It was proven that a Griffiths-like phase appears at $370\,\mathrm{K}$, and that long range order is set at $91.2\,\mathrm{K}$. Bellow the ordering temperature the system behaves as a reentrant spin glass, with the freezing temperature of $26.4\,\mathrm{K}$. Also, there are five ferromagnetic transitions between $250\,\mathrm{K}$ and $320\,\mathrm{K}$, which are attributed to crystal defects. We propose a model according to which these defects cause the metallic conduction in the c crystallographic direction in the magnetically ordered phase.

Sadržaj

1 Uvod **1**

1.1 Struktura 1
1.2 Elektronska konfiguracija i magnetski moment 2
1.3 Jahn-Tellerov efekt 4
1.4 Magnetske interakcije 5
1.4.1 Dvostruka izmjena 5
1.4.2 Superizmjena 6

2 Dvoslojni manganiti **9**

2.1 Fazni dijagram 9
2.1.1 Dopiranje x=0.3 11
2.2 Otpornost 12
2.2.1 Dopiranje x=0.3 13
2.3 Feromagnetske korelacije iznad T_c 16
2.3.1 Inkluzije 17
2.3.2 Griffithsova faza 18
2.4 Otvorena pitanja 19

3 Eksperiment **20**

3.1 Izmjenična (AC) susceptibilnost 20
3.1.1 Definicija 21
3.1.2 Realna i imaginarna komponenta 21
3.1.3 Viši harmonici 22
3.1.4 Princip mjerenja susceptibilnosti 22
3.1.5 Mjerenje viših harmonika 24
3.1.6 Postavi za mjerenje susceptibilnosti 25
3.2 Magnetizacija 26
3.2.1 Princip mjerenja i mjerni postav 26
3.3 Uzorak 27

4 Rezultati i rasprava **28**

4.1 Paramagnetsko područje 28
4.2 Stepenica 30
4.3 Mali maksimumi 32
4.3.1 Utjecaj na otpornost 35
4.4 Dugodosežno uređenje 37
4.5 Staklasto ponašanje 39
4.5.1 Frekventna ovisnost 40
4.5.2 Treći harmonik 42
4.5.3 Pamćenje 43

4.5.4 Relaksacija 47
4.5.5 Mogući uzroci staklastog ponašanja 48

5 Zaključak **50**

1 Uvod

Oksidi prijelaznih metala su jako intenzivno istraživani zbog niza začudnih efekata uzrokovanih jakim elektronskim korelacijama, najzapaženiji od kojih je definitivno visokotemperaturna supravodljivost, otkrivena u bakrovim oksidima. Drugi zanimljiv efekt je kolosalni magnetootpor: primjenom magnetskog polja se otpor može umanjiti za više od reda veličine [1]. Ovaj efekt je pronađen u manganitima, te do danas ne postoji potpuno kvantitativno teorijsko objašnjenje.

Manganiti općenite formule $LMnO_3$ (L = Sr, Ca, Ba, La, Nd, Pr), te kubne perovskitne strukture, ovisno o sastavu pokazuju niz različitih magnetskih uređenja, kao i orbitalno i nabojno uređenje [2] . Posebno su zanimljivi dopirani spojevi, u kojima se na L mjestima nalaze ioni različite valencije. Tada su u spoju prisutni Mn^{3+} i Mn^{4+} ioni u različitim omjerima, što utječe na svojstva i moguća uređenja.

Osim kubnih perovskitnih manganita, mnogo su proučavani i takozvani slojeviti manganiti. To su kvazidvodimenzionalni sustavi, te kao takvi omogućavaju proučavanje bogate fizike manganita u sustavu smanjene dimenzionalnosti, što je samo po sebi zanimljivo. Kolosalno magnetootporni efekt je kod njih još izraženiji nego kod kubnih perovskitnih manganita, iako je temperatura na kojoj nastupa niža.

U ovom radu ćemo mjerenjem magnetske susceptibilnosti proučavati magnetsku dinamiku jednog dopiranog slojevitog manganita. Za početak ćemo objasniti strukturu, interakcije i pojave koje nalazimo kod manganita općenito, te ćemo zatim pokazati kako one dolaze do izražaja u slučaju slojevitih manganita. Na kraju ćemo prezentirati rezultate mjerenja u kontekstu do sad objavljenih podataka.

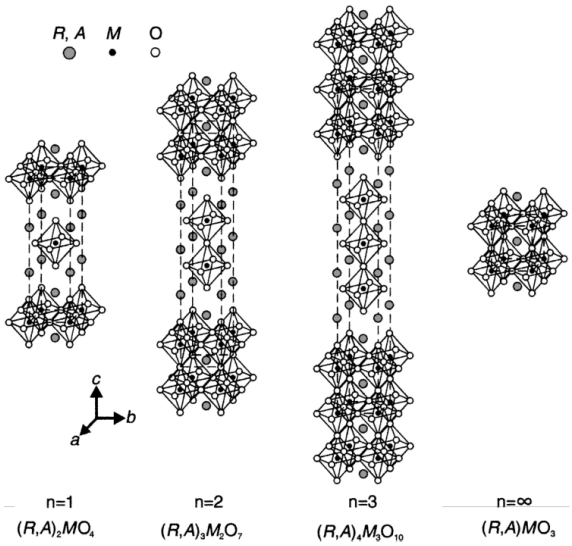
1.1 Struktura

Svi manganiti po strukturi pripadaju Ruddlesden-Popper nizu (slika 1.1), općenite formule $(R,A)_{n+1}\,Mn_nO_{3n+1}$, gdje su R i A trovalentni i dvovalentni kationi [3]. Kubna perovskitna struktura $(R,A)\,MnO_3$ je krajnji član niza, za $n=\infty$. U njoj su MnO_2 ravnine odvojene jednom $(R,A)\,O$ ravninom. Svaki manganov ion se nalazi u centru oktaedra u čijim su vrhovima kisikovi ioni, te su takvi oktaedri jedan do drugog: susjedni manganovi ioni dijele isti vršni kisik.

U $n=1$ članovima Ruddlesden-Popper niza susjedne MnO_2 ravnine su odvojene dvama $(R,A)\,O$ ravninama. Manganovi ioni unutar ravnine dijele vršne kisike, ali ne i duž c smjera. Svaka MnO_2 ravnina je izolirana od ostalih, pa je sustav u osnovi dvodimenzionalan.

$n=2$ članovi niza su dvoslojni, što znači da dvije susjedne MnO_2 ravnine čine dvosloj, koji je od idućeg dvosloja izoliran dvama $(R,A)\,O$ ravninama. Dva Mn iona iz različitih ravnina, ali unutar istog dvosloja, su povezana vršnim kisikom. Nasuprot tome, Mn ioni iz dva susjedna dvosloja ne dijele vršni kisik.

Uzorak koji ćemo mi proučavati je $n=2$ član Ruddlesden-Popper niza, s lantanom



Slika 1.1: Ruddlesden-Popper niz. Na R i A mjestima se nalaze trovalentni i dvovalentni kationi (u našem slučaju lantan i stroncij). Naš uzorak pripada $n = 2$ strukturi. Preuzeto iz [3]

i stroncijem na mjestima trovalentnih i dvovalentnih kationa: $La_{2-2x}Sr_{1+2x}Mn_2O_7$, gdje x označava dopiranje. U našem je uzorku $x = 0.3$, te je konačna formula spoja $La_{1.4}Sr_{1.6}Mn_2O_7$.

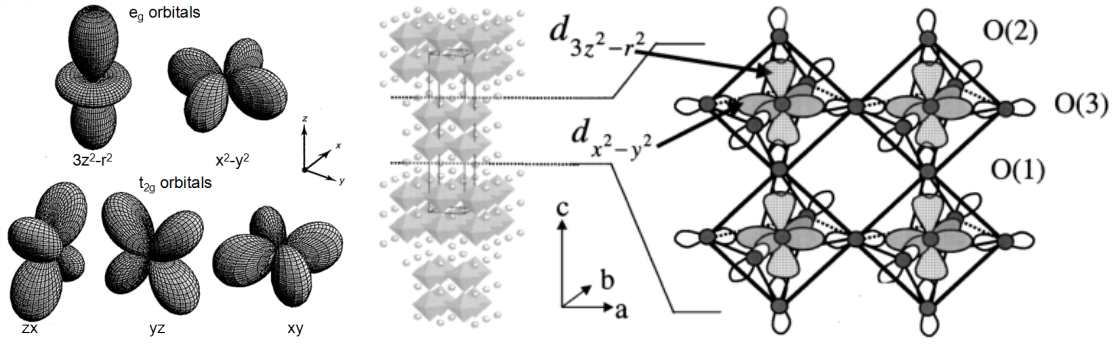
1.2 Elektronska konfiguracija i magnetski moment

Trovalentni lantan će u spoju biti u La^{3+}, dvovalentan stroncij u Sr^{2+}, a kisik u O^{2-} stanju. Zahtijevajući očuvanje električne neutralnosti, zaključujemo da u spoju formule $La_{2-2x}Sr_{1+2x}Mn_2O_7$ mora biti x iona u Mn^{4+}, te $(1-x)$ u Mn^{3+} stanju, što znači da u manganovoj $3d$ orbitali ostaju tri ili četiri elektrona, redom. Pitamo se u kojim će podljuskama biti koji elektron, i koliki će biti ukupna kutna količina gibanja pojedinog iona.

U slobodnom atomu je svih pet $3d$ orbitala degenerirano, a popunjenost pojedinih nivoa je određena Hundovim pravilima. Prvo Hundovo pravilo kaže da će se elektroni posložiti u orbitale na takav način da maksimiziraju ukupan spin S, a drugo da maksimiziraju kutnu količinu gibanja L. Oba ova pravila su posljedica minimizacije kulonske energije. Treće pravilo govori o iznosu ukupne količine gibanja J ako su L i S poznati: ako je ljuska popunjena manje nego do polovice J je dan s $J = |L - S|$, a s $J = L+S$ inače. Ovo je pravilo posljedica minimizacije energije spin-orbit interakcije.

Međutim, u kristalima elektroni osjećaju električno polje ostalih iona, koje nazivamo kristalnim poljem, te ono utječe na energije pojedinih orbitala. Na slici 1.2a su prikazane $3d$ orbitale. $d_{3z^2-r^2}$ i $d_{x^2-y^2}$ orbitale koje pokazuju duž koordinatnih osi nazivamo e_g orbitalama, a preostale tri t_{2g} orbitalama. U kristalu se svaki manganov ion nalazi u centru kisikovog oktaedra, gdje su kisici smješteni duž koordinatnih osi

(slika 1.2b). Elektronska gustoća e_g orbitala se preklapa s elektronskom gustoćom kisikovih elektrona, što diže kulonsku energiju tih orbitala; dolazi do cijepanja!



(a) (b)

Slika 1.2: a) Prikaz $3d$ orbitala (preuzeto iz [4]). $d_{3z^2-r^2}$ i $d_{x^2-y^2}$ orbitale su orijentirane duž koordinatnih osi što znači da u oktaedarskom okruženju pokazuju prema kisikovim ionima (slika b, preuzeta iz [5]), te im je zbog toga energija viša.

Očito kristalno polje ukida degeneraciju, a to ima posljedice i po angularni moment [6]. Ako je osnovno stanje nedegenerirano, i ako je hamiltonijan realan (kao što je to slučaj s hamiltonijanom kristalnog polja), valne funkcije također moraju biti realne. Operator angularnog momenta je s druge strane čisto imaginaran, $\vec{L} = -\imath\hbar\left(\vec{r}\times\vec{\bigtriangledown}\right)$, te mu očekivana vrijednost mora biti imaginarna ako su valne funkcije realne. Nasuprot tome, očekivana vrijednost angularnog momenta *uvijek* mora biti realna budući da se radi o hermitskom operatoru. Oba uvjeta su zadovoljena samo ako je očekivana vrijednost angularnog momenta nula.

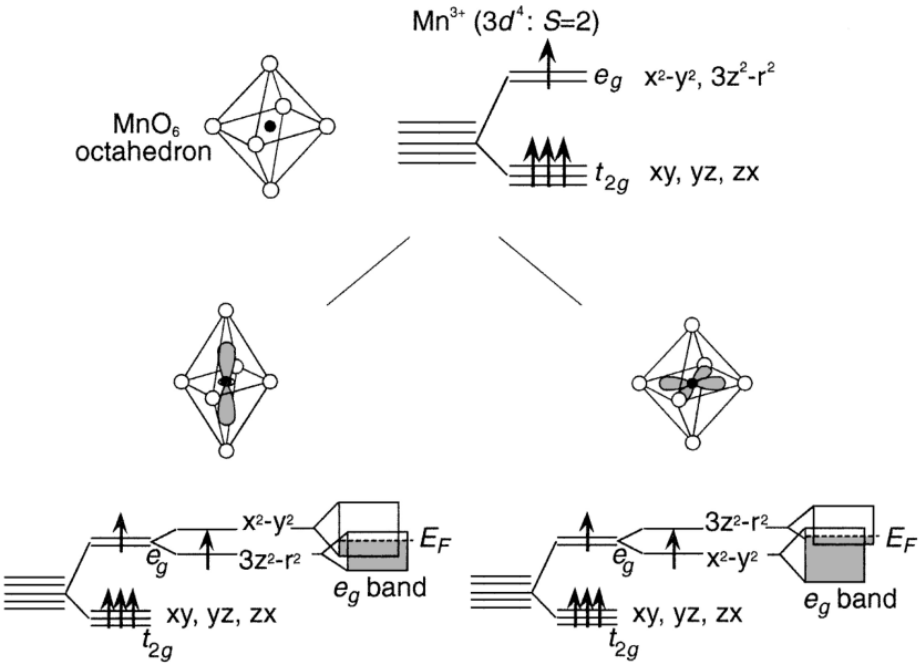
Dakle, ako je spin-orbit interakcija (čiji je hamiltonijan imaginaran) zanemariva u usporedbi s energijom kristalnog polja, orbitalni angularni moment će biti jednak nuli; kažemo da je zamrznut. Efekt se može i intuitivno objasniti: kristalno polje lomi simetriju prostora, i time sprječava slobodnu rotaciju elektrona. Magnetski moment μ dolazi samo od spinova: $\mu = g\sqrt{S\left(S+1\right)}$, gdje je g giromagnetski faktor.

Uzimajući sve navedeno u obzir, možemo odrediti elektronske konfiguracije Mn^{3+} i Mn^{4+} iona, kao i njihov angularni moment. Zbog prvog Hundovog pravila elektroni popunjavaju nivoe redom; svi viši nivoi će biti popunjeni prije nego što dođe do dvostruke popunjenosti. Tako će tri $3d$ elektrona u Mn^{4+} ionu zauzimati tri t_{2g} orbitale, te će angularni moment iona biti $J = S = 3\times\frac{1}{2} = 1.5$. Tri od četiri $3d$ elektrona Mn^{3+} iona će također biti u t_{2g} orbitalama, a četvrti će biti u e_g orbitali. Angularni moment iona je $J = S = 4\times\frac{1}{2} = 2$.

Budući da lantan, stroncij i kisik u ovom spoju poprimaju konfiguracije idealnih plinova, sav magnetski moment dolazi od mangana. Ukupan magnetski moment uzorka po manganovom ionu iznosi $\mu = gJ_{eff}$, gdje je J_{eff} prosječan moment iona, $J_{eff} = x\times\frac{3}{2} + (1-x)\times 2$. Za naš uzorak ($x = 0.3$) efektivan angularan moment je $J_{eff} = 1.85$.

1.3 Jahn-Tellerov efekt

Ako se u e_g orbitalama nalazi jedan elektron, kao što je to slučaj u Mn^{3+} ionima, može doći do jakog vezanja orbitalnog stupnja slobode i kristalne rešetke. Naime, jedna od e_g orbitala je usmjerena prema kisicima u ravnini, a jedna prema kisicima van ravnine. Zamislimo da se kisikov oktaedar produlji, tako da se poveća udaljenost manganovog iona od kisika van ravnine, a smanji udaljenost do kisika u ravnini. Tada će se smanjiti elektrostatska odbojna energija vertikalne $d_{3z^2-r^2}$ orbitale, a povećati ona ravninske $d_{x^2-y^2}$. S druge strane, ako se oktaedar skrati, $d_{x^2-y^2}$ orbitala će biti energetski povoljnija (slika 1.3).



Slika 1.3: Prikaz Jahn-Tellerovog efekta. Distorzije kisikovih oktaedara ukidaju degeneraciju e_g orbitala. Preuzeto iz [3]

Iako snižavaju elektrostatsku, ovakve distorzije povećavaju elastičnu energiju. Minimum ukupne energije se postiže za konačnu distorziju, te se rešetka deformira. Tu pojavu nazivamo Jahn-Tellerovim efektom. U slučaju dvoslojnih manganita oktaedri su izduljeni, što znači da je $d_{3z^2-r^2}$ orbitala preferirana [7].

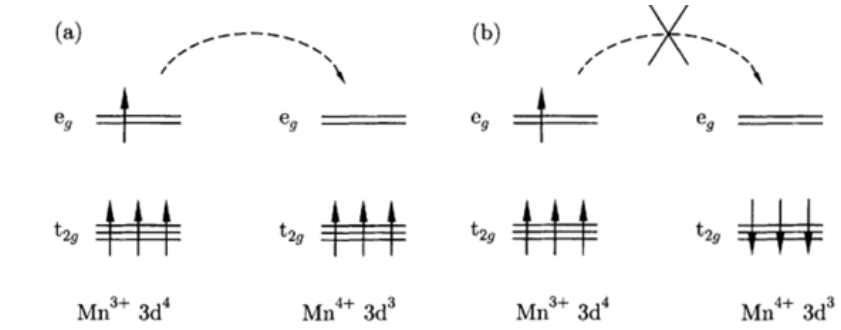
Oktaedri u kojima se nalazi dodatan e_g elektron su nužno izobličeni. Ako elektron prijeđe na idući manganov ion, idući oktaedar se mora izobličiti; e_g elektroni putuju popraćeni distorzijama kristalne rešetke. Elektron i pripadajuću distorziju nazivamo polaronom, a polaron nastao Jahn-Telerovim efektom Jahn-Tellerovim polaronom. Činjenica da su nosioci naboja u manganitima polaroni utječe i na vodljivost.

1.4 Magnetske interakcije

U kristalnim strukturama Ruddlesden-Popper niza manganovi ioni nisu susjedni; između dva manganova iona uvijek se nalazi kisik. Zbog toga oni ne mogu interagirati direktnom izmjenom, no mogu dvostrukom izmjenom i superizmjenom. Pobliže ćemo opisati kako se te interakcije ostvaruju u manganitima.

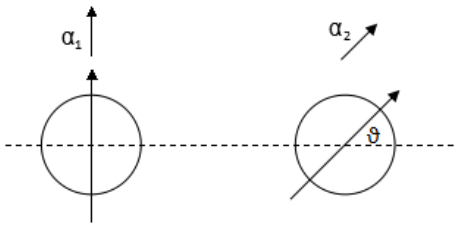
1.4.1 Dvostruka izmjena

Dvostruka izmjena je interakcija dva iona različite valencije, kao što su u našem slučaju Mn^{4+} i Mn^{3+}, između kojih se nalazi kisik. Osnovno stanje je degenerirano: e_g elektron može biti na prvom ili drugom manganovom ionu [1]. Ako postoji konačna vjerojatnost preskoka elektrona s jednog na dugi ion, degeneracija će biti podignuta, te će u novom najnižem stanju elektronska gustoća biti razmazana preko oba iona. Energija tog stanja je niža od one početnog, jer delokalizacija elektrona umanjuje kinetičku energiju. Međutim, ovakvo dijeljenje elektrona nije moguće u slučaju antiferomagnetskog uređenja dvaju iona (odnosno t_{2g} elektrona na njima). Zbog jakog Hundovog vezanja (prvo Hundovo pravilo) spin elektrona mora biti paralelan onome iona; ako dva iona imaju različitu orijentaciju spina, i ako se orijentacija spina elektrona ne mijenja prilikom preskoka, dijeljenje elektrona između dva iona nije moguće (slika 1.4). Ako ioni mogu dijeliti elektrone, vodljivost je metalna. Zbog toga dolazi do jakog vezanja vodljivosti i magnetskog uređenja u manganitima, što značajno utječe na njihova svojstva.



Slika 1.4: Mehanizam dvostruke izmjene. Energijski povoljno preskakivanje e_g elektrona s iona na ion je moguće ako su ioni feromagnetski uređeni. Preuzeto iz [6].

Feromagnetsko uređenje je očito energetski povoljnije od antiferomagnetskog, no što je sa slučajevima između ta dva ekstrema? Pretpostavimo li da su spinovi iona veliki, te da ih možemo zamisliti kao klasične vektore, možemo reći da se nalaze pod nekim kutem ϑ [8]. Recimo da je elektron u početnom stanju na prvom ionu, te da mu je spin u smjeru spina iona. Takvo stanje nazovimo α_1, dok stanje u kojem je elektron na prvom ionu, a spin mu pokazuje u suprotnom smjeru nazivamo β_1. Analogna stanja na drugom ionu nazivamo α_2 i β_2 (slika 1.5). Zanima nas kolika



Slika 1.5: Dva iona čiji su spinovi pod kutem ϑ. Prikazana su stanja α_1 i α_2, u kojima se elektron nalazi na prvom, odnosno drugom ionu, redom, te mu je spin uvijek u istom smjeru kao spin iona na kojem se nalazi. Stanja β_1 i β_2 su ona u kojima je spin orijentiran na suprotnu stranu.

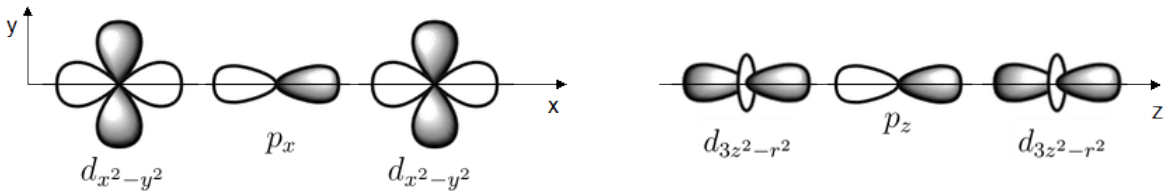
je vjerojatnost da elektron prijeđe iz stanja α_1 u stanje α_2. Da bismo to odredili moramo prikazati stanja spina na drugom ionu pomoću stanja na prvom, odnosno zarotirati ih za kut ϑ. Poznato je da je rotacija spinova dana matricom rotacije oblika $\begin{pmatrix} \cos\left(\frac{\vartheta}{2}\right) & \sin\left(\frac{\vartheta}{2}\right) \\ -\sin\left(\frac{\vartheta}{2}\right) & \cos\left(\frac{\vartheta}{2}\right) \end{pmatrix}$ [9], odnosno da vrijedi $\alpha_1 = \alpha_2 \cos\left(\frac{\vartheta}{2}\right) + \beta_2 \sin\left(\frac{\vartheta}{2}\right)$. Faktor koji povezuje stanja α_1 i α_2 je $\cos\left(\frac{\vartheta}{2}\right)$, što znači da je matrični element prijelaza umanjen za $\cos\left(\frac{\vartheta}{2}\right)$ u odnosu na feromagnetski slučaj: ako je t matrični element prijelaza u slučaju iona paralelnih spinova, u općenitom slučaju je matrični element prijelaza $t' = t\cos\left(\frac{\vartheta}{2}\right)$, a energija sustava $E = E_0 - t\cos\left(\frac{\vartheta}{2}\right)$, gdje je E_0 energija osnovnog stanja. Vidimo da je interakcija najjača u feromagnetskom ($\vartheta = 0°$) slučaju, te da konstantno opada dok potpuno ne nestane u antiferomagnetskom slučaju ($\vartheta = 180°$). Ovakva kutna ovisnost se razlikuje od one koju susrećemo kod direktne izmjene, gdje vrijedi $E = J\,|S_1|\,|S_2|\cos(\vartheta)$.

1.4.2 Superizmjena

Dominantna interakcija između dva magnetska iona *iste valencije* odvojena kisikom je takozvana superizmjena. Kao i dvostruka izmjena, zasniva se na energetskoj povoljnosti delokalizacije elektrona, međutim proces je višeg reda nego u prethodnom slučaju. U osnovnom stanju su manganovi elektroni na manganovom ionu, a kisikovi na kisiku, dok u pobuđenim stanjima kisikovi elektroni prelaze na manganov ion. Miješanje osnovnog s pobuđenim stanjima vodi do delokalizacije elektrona. U biti se radi o kovalentnom vezanju valentnih elektrona.

Proučimo slučajeve koji su mogući u našem dvoslojnom manganitu. Kao što smo ranije rekli, prema kisicima su orijentirane dvije e_g orbitale: za interakcije unutar ravnine je relevantna $d_{x^2-y^2}$ orbitala, a za interakcije među slojevima, unutar dvosloja, $d_{3z^2-r^2}$ (slika 1.6).

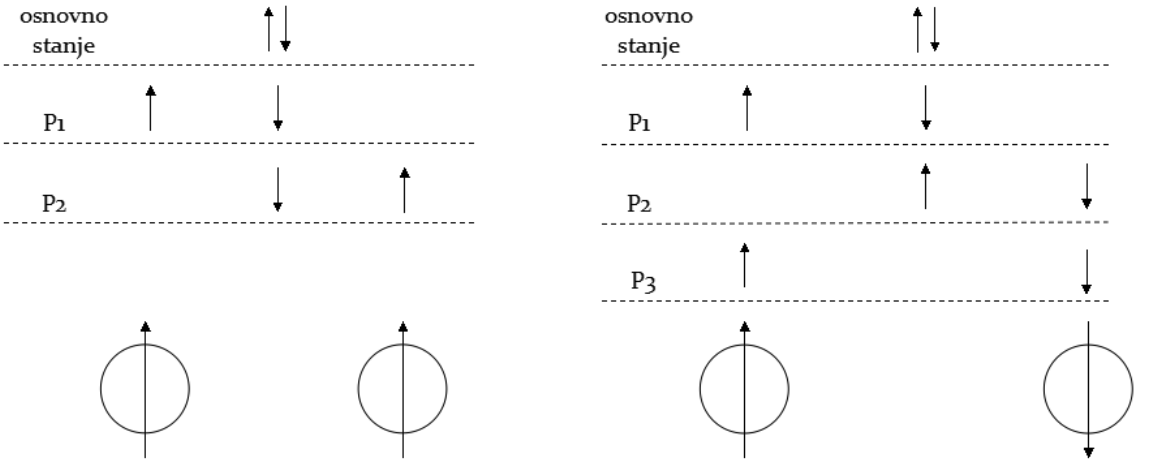
Ako je relevantna e_g orbitala prazna, elektron koji se u pobuđenom stanju nađe u njoj mora, zbog Hundovog vezanja, imati spin iste orijentacije kao i spin iona (koji dolazi od t_{2g} elektrona) [10]. U slučaju feromagnetskog uređenja iona moguća su dva pobuđena stanja: jedan elektron s kisika odlazi na jedan od iona (slika 1.7a).



(a) (b)

Slika 1.6: Prikaz orbitala relevantnih za superizmjenu: a) unutar ravnine, i b) duž z osi, unutar dvosloja.

S druge strane, u slučaju antiferomagnetskog uređenja moguća su tri pobuđena stanja, budući da je dozvoljena i kombinacija u kojoj je svaki od kisikovih elektrona na različitom ionu (P_3 stanje na slici 1.7b). Budući da antiferomagnetsko uređenje dopušta veću delokalizaciju, energetski je povoljnije, te je interakcija superizmjene u ovom slučaju antiferomagnetska.



(a) Feromagnetsko uređenje: dva pobuđena stanja dopuštena Hundovim pravilima

(b) Antiferomagnetsko uređenje: tri dopuštena pobuđena stanja

Slika 1.7: Prikaz mehanizma superizmjene u slučaju praznih e_g orbitala. U antiferomagnetskoj konfiguraciji postoji više pobuđenih stanja, što antiferomagnetzam čini energetski povoljnijim

Ako su obje relevantne e_g orbitale polupopunjene (po jedan elektron u svakoj), Paulijev princip određuje koja su dozvoljena stanja, a ne Hundova pravila, međutim konačan rezultat je isti: interakcija je antiferomagnetska. Situacija je drugačija ako je jedna od e_g orbitala popunjena a druga prazna. Tada prijelaz na jedan ion regulira Hundovo pravilo, a na drugi Paulijev princip; konačan rezultat je feromagnetska interakcija.

Predznak superizmjene ovisi i o kutu koji zatvaraju veze među ionima. Primjerice, ako veza između jednog manganovog iona i kisika zatvara kut od $90°$ s vezom

drugog manganovog iona i kisika, te ako su obje orbitale pune, interakcija će biti feromagnetska. Naime, tada sa svakim ionom interagira različita kisikova p orbitala, te je moguća konfiguracija u kojoj je po jedan kisikov elektron na svakom manganovom ionu i u antiferomagnetskom i u feromagnetskom slučaju. Prvo Hundovo pravilo preferira konfiguraciju u kojoj su elektroni u različitim polupopunjenim orbitalama na kisiku istog spina, te je zbog toga interakcija feromagnetska.

Predznak i iznos superizmjene očito ovisi i o dopiranju i o kutu među vezama. U našem sustavu je kut blizak $180°$, no prisutni su i Mn^{4+} i Mn^{3+} ioni. $Mn^{4+} - Mn^{4+}$ interakcija će uvijek biti antiferomagnetska, jer su e_g orbitale uvijek prazne, međutim Mn^{3+} ima jednu punu i jednu praznu e_g orbitalu. Predznak interakcije ovisi o tome u kojoj se orbitali nalazi elektron.

2 Dvoslojni manganiti

Opisani efekti (Jahn-Tellerova distorzija, dvostruka izmjena, superizmjena) dominiraju ponašanjem manganita, pa tako i dvoslojnih manganita. Bitno je uočiti da svi navedeni efekti ovise o valentnosti iona: Mn^{4+} ne pokazuje Jahn-Tellerov efekt, za dvostruku izmjenu su potrebna dva različita iona, dok predznak superizmjene ovisi o tome jesu li orbitale pune ili prazne. Zato ne čudi da su magnetska i električna svojstva jako ovisna o omjeru tih iona, odnosno o dopiranju.

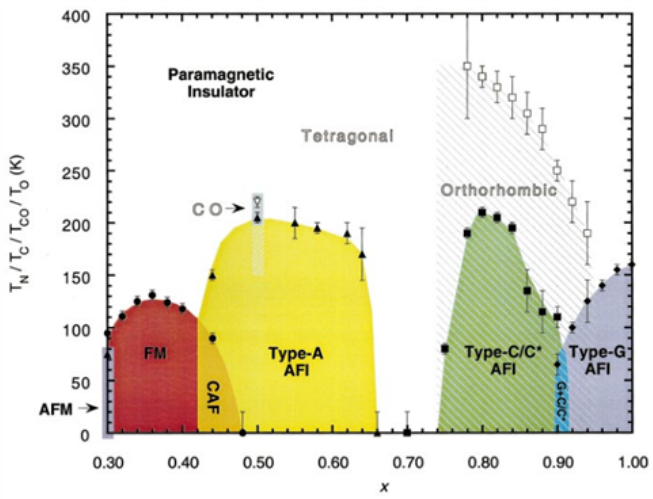
2.1 Fazni dijagram

Na slici 2.1a je prikazan fazni dijagram $La_{2-2x}Sr_{1+2x}Mn_2O_7$ manganita, u rasponu dopiranja od 0.3 do 1 (gdje 0 označava prisutnost samo Mn^{3+} iona, a 1 samo Mn^{4+}). Vidimo da se na svim dopiranjima, osim onima između 0.66 i 0.74, postiže neka vrsta dugodosežnog magnetskog uređenja, međutim tip uređenja uvelike ovisi o dopiranju, kao što vidimo na slici 2.1b. Uzrok tome je natjecanje između feromagnetske dvostruke izmjene i (najčešće) antiferomagnetske superizmjene. U području faznog dijagrama u kojem nema dugodosežnog uređenja ($0.66 < x < 0.74$) niti jedna ne može prevagnuti.

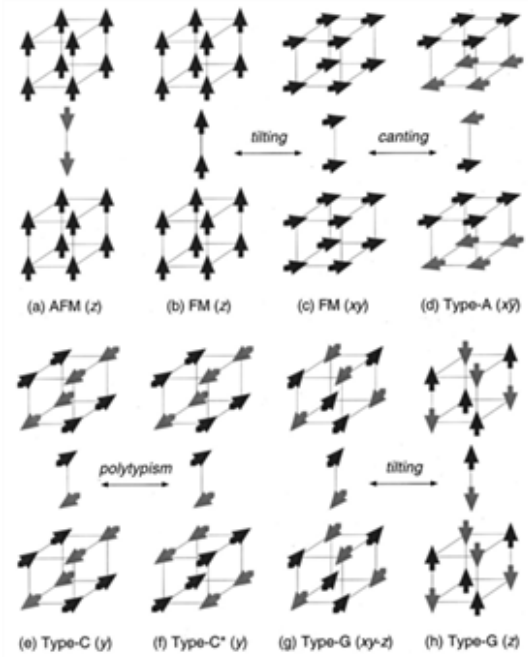
dopiranje	unutar sloja	unutar dvosloja	među dvoslojevima	smjer spinova
0.3-0.32	FM	FM	AFM	c os
0.32-0.36	FM	FM	FM	između c i ab
0.36-0.42	FM	FM	FM	ab ravnina
0.42-0.66	FM	AFM	FM	ab ravnina
0.66-0.74	NIŠTA	NIŠTA	NIŠTA	NIŠTA
0.74-0.9	FM lanci, AFM	AFM	nedefinirano	između c i ab
0.9-1	AFM	AFM	nedefinirano	c os

Tablica 2.1: Sažetak promjene magnetske strukture s dopiranjem u dvoslojnom manganitu $La_{2-2x}Sr_{1+2x}Mn_2O_7$, u skladu sa slikama 2.1a i 2.1b, prema rezultatima iz [11]

S dopiranjem se mijenjaju interakcije među spinovima (unutar ravnine, unutar dvosloja, i među dvoslojevima), ali i smjer spinova; sve promjene su sažete u tablici 2.1. Za dopiranja iznad 0.74 uređenje je uvijek antiferomagnetsko; u sustavu ima premalo e_g elektrona da bi došlo do feromagnetizma, te antiferomagnetska superizmjena uvijek dominira. Za $x < 0.66$ situacija je zanimljivija. Interakcije unutar jednog sloja su uvijek feromagnetske, dok je interakcija između dvije ravnine koje čine dvosloj feromagnetska za $x < 0.42$, dok je iznad antiferomagnetska. Možemo zaključiti da šupljine koje ubacujemo u sustav dopiranjem idu pretežito u $d_{3z^2-r^2}$ orbitale odgovorne za interakciju među ravninama, te da za $x > 0.42$ više nema dovoljno



(a)



(b)

Slika 2.1: a) Fazni dijagram $La_{2-2x}Sr_{1+2x}Mn_2O_7$. Prazni simboli predstavljaju kristalografske prijelaze, a puni magnetske prijelaze. Također, na x=0.5 postoji i nabojno uređenje. b) Prikaz magnetskih struktura koje odgovaraju različitim dijelovima faznog dijagrama. Preuzeto iz [11]

elektrona u $d_{3z^2-r^2}$ orbitalama da bi dvostruka izmjena mogla dominirati. Ovoj interpretaciji ide u prilog i promjena jakosti interakcija s dopiranjem; interakcija duž c osi s dopiranjem postaje sve slabija, dok interakcije u ravnini ostaju praktički jednake [5, 12].

Interakcija među dvoslojevima je pak antiferomagnetska za $x = 0.3$, a feromag-

netska za veća dopiranja. Budući da manganove ione koji se nalaze u različitim dvoslojevima dijele dvije izolatorske ravnine, dvostruka izmjena koja podrazumijeva realan transport elektrona nije vjerojatan kandidat za mehanizam interakcije. Superizmjena se s druge strane može odvijati preko nekoliko kisikovih orbitala, te može uzrokovati magnetsku interakciju među dvoslojevima, iako naravno puno slabiju nego unutar dvoslojeva. To je i eksperimentalno potvrđeno; interakcije među dvoslojevima su oko 100 puta slabije od onih unutar ravnine. Kao i interakcija među ravninama, i ova je interakcija dominirana elektronima u $d_{3z^2-r^2}$ orbitalama, no ovisnost o dopiranju nešto je drugačija, što s obzirom na anizotropiju sustava nije neobično.

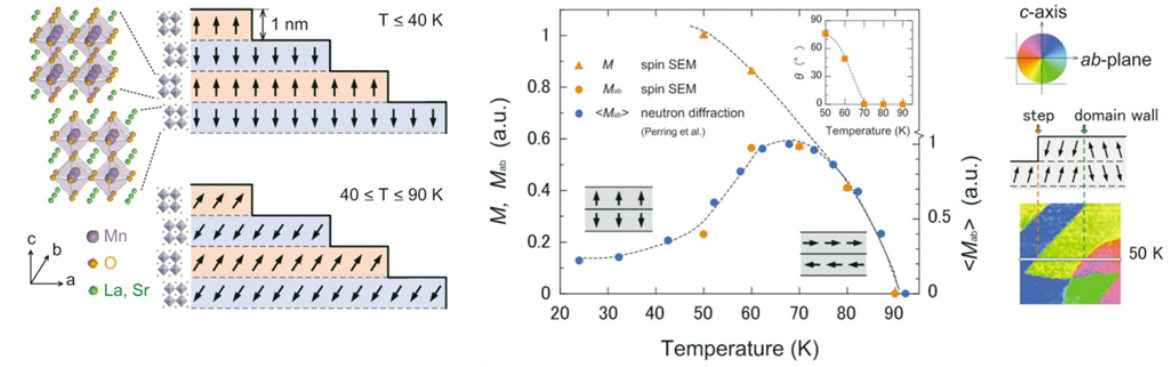
2.1.1 Dopiranje x=0.3

Dopiranje našeg uzorka je 0.3. Ovdje prikazan fazni dijagram sugerira da su na tom dopiranju u osnovnom stanju spinovi unutar dvosloja feromagnetski vezani, a da su dvoslojevi međusobno antiferomagnetski. Iako prva objavljena mjerenja neutronske difrakcije na ovom spoju potvrđuju ovakvu strukturu [13], neki kasnije objavljeni podaci se ne slažu: Kubota i dr. [7] su izmjerili feromagnetsko osnovno stanje sa spinovima duž c osi. Argyriou i dr. [14] su uočili i feromagnetske i antiferomagnetske korelacije na nižim temperaturama, te su to pripisali prisustvu dvije faze, jedne s više šupljina (odnosno s većim dopiranjem) i jedne s manje. Budući da se svi slažu da je uređenje na $x = 0.32$ feromagnetsko, očito je da i mala odstupanja od nominalnog dopiranja 0.3 vode do različitih magnetskih struktura. Zbog toga je neutronskom difrakcijom teško dobiti jednoznačne rezultate na ovom dopiranju. S druge strane, spinski polarizirana pretražna elektronska mikroskopija (spin-polarized scanning electron microscopy, ili spin SEM) je mikroskopska tehnika velike prostorne rezolucije, što znači da nehomogenosti u dopiranju ne utječu na mjerenje. Primjenom te tehnike je pokazano da je osnovno stanje uistinu antiferomagnetsko, sa spinovima orijentiranima duž c osi, ali i da s promjenom temperature dolazi do rotacije spinova [15].

Spinovi se uređuju u antiferomagnetsku strukturu na $90\,\mathrm{K}$, te su orijentirani u ab ravnini. Ispod $70\,\mathrm{K}$ počinju rotirati prema c smjeru, te su ispod $40\,\mathrm{K}$, potpuno usmjereni duž c osi (slika 2.2).

Također, pokazano je i da postoje mjesta na kojima magnetizacija unutar ravnine mijenja smjer za 180 °; drugim riječima, postoje domene (slika 2.2c). To je nama posebno zanimljivo jer možemo očekivati da ćemo mjerenjem izmjenične susceptibilnosti moći proučavati dinamiku tih domena.

Treba napomenuti i da je u nekoliko mjerenja uočeno staklasto ponašanje ispod temperature uređenja [16, 17], što upućuje na to da je struktura kompliciranija nego što sugeriraju ova mjerenja.



(a) (b) (c)

Slika 2.2: a) Promjena magnetske strukture s temperaturom. Struktura je uvijek antiferomagnetska, ali ispod 40K su spinovi poravnati duž c osi, dok na višim temperaturama rotiraju prema ab ravnini. b) Ukupna magnetizacija (trokuti) i magnetizacija u ab ravnini na raznim temperaturama, kao i kut koji magnetizacija zatvara s ab ravninom (umetak). Vidimo da se uređenje u ab ravnini pojavljuje na 90K, a da na 70K spinovi počinju rotirati prema c osi. c) Uočene su domene u antiferomagnetskom uređenju.

2.2 Otpornost

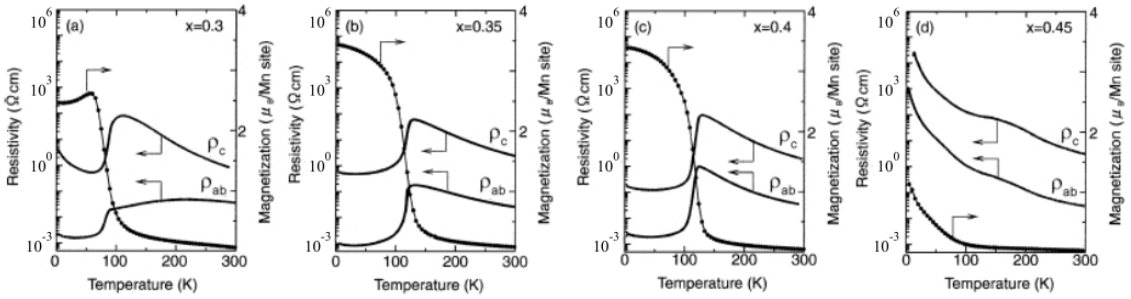
Zbog mehanizma dvostruke izmjene bismo mogli očekivati da će otpornost ab smjera u paramagnetskoj fazi pokazivati metalno ponašanje, odnosno rasti s rastom temperature. Naime, ako su spinovi iona nasumično orijentirani, kut koji zatvaraju poprima nasumičnu vrijednost između 0 i π, te je $\left\langle \cos\left(\frac{\vartheta}{2}\right)\right\rangle = \frac{2}{3}$. Matrični element prijelaza je zato za $\frac{2}{3}$ manji u paramagnetskoj nego u feromagnetskoj fazi, no to ne utječe kvalitativno na metalnu vodljivost. Međutim, u ovom razmatranju smo zaboravili Jahn-Tellerov efekt: e_g elektron ne može slobodno putovati s iona na ion, nego je popraćen distorzijom kristalne rešetke. Nosioci naboja nisu slobodni elektroni, nego Jahn-Tellerovi polaroni, pa je otpornost dana tipičnim polaronskim izrazom:

$$\rho = CT \exp\left(\frac{E_A}{kT}\right), \tag{2.1}$$

gdje je E_A energija potrebna da se distorzija rešetke preseli s jednog na drugi čvor, a C konstanta ovisna o dopiranju [18].

Na slici 2.3 je prikazana temperaturna ovisnost otpornosti oba kristalna smjera za dopiranja 0.3, 0.35, 0.4 i 0.45, kao i pripadajuća magnetizacija. Otpornost u c smjeru je na sobnoj temperaturi oko 100 puta veća nego u ab smjeru, što je i logično zbog anizotropije kristalne strukture.

Spojevi s $x > 0.42$ su izolatori na svim temperaturama, dok oni s $x < 0.42$ doživljavaju metal-izolator prijelaz na temperaturi magnetskog uređenja. 0.42 je i dopiranje ispod kojeg je magnetsko uređenje unutar dvosloja feromagnetsko; očito postoji jaka veza feromagnetizma i metalne vodljivosti, kao što je karakteristično za



Slika 2.3: Temperaturna ovisnost otpornosti u ab i c smjeru za različita dopiranja. Preuzeto iz [3].

dvostruku izmjenu. Na nekoj temperaturi dvostruka izmjena postaje dovoljno jaka da nadvlada Jahn-Tellerovu lokalizaciju elektrona, tako da se na istoj temperaturi uspostavlja feromagnetizam unutar dvoslojeva, i metalna vodljivost u ab ravnini. Na slici 2.3 vidimo da je iznimka $x = 0.3$ spoj, o kojem će biti više riječi kasnije.

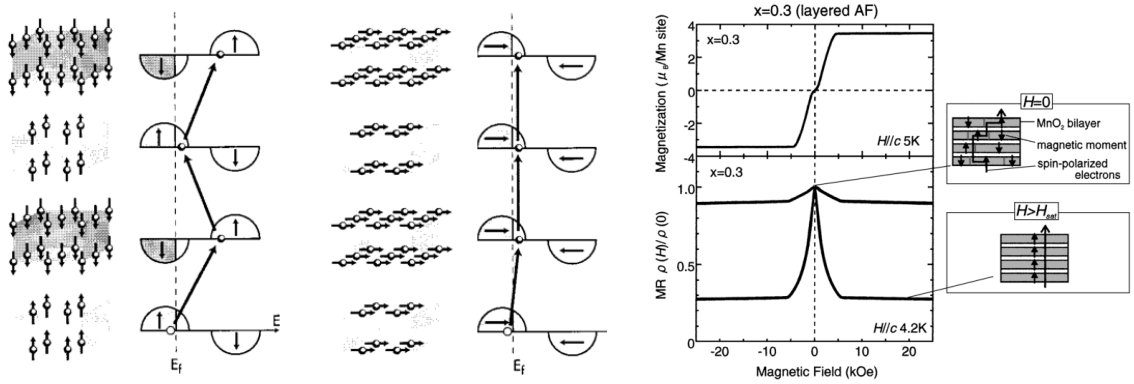
Ono što je uistinu neobično je uspostava metalne vodljivosti u c smjeru, i to na istoj temperaturi kao i u ab ravnini. Unatoč tome što mehanizam dvostruke izmjene dobro opisuje vodljivost u c smjeru [19], on u biti nije plauzibilno objašnjenje metal-izolator prijelaza. Naime, dva dvosloja su odvojena dvama izolatorskim slojevima, a manganovi ioni, koji su nosioci vodljivih elektrona, nemaju zajedničkih susjeda (kao što je to slučaj u kubnoj perovskitnoj strukturi). Nije jasno kako bi se dvostruka izmjena, koja zahtjeva preklop elektronskih orbitala, mogla odvijati između dva dvosloja. Također, ako bi dvostruka izmjena bila mehanizam vodljivosti u c smjeru, očekivali bismo da će u $x = 0.3$ spoju otpor *porasti* prilikom antiferomagnetskog uređenja. Umjesto toga, ponašanje otpornosti u c smjeru je jednako onome u feromagnetskom $x = 0.4$ uzorku. Možemo zaključiti da uzrok metal-izolator prijelaza duž c osi u dvoslojnim manganitima zapravo nije objašnjen.

Ono po čemu su manganiti poznati je kolosalni magnetootpor, do kojeg dolazi na temperaturama iznad feromagnetskog prijelaza, a najizraženiji je na samom prijelazu. Magnetsko polje preferira feromagnetsko uređenje, koje pak, preko mehanizma dvostruke izmjene, metalnu vodljivost čini povoljnijom od lokalizacije u Jahn-Tellerova polarone. U blizini prijelaza je efekt izraženiji jer je sustav susceptibilniji na nastajanje feromagnetskih područja. Efekt je najznačajniji u $x = 0.4$ spoju, koji je zbog toga i najviše proučavan [3]. Pobliže ćemo objasniti na koje se sve načine otpornost $x = 0.3$ spoja razlikuje od one $x = 0.4$ spoja.

2.2.1 Dopiranje x=0.3

Najznačajnija razlika između $x = 0.3$ i $x = 0.4$ spoja je magnetsko uređenje. Antiferomagnetizam duž c osi u $x = 0.3$ spoju omogućava pojavu još jednog mehanizma magnetootpora, to jest tunelirajućeg magnetootpora. To je efekt do kojeg dolazi kada su dva feromagnetska metalna sloja odvojena tankim slojem izolatora. Elektroni iz jed-

nog sloja tuneliraju u drugi s mnogo većom vjerojatnošću ako su spinovi u dva sloja jednako orijentirani, te se zbog toga primjenom magnetskog polja povećava vodljivost [1]. Naš sustav je zapravo prirodan niz takvih slojeva; svaki dvosloj predstav-



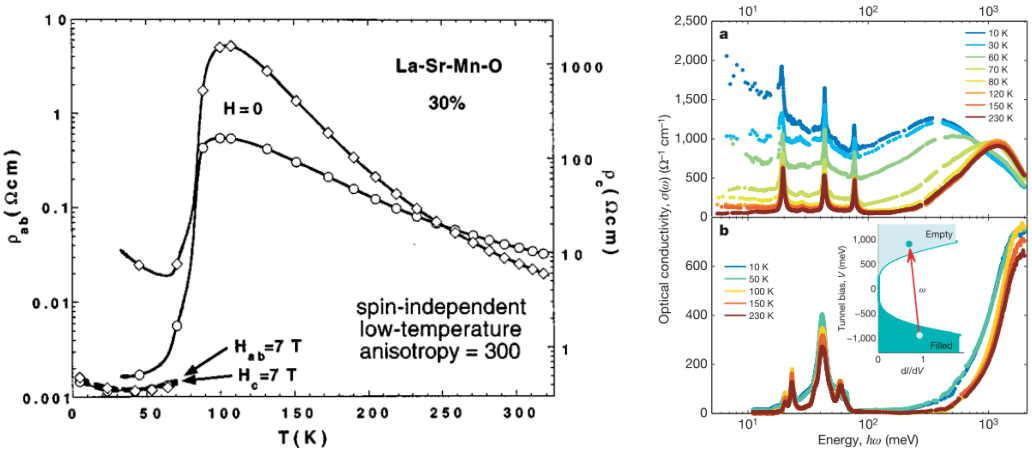
(a) (b) (c)

Slika 2.4: Tunelirajući magnetootpor. a)$x = 0.3$ spoj bez vanjskog polja. Prelazak u idući MnO_2 dvosloj zahtijeva savladavanje energijskog procjepa. b)$x = 0.3$ spoj u polju većem od saturirajućeg. Otpor je puno manji nego u a) slučaju. Preuzeto iz [13]. c) Gornja slika: ovisnost magnetizacije o polju. Vidimo da je saturirajuće polje $H_{sat} \approx 5\,\mathrm{kOe}$. Donja slika: ovisnost magnetootpora o polju. Za polja veća od saturirajućeg magnetootpor je konstantan. Umetak: shematski prikazane putanje elektrona u nultom i saturirajućem polju. U nultom polju prolaze samo kroz defekte u antiferomagnetskoj strukturi, te je zato otpor puno veći. Preuzeto iz [3]

lja feromagnetski metalni sloj, odvojen od idućeg izolirajućim $(La, Sr)\,O$ ravninama preko kojih elektroni moraju tunelirati. Vodljiva vrpca pojedinog sloja sadrži samo stanja polarizirana kao i momenti u tom sloju. Valentna vrpca je potpuno spinski polarizirana u drugu stranu, te je od vodljive odvojena procjepom. Budući da elektron čuva spin prilikom prelaska iz sloja u sloj, transport duž c osi u antiferomagnetskoj konfiguraciji zahtijeva ne samo tuneliranje preko izolatorskog sloja, nego i preko antiferomagnetski orijentiranog MnO_2 dvosloja (slika 2.4a). To očito nije slučaj ako su slojevi feromagnetski orijentirani, te je zato tada otpor puno manji (slika 2.4b). Feromagnetsku orijentaciju postižemo primjenom jakog polja. Čak i kada nema polja, u realnom uzorku postoje domene, koje stvaraju feromagnetske puteve duž c osi (slika 2.4c, umetak); elektroni olakšano tuneliraju kroz te puteve. Povećavanjem magnetskog polja se povećava koncentracija feromagnetskih puteva, te smanjuje otpor, dok su na poljima većima od saturacijskih svi spinovi jednako orijentirani, a otpor pada na minimum (slika 2.4c).

Ovog efekta naravno nema u feromagnetskom 0.4 spoju. Naizgled postoji još jedna razlika među tim spojevima: na slici 2.3 jasno vidimo da se u $x = 0.3$ spoju metal-izolator prijelaz ne događa na istoj temperaturi u oba kristalografska smjera, za razliku od ostalih dopiranja. Prijelaz na višoj temperaturi u ab smjeru se često

pripisuje feromagnetskim korelacijama iznad T_c [3], no Li i dr. [20] su pokazali da takav rezultat u jako anizotropnom sustavu može biti posljedica loše poravnatih elektroda, te su izmjerili gotovo jednaku temperaturnu ovisnost otpornosti u oba smjera i za $x = 0.3$ spoj (slika 2.5a). Ovdje prikazana mjerenja nisu jedina dva objavljena



(a) (b)

Slika 2.5: a) istosmjerna otpornost uzorka s $x = 0.3$. Vidimo da otpornost u oba smjera doživljava metal-izolator prijelaz na istoj temperaturi na oko 90K. Preuzeto iz [20]. b) Optička vodljivost uzorka istog dopiranja u ab (slika **a**) i c smjeru (slika **b**). Ponašanje u ab smjeru je ispod $90K$ metalno (što vidimo po porastu vodljivosti na malim frekvencijama), dok je u c smjeru izolatorsko za sve temperature, u suprotnosti s DC mjerenjima. Uski maksimumi odgovaraju fononskim pobuđenjima. Preuzeto iz [21]

mjerenja istosmjernog otpora ovog spoja: neka se slažu s Lijevim rezultatom [22], a neka s Kimurinim [21]. Ipak, čini se da je Li u pravu; naime sva mjerenja koja pokazuju istu temperaturu prijelaza za oba smjera pokazuju da je ta temperatura $90\,\mathrm{K}$, dok različita mjerenja u kojima je temperatura prijelaza u ab smjeru veća pokazuju različite temperature prijelaza [3, 21], što je normalno ako se radi o artefaktu mjerenja.

Možemo zaključiti da je za sve spojeve *temperaturna ovisnost* vodljivosti u dva smjera kvalitativno jednaka, što je zbog anizotropne strukture vrlo neobično. Kao što smo već napomenuli, najneobičnija je pojava metalna vodljivost u c smjeru, duž kojeg su dvoslojevi odvojeni izolatorskim slojevima.

Osim istosmjerne, mjerenjem reflektivnosti određena je i vodljivost na optičkim frekvencijama [21]. Za razliku od istosmjerne, optička vodljivost ne zahtijeva prolazak elektrona kroz cijeli kristal te je zbog toga puno manje osjetljiva na kristalne defekte.

Frekventna ovisnost vodljivosti metala u Drudeovoj aproksimaciji je dana s

$$\sigma = \frac{\sigma_0}{1 - i\omega\tau}, \tag{2.2}$$

gdje je τ vrijeme između dva sudara, ω frekvencija elektromagnetskog polja, a σ_0 Drudeova istosmjerna vodljivost. Realni dio vodljivosti je dan s

$$Re\,(\sigma) = \frac{\sigma_0}{1+\omega^2\tau^2}, \tag{2.3}$$

što znači da oko $\omega = 0$ postoji maksimum, poznat kao Drudeov maksimum. Opaža se kod svih metala, te se smatra potvrdom metaličnosti sustava. Na slici 2.5b su prikazani rezultati mjerenja optičke vodljivosti na $x = 0.3$ uzorku, u ab ravnini (2.5b, gornja slika) i duž c smjera (2.5b, donja slika). Ispod $90\,\mathrm{K}$ se u ab ravnini doista vidi Drudeov maksimum, no u c smjeru ga nema niti na jednoj temperaturi. Zaključujemo da je vodljivost u ab ravnini intrinzično metalna, ali ne i u c smjeru, te možemo pretpostaviti da je metalna istosmjerna vodljivost u c smjeru posljedica neke vrste defekata u kristalu. Predloženo je [21] da su defekti u biti greške u slaganju antiferomagnetskih slojeva, poput onih prikazanih na umetku slike 2.4c; kada bi sustav bio savršeno antiferomagnetski uređen, i istosmjerna vodljivost bi bila izolatorske prirode na svim temperaturama, no feromagnetski uređeni putevi omogućuju metalnu vodljivost. Ovo objašnjenje nije jako uvjerljivo; i feromagnetski dvoslojevi su odvojeni izolatorskim slojem preko kojeg elektroni moraju tunelirati. Također, mjerenja optičke vodljivosti i na feromagnetskom $x = 0.4$ sustavu pokazuju izolatorsko ponašanje duž c osi [23], što pokazuje da feromagnetsko uređenje dvoslojeva ne može biti zaslužno za metalno ponašanje.

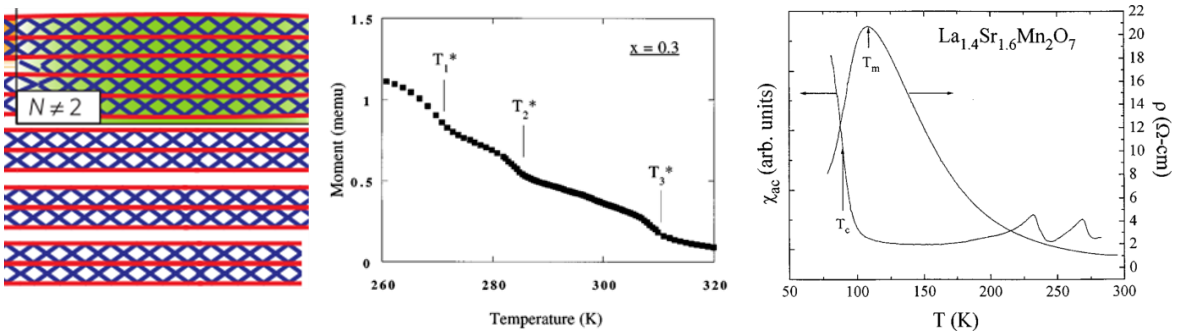
2.3 Feromagnetske korelacije iznad T_c

Do sada smo zaključili da je sustav iznad temperature dugodosežnog magnetskog uređenja paramagnetski izolator. Međutim, to nije cijela priča; već su 1998. Chauvet i dr. [24] elektronskom spinskom rezonancijom (ESR) pokazali da u dvoslojnom manganitu $La_{1.35}Sr_{1.65}Mn_2O_7$ postoje feromagnetske nakupine iznad T_c, za koje su smatrali da su intrinzične dvoslojnom sustavu. Bhagat i dr. [25] i Moreno i dr. [26] su također uočili feromagnetske rezonancije u ESR spektru $La_{1.2}Sr_{1.8}Mn_2O_7$ sustava, no pripisali su ih kristalnim defektima. I Simon i dr. [27] su izmjerili slične rezonancije na $x = 0.4$ i $x = 0.5$ sustavima, te su ustvrdili da se niti jedno objašnjenje ne može isključiti, iako također smatraju da su defekti vjerojatniji. Najnovije mjerenje na tri različita dopiranja (x= 0.3, 0.33, 0.4) ponašanje feromagnetskih rezonancija u sva tri uzorka interpretira kao indikaciju prisustva intrinzične faze, poznate kao Griffithsova faza [28].

Prisustvo feromagnetskih korelacija iznad T_c nam je zanimljivo jer se možemo nadati da ćemo ih uočiti mjerenjem AC susceptibilnosti, te da ćemo možda moći reći nešto o njihovom podrijetlu. Zato ćemo pobliže komentirati dva ponuđena uzroka korelacija: kristalne defekte, i Grifithsovu fazu.

2.3.1 Inkluzije

U idealnom $n = 2$ Ruddlesden-Popper kristalu su svake dvije MnO_2 ravnine od iduće dvije odvojene izolatorskim slojem. Možemo zamisliti kristalni defekt koji se sastoji od toga da je jedan izolatorski sloj zamijenjen dodatnom MnO_2 ravninom. Rezultat takvog defekta je $n = 5$ inkluzija u $n = 2$ kristalu, kao što je prikazano na slici 2.6a. Moguće je i da se ovakav defekt dogodi u dva susjedna sloja; tada bismo dobili $n = 8$ inkluziju. U nesavršenim kristalima se dakle javljaju inkluzije čija struktura odgovara



(a) (b) (c)

Slika 2.6: a) Prikaz $n = 5$ faze u $n = 2$ kristalu. Preuzeto iz [29] b)Stepenice u magnetizaciji na temperaturi iznad dugodosežnog magnetskog uređenja su pripisane feromagnetskom uređenju inkluzija. Preuzeto iz [22]. c) Dva mala maksimuma u AC susceptibilnosti su također pripisana uređenju inkluzija. Preuzeto iz [30]

članovima Ruddlesden-Popper niza s $n > 2$.

Poznato je da veći n u Ruddlesden-Popper nizu znači višu temperaturu feromagnetskog prijelaza [29]: kubni spoj istog dopiranja kao i naš dvoslojni sustav, $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$, postaje feromagnet već na 392K [31], dok jednoslojni manganiti općenite formule $(La, Sr)_2 MnO_4$ ne pokazuju magnetsko uređenja do najnižih temperatura [29]. To i nije neobično, budući da se fazni prijelaz u dvodimenzionalnom Heisenbergovom modelu uopće ne može odviti; potrebne su interakcije u c smjeru kako bi nadvladale termičke fluktuacije. Što je n veći, to je struktura bliža trodimenzionalnoj $n = \infty$, a dalja od dvodimenzionalne $n = 1$, te je zato temperatura prijelaza viša. To znači da se inkluzije feromagnetski uređuju na temperaturi višoj od temperature prijelaza $n = 2$ kristala, te mogu biti uzrok feromagnetskim rezonancijama u EPR spektrima.

Inkluzije nisu samo pretpostavljane; one su i viđene tunelirajućim elektronskim mikroskopom [22], te se smatraju i odgovornima za stepenice u magnetizaciji koje su izmjerene između 260 i 320K (slika 2.6b) [22, 32, 33], kao i za dva maksimuma u izmjeničnoj susceptibilnosti [30, 32] (slika 2.6c). Jaku potvrdu tezi da stepenice nisu intrinzične daje i opažanje da njihove osobine ovise o metodi priprave uzorka [34].

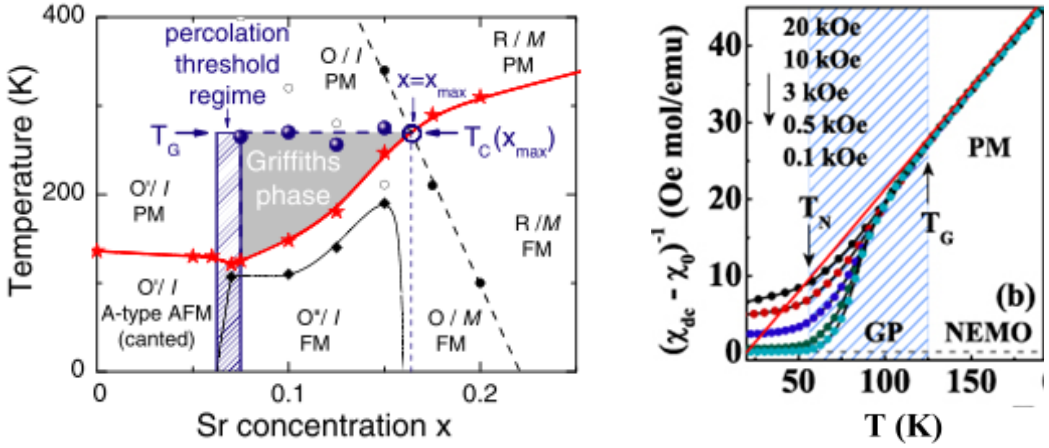
2.3.2 Griffithsova faza

Griffithsova faza je drugo moguće objašnjenje feromagnetskih rezonancija iznad T_c. Ona nastaje u sustavima u kojima su magnetske interakcije nasumično raspoređene, te se ne mijenjaju s vremenom, niti temperaturom [35]; kažemo da je nered zamrznut. Zamislimo najjednostavniji primjer takvog zamrznutog nereda: spinovi se nalaze na čvorovima rešetke, te su vezani feromagnetski interakcijom J s vjerojatnošću p, a nisu vezani magnetski s vjerojatnošću $1-p$. Kada bi interakcije u cijelom sustavu bile feromagnetske ($p=1$), sustav bi doživio fazni prijelaz na nekoj temperaturi T_G, dok je za $p<1$ prijelaz na nižoj temperaturi, koja ovisi o p, $T_c(p)$. Budući da sustav nije homogen, na nekim mjestima će koncentracija feromagnetskih veza biti puno veća od prosječne, te će se tamo formirati feromagnetske nakupine i prije dugodosežnog prijelaza na $T_c(p)$. Najviša temperatura na kojoj se takav lokalni prijelaz može dogoditi je upravo temperatura prijelaza u čistom feromagnetskom sustavu, T_G, koju nazivamo i Griffithsovom temperaturom. U temperaturnom rasponu između T_G i $T_C(p)$, kojeg nazivamo Griffithsovom fazom, postoje lokalna područja velike susceptibilnosti, te nastaju feromagnetske nakupine.

Dopiranje automatski uvodi nehomogenosti: na nekim mjestima ima proporcionalno više stroncija, a na nekima lantana. Posljedično, na nekim mjestima ima više Mn^{3+}, a na nekima Mn^{4+}iona. Budući da predznak interakcija ovisi o valentnosti iona, dopirani manganiti su obećavajući kandidati za uočavanje Griffithsove faze. Salamon i dr [36] su proučavali tri različita kubna manganita, $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$, $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ i $La_{0.66}(Pb,Ca)_{0.34}MnO_3$, te su dokazali postojanje Griffithsove faze. Čak su predložili objašnjenje kolosalnog magnetootpora prema kojem je on posljedica feromagnetskih nakupina u Griffithsovoj fazi [37], no kasnije se pokazalo da postoje kolosalnomagnetootporni spojevi koji ne pokazuju obilježja Griffithsove faze [38]. Deisenhofer i dr. [39] su elektronskom spinskom rezonancijom proučavali $La_{1-x}Sr_{1+x}MnO_3$ na nekoliko različitih dopiranja između x=0.06 i x=0.16. Temperaturu pojave feromagnetskih rezonancija su identificirali s Griffithsovom temperaturom, te su dodali Griffithsovu fazu na fazni dijagram manganita (slika 2.7a). Njihov fazni dijagram je vrlo sličan onome teorijski predviđenom u slučaju distribucije feromagnetskih i antiferomagnetskih veza, te su tako dokazali postojanje Griffithsove faze, i odredili područje dopiranja u kojem se javlja.

Griffithsova faza je uočena i u dvoslojnim manganitima [28]; Yang i dr. su proveli ESR mjerenja na različito dopiranim $La_{2-2x}Sr_{1+2x}Mn_2O_7$ (x =0.3, 0.33 i 0.4), i na $(La_{0.8}Eu_{0.2})_{1.34}Sr_{1.66}Mn_2O_7$. U svim spojevima su se pojavile feromagnetske rezonancije na 350K. Na toj temperaturi se javio i slabi magnetootporni efekt, kao i odstupanja od Curie-Weissovog zakona.

To odstupanje se na specifičan način ponaša u magnetskom polju, te je tipično za Griffithsovu fazu (slika 2.7b). Jednom kada temperatura padne ispod Griffithsove, a nakupine se počnu formirati, susceptibilnost sustava naglo poraste iznad vrijednosti predviđene Curie-Weissovim zakonom. Dominantna je susceptibilnost nakupina, dok



(a) (b)

Slika 2.7: a) Fazni dijagram kubnih perovskitnih manganita $La_{1-x}Sr_{1+x}MnO_3$, s Griffithsovom fazom. Preuzeto iz [39]. b) Ponašanje istosmjerne susceptibilnosti karakteristično za Griffithsovu fazu. Odstupanje od Curie-Weissovog zakona je to manje što je magnetsko polje veće. Preuzeto iz [40]

je doprinos paramagnetske pozadine zanemariv. S porastom magnetskog polja doprinos paramagnetske pozadine postaje sve veći, a susceptibilnost sve bliža Curie-Weissovom zakonu. Ovakvo ponašanje je pronađeno u nizu sustava, te se smatra dokazom postojanja Griffithsove faze [39–42]. Na jednom od tih sustava, $Tb_5Si_2Ge_2$, je neutronskim raspršenjem na malim kutevima (small angle neutron scattering, SANS) dokazano da se na temperaturi na kojoj dolazi do ovakvog odstupanja uistinu pojavljuju feromagnetske nakupine [42].

2.4 Otvorena pitanja

U ovom poglavlju je dan vrlo sažet pregled dosadašnjih istraživanja dvoslojnih manganita s dopiranjem bliskim 0.3, iz kojeg je očito da postoje razna neodgovorena pitanja, najznačajnije od kojih je vjerojatno kvantitativan opis kolosalnog magnetootpora. Pitanja na koja se mi koncentriramo u ovom radu su:

1. Koji je uzrok feromagnetskih korelacija iznad temperature dugodosežnog uređenja? Vidjeli smo da postoje jaki dokazi za oba ponuđena objašnjenja, inkluzije i Griffithsovu fazu.

2. Koji je uzrok izmjerene istosmjerne metalne vodljivosti u c smjeru? Vodljivost na optičkim frekvencijama je naime izolatorska.

3. Kakva je dinamika spinova ispod temperature dugodosežnog uređenja, i čime je uzrokovana?

3 Eksperiment

Magnetska struktura i dinamika se na različitim vremenskim i prostornim skalama ispituju različitim eksperimentalnim metodama. One koje su osjetljive na odgovor atoma ili elektrona, poput neutronskog raspršenja ili Mössbauerove spektroskopije, nazivamo mikroskopskim metodama, a one koje skupljaju odgovor cijelog uzorka, kao što su izmjenična (AC) susceptibilnost i istosmjerna (DC) magnetizacija, nazivamo makroskopskima. Da bi metoda mogla ispitivati dinamiku određene spinske strukture, mora biti osjetljiva na vremenske skale relaksacije te strukture; tako su na primjer nuklearna magnetska rezonancija i elektronska spinska rezonancija osjetljive na skale brže od $10^{-5}\,\mathrm{s}$, te zbog toga mogu ispitivati brzu dinamiku pojedinih spinova. S druge strane, karakteristična vremena za AC susceptibilnost su između $10^{-4}\,\mathrm{s}$ i $10\,\mathrm{s}$, pa je zato ova tehnika pogodna za ispitivanje sporije dinamike većih struktura, kao što su nakupine i domenski zidovi, ali i dinamike staklastih sustava [43].

U ovom radu koristimo makroskopske tehnike: uglavnom mjerimo AC susceptibilnost u rasponu od 10 Hz do 10 kHz, a magnetizaciju mjerimo na višim temperaturama ($350K < T < 500K$). Budući da se AC susceptibilnost, za razliku od magnetizacije, može mjeriti bez vanjskog istosmjernog polja, te s malim probnim izmjeničnim poljem, moguće je mjeriti odgovor blizak onome neperturbiranog sustava.

3.1 Izmjenična (AC) susceptibilnost

Susceptibilnost je općenito mjera odgovora nekog sistema na vanjsku pobudu, a magnetska susceptibilnost je mjera magnetizacije M inducirane vanjskim poljem H. Mjerimo ju zato što njen iznos i temperaturna ovisnost ovisi o magnetskoj dinamici sustava, te nam daje informacije o tome što se u uzorku događa. Tako u paramagnetskom sustavu, u kojem su spinovi međusobno nezavisni, vanjsko polje može samo okretati individualne spinove. Energijski je povoljno orijentirati spinove duž polja, no takvom se uređenju suprotstavljaju termičke fluktuacije čija je energija puno veća od eventualnog dobitka zbog uređenja. Zato će mali udio spinova biti poravnat, te je susceptibilnost na temperaturama većima od par kelvina vrlo mala. S druge strane, u magnetski uređenoj fazi je susceptibilnost spinova također mala; interakcije među spinovima čine uređenu konfiguraciju energijski povoljnom, te su potrebna jaka polja da se ona naruši, a magnetizacija promijeni. Međutim, na temperaturama u blizini uređenja se interakcije spinova i termalne fluktuacije ravnopravno natječu, što znači da i mala polja mogu uzrokovati veliku promjenu magnetizacije, te je susceptibilnost velika. U uređenoj feromagnetskoj fazi susceptibilnost također može biti velika, no ona nije posljedica odgovora individualnih spinova, nego domenskih zidova koji se pomiču pod utjecajem vanjskog polja.

Dakle, porast susceptibilnosti nam sasvim općenito govori da u sustavu na danoj temperaturi postoje stupnjevi slobode, koji se mogu mijenjati pod utjecajem polja.

Ovisnost susceptibilnosti o parametrima kao što su temperatura, magnetsko polje ili frekvencija pobude može otkriti prirodu tih stupnjeva slobode (individualni spinovi, domenski zidovi, feromagnetske nakupine,...), kao i svojstva magnetski uređenih faza. Zbog toga je magnetska susceptibilnost moćna eksperimentalna tehnika.

3.1.1 Definicija

Ako je polje dovoljno malo, odgovor će biti linearan, odnosno magnetizacija proporcionalna polju [44]:

$$M(t) = \int_0^\infty \chi_1(\tau) H(t-\tau) d\tau, \tag{3.1}$$

gdje je χ_1 linearna susceptibilnost, definirana upravo jednadžbom 3.1. Magnetizacija ovisi linearno o polju, te može ovisiti o polju u svim prethodnim trenucima. Izraz 3.1 u biti predstavlja konvoluciju dvije funkcije, susceptibilnosti i magnetskog polja, te zahtijeva poznavanje magnetskog polja u svim prošlim trenucima; kao takav, nije jako koristan za eksperimentalno utvrđivanje susceptibilnosti. Njegov Fourierov transformat je mnogo praktičniji:

$$M(\omega) = \chi(\omega) H(\omega). \tag{3.2}$$

Taj je izraz osobito koristan u slučaju monokromatskih pobuda oblika $H(t) = H_0 \exp(\imath\omega_0 t)$; Magnetizacija se mijenja istom frekvencijom, iako može imati drugačiju fazu, $M(t) = M_0 \exp(\imath(\omega_0 t - \delta))$. Susceptibilnost je jednostavno omjer odgovora i pobude:

$$\chi_1(\omega) = \frac{M_0}{H_0} \exp(-\imath\delta). \tag{3.3}$$

Dakle, ako se magnetsko polje mijenja periodično dobro definiranom frekvencijom, mjerenjem magnetizacije iste frekvencije lako možemo odrediti susceptibilnost na toj frekvenciji.

3.1.2 Realna i imaginarna komponenta

Kao što se vidi iz jednadžbe 3.3, susceptibilnost općenito može biti kompleksna veličina: $\chi_1 = \chi_1' - \imath\chi_1''$, gdje χ_1' predstavlja odgovor u fazi, a χ_1'' van faze s pobudnim poljem. Kao i kod odgovora običnog tjeranog harmonijskog oscilatora, imaginarna komponenta je povezana s apsorpcijom energije iz pobudnog polja, a samim time i s ireverzibilnim procesima, kao što je pomicanje domenskih zidova. Energija potrebna da se zid pomakne preko nekog defekta u kristalu dolazi od pobudnog polja, te se ne može nikada vratiti. Primjenom polja u suprotnu stranu zid će možda opet prijeći preko iste prepreke, ali će ponovno i apsorbirati energiju; iako je početno stanje jednako konačnom, do njega je došlo pomoću dva ireverzibilna koraka. S druge strane, u reverzibilnim procesima je prisutna samo realna komponenta, te nema gubitaka energije. Takav proces je odgovor spinova u paramagnetskoj fazi; oni mogu slijediti polje bez ikakvih gubitaka, te se promjenom polja reverzibilno reorijentirati.

3.1.3 Viši harmonici

Do sada smo pretpostavljali da je ovisnost magnetizacije o polju linearna, međutim to ne mora uvijek biti tako. Magnetizaciju općenito možemo napisati kao:

$$M = M_0 + \chi_1 H + \chi_2 H^2 + \chi_3 H^3 + \ldots, \tag{3.4}$$

gdje je M_0 spontana magnetizacija, a χ_2 i χ_3 su drugi i treći harmonik susceptibilnosti, redom (u izrazu 3.4 smo zbog jednostavnosti zanemarili mogućnost da magnetizacija ovisi o prethodnim vrijednostima polja; kvalitativan rezultat ostaje nepromijenjen). Uvrštavanjem kosinusne promjene magnetskog polja, $H = H_0 \cos(\omega t)$, dobivamo:

$$\begin{aligned} M = &\left(M_0 + \frac{1}{2}\chi_2 H^2 + \ldots\right) + \left(\chi_1 + \frac{3}{4}\chi_3 H^2 + \ldots\right)\cos(\omega t)\, H \\ &+ \left(\frac{1}{2}\chi_2 + \ldots\right)\cos(2\omega t)\, H^2 + \left(\frac{1}{4}\chi_3 + \ldots\right)\cos(3\omega t)\, H^3 + \ldots. \end{aligned} \tag{3.5}$$

Prvo što možemo uočiti je da koeficijent uz $\cos(\omega t)$ nije samo χ_1, kao što smo ranije pretpostavili, nego suma oblika $\left(\chi_1 + \frac{3}{4}\chi_3 H^2 + \ldots\right)$. To obično nije problem budući da su viši harmonici iste parnosti u pravilu puno manji od nižih, ali je svejedno dobro koristiti probna polja što manje amplitude.

Odgovor na frekvenciji dvostruko većoj od pobudne je proporcionalan drugom harmoniku, χ_2, i kvadratu pobudnog polja: predznak odgovora *ne ovisi* o predznaku pobude. Parni harmonici su općenito prisutni samo kada postoji spontana magnetizacija uzorka, koja lomi simetriju. Iako drugi harmonik može postojati u cijeloj feromagnetskoj fazi, račun u teoriji srednjeg polja pokazuje da je zanemarivo malen uvijek osim na samom prijelazu, te se eksperimentalno uočava kao negativan maksimum na temperaturi prijelaza [45].

Treći harmonik je jako informativan [43]. Simetrijski je uvijek dozvoljen, međutim u praksi je mjerljiv samo u blizini prijelaza, te je proučavanje njegove temperaturne ovisnosti efikasan način određivanja prirode prijelaza. Primjerice, na feromagnetskom prijelazu treći harmonik ima negativnu divergenciju za temperature veće od prijelaza, a pozitivnu za manje, dok je u slučaju spinskih stakala divergencija negativna s obje strane prijelaza. Na temperaturi blokiranja superparamagneta treći harmonik ima negativan maksimum, no nije divergentan, te se to često koristi za razlikovanje superparamagneta od spinskih stakala.

3.1.4 Princip mjerenja susceptibilnosti

Osnova ideja mjerenja susceptibilnosti je mjerenje napona koji se inducira u zavojnici u kojoj se nalazi uzorak. Napon se, prema Faradayevom zakonu, inducira zbog promjene magnetskog toka,

$$V = \frac{d\Phi}{dt}, \tag{3.6}$$

koji je definiran kao umnožak te površine kroz koju prolazi polje, i magnetskog polja B. Veza između polja B i H je dana s: $B = \mu_0 (H + M)$, gdje je μ_0 permeabilnost vakuuma, a M magnetizacija. Konačan izraz za magnetski tok kroz zavojnicu je $\Phi = \mu_0 (1 + \chi) SNH$, gdje je N broj namotaja zavojnice, S poprečan presjek zavojnice, a χ susceptibilnost materijala unutar zavojnice.

Glavni dijelovi susceptometra su primarna zavojnica i dvije sekundarne zavojnice, smještene unutar primarne. Kroz primarnu zavojnicu teče izmjenična struja i stvara izmjenično magnetsko polje, koje inducira napon na sekundarnim zavojnicama. U idealnom slučaju zavojnice su jednake pa je i napon induciran u njima kada su prazne jednak, i iznosi:

$$V_0 = \mu_0 S_{zavojnica} N \frac{dH}{dt}. \tag{3.7}$$

Uzorak čija se susceptibilnost mjeri je smješten unutar jedne od sekundarnih zavojnica, te je zbog toga napon induciran na njoj različit od napona induciranog u praznoj zavojnici. Ukupan tok možemo računati kao zbroj toka kroz uzorak, i toka kroz prazan dio zavojnice:

$$V_1 = \mu_0 (1 + \chi) S_{uzorak} N \frac{dH}{dt} + \mu_0 (S_{zavojnica} - S_{uzorak}) N \frac{dH}{dt}. \tag{3.8}$$

Oduzimanjem signala pune i prazne zavojnice dobivamo signal koji je direktno proporcionalan susceptibilnosti uzorka:

$$V_{uzorak} = \chi \left(\mu_0 S_{uzorak} N \frac{dH}{dt} \right). \tag{3.9}$$

Magnetsko polje nastalo puštanjem izmjenične struje kroz zavojnicu ima sinusoidalnu vremensku ovisnost: $H = H_0 \exp(\imath\omega t)$. Konačan izraz za signal koji dolazi od uzorka je:

$$V_{uzorak} = \chi (\imath\omega\mu_0 S_{uzorak} N H_0) e^{\imath\omega t}. \tag{3.10}$$

Signal u praznoj zavojnici je pomaknut za $90°$ u odnosu na pobudno polje, dok uzorak može uzrokovati dodatan pomak faze. Napon u fazi s naponom na praznoj zavojnici odgovara realnoj susceptibilnosti χ', a onaj van faze imaginarnoj χ''.

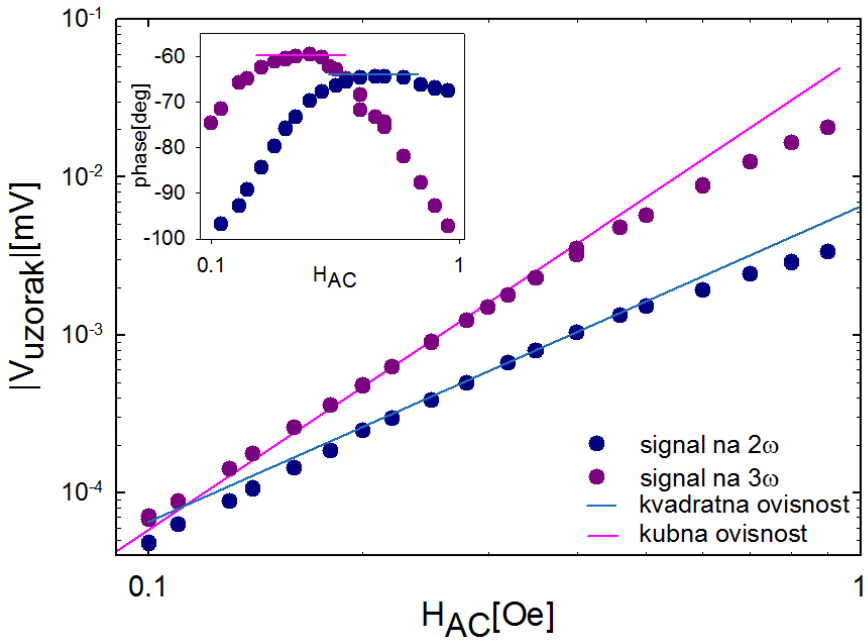
Mjereni signal očito ovisi o površini uzorka okomitoj na polje, a time i o obliku uzorka. Konstanta proporcionalnosti između signala i susceptibilnosti je za isti uzorak uvijek ista, međutim nije lako sa sigurnošću odrediti apsolutni iznos izmjenične susceptibilnosti. Međutim, to nije ni bitno, budući da je najviše informacije sadržano u relativnoj promjeni susceptibilnosti s temperaturom, ili magnetskim poljem.

Napon se mjeri fazno osjetljivim lock-in pojačalom, te omogućava zasebno mjerenje napona različitih faza, odnosno realne i imaginarne komponente susceptibilnosti. Također, mjeri se samo signal na odabranoj frekvenciji, čime se umanjuje šum, ali i omogućava mjerenje viših harmonika.

3.1.5 Mjerenje viših harmonika

Budući da lock in pojačalo omogućava izbor frekvencije napona kojeg mjerimo, pomoću njega možemo mjeriti i više harmonike. Izaberemo li frekvenciju pobudnog polja mjerit ćemo prvi harmonik, izaberemo li dvostruku frekvenciju mjerit ćemo drugi, a izaberemo li trostruku treći harmonik.

Mjerenje viših harmonika je međutim popraćeno eksperimentalnim poteškoćama koje nisu prisutne kod linearnog odgovora, a uzrokovane su time što su signali koje treba mjeriti u pravilu puno manji. Zbog toga je bitan iznos probnog AC polja: ako je polje premalo, signal je premali da bi se mogao razlučiti od šuma. S druge strane, ako je polje preveliko viši harmonici postaju značajni; primjerice, u slučaju mjerenja trećeg harmonika ne mjerimo više napon proporcionalan $\chi_3 H_0^3$, nego proporcionalan $\chi_3 H_0^3 + \chi_5 H_0^5$, gdje je χ_5 peti harmonik. Optimalno AC polje možemo odrediti mjereći, na fiksnoj temperaturi, signal na različitim AC poljima. Iznos signala mora biti proporcionalan H_0^n, gdje je n harmonik kojeg želimo mjeriti, a faza se ne smije značajno mijenjati s promjenom polja. Područje polja u kojem su ta dva zahtjeva ispunjena je ono u kojem možemo mjeriti viši harmonik.



Slika 3.1: Iznos i faza (umetak) signala na dvostrukoj i trostrukoj frekvenciji pobude. Signal odgovara višim harmonicima kada je faza konstantna, a ovisnost iznosa o polju je potencijska.

Na slici 3.1 su prikazani rezultati provedene provjere za drugi i treći harmonik na 990Hz, te na 280K i 250K, redom. Vidimo da uistinu postoji temperaturni raspon u kojem je ovisnost potencijska, a faza konstantna ($\pm 5°$ smatramo dopustivim, ako su odstupanja u obje strane). Za drugi harmonik je prihvatljivo područje od 0.32 Oe do

0.6 Oe, a za treći od 0.16 Oe do 0.32 Oe. Na manjim poljima je i gledanjem signala očito da šum dominira, dok na većim poljima problem možemo otkriti tek ovakvom analizom. Sva kasnija mjerenja drugog harmonika su provedena s probnim poljem od 0.35 Oe, a trećeg s 0.2 Oe.

3.1.6 Postavi za mjerenje susceptibilnosti

Susceptibilnost je mjerena pomoću dva različita postava, u CryoBIND susceptometru, te u supravodljivom Cryomagnetics magnetu od 9T (u daljnjem tekstu SV postav). Princip rada je na oba postava jednak onome opisanom u prethodnom odjeljku. Mala je razlika u tome što se u SV postavu za uspostavu AC polja ne koristi jedna dugačka primarna zavojnica, nego dvije spojene u seriju; svaka je namotana oko svoje sekundarne zavojnice.

Uređaji korišteni za mjerenje su navedeni u tablici 3.1. Funkcionalne razlike postava su u maksimalnoj temperaturi do koje mogu mjeriti, te u maksimalnom statičkom magnetskom polju koje mogu doseći. Za mjerenja na višim temperaturama smo zato koristili CryoBIND sustav, a za mjerenja u većim statičkim poljima postav u supravodljivom magnetu.

	CryoBIND	**SV postav**
lock-in pojačalo	Signal Recovery 7265	PAR 7265
izvor struje za AC polje	Keithley 6221	Keithley 6221
temperaturni senzor	Au-Cu termočlanak	Cernox
očitanje temperature	Keithley 2182	Lake Sore 340
maksimalna temperatura	**400K**	325K
maksimalno DC polje	0.048 T	**9T**

Tablica 3.1: Popis uređaja korištenih u dva postava, kao i glavnih razlika u performansama postava

Manje bitna razlika među postavima su nosači uzorka. Uzorak se u CryoBIND sustavu stavlja na safirni štapić, oko kojeg je namotana otporna žica od fosfor-bronce. Termočlanak je također postavljen na safirni nosač, blizu uzorka. Safir je vrlo pogodan kao nosač uzorka jer mu je toplinska vodljivost velika, a električna mala, tako da se ne induciraju vrtložne struje. Safirni štapić se preko cijevi od karbonskih vlakana, koja služi kao toplinski izolator, spaja na dugu cijev od inoxa, kroz koju se provode žice za grijač i termočlanak.

Novi nosač uzorka za SV postav je izrađen u sklopu ovog rada. Cijeli nosač je izrađen od fiberglas cijevi duljine oko 2 m. Donjih 10 cm cijevi je prepolovljeno po duljini, te je tamo zalijepljena pločica izrađena od tankih bakrenih žica, na koju se stavlja uzorak. Bakar je korišten zbog dobre toplinske vodljivosti, a pločica od žica umjesto od jednog komada bakra da bi se izbjegle vrtložne struje u magnetskom

polju. Na rubove pločice su postavljeni otpornici od 100Ω međusobno spojeni u paralelu, koji služe kao grijači, a u sredinu Cernox termometar. Uzorak se postavlja na pola puta između termometra i gornjeg otpornika. Dovodne žice se provlače kroz cijev do glave na koju je spojen konektor. Termički kontakt i kalibracija termometra su testirani mjerenjem susceptibilnosti uzorka koji ima dobro definiran prijelaz na poznatoj temperaturi od $27K$, što je izmjereno i na ovom nosaču.

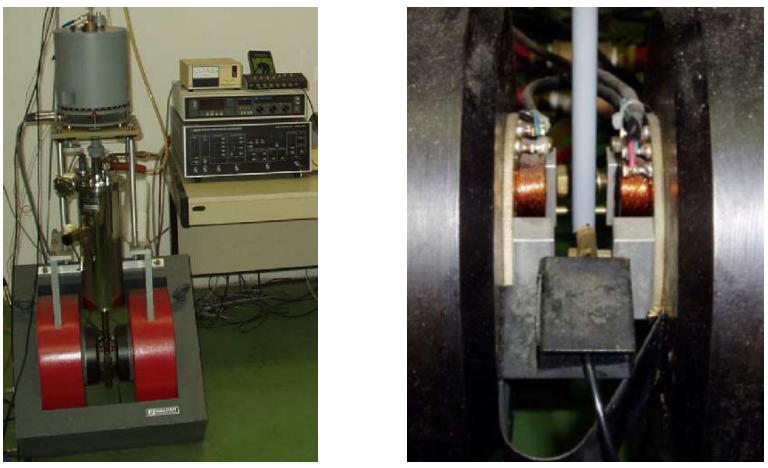
3.2 Magnetizacija

Magnetizacija je definirana kao ukupan magnetski moment nekog uzorka, podijeljen s volumenom. Mjerena je statički, što znači da, za razliku od izmjenične susceptibilnosti, ne daje informacije o dinamici sustava, ali nam zato govori koliko je uzorak magnetiziran *u apsolutnim jedinicama*: možemo odrediti broj paralelnih spinova. Proučavajući ovisnost magnetizacije o temperaturi i vanjskom polju, ali i o povijesti uzorka, možemo saznati dosta toga o magnetskom uređenju uzroka. Primjerice, magnetizacija paramagnetskog uzorka slijedi Curie-Weissov zakon na svim poljima, dok odstupanja od njega upućuju na neku vrstu magnetskog uređenja.

Omjer magnetizacije i magnetskog polja se naziva statičkom susceptibilnošću: $\chi_{DC} = \frac{M}{H}$. Ako je pobudno polje dovoljno malo, ovisnost magnetizacije o polju je linearna, a statička susceptibilnost sadrži istu informaciju kao i izmjenična (ili dinamička) susceptibilnost.

3.2.1 Princip mjerenja i mjerni postav

Magnetizaciju smo mjerili magnetometrom s vibrirajućim uzorkom (*vibrating sample magnetometer*, ili VSM). Uzorak se stavi u statičko magnetsko polje koje u njemu inducira magnetski moment. Uzorak vibrira između zavojnica; zbog vibracije uzorka



(a) (b)

Slika 3.2: a) Magnetometar s vibrirajućim uzorkom b) Povećani dio s detekcijskim zavojnicama. Uzorak se nalazi unutar cijevi. Preuzeto iz [46].

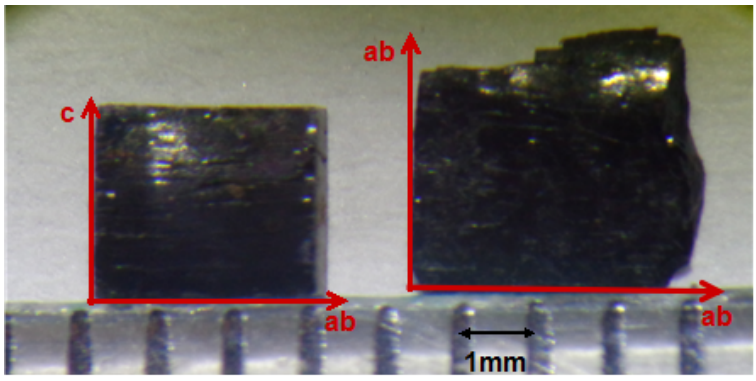
je magnetski tok kroz zavojnice promjenjiv, te se inducira napon amplitude proporcionalne magnetskom momentu uzorka, a frekvencije jednake frekvenciji vibracije.

Mjerenja su provedena na magnetometru VSM 4500 tvrtke EG&G PARC (slika 3.2a). Detekcijske zavojnice (slika 3.2b) su kalibrirane, tako da se direktno mjeri magnetski moment u elektromagnetskim jedinicama (emu). Magnetsko polje se postiže klasičnim zavojnicama hlađenima vodom. Maksimalno polje je 1T, što odgovara struji od 50A, a frekvencija vibracije je 82Hz. Iako je na ovom postavu moguće mjeriti magnetizaciju na temperaturama od 1.5K do 800°C, mjerenja u ovom radu su provedena na temperaturama između 300 K i 500 K. Promjena temperature u ovom rasponu se postiže grijaćom cijevi.

3.3 Uzorak

Monokristale korištene u ovom radu su sintetizirali Dr. G. Deng i Prof. K. Conder s Paul Scherrer Instituta u Švicarskoj metodom lebdeće zone (*floating zone method*). Spoj dvaju štapova izrađenih od polikristalnog materijala se lokalno zagrije i rastali. Zbog površinske napetosti taljevina ne teče. Štapovi se zatim polagano pomiču: rastaljen komad polako rekristalizira u monokristal, dok se novi polikristalni komad tali. Polikristalni štapovi su dobiveni mljevenjem i sinteriranjem praškastih La_2O_3, $SrCO_3$ i Mn_3O_4 [47].

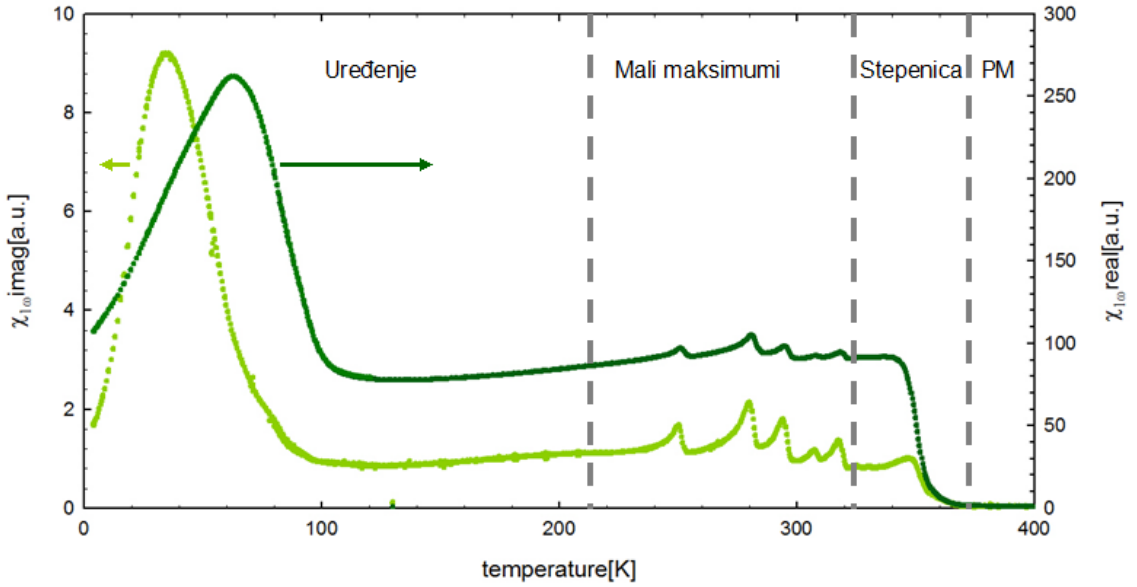
Mjerenja smo radili na dva uzorka (slika 3.3) koji su zajedno izrasli, tako da možemo pretpostaviti da su im sva svojstva jednaka. Mjerenja u ab smjeru su rađena na uzorku mase $39\,\mathrm{mg}$, a u c smjeru na uzorku mase $54.3\,\mathrm{mg}$.



Slika 3.3: Uzorci: lijevo je uzorak mase $54.3\,\mathrm{mg}$ korišten za mjerenja u c smjeru, a desno uzorak mase $39\,\mathrm{mg}$ korišten za mjerenja u ab smjeru.

4 Rezultati i rasprava

Izmjeničnu susceptibilnost dvoslojnog manganita $La_{1.4}Sr_{1.6}Mn_2O_7$ smo mjerili u temperaturnom rasponu od $4.2\,\mathrm{K}$ do $400\,\mathrm{K}$; rezultati mjerenja duž c osi frekvencijom od $990\,\mathrm{Hz}$ s AC poljem od $0.1\,\mathrm{Oe}$ su prikazani na slici 4.1.



Slika 4.1: Mjerenje AC susceptibilnosti duž c osi između 4K i 400K, s $f = 990\,\mathrm{Hz}$, $H_{Ac} = 0.1\,\mathrm{Oe}$. Cijeli raspon je prema karakterističnim obilježjima podijeljen na nekoliko područja.

Između $400\,\mathrm{K}$ i $370\,\mathrm{K}$ susceptibilnost je vrlo mala, te možemo pretpostaviti da je sustav u paramagnetskoj fazi. Na $\sim 370\,\mathrm{K}$ susceptibilnost počinje naglo rasti, te ima oblik stepenice. Između $250\,\mathrm{K}$ i $320\,\mathrm{K}$ se nalazi pet malih maksimuma, jasno vidljivih i u realnoj i u imaginarnoj susceptibilnosti, dok je ispod $100\,\mathrm{K}$ glavno obilježje obje komponente visok, širok maksimum, vjerojatno povezan s dugodosežnim uređenjem.

Svako od ovih temperaturnih područja ćemo zasebno razmotriti.

4.1 Paramagnetsko područje

U paramagnetskom području očekujemo da magnetska susceptibilnost slijedi Curie-Weissov zakon:

$$\chi = \frac{C}{T - T_{CW}}. \tag{4.1}$$

Iz apsolutnog iznosa Curie-Weissove konstante C se može odrediti efektivan spin; zbog toga je Curie-Weissov zakon pogodno proučavati pomoću statičke susceptibilnosti, $\chi_{DC} = \frac{M}{H}$, gdje su nam poznate apsolutne jedinice. Ako je magnetizacija izražena u Bohrovim magnetonima po ionu mangana, C iz jednadžbe 4.1 glasi:

$$C = \frac{g^2 \mu_B}{3k_B} S\left(S+1\right), \tag{4.2}$$

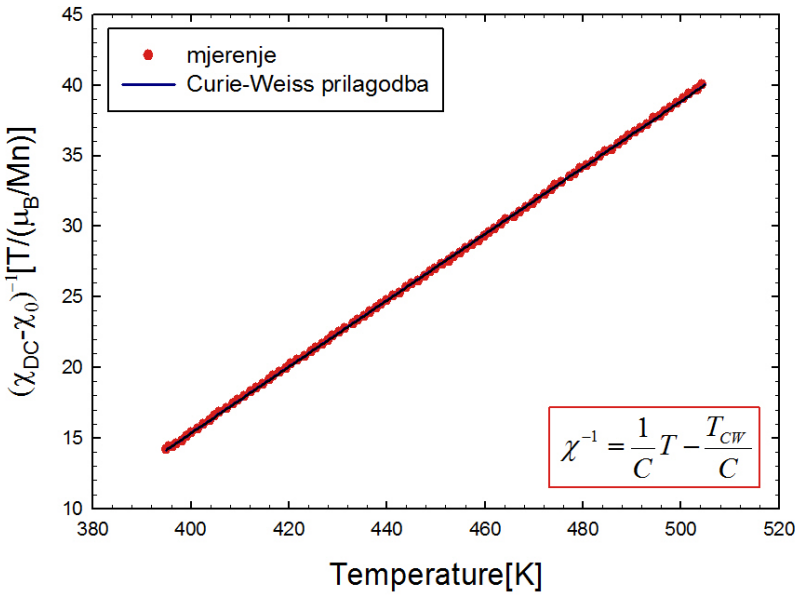
gdje je g giromagnetski faktor, μ_B Bohrov magneton, k_B Boltzmannova konstanta, a S efektivan spin.

U materijalu u kojem uopće nema interakcija među spinovima Curie-Weissova temperatura T_{CW} je jednaka nuli. Ako su interakcije u sustavu feromagnetske T_{CW} je veća od nule, a ako su antiferomagnetske je manja od nule. U aproksimaciji prvih susjeda Curie-Weissovu temperaturu možemo povezati s brojem susjeda, i jakošću interakcije među njima:

$$T_{CW} = \frac{zJS\,(S+1)}{3k_B}, \tag{4.3}$$

gdje je z broj prvih susjeda, a J jakost interakcije.

Rezultati prilagodbe Curie-Weissovog zakona na mjerene podatke između $400\,\mathrm{K}$ i $500\,\mathrm{K}$ su prikazani na slici 4.2. Prilagodba je odlična, te omogućuje direktno određivanje konstante C, kao i omjera $\frac{T_{CW}}{C}$.



Slika 4.2: Mjerenje istosmjerne susceptibilnosti između $400\,\mathrm{K}$ i $500\,\mathrm{K}$ poštuje Curie-Weissov zakon, te omogućuje određivanje Curie-Weissove konstante C i temperature T_{CW}.

Efektivan spin izračunat preko jednadžbe 4.2 iznosi $S_{eff} = 1.74$, što je niže od očekivane vrijednosti $S = 1.85$. Martinho i dr. [48] su iz iznosa saturacijske magnetizacije zaključili da efektivan spin iznosi 1.6, a Perring i dr. [5] iz mjerenja disperzije spinskih valova da iznosi 1.7. Činjenica da sva navedena mjerenja pokazuju vrijednosti manje od očekivanih 1.85 upućuje na to da efektivan spin možda nije jednak prosjeku spinova slobodnih Mn^{3+} i Mn^{4+} iona. Ipak, razlike su dovoljno male (6% u našem slučaju) da ih možemo zanemariti.

Omjer Curie-Weissove temperature i konstante C, koji direktno određujemo iz mjerenja (slika 4.2), ovisi o umnošku broja prvih susjeda i jakosti interakcije:

$$\frac{T_{CW}}{C} = \frac{zJ}{g^2\mu_B}. \tag{4.4}$$

Uvrštavajući izmjerenu vrijednost omjera dobivamo $zJ = 19.24\,\mathrm{meV}$. Ako poznajemo jakost interakcije možemo odrediti efektivan broj susjeda. Postoji nekoliko objavljenih procjena jakosti interakcije: Hirota i dr. [49] su raspršenjem neutrona na spinskim valovima izmjerili interakciju među spinovima u ravnini od $J_{\parallel} = 4\,\mathrm{meV}$, a među spinovima u različitim ravninama (unutar dvosloja) $J_{\perp} = 5\,\mathrm{meV}$, dok su Perring i dr. [5] istom tehnikom izmjerili $J_{\parallel} = 4.9\,\mathrm{meV}$, te $J_{\perp} = 5.1\,\mathrm{meV}$. Također, Martinho i dr. [48] su iz doprinosa spinskih valova toplinskom kapacitetu odredili $J_{\parallel} = 4.8\,\mathrm{meV}$. Na ovom dopiranju su dakle interakcije u ravnini i van ravnine podjednake.

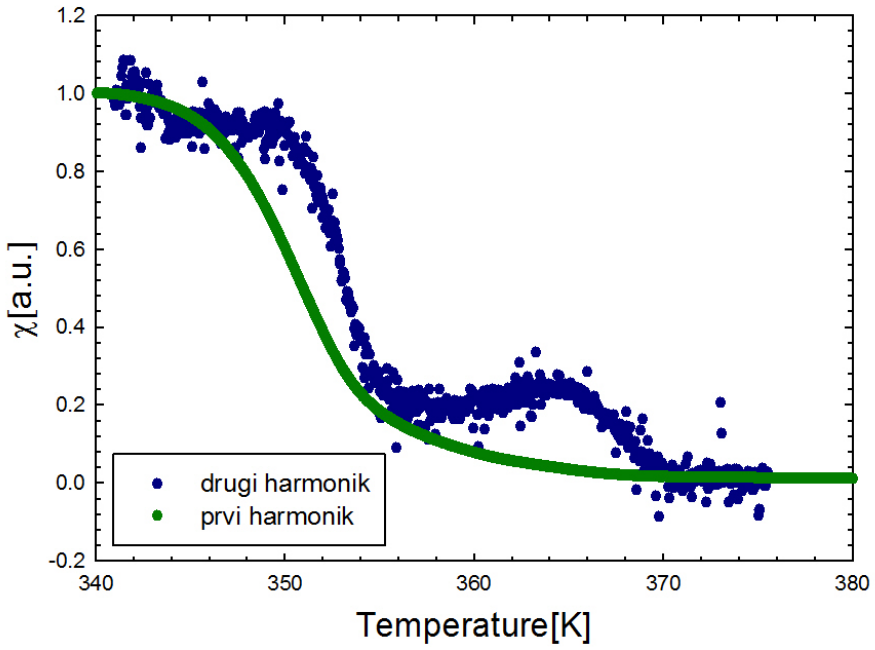
Procjena broja susjeda dakako ovisi o tome s kojom izmjerenom vrijednosti jakosti interakcije računamo, međutim uvijek dobivamo $z \approx 4$. Pogledamo li kristalu strukturu (slika 1.2b), očito je da svaki manganov ion dijeli vršni kisik s 5 manganova iona: 4 u ravnini, s kojima je vezan interakcijom $J_{\parallel}$, i jednim u susjednoj ravnini, s kojim je vezan interakcijom $J_{\perp}$. Rezultat $z = 4$ bi stoga mogao značiti da u paramagnetskoj fazi ioni interagiraju samo s ionima unutar ravnine. Međutim, s obzirom na to da sva mjerenja pokazuju da su $J_{\parallel}$ i $J_{\perp}$ podjednake, to objašnjenje nije jako uvjerljivo. Vjerojatnije je da se jakost interakcije mijenja s temperaturom. Naime, sva mjerenja jakosti interakcija su rađena u feromagnetski uređenoj fazi, kada je dvostruka izmjena jača. U odjeljku 2.2 smo pokazali da je jakost interakcije u paramagnetskoj fazi $\frac{2}{3}$ one u feromagnetskoj; budući da razna mjerenja pokazuju da je jakost u feromagnetskoj fazi $\sim 5\,\mathrm{meV}$, u paramagnetskoj očekujemo jakost od $\sim 3.3\,\mathrm{meV}$. Pretpostavimo li da su i u paramagnetskoj fazi interakcije unutar i van ravnine podjednake (odnosno, $z = 5$), mjerenja daju $J = 3.6\,\mathrm{meV}$, što se dobro slaže s očekivanjem. Treba napomenuti da je ovakva procjena bitno pojednostavljena; zanemarena je superizmjena, kao i efekti Jahn-Tellerove lokalizacije na dvostruku izmjenu.

T_{CW} procijenjen iz prilagodbe iznosi $335\,\mathrm{K}$, međutim na toj temperaturi ne dolazi do dugodosežnog uređenja. To je zbog kvazi-dvodimenzionalnosti sustava; u Heisenbergovim sustavima se dugodosežno uređenje može pojaviti tek u dimenzijama većima od 2. U našem materijalu dolazi do uređenja na nižoj temperaturi od $90\,\mathrm{K}$, no to je zato što postoje jake interakcije među slojevima i slabe među dvoslojevima, pa ga ne možemo smatrati savršeno dvodimenzionalnim; interakcije u c smjeru stabiliziraju uređenje.

4.2 Stepenica

Stepenica u magnetskoj susceptibilnosti znači da postoje magnetski stupnjevi slobode koji postaju dostupni na temperaturama nižima od temperature stepenice. To bi moglo odgovarati Griffithsovoj fazi: na temperaturama ispod Griffithsove se formiraju

feromagnetske nakupine, te promatramo i njihov odgovor. Da bismo provjerili tu tezu mjerili smo i drugi harmonik; rezultati mjerenja su prikazani na slici 4.3.



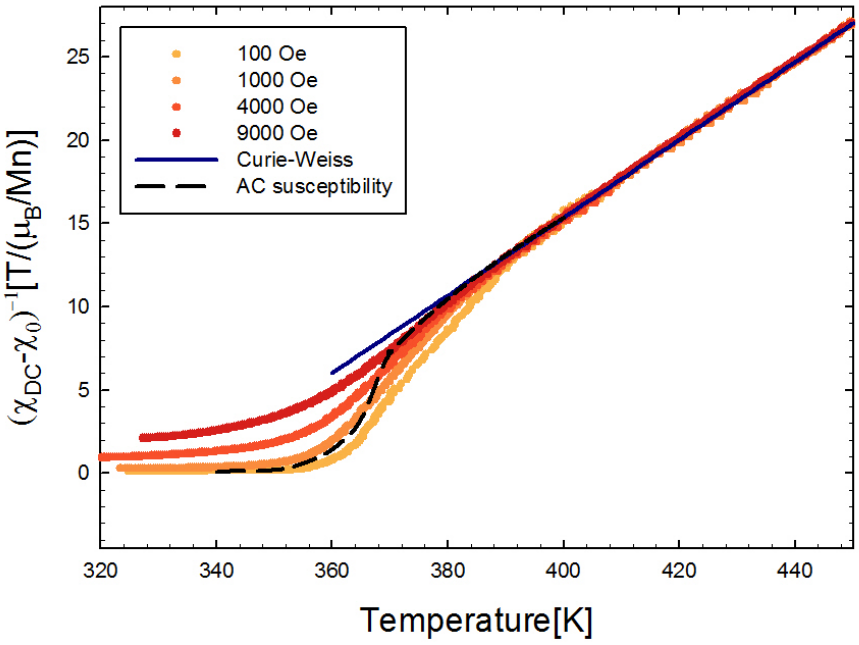
Slika 4.3: Normalizirani prvi i drugi harmonik u području stepenice. Prisustvo drugog harmonika dokazuje postojanje feromagnetskih nakupina.

Na $370\,\mathrm{K}$ se drugi harmonik definitivno počinje pojavljivati, čime je dokazano prisustvo feromagnetskih nakupina. U temperaturnoj ovisnosti drugog harmonika se vide dvije stepenice, za razliku od jedne koja je vidljiva u prvom harmoniku. Razlika vjerojatno dolazi od toga što je drugi harmonik osjetljiv na *nastajanje*, a ne na prisustvo feromagnetskih nakupina; dvije stepenice znače dvije vrste nastanka nakupina, primjerice unutar sloja, i unutar dvosloja.

Konačna potvrda Griffithsove faze je ovisnost odstupanja magnetizacije od Curie-Weissovog ponašanja o primijenjenom statičnom magnetskom polju. Magnetizacija je mjerena između $330\,\mathrm{K}$ i $500\,\mathrm{K}$, te između $100\,\mathrm{Oe}$ i $9000\,\mathrm{Oe}$; rezultati su prikazani na slici 4.4.

Krivulje inverzne susceptibilnosti počinju odstupati od Curie-Weissovog zakona na $390\,\mathrm{K}$. Treba naglasiti da samo odstupanje nije znak Griffithsove faze; do njega može doći i u homogenoj fazi zbog dinamičkih korelacija, dok Griffithsova faza podrazumijeva fiksne nakupine. Ipak, vidimo da se na istoj temperaturi, $390\,\mathrm{K}$, počinju razlikovati krivulje koje odgovaraju različitim poljima, i to na takav način da su odstupanja veća u manjim poljima, kao što je prikazano i na slici 2.7b; to uistinu jest obilježje Griffithsove faze!

Zanimljivo je i usporediti statičku susceptibilnost s izmjeničnom (isprekidana linija na slici 4.4). AC susceptibilnost slijedi krivulju izmjerenu u $9000\,\mathrm{Oe}$, koja je dominirana paramagnetskim odgovorom, sve do $370\,\mathrm{K}$, kada se *naglo* odvaja. Promjena je



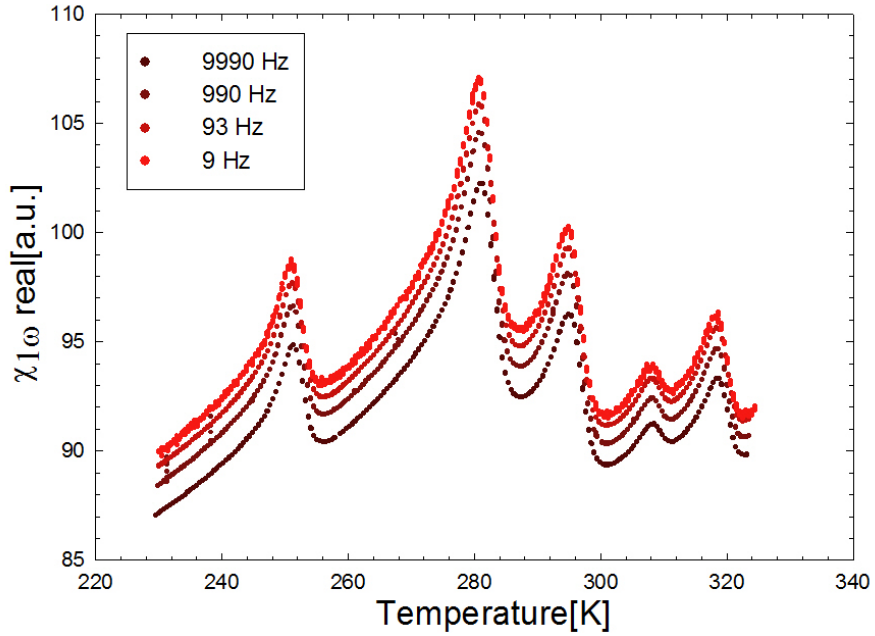
Slika 4.4: Inverzna susceptibilnost u ovisnosti o temperaturi na različitim poljima. Smanjenje odstupanja od CW zakona s jačim poljima dokazuje Griffithsovu fazu.

puno naglija nego u prisustvu polja. Možemo zaključiti da polje ima dvojak utjecaj. S jedne strane pojačava odgovor paramagnetskog dijela uzorka, te tako skriva odgovor nakupina - zbog toga je odstupanje od CW zakona manje za veća polja. Međutim, već i polje od $100\,\mathrm{Oe}$ olakšava nastanak nakupina davajući im preferiranu orijentaciju, te time omogućuje nastanak Griffithsove faze na višoj temperaturi. Usporedbom drugog harmonika i inverzne susceptibilnosti možemo zaključiti da Griffithsova faza bez vanjskog polja nastupa na $370\,\mathrm{K}$, dok u poljima većima od $100\,\mathrm{Oe}$ nastupa na $390\,\mathrm{K}$. Yang i dr. [28] su na temelju mjerenja u polju odredili $350\,\mathrm{K}$ kao Griffithsovu temperaturu u nizu dvoslojnih manganita; nije jasno što bi mogao biti uzrok ovog neslaganja u iznosu.

4.3 Mali maksimumi

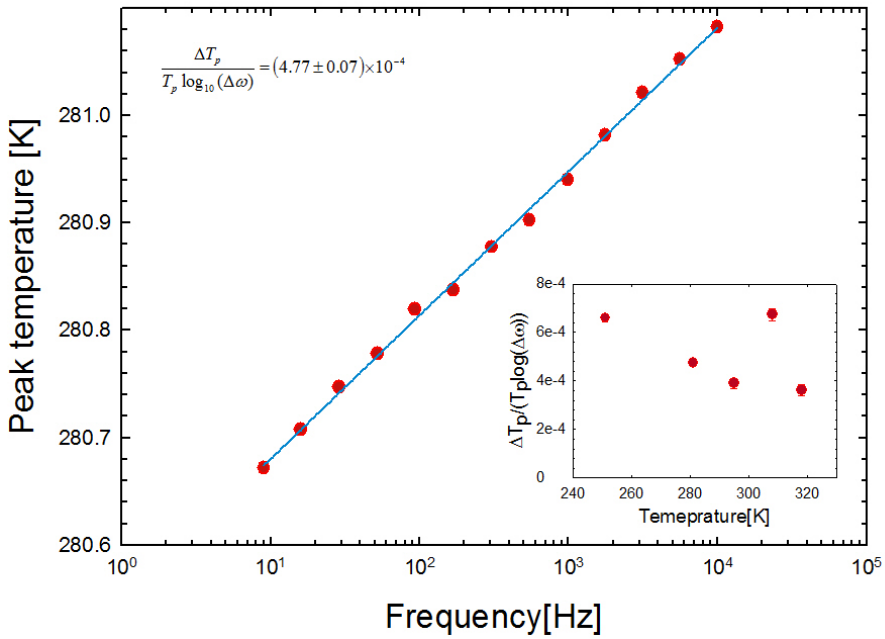
Između $250\,\mathrm{K}$ i $320\,\mathrm{K}$ postoji pet maksimuma u susceptibilnosti. Budući da u ovom temperaturnom rasponu nema dugodosežnog uređenja, moguće je da se radi o staklastom uređenju. Relevantna veličina za opis staklastih prijelaza je relativna promjene temperature prijelaza po dekadi frekvencije, definirana kao $k = \frac{\Delta T_p}{T_p \log_{10}(\Delta\omega)}$. Tipične vrijednosti k za metalna spinska stakla su između 5×10^{-3} i 1×10^{-2}, za izolatorska spinska stakla između 3×10^{-2} i 8×10^{-2}, a oko 3×10^{-1} za superparamagnete [50].

Izmjeničnu susceptibilnost smo mjerili u frekventnom rasponu od $9\,\mathrm{Hz}$ do $9990\,\mathrm{Hz}$; rezultati mjerenja na nekoliko reprezentativnih frekvencija su prikazani na slici 4.5. Mjerenja su rađena u istom hlađenju. Naizgled nema frekventne ovisnosti položaja



Slika 4.5: Izmjenična susceptibilnost na frekvencijama 9Hz, 93Hz, 990Hz i 9990Hz. Pozicija maksimuma naizgled ne ovisi o frekvenciji, međutim detaljnija analiza pokazuje da slaba ovisnost ipak postoji (slika 4.6).

maksimuma, no detaljnijom analizom se pokazalo da slaba ovisnost ipak postoji (slika 4.6). Za sve maksimume je relativna promjena temperature po dekadi frek-

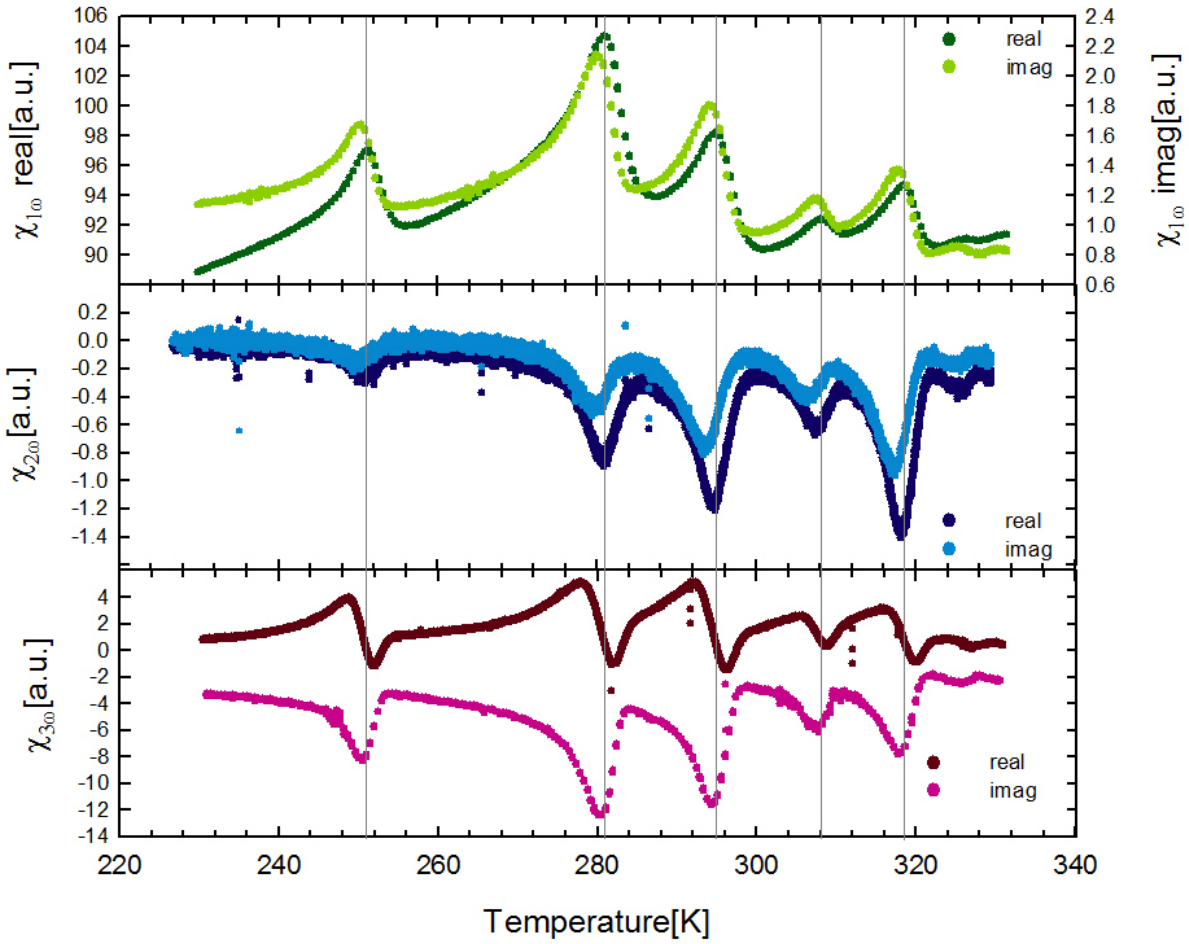


Slika 4.6: Frekventna ovisnost maksimuma na $280\,\mathrm{K}$. Vidimo da ovisnost definitivno postoji, ali je vrlo slaba. Umetak: relativna promjena temperature maksimuma s frekvencijom, za različite maksimume

vencije između 3.6×10^{-4} i 6.6×10^{-4}, što je za red veličine manje od najmanjih

vrijednosti izmjerenih u spinskim staklima.

Budući da nam frekventna ovisnost maksimuma nije objasnila njihovo podrijetlo, pokušali smo ga odrediti mjerenjem viših harmonika izmjenične susceptibilnosti. Rezultati mjerenja su prikazani na slici 4.7: svi su maksimumi vidljivi i u realnoj



Slika 4.7: Između 250 i 320 K postoji pet maksimuma. Ponašanje viših harmonika upućuje na to da se radi o pet sukcesvnih feromagnetskih prijelaza.

i u imaginarnoj komponenti sva tri harmonika. Realni dio drugog harmonika ima negativan maksimum na prijelazima, dok je realni dio trećeg harmonika negativan na temperaturama iznad prijelaza, ima minimum, na prijelazima mijenja predznak, zatim ima maksimum, te ponovno pada na nulu. Ovakvo ponašanje drugog i trećeg harmonika je karakteristično za feromagnetske prijelaze [45]. Maksimumi u imaginarnom dijelu linearne susceptibilnosti su također tipični za feromagnetske prijelaze, a uzrokovani su formacijom domena.

Drugi i treći harmonik su dokazali da je za pet maksimuma odgovorno pet feromagnetskih prijelaza, na temperaturama $251\,\mathrm{K}$, $280\,\mathrm{K}$, $294\,\mathrm{K}$, $307\,\mathrm{K}$ i $318\,\mathrm{K}$. Budući da uzorak u cjelini ne postaje feromagnetski uređen, vjerojatno se radi o prijelazima u Ruddlesden-Popper inkluzijama s n većim od 2, gdje niže temperature odgovaraju

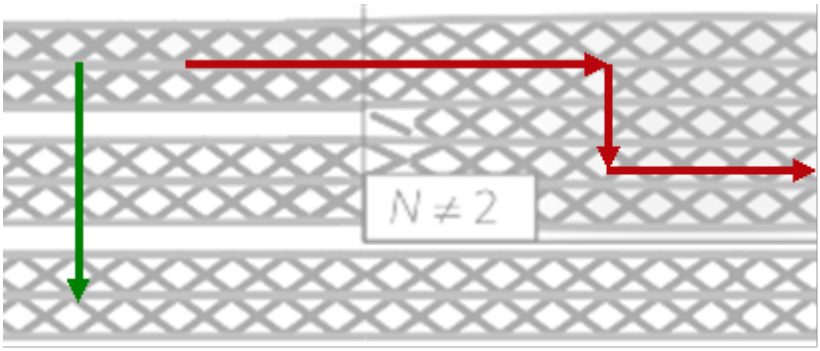
manjima n.

Blaga frekventna ovisnost koju smo izmjerili nije u kontradikciji s tezom da se radi o feromagnetskim prijelazima u inkluzijama; iako temperatura feromagnetskog prijelaza u makroskopskim kristalima nije frekventno ovisna, inkluzije nisu makroskopski velike, niti su izolirane; nije moguće odrediti gdje točno prestaje inkluzija, a počinje $n = 2$ kristal. Frekventna ovisnost može biti posljedica konačne veličine inkluzija, kao i činjenice da je svaki kristal okružen $n = 2$ matricom, s kojom magnetski interagira.

4.3.1 Utjecaj na otpornost

Budući da mjerenja optičke vodljivosti dokazuju da metalna vodljivost u c smjeru nije intrinzično svojstvo materijala, možemo pretpostaviti da je intrinzična vodljivost polaronska u cijelom temperaturnom rasponu (jednadžba 2.1), a da je mjerena metalna vodljivost uzrokovana nekom vrstom defekata. S obzirom na to da je potvrđeno prisustvo inkluzija, koje su na temperaturi metal-izolator prijelaza metalne, one bi mogle biti defekt koji tražimo.

Kao što je prikazano na slici 4.8, elektroni mogu putovati duž c smjera na dva načina: ili direktno tuneliranjem kroz ravnine, ili mogu veći dio puta prevaliti u ab ravnini, a iz dvosloja u dvosloj prelaziti preko inkluzija. Efektivna otpornost je



Slika 4.8: Dva mehanizma transporta duž c osi: direktno tuneliranje (zelena strelica), ili putovanje kroz ravnine, uz povremene prolaske kroz inkluzije (crvene strelice)

jednaka paralelnom spoju otpornosti ta dva puta:

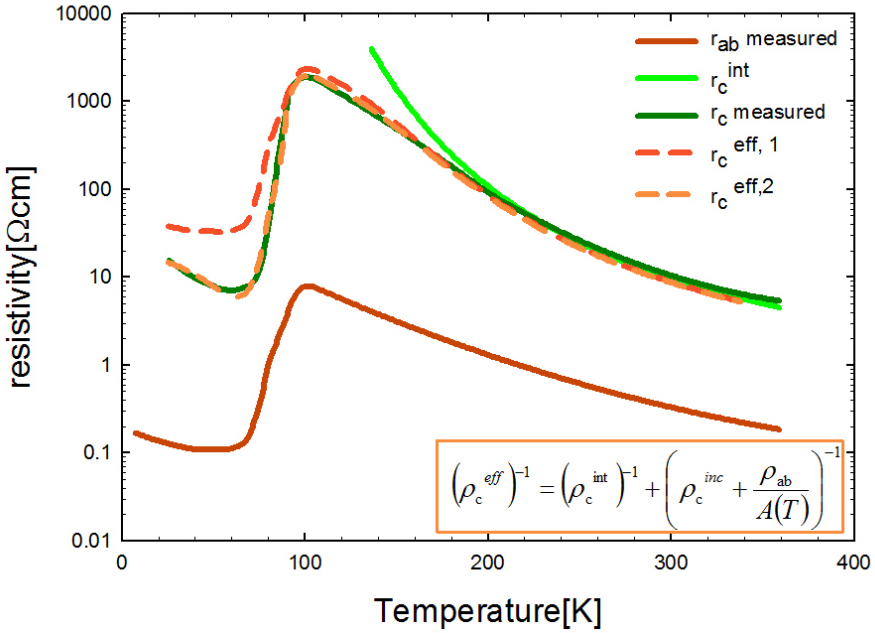
$$\left(\rho_c^{eff}\right)^{-1} = \left(\rho_c^{int}\right)^{-1} + \left(\frac{\rho_{ab}}{A\left(T\right)} + \rho_{inc}\right)^{-1}, \tag{4.5}$$

gdje je ρ_c^{eff} efektivna istosmjerna otpornost u c smjeru koju mjerimo, ρ_c^{int} intrinzična otpornost za koju pretpostavljamo polaronsko ponašanje, ρ_{ab} otpornost u ab ravninama, ρ_{inc} otpornost inkluzija, a $A\left(T\right)$ faktor koji govori o tome koliki put elektron mora proći unutar jednog dvosloja prije nailaska na inkluziju, te o tome kolika je vjerojatnost da prijeđe u inkluziju jednom kad naiđe na nju. Ako je udio inkluzija x, faktor $A(T)$ će biti reda veličine x. Čak i kad elektron dođe do inkluzije, neće nužno

prijeći u nju, budući da spoj dvije faze ima otpor (prijelazni otpor). Ako pretpostavimo da je taj otpor temperaturno neovisan, faktor $A(T)$ je konstantan.

Međutim, otpor na granici dvije faze ovisi o magnetskom uređenju: ako su spinovi u $n = 2$ kristalu i inkluziji jednako orijentirani, vjerojatnost prelaska je veća, a otpor manji. Spinovi u inkluzijama su zbog anizotropije oblika orijentirani paralelno s ab ravninom [22], a spinovi u $n = 2$ kristalu se na $90\,\mathrm{K}$ feromagnetski orijentiraju u ab ravnini. Možemo pretpostaviti da je koeficijent $A(T)$ ovisan o magnetizaciji u ab smjeru: $A(T) = aM_{ab}(T) + b$, gdje je linearna ovisnost izabrana kao najjednostavnija moguća; sličan rezultat se dobiva ako pretpostavimo kvadratnu ovisnost.

Rezultati prilagodbe jednadžbe 4.5 na mjerene podatke, uz obje pretpostavke o temperaturnoj ovisnosti koeficijenta $A(T)$, su prikazani na slici 4.9. Krivulje otpor-



Slika 4.9: Prikaz izmjerenih vrijednosti otpora u ab i c smjeru (podaci su preuzeti iz [22]), pretpostavljenog intrinzičnog aktivacijskog ponašanja otpornosti u c smjeru, te efektivne otpornosti izračunate pomoću formule 4.5. $\rho_c^{eff,1}$ je izračunata uz pretpostavku temperaturno neovisnog koeficijenta $A(T)$, dok je $\rho_c^{eff,2}$ izračunata uz $A(T) = aM_{ab}(T) + b$, gdje je $M_{ab}(T)$ magnetizacija u ravnini.

nosti su preuzete iz [22], a magnetizacije u ab ravnini iz [15] (prikazana je i na slici 2.2b). Obje forme koeficijenta daju maksimum otpornosti duž c smjera na temperaturi maksimuma u ab ravnini. Račun s konstantnim koeficijentom daje $\rho_c \sim \rho_{ab}$, što se kvalitativno slaže s formom otpornosti u c smjeru, no ne opisuje dobro brzinu pada otpornosti nakon maksimuma, niti predviđa oštar porast otpora na nižim temperaturama. Pretpostavka o koeficijentu ovisnom o magnetizaciji ispravno opisuje oba ta obilježja: do brzog pada nakon maksimuma dolazi zbog feromagnetskog uređenja u ravnini, a do porasta na nižim temperaturama zbog reorijentacije spinova prema

c osi. U komponenti dopiranja 0.4 nema naglog porasta otpornosti, što je i logično s obzirom na to da su tamo spinovi u cijelom temperaturnom rasponu u ab ravnini. Reorijentacija spinova može objasniti i magnetootpor $x = 0.3$ spoja na niskim temperaturama, kao i njegov nedostatak u $x = 0.4$ spoju: i spinovi u inkluzijama i u $n = 2$ kristalu se orijentiraju duž polja, te se time povećava vjerojatnost prelaska u inkluzije. To znači da podrijetlo magnetootpora nije tuneliranje među dvoslojevima, kao što se to obično smatra.

Treba još provjeriti jesu li vrijednosti parametara korištene u prilagodbi fizikalne: koeficijent $A\,(T)$, koji je reda veličine udjela inkluzija, je u oba slučaja između 0.3% i 1%, dok je procjena udjela inkluzija u uzorcima na kojima je mjerena otpornost 0.6% [22]. Otpor inkluzija dakako nije poznat. Vrijednost korištena u ovoj prilagodbi je $1\,\Omega\mathrm{cm}$, međutim dobre prilagodbe se mogu ostvariti za iznose između $0\,\Omega\mathrm{cm}$ i $5\,\Omega\mathrm{cm}$. Budući da je otpor ab smjera u metalnoj fazi $\sim 0.1\,\Omega\mathrm{cm}$, razumno je pretpostaviti da je otpor metalnih inkluzija manji od $5\,\Omega\mathrm{cm}$, odnosno da vrijedi $\rho_{inc} < 50\rho_{ab}$. Možemo reći da smo potvrdili da su slobodni parametri korišteni u modelu realistični, te da model kao takav ima smisla.

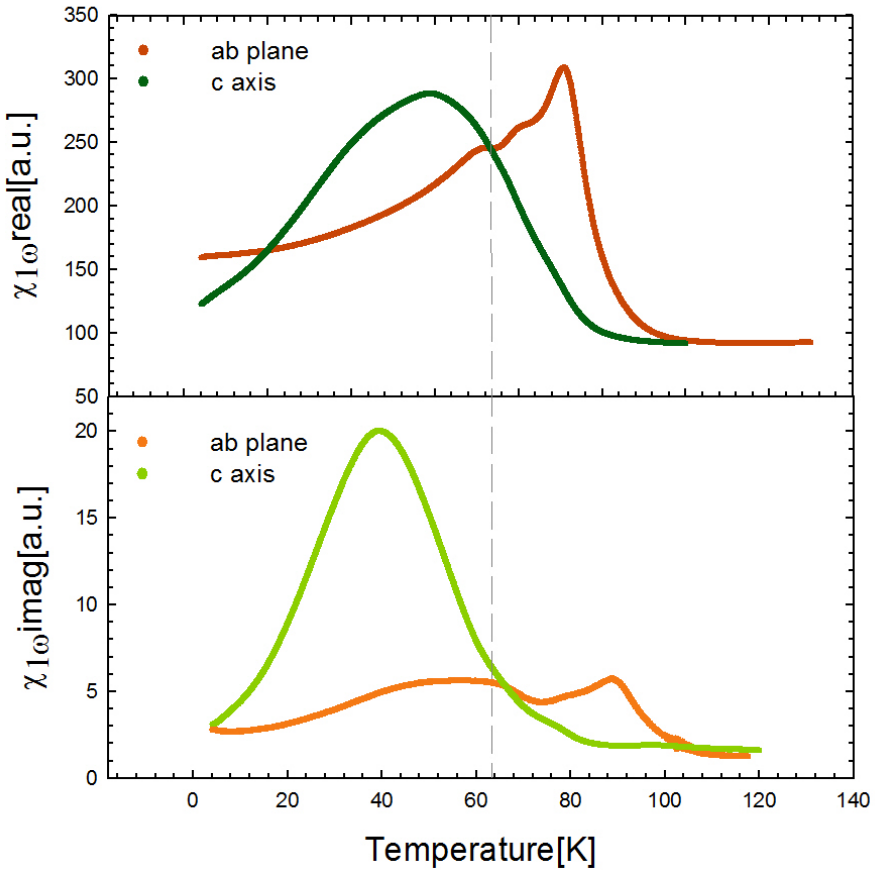
Važno je naglasiti da su Rønnow i dr. [21] koristili sličan matematički model (paralelan spoj intrinzične otpornosti u c smjeru s otpornošću u ab smjeru), ali uz različitu fizikalnu interpretaciju. Prema njima, vodljivost u c smjeru ne ide kroz inkluzije, nego kroz feromagnetski orijentirane dvoslojeve, što znači da bi član ρ_{inc} u jednadžbi 4.5 trebao biti zamijenjen članom ρ_c^{FM} koji odgovara otpornosti feromagnetski uređenih dvoslojeva. Međutim, taj član je u modelu izostavljen, što je opravdano samo ako je $\rho_c^{FM} \ll \frac{\rho_{ab}}{A(T)}$; s obzirom na anizotropiju kristalne strukture, to nije vjerojatno.

Prisustvo inkluzija zasigurno omogućava vođenje ovog tipa; prilagodbom, kao i potvrdom fizikalnosti parametara, smo dokazali da je efekt dovoljno jak da rezultira mjerenim profilom vodljivosti. Budući da je prisustvo inkluzija dokazano, jake su indikacije da je ovo objašnjenje točno.

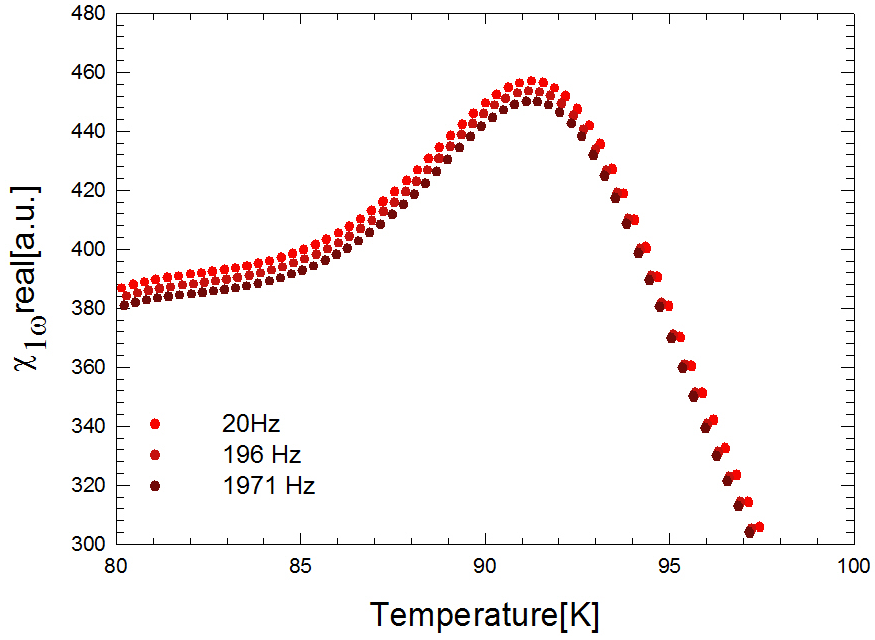
4.4 Dugodosežno uređenje

Magnetsku dinamiku na temperaturi uređenja i ispod nje smo proučavali mjerenjem realne i imaginarne susceptibilnosti duž oba kristalografska smjera (χ_{ab} i χ_c); rezultati su prikazani na slici 4.10. χ_{ab} dominira na temperaturama višima od $\sim 70\,\mathrm{K}$, a χ_c na nižim temperaturama; uzrok tome je reorijentacija spinova od ab prema c osi.

Na $91\,\mathrm{K}$ se nalazi relativno oštar maksimum u realnoj susceptibilnosti u ab smjeru, popraćen 100 puta nižim maksimumom u imaginarnoj susceptibilnosti. Frekventna ovisnost tog maksimuma je mjerena u rasponu između $10\,\mathrm{Hz}$ i $6000\,\mathrm{Hz}$; mjerenja na tri reprezentativne frekvencije su prikazana na slici 4.11. Ispostavilo se da je položaj maksimuma frekventno neovisan i iznosi $\sim (91.2 \pm 0.2)\ \mathrm{K}$. Zaključujemo da maksimum odgovara dugodosežnom uređenju spinova unutar ab ravnine.

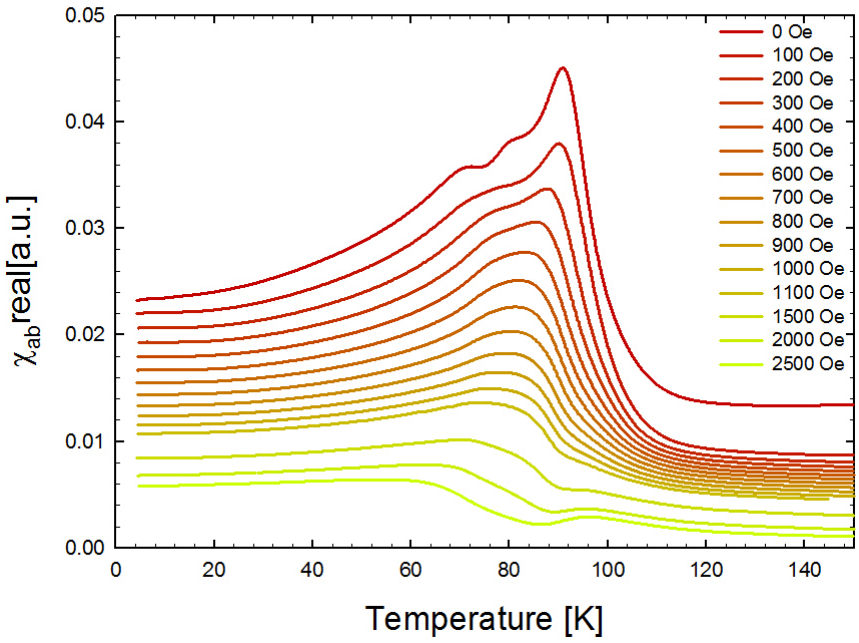


Slika 4.10: Realna (gore) i imaginarna (dolje) susceptibilnos mjerena u oba smjera, u 1111Hz s izmjeničnim poljem od $1Oe$.



Slika 4.11: Maksiumum u susceptibilnosti u ab ravnini na tri različite frekvencije. Položaj maksimuma je frekventno neovisan, te iznosi $91.2K$.

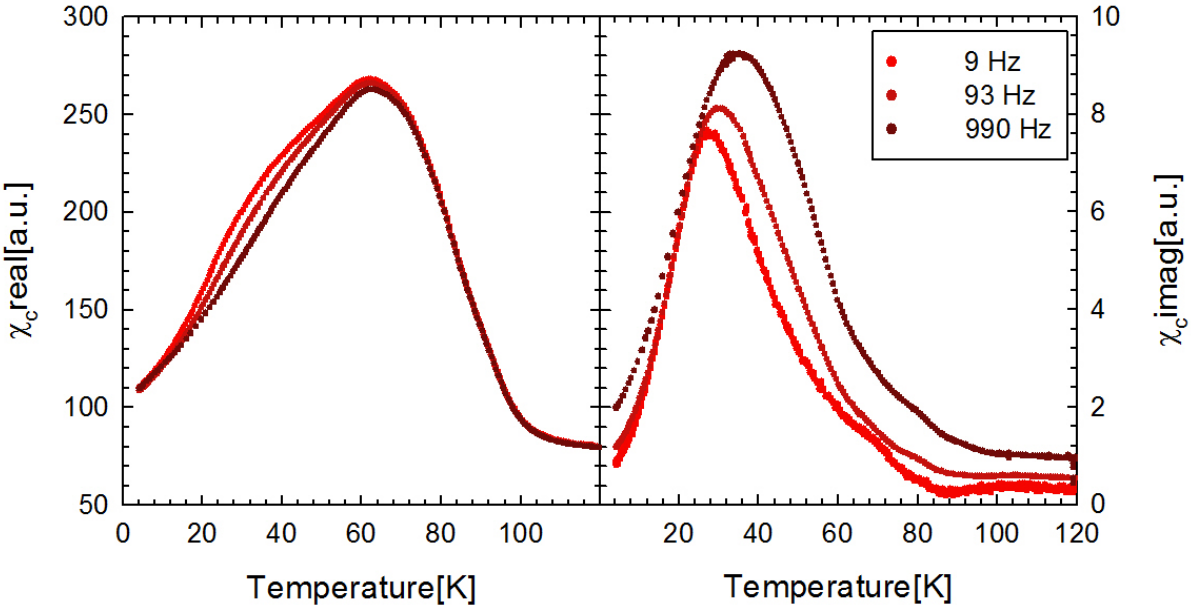
Maksimum u χ_{ab} je simetričan do $\sim 80\,\mathrm{K}$, kada su vidljive dvije blage stepenice u susceptibilnosti. Pad se nastavlja ispod $70\,\mathrm{K}$. Oblik susceptibilnosti je vjerojatno povezan s reorijentacijom spinova. Primjenom istosmjernog magnetskog polja se maksimum pomiče prema nižim temperaturama, snižava, te postaje neodvojiv od stepenica i kasnijeg pada (slika 4.12). Susceptibilnost koju mjerimo je očito odgovor nekoliko različitih procesa, te je zato teško proučavati eventualno kritično ponašanje maksimuma.



Slika 4.12: Susceptibilnost u ab smjeru uz primjenjeno istosmjerno polje. Primjenom polja maksimum postaje lošije definiran, te se stapa s drugim obilježjima.

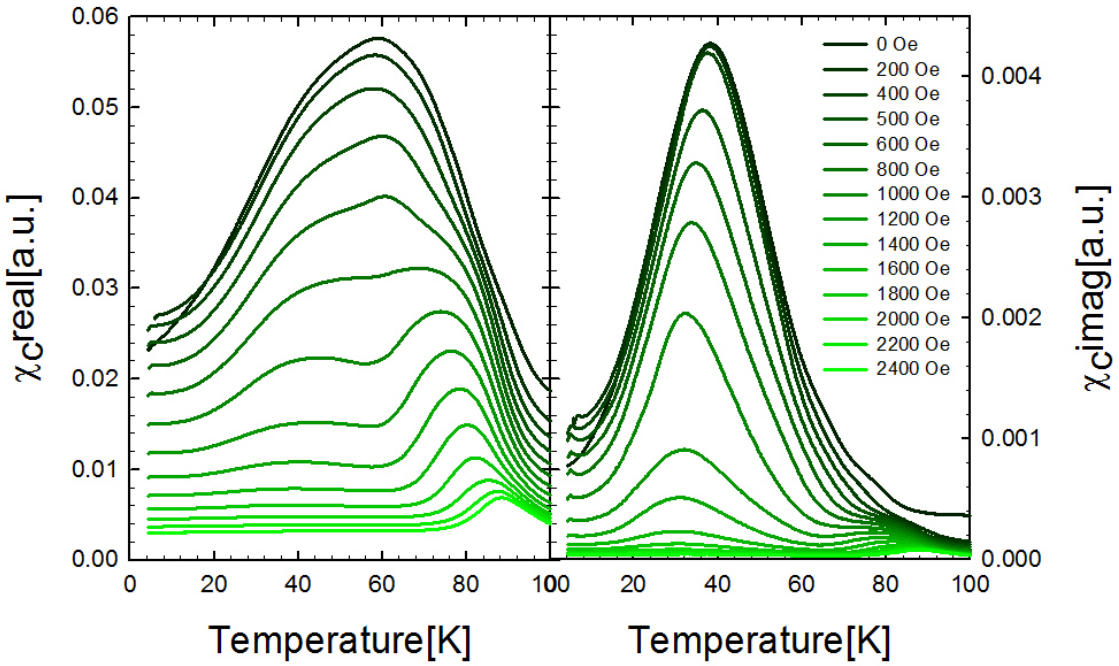
4.5 Staklasto ponašanje

Mogli bismo očekivati da je ispod temperature dugodosežnog uređenja susceptibilnost u oba smjera mala: orijentacija spinova je određena magnetskom strukturom, te su odstupanja uzrokovana probnim izmjeničnim poljem mala. Međutim, slika 4.10 govori da to nije tako; ispod temperature dugodosežnog uređenja se javljaju maksimumi i u realnom i u imaginarnom dijelu susceptibilnosti u c smjeru. Pokazuju jaku frekventnu ovisnost (slika 4.13), što upućuje na neki oblik staklastog ponašanja. Budući da je sustav uređen iznad temperature na kojoj se opaža staklasto ponašanje, kažemo da sustav ponovno ulazi u neuređenu fazu (*reentrant spin glass*, ili RSG). Karakteristike RSG sustava su već opažene kod dvoslojnih manganita; Chun i dr. [17] su uočili frekventnu ovisnost realne komponente susceptibilnosti feromagnetskog $x = 0.4$ spoja, dok su Chattopadhyay i dr. [16] proučavali efekte pamćenja, i utjecaja brzine hlađenja, na $x = {}^4/_3$ spoj.



Slika 4.13: Temperaturna ovisnost realne (lijevo) i imaginarne (desno) susceptibilnosti u c smjeru na tri različite frekvencije. Jaka frekventna ovisnost upućuje na staklasto ponašanje.

4.5.1 Frekventna ovisnost



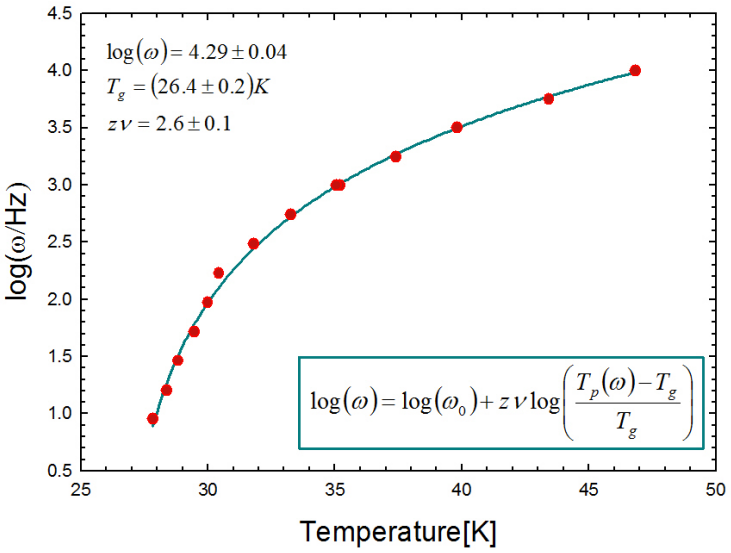
Slika 4.14: Temperaturna ovisnost realne (lijevo) i imaginarne (desno) komponente χ_c u različitim statičnim poljima. Maksimum u realnoj komponenti se razlaže na dva maksimuma, a onaj u imaginarnoj ostaje jedinstven.

Na slici 4.13 se vidi da i realna i imaginarna komponenta ovise o frekvenciji, međutim položaj maksimuma realne komponente je frekventno neovisan i iznosi $61\,\mathrm{K}$. S druge strane, imaginaran maksimum je frekventno ovisan, te se nalazi na $\sim 30\,\mathrm{K}$. Velika razlika u temperaturi maksimuma upućuje na to da nemaju zajednički uzrok. Pogledamo li susceptibilnost u polju (slika 4.14), vidjet ćemo da se širok maksimum u realnoj komponenti razlaže na dva maksimuma, što dokazuje da je uzrokovan dvama procesima, koje bez polja ne možemo razlučiti. Maksimum imaginarne komponente s druge strane se snižava, te pomiče prema nižim temperaturama, ali ostaje jedinstven. Zbog toga ćemo u proučavanju frekventne ovisnosti maksimuma uvijek promatrati imaginarnu susceptibilnost.

U staklastim sustavima su frekvencija pobude ω i temperatura maksimuma $T_p\left(\omega\right)$ povezane skaliranjem [50]:

$$\omega = \omega_0 \left(\frac{T_p\left(\omega\right) - T_g}{T_g} \right)^{z\nu}, \tag{4.6}$$

gdje je T_g temperatura prijelaza, ν kritični eksponent koji opisuje divergenciju korelacijske duljine ($\xi \sim \epsilon^{-\nu}$, gdje je $\epsilon = \frac{(T-T_g)}{T_g}$), a z dinamički kritični eksponent koji povezuje relaksacijsko vrijeme ($\tau = \frac{2\pi}{\omega}$) s korelacijskom duljinom: $\tau \sim \xi^z$. ω_0 je inverzno proporcionalna najkraćem vremenu relaksacije u sustavu: $\omega_0 = \frac{2\pi}{\tau_0}$.



Slika 4.15: Prilagodba jednadžbe 4.6 na mjerene podatke.

Prilagodba jednadžbe 4.6 na mjerene podatke, kao i pripadajući parametri, su prikazani na slici 4.15; iznos temperature smrzavanja je $26.4\,\mathrm{K}$, umnožak $z\nu = 2.6$, a $\tau_0 = 8.2 \times 10^{-6}\,\mathrm{s}$. Tipične vrijednosti $z\nu$ u spinskim staklima su između 4 i 11 dok je τ_0 između $10^{-12}\,\mathrm{s}$ i $10^{-16}\,\mathrm{s}$ [51–53]. Vrijednosti koje nalazimo u našem sustavu se očito jako razlikuju od tipičnih: velik τ_0 znači da je dinamika sporija, dok malen eksponent $z\nu$ znači jaču ovisnost temperature maksimuma o frekvenciji.

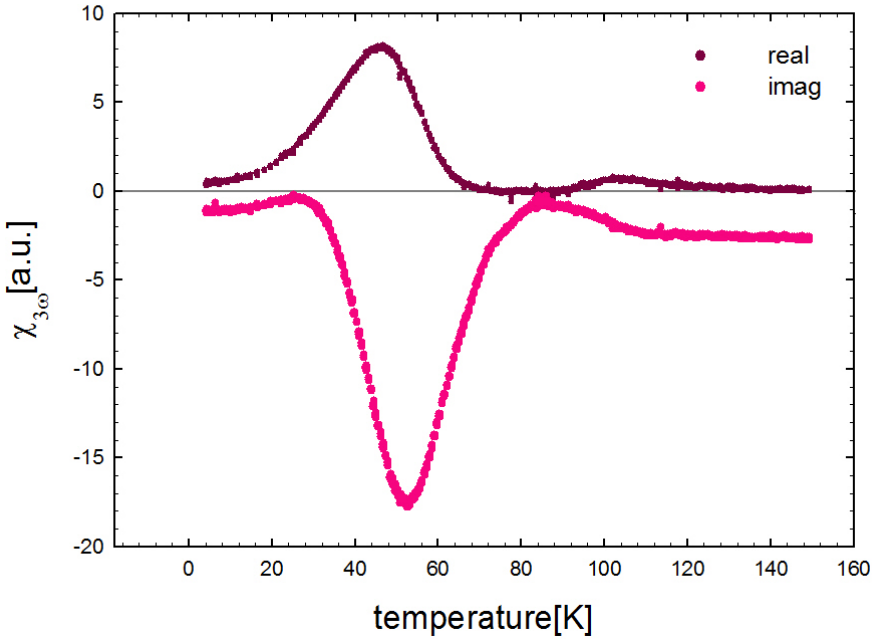
Međutim, slične vrijednosti parametara su uočene u još RSG sustava [54]. Sustavi općenite formule $R_2Mo_2O_7$, gdje na mjestu R stoje atomi rijetkih zemalja, za male

vrijednosti radijusa atoma R prelaze u fazu spinskog stakla (*spin glass*, SG) izravno iz paramagnetske, dok se za veće prvo feromagnetski uređuju, a na nižoj temperaturi postaju staklasti. U području faznog dijagrama u kojima je prelazak u SG fazu izravan vrijednosti parametara su tipične za SG, dok su u području koje odgovara RSG ponašanju su vrijednosti parametara $z\nu$ i τ_0 mnogo bliže onima koje smo mi izmjerili; tako je za $(Eu_{0.9}Y_{0.1})_2\, Mo_2O_7$ eksponent $z\nu = 1.7$, a $\tau_0 = 3 \times 10^{-7}\,\mathrm{s}$, dok je za $(Eu_{0.85}La_{0.15})_2\, Mo_2O_7$ eksponent $z\nu = 3.5$, a $\tau_0 = 2 \times 10^{-7}\,\mathrm{s}$.

Budući da je dinamika u RSG sustavima mnogo sporija od one u klasičnima SG, te da je ovisnost temperature smrzavanja o frekvenciji jača, možemo zaključiti da uzroci staklastog ponašanja nisu isti.

4.5.2 Treći harmonik

Staklasto ponašanje se također često istražuje proučavanjem trećeg harmonika susceptibilnosti. Realna komponenta ima negativan maksimum na temperaturi smrzavanja, dok je imaginarna mnogo manja [43, 51]. U spinskim staklima je treći harmonik divergentan, te se može proučavati njegovo kritično ponašanje.



Slika 4.16: Mjerenje realnog i imaginarnog dijela trećeg harmonika duž c osi. Vidljiv je negativan maksimum u imaginarnoj, a pozitivan u realnoj susceptibilnosti, što nije uobičajeno za sustave spinskih stakala.

Rezultati mjerenja trećeg harmonika su prikazani na slici 4.16. Jasno su vidljivi maksimumi u realnoj i imaginarnoj komponenti susceptibilnosti. Otprilike su jednake visine; realni maksimum je pozitivan, i na $46\,\mathrm{K}$, dok je imaginaran maksimum negativan na $52\,\mathrm{K}$.Oblik susceptibilnosti dakle nije tipičan za spinska stakla, niti je temperatura maksimuma bliska temperaturi ustakljivanja od $26.4\,\mathrm{K}$.

S druge strane, slična temperaturna ovisnost trećeg harmonika je izmjerena u feromagnetskoj fazi klasičnog RSG sustava $Ni_{77}Fe_1Mn_{22}$ [55]. Treći harmonik se pojavio na temperaturi *feromagnetskog* prijelaza, te ostao sve do SG prijelaza. Imaginarna komponenta je negativna, a realna pozitivna, te su istog reda veličine, kao i u našem materijalu. Mössbauerova spektroskopija istog uzroka je pokazala da u feromagnetskoj fazi postoje područje s bržim, i područja sa sporijim relaksacijskim vremenom; brže vrijeme relaksacije odgovara feromagnetskoj fazi, a sporije frustriranim spinovima. Snižavanjem temperature se smanjuje udio spinova bržeg relaksacijskog vremena, što znači da frustrirano područje raste na uštrb feromagnetskog; frustrirani spinovi uzrokuju naginjanje feromagnetskih. Na temperaturi SG prijelaza nestaju regije brže relaksacije: cijeli sustav je smrznut. Feromagnetske korelacije su još uvijek prisutne, ali je dinamika tih feromagnetskih spinova spora. Očito je feromagnetska faza u RSG sustavima bitno drugačija od feromagnetske faze homogenih sustava, što se vidi i iz ponašanja trećeg harmonika. Nehomogenost feromagnetske faze u RSG sustavima može dovesti do staklastih efekata i na temperaturama višima od temperature staklastog prijelaza.

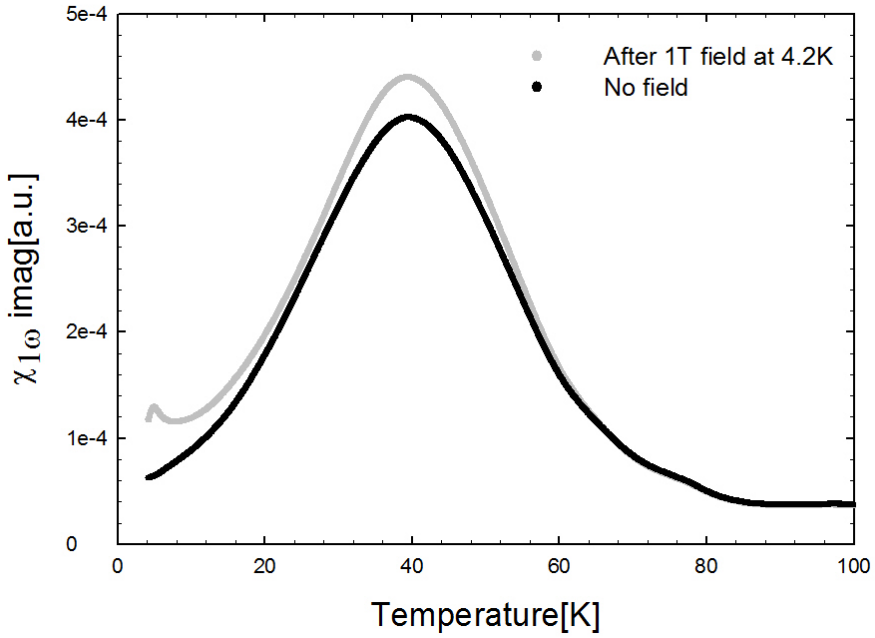
Kod $Ni_{77}Fe_1Mn_{22}$ se vidi i ~ 8 puta manji negativan maksimum u realnoj susceptibilnosti na temperaturi SG prijelaza. Moguće je da je u našem sustavu takav signal maskiran većim feromagnetskim signalom.

4.5.3 Pamćenje

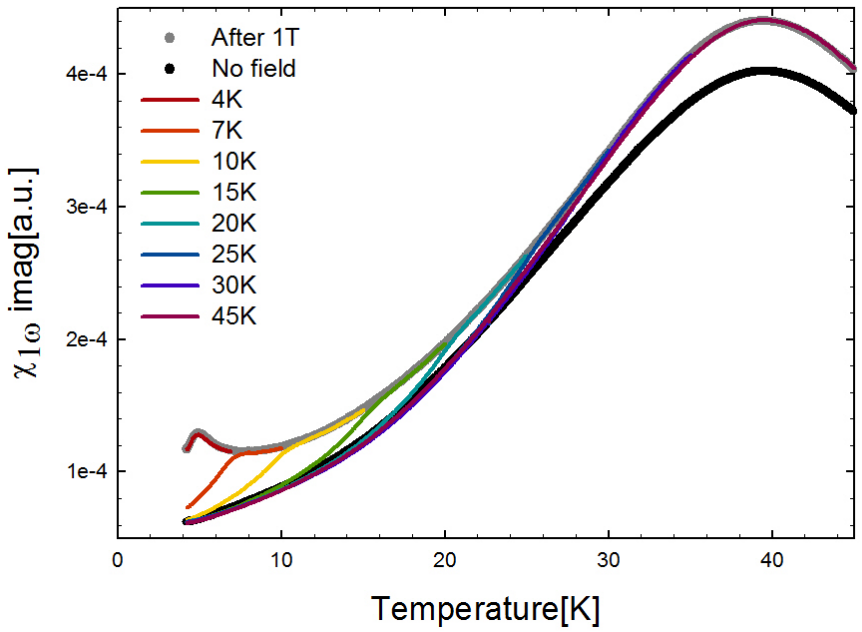
Jedna od najneobičnijih manifestacija staklastog ponašanja je pamćenje; svojstva uzorka ne ovise samo o trenutnim parametrima, poput temperature i magnetskog polja, nego i o njihovim vrijednostima u prošlosti. Tako susceptibilnost na određenoj temperaturi u odsustvu magnetskog polja ovisi o tome je li polje prethodno primijenjeno; crna krivulja na slici 4.17 je mjerena bez primjene magnetskog polja (odnosno u remanentnom polju supravodljivog magneta koje iznosi oko $5\,\mathrm{Oe}$), dok je siva krivulja mjerena nakon što je na $4.2\,\mathrm{K}$ polje podignuto do $1\,\mathrm{T}$ brzinom od $50\,\mathrm{Oe/s}$, te na istoj temperaturi spušteno nazad na $0\,\mathrm{T}$ istom brzinom. Krivulje su vidno različite sve do $65\,\mathrm{K}$.

Zanima nas kako sustav gubi pamćenje; do koje temperature moramo zagrijati uzorak da bi se izgubila informacija o prethodnom polju, te što se dogodi ako ga zagrijemo do neke niže temperature. Postupak kojim to provjeravamo je sljedeći: na $4.2\,\mathrm{K}$ podignemo polje do $1\,\mathrm{T}$, te ga spustimo do $0\,\mathrm{T}$. Nakon toga grijemo uzorak brzinom od $10\,\mathrm{mK/s}$ do neke temperature T_1, te ga potom brzo ohladimo do $4.2\,\mathrm{K}$. Zatim grijemo do temperature $T_2 > T_1$; postupak ponavljamo sve dok temperatura ne bude dovoljno visoka da se sasvim izgubi pamćenje.

Rezultati tog eksperimenta za grijanje do $45\,\mathrm{K}$ su prikazani na slici 4.18. Svaka krivulja je označena najvišom temperaturom na kojoj je uzorak bio do mjerenja te krivulje. Prva mjerena krivulja dakako slijedi krivulju nakon polja. Druga krivulja, prije koje je uzorak bio na $7\,\mathrm{K}$, kreće od vrijednosti bliže krivulji bez polja, približava se kri-



Slika 4.17: Imaginarna komponenta susceptibilnosti. Obje krivulje su mjerene u odsustvu statičnog magnetskog polja, no prije mjerenja sive krivulje je primjenjeno polje od $1T$ na $4.2K$. Krivulje se razlikuju do $\sim 65K$.

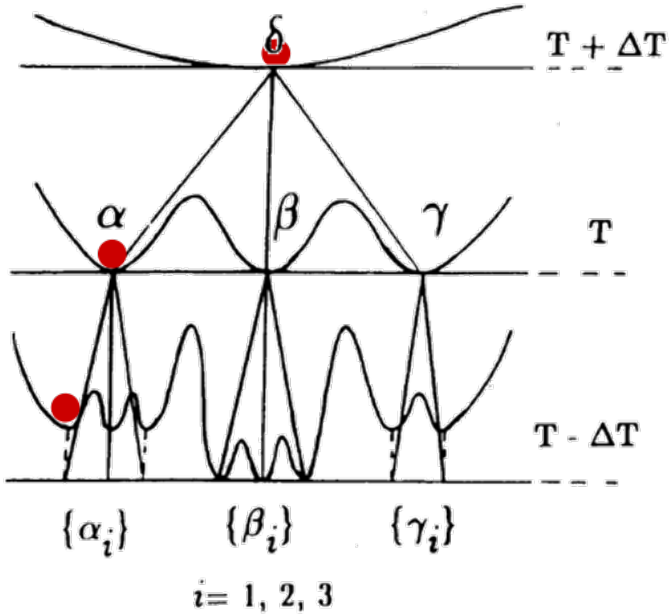


Slika 4.18: Efekti pamćenja; siva krivulja označava susceptibilnost mjerenu bez statičkog polja nakon što je na $4.2K$ primjenjeno polje od $1T$, dok je crna krivulja izmjerena bez primjene polja. Šarena krivulja oznake T je mjerena nakon primjene polja na $4.2K$, grijanja do temperature T, te ponovnog hlađenja do $4.2K$.

vulji nakon polja, te se iznad $7\,\mathrm{K}$ poklapa s njom. Ovaj uzorak se ponavlja i na višim temperaturama: krivulje na početku slijede krivulju bez polja, a na temperaturi koja

odgovara najvišoj na kojoj je uzorak već bio se počnu poklapati s krivuljom nakon polja. Za grijanja do $\sim 25K$ postoji ovakvo pamćenje najviše temperature na kojoj je uzorak bio, dok su krivulje za grijanja između $30\,\mathrm{K}$ i $4.5\,\mathrm{K}$ jednake: susceptibilnost odgovara krivulji bez polja do $\sim 25\,\mathrm{K}$, a krivulji nakon polja iznad $\sim 30\,\mathrm{K}$. Bitno je uočiti da je temperatura smrzavanja spinskog stakla $26.4\,\mathrm{K}$; možemo zaključiti da pamćenje najviše temperature postoji dok je sustav u fazi spinskog stakla.

Ovakav efekt pamćenja je posljedica energijskog krajolika odgovornog za sporu dinamiku spinskih stakala. Naime, ne postoji jedno dobro definirano ravnotežno stanje kojem sustav teži, odnosno jedan energijski minimum. Za staklaste sustave su karakteristična brojna metastabilna stanja odvojena energijskim barijerama na svim skalama (slika 4.19). Rezolucija s kojom sustav vidi energijski krajolik ovisi o njegovoj temperaturi: na niskim temperaturama ne može se maknuti ni iz najsitnijih jama, dok na višim temperaturama vidi samo grubu sliku krajolika. Barijere koje može

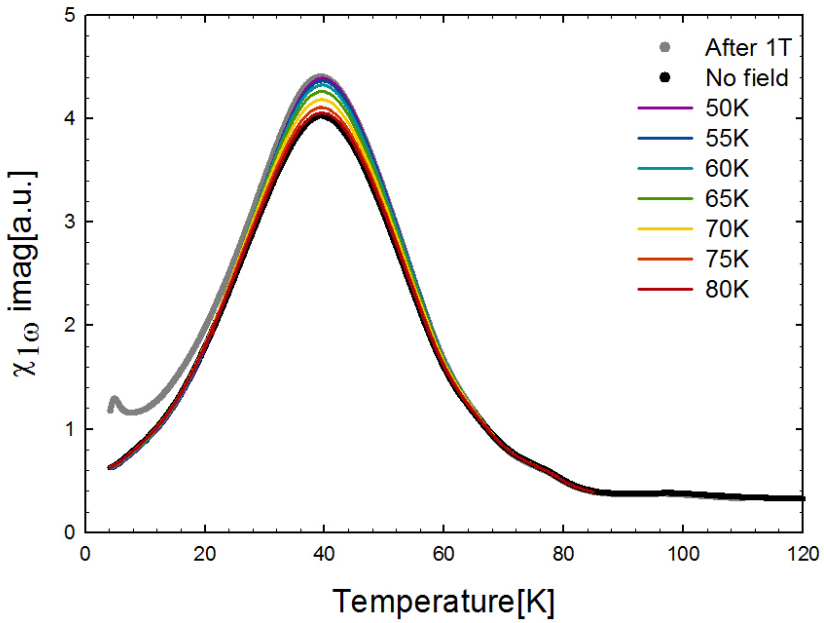


Slika 4.19: Shematski prikaz hijerarhijskog energetskog krajolika spinskih stakala na različitim temperaturama. Na nižim temperaturama sustav se relaksira preko nižih energetskih barijera, i kraćih duljina. Preuzeto iz [56].

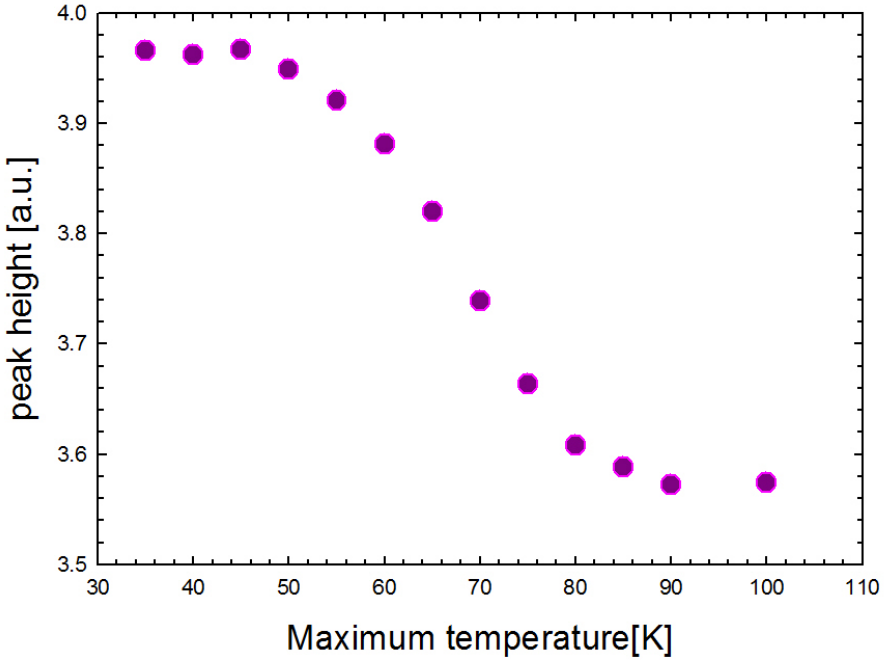
prijeći su reda veličine k_BT.

Sada možemo stvoriti sliku uzroka pamćenja sustava. Primjenom magnetskog polja dovodimo sustav u neravnotežno stanje; nakon spuštanja polja sustav se ne može trenutno uravnotežiti zbog niza energijskih barijera koje mora prijeći. Odgovor sustava na probno polje je veći nego u ravnoteži, jer sustav traži energijski povoljnije konfiguracije. Grijanjem do temperature T omogućujemo relaksaciju na energetskim skalama $E < k_BT$, no skale $E > k_BT$ su još uvijek nerelaksirane. Brzim hlađenjem do $4.2\,\mathrm{K}$ zamrzavamo takvu situaciju, te ponovnim grijanjem na temperaturu $T_1 < T$ ispitujemo skale koje su već relaksirane, pa susceptibilnost odgovara onoj bez polja,

dok grijanjem na temperaturu $T_2 > T$ ispitujemo još nerelaksirane skale, te susceptibilnost odgovara onoj nakon polja.



Slika 4.20: Isto kao na slici 4.18, međutim s temperaturama grijanja između $50K$ i $80K$.



Slika 4.21: Ovisnost visine maksimuma na slici 4.20 o maksimalnoj temperaturi na kojoj je uzorak bio prije mjerenja.

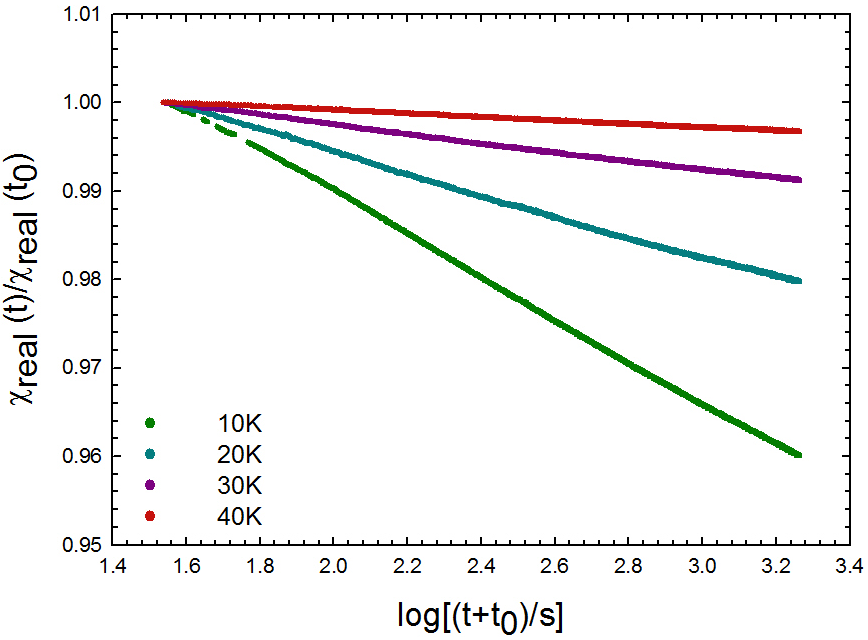
Iako na temperaturama višima od temperature smrzavanja spinskog stakla sustav ne pamti najvišu temperaturu na kojoj je bio, susceptibilnost slijedi krivulju nakon

polja, što znači da pamti da je magnetsko polje bilo prisutno. Rezultati grijanja na više temperature su prikazani na slici 4.20; s povišenjem temperature se susceptibilnost smanjuje, te približava susceptibilnosti bez polja. Na slici 4.21 je prikazana visina maksimuma u ovisnosti o maksimalnoj temperaturi na kojoj je uzorak bio. Vidimo da se maksimum počinje snižavati na $\sim 45\,\mathrm{K}$, dok je poznato da reorijentacija spinova prema ab ravnini započinje na $40\,\mathrm{K}$. Spinovi se reorijentacijom približavaju svom ravnotežnom položaju na danoj temperaturi, te se susceptibilnost približava ravnotežnoj. Vrijednost bez polja poprima tek grijanjem preko $90\,\mathrm{K}$, odnosno preko temperature dugodosežnog uređenja.

4.5.4 Relaksacija

Posljedica hijerarhijskog energetskog krajolika je spora, *logaritamska* relaksacija nakon promjene parametra, poput temperature ili magnetskog polja. To je kvalitativno različito od brze, eksponencijalne relaksacije do koje dolazi u sustavima s jednim energetskim minimumom.

Na različitim temperaturama smo dizali polje do $1\,\mathrm{T}$, ponovno ga spuštali do $0\,\mathrm{T}$, te promatrali opadanje susceptibilnosti. Na slici 4.22 su prikazani rezultati na



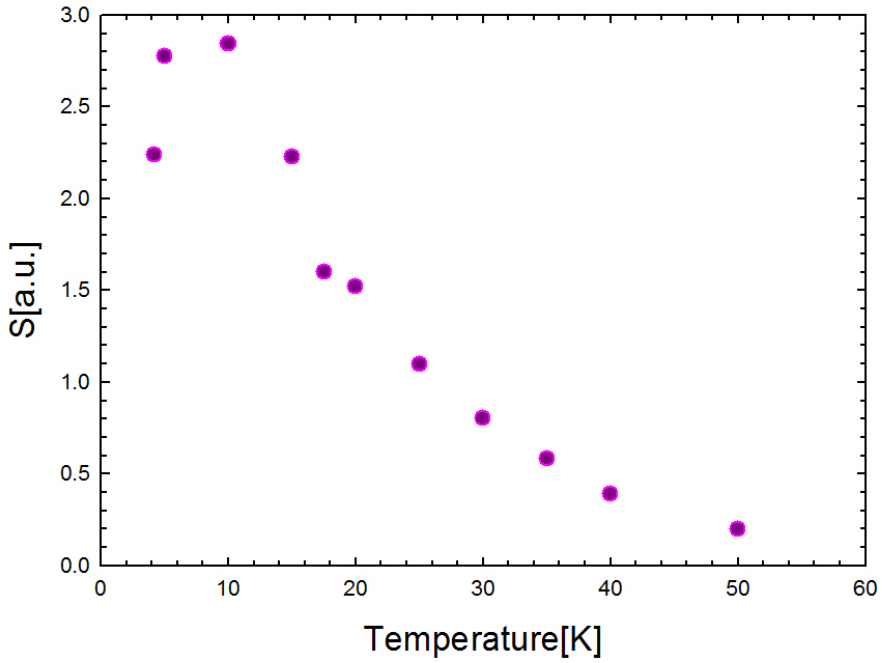
Slika 4.22: Relaksacija magnetizacije nakon podizanja magnetskog polja do $1T$, te ponovnog spuštanja do $0T$. Relaksacija je logaritamska, te naizgled brža na nižim temperaturama.

nekoliko temperatura; vidimo da je relaksacija uistinu logaritamska:

$$\chi = \chi_0 - S \log\left(t + t_0\right), \tag{4.7}$$

gdje je χ_0 početna vrijednost susceptibilnosti, a t_0 vrijeme koje protekne između početka spore relaksacije i početka mjerenja, te u našem slučaju iznosi oko $30\,\mathrm{s}$. S

je koeficijent koji govori o brzini relaksacije, te se naziva magnetskom viskoznošću. Na slici 4.22 je očito da je relaksacija brža na nižim temperaturama, što je na prvi pogled neobično. Mjerenjem brzine relaksacije za različitim temperaturama (slika 4.23) smo uočili da na malim temperaturama brzina uistinu raste s temperaturom, no nakon $\sim 10\,\mathrm{K}$ počinje opadati. Do tog pada dolazi zato što se na većim tem-



Slika 4.23: Brzina relaksacije određena jednadžbom 4.7 u ovisnsoti o temperaturi.

peraturama većina sustava brzo relaksira prije početka mjerenja; budući da je udio sustava koji se sporo relaksira malen, mala je i promjena susceptibilnosti s vremenom. S tim je povezano i približavanje krivulja bez i nakon polja (slika 4.17) na $\sim 25\,\mathrm{K}$: budući da je većina sustava relaksirana, vrijednost susceptibilnosti je bliska ravnotežnoj. Međutim, daljnjim povećanjem temperature se brzina relaksacije dalje smanjuje (slika 4.23), dok razlika među krivuljama bez i nakon polja ponovno raste (slika 4.17). To upućuje na različit uzrok pamćenja na temperaturama ispod i iznad $\sim 25\,\mathrm{K}$, odnosno ispod i iznad temperature smrzavanja.

4.5.5 Mogući uzroci staklastog ponašanja

Općenito su za pojavu staklastog ponašanja nužni frustracija i nered. Nered je uvijek prisutan u dopiranim uzorcima: lantan i stroncij nasumično dolaze na mjesta u kristalnoj strukturi, te uzrokuju lokalno različite koncentracije Mn^{3+} i Mn^{4+} iona. Također, različiti atomski radijusi tih atoma uzrokuju blage distorzije rešetke. Budući da su magnetske interakcije osjetljive na kuteve među vezama, kao i na valentnost iona, nije teško zamisliti da nered zbog dopiranja dovodi i do frustracije spinskih struktura. Međutim, nije unaprijed jasno o kakvim se spinskim strukturama radi.

Ovisnost temperature smrzavanja o frekvenciji sugerira da se ne radi o individualnim spinovima. Moguće je da su u pitanju nakupine spinova, no vrijednosti eksponenta $z\nu$ za slučaj interagirajućih nakupina (*cluster glass*) se uglavnom ne razlikuju od onih za atomska spinska stakla, dok je u našem slučaju $z\nu$ manji. Također, nije jasno ni zašto bi se takve nakupine formirale na temperaturi nižoj od uređene faze.

I pomicanje domenskih zidova u feromagnetskoj fazi neuređenih feromagneta može biti uzrok spore dinamike. Naime, nečistoće služe kao centri zapinjanja za kretanje domenskih zidova, te se frustracija javlja kao posljedica natjecanja između zapinjanja i elastične energije koja preferira ravne zidove [57]. Teorija pokazuje da energija E zida raste s potencijom duljine zida koji se preuređuje: $E \sim Y\left(T\right) l^{\vartheta}$, gdje je $Y\left(T\right)$ temperaturno ovisan koeficijent, a ϑ temperaturno neovisan eksponent. Uz jednostavnu pretpostavku da je vjerojatnost prelaska barijera određena termalnom aktivacijom, tipično vrijeme potrebno za relaksaciju zidova duljine l je

$$t\left(l\right) \sim \exp\left(\frac{Y\left(T\right) l^{\vartheta}}{k_B T}\right). \tag{4.8}$$

Ovisnost je eksponencijalna, što znači da malo duljim zidovima treba puno više vremena da se relaksiraju, te je zbog toga sveukupna relaksacija spora, što dovodi i do efekta pamćenja. Primjenom polja orijentiramo spinove duž polja, te bi se oni u idealnom slučaju naknadnim spuštanjem polja vratili u ravnotežnu dugodosežnu magnetsku strukturu. Međutim, zbog zapinjanja na nečistoćama to se ne događa u potpunosti. Potrebno je eksponencijalno dugo vrijeme da bi se zidovi svih duljina relaksirali, odnosno da bi se izgubilo pamćenje. Moguće je da je ovaj efekt zaslužan za efekt pamćenja iznad temperature zamrzavanja od $26.4\,\mathrm{K}$, te da ispod nje dolazi do promjene u dinamici domena.

Pokazali smo da naš materijal pokazuje mnoga svojstva karakteristična za RSG sustave, no ostaje nejasno kakva je mikroskopska slika u staklastoj fazi: dolazi li spora dinamika od nakupina spinova, od pomicanja feromagnetskih domena, ili nekog trećeg uzroka? Je li cijeli sustav spor, ili postoje spora i brza područja, a spori odgovor dominira?

5 Zaključak

U ovom radu je istraživana magnetska dinamika dvoslojnog manganita $La_{1.4}Sr_{1.6}Mn_2O_7$ između $4.2\,\mathrm{K}$ i $500\,\mathrm{K}$. Na temperaturama iznad $400\,\mathrm{K}$ susceptibilnost se ponaša prema Curie-Weissovom zakonu, s jakošću interakcije među prvim susjedima od $3.6\,\mathrm{meV}$. Do značajnih odstupanja od Curie-Weissovog ponašanja dolazi na $390\,\mathrm{K}$ u prisustvu statičnog polja, a na $370\,\mathrm{K}$ inače. Promjena odstupanja s magnetskim poljem, kao i prisustvo drugog harmonika, su pokazali da je ispod tih temperatura sustav u Griffithsovoj fazi, što znači da se u dijelovima uzorka u kojima ima više feromagnetskih interakcija javljaju feromagnetske nakupine. Do dugodosežnog magnetskog uređenja dolazi tek na $91.2\,\mathrm{K}$, te se spinovi uređuju u ab ravnini, kao što je i ranije pokazano. Ispod temperature uređenja je susceptibilnost frekventno ovisna, te pokazuje efekte pamćenja. Iz frekventne ovisnosti imaginarnog dijela susceptibilnosti procjenjujemo da je temperatura ustakljivanja $26.4\,\mathrm{K}$, no čak i iznad nje sustav pamti prisustvo polja, za što je vjerojatno zaslužna spora dinamika domenskih zidova.

Osim ovih efekata koji su intrinzični dvoslojnom manganitu $La_{1.4}Sr_{1.6}Mn_2O_7$, primijećen je i utjecaj kristalnih defekata. Uočeno je pet feromagnetskih prijelaza na temperaturama između $250\,\mathrm{K}$ i $320\,\mathrm{K}$ koje pripisujemo inkluzijama čija kristalna struktura odgovara Ruddlesden-Popper nizu s $n > 2$. Te inkluzije na temperaturi feromagnetskog prijelaza postaju metalne, te kao takve imaju velike posljedice po vodljivost duž c kristalnog smjera. Na temperaturi dugodosežnog magnetskog uređenja vodljivost u oba kristalna smjera postaje metalna; dok je metalnu vodljivost u ab smjeru moguće objasniti mehanizmom dvostruke izmjene, metalna vodljivost u c smjeru nije bila adekvatno objašnjena. Međutim, metalne inkluzije stvaraju puteve male otpornosti i duž c smjera. Model baziran na ovoj ideji odlično opisuje eksperimentalne podatke. To također znači da objašnjenje magnetootpora na niskim temperaturama pomoću tuneliranja među dvoslojevima nije točno; zapravo se radi o utjecaju magnetskog polja na prelazak elektrona iz kristala u inkluzije.

Na kraju možemo reći da smo barem djelomično odgovorili na tri pitanja koja smo si postavili. Feromagnetske korelacije iznad temperature dugodosežnog uređenja su uzrokovane i intrinzičnom Griffithsovom fazom, i kristalnim defektima, odnosno inkluzijama. Te inkluzije objašnjavaju i neobičnu metalnu vodljivost u c smjeru. Na temperaturama ispod uređenja dolazi do ponovnog ulaska u neuređenu, staklastu fazu (*reentrant spin glass*), te su prisutni efekti pamćenja.

Literatura

[1] Nicola Ann Spaldin. *Magnetic Materials: Fundamentals and Device Applications*. 2003. 1, 1.4.1, 2.2.1

[2] Myron Salamon and Marcelo Jaime. The physics of manganites: Structure and transport. *Rev. Mod. Phys.*, 73(3):583–628, August 2001. 1

[3] T. Kimura and Y. Tokura. Layered Magnetic Manganites. *Annu. Rev. Mater. Sci.*, 30(1):451–474, August 2000. 1.1, 1.1, 1.3, 2.3, 2.2, 2.4, 2.2.1, 2.2.1

[4] Y. Tokura. Orbital Physics in Transition-Metal Oxides. *Science (80-.).*, 288(5465):462–468, April 2000. 1.2

[5] T. Perring, D. Adroja, G. Chaboussant, G. Aeppli, T. Kimura, and Y. Tokura. Spectacular Doping Dependence of Interlayer Exchange and Other Results on Spin Waves in Bilayer Manganites. *Phys. Rev. Lett.*, 87(21):217201, October 2001. 1.2, 2.1, 4.1

[6] Stephen Blundell. *Magnetism in Condensed Matter*. 2001. 1.2, 1.4

[7] Masato Kubota, Hirofumi Fujioka, Kazuma Hirota, Kenji Ohoyama, Yutaka Moritomo, Hideki Yoshizawa, and Yasuo Endoh. Relation between Crystal and Magnetic Structures of Layered Manganite La2-2x Sr1+2x Mn2 O7 (0.30<x <0.50). *J. Phys. Soc. Japan*, 69(6):1606–1609, June 2000. 1.3, 2.1.1

[8] P. W. Anderson. Considerations on Double Exchange. *Phys. Rev.*, 100(2):675–681, October 1955. 1.4.1

[9] Jim Branson. Quantum Physics. `http://quantummechanics.ucsd.edu/ph130a/130_notes/node279.html`. 1.4.1

[10] A. J. Millis. Orbital ordering and superexchange in manganite oxides. *Phys. Rev. B*, 55(10):6405–6408, March 1997. 1.4.2

[11] C. Ling, J. Millburn, J. Mitchell, D. Argyriou, J. Linton, and H. Bordallo. Interplay of spin and orbital ordering in the layered colossal magnetoresistance manganite La2-2xSr1+2xMn2O7 (0.5 <x <1.0). *Phys. Rev. B*, 62(22):15096–15111, December 2000. 2.1, 2.1

[12] G. Jackeli and N. Perkins. Doping dependence of the exchange energies in bilayer manganites: Role of orbital degrees of freedom. *Phys. Rev. B*, 65(21):212402, May 2002. 2.1

[13] T. Perring, G. Aeppli, T. Kimura, Y. Tokura, and M. Adams. Ordered stack of spin valves in a layered magnetoresistive perovskite. *Phys. Rev. B*, 58(22):R14693–R14696, December 1998. 2.1.1, 2.4

[14] D. Argyriou, J. Mitchell, P. Radaelli, H. Bordallo, D. Cox, M. Medarde, and J. Jorgensen. Lattice effects and magnetic structure in the layered colossal magnetoresistance manganite La2-2xSr1+2xMn2O7, x=0.3. *Phys. Rev. B*, 59(13):8695–8702, April 1999. 2.1.1

[15] M. Konoto, T. Kohashi, K. Koike, T. Arima, Y. Kaneko, T. Kimura, and Y. Tokura. Direct Imaging of Temperature-Dependent Layered Antiferromagnetism of a Magnetic Oxide. *Phys. Rev. Lett.*, 93(10):107201, September 2004. 2.1.1, 4.3.1

[16] S. Chattopadhyay, S. Giri, and S. Majumdar. Glassy magnetic ground state in La4/3Sr5/3Mn2O7: Role of first order phase transition and short range antiferromagnetic correlations. *J. Appl. Phys.*, 112(8):083915, October 2012. 2.1.1, 4.5

[17] S. H. Chun, Y. Lyanda-Geller, M. B. Salamon, R. Suryanarayanan, G. Dhalenne, and A. Revcolevschi. Reentrant spin glass behavior in layered manganite La1.2Sr1.8Mn2O7 single crystals. *J. Appl. Phys.*, 90(12):6307, December 2001. 2.1.1, 4.5

[18] X. Chen, C. Zhang, C. Almasan, J. Gardner, and J. Sarrao. Small-polaron hopping conduction in bilayer manganite La1.2Sr1.8Mn2O7. *Phys. Rev. B*, 67(9):094426, March 2003. 2.2

[19] Qing'An Li, K. Gray, J. Mitchell, A. Berger, and R. Osgood. Double-exchange selection rule for the c-axis conductivity in layered La2-2xSr1+2xMn2O7 single crystals below Tc. *Phys. Rev. B*, 61(14):9542–9548, April 2000. 2.2

[20] Qing'An Li, K. Gray, and J. Mitchell. Spin-independent and spin-dependent conductance anisotropy in layered colossal-magnetoresistive manganite single crystals. *Phys. Rev. B*, 59(14):9357–9361, April 1999. 2.2.1, 2.5

[21] H M Rønnow, Ch Renner, G Aeppli, T Kimura, and Y Tokura. Polarons and confinement of electronic motion to two dimensions in a layered manganite. *Nature*, 440(7087):1025–8, April 2006. 2.5, 2.2.1, 4.3.1

[22] S. D. Bader, R. M. Osgood, D. J. Miller, J. F. Mitchell, and J. S. Jiang. Role of intergrowths in the properties of naturally layered manganite single crystals (invited). *J. Appl. Phys.*, 83(11):6385, June 1998. 2.2.1, 2.6, 2.3.1, 4.3.1, 4.9, 4.3.1

[23] T. Ishikawa, K. Tobe, T. Kimura, T. Katsufuji, and Y. Tokura. Optical study on the doping and temperature dependence of the anisotropic electronic structure in bilayered manganites: La2-2xSr1+2xMn2O7 ($0.3 < x < 0.5$). *Phys. Rev. B*, 62(18):12354–12362, November 2000. 2.2.1

[24] O. Chauvet, G. Goglio, P. Molinie, B. Corraze, and L. Brohan. Ferromagnetic Clusters and Magnetic Polarons as Evidenced by ESR in La1.35Sr1.65Mn2O7. *Phys. Rev. Lett.*, 81(5):1102–1105, August 1998. 2.3

[25] S.M Bhagat, S.E Lofland, and J.F Mitchell. Magnetic resonance in the layered manganite La1.2Sr1.8Mn2O7. *Phys. Lett. A*, 259(3-4):326–328, August 1999. 2.3

[26] N. Moreno, P. Pagliuso, C. Rettori, J. Gardner, J. Sarrao, J. Thompson, D. Huber, J. Mitchell, J. Martinez, and S. Oseroff. Electron spin resonance above TC in layered manganites. *Phys. Rev. B*, 63(17):174413, April 2001. 2.3

[27] F. Simon, V. Atsarkin, V. Demidov, R. Gáal, Y. Moritomo, M. Miljak, A. Jánossy, and L. Forró. Electron spin resonance and relaxation studies of double-layered manganites. *Phys. Rev. B*, 67(22):224433, June 2003. 2.3

[28] Ren-Fu Yang, Young Sun, Wei He, Qing-An Li, and Zhao-Hua Cheng. Observation of a Griffiths-like phase in bilayered manganites. *Appl. Phys. Lett.*, 90(3):032502, January 2007. 2.3, 2.3.2, 4.2

[29] F. Massee, S. de Jong, Y. Huang, W. K. Siu, I. Santoso, A. Mans, A. T. Boothroyd, D. Prabhakaran, R. Follath, A. Varykhalov, L. Patthey, M. Shi, J. B. Goedkoop, and M. S. Golden. Bilayer manganites reveal polarons in the midst of a metallic breakdown. *Nat. Phys.*, 7(12):978–982, September 2011. 2.6, 2.3.1

[30] C. Chang, P. Chou, H. Tsay, S. Weng, S. Chatterjee, H. Yang, R. Liu, C. Shen, and W.-H. Li. Pressure effects on the transport and magnetic properties of La1.4Sr1.6Mn2O7. *Phys. Rev. B*, 58(18):12224–12229, November 1998. 2.6, 2.3.1

[31] A. Urushibara, T. Arima, A. Asamitsu, G. Kido, and Y. Tokura. Insulator-metal transition and giant magnetoresistance in La1-xSrxMnO3. *Phys. Rev. B*, 51(20):14103–14109, May 1995. 2.3.1

[32] W.S. Kim, H.S. Choi, B.C. Nam, E.O. Chi, K.W. Lee, and N.H. Hur. Effect of Subsidiary Phase on the Magnetic and Transport Properties of Sr1.6La1.4Mn2O7. *Phys. status solidi*, 185(2):401–411, June 2001. 2.3.1

[33] C. Potter, Maribeth Swiatek, S. Bader, D. Argyriou, J. Mitchell, D. Miller, D. Hinks, and J. Jorgensen. Two-dimensional intrinsic and extrinsic ferromagnetic behavior of layered La1.2Sr1.8Mn2O7 single crystals. *Phys. Rev. B*, 57(1):72–75, January 1998. 2.3.1

[34] A.T. Boothroyd D. Prabhakaran. Single crystals of bilayer manganites. In A. V. Narlika, editor, *Frontiers in Magnetic Materials*. Springer, 2004. 2.3.1

[35] Thomas Vojta. Rare region effects at classical, quantum and nonequilibrium phase transitions. *J. Phys. A. Math. Gen.*, 39(22):R143–R205, June 2006. 2.3.2

[36] M. Salamon and S. Chun. Griffiths singularities and magnetoresistive manganites. *Phys. Rev. B*, 68(1):014411, July 2003. 2.3.2

[37] Myron B. Salamon, Peter Lin, and Seung Hyun Chun. Colossal Magnetoresistance as a Griffith Singularity. *APS Meet. Abstr.*, -1:16009, March 2002. 2.3.2

[38] Wanjun Jiang, XueZhi Zhou, Gwyn Williams, Y. Mukovskii, and K. Glazyrin. Is a Griffiths Phase a Prerequisite for Colossal Magnetoresistance? *Phys. Rev. Lett.*, 99(17):177203, October 2007. 2.3.2

[39] J. Deisenhofer, D. Braak, H.-A. Krug von Nidda, J. Hemberger, R. Eremina, V. Ivanshin, A. Balbashov, G. Jug, A. Loidl, T. Kimura, and Y. Tokura. Observation of a Griffiths Phase in Paramagnetic La1-xSrxMnO3. *Phys. Rev. Lett.*, 95(25):257202, December 2005. 2.3.2, 2.7, 2.3.2

[40] A Karmakar, S Majumdar, S Kundu, T K Nath, and S Giri. A Griffiths-like phase in antiferromagnetic R0.5Eu0.5MnO3 (R = Pr, Nd, Sm). *J. Phys. Condens. Matter*, 25(6):066006, February 2013. 2.7, 2.3.2

[41] Wanjun Jiang, Xuezhi Zhou, Gwyn Williams, Y Mukovskii, and R Privezentsev. The evolution of Griffiths-phase-like features and colossal magnetoresistance in La(1-x)Ca(x)MnO(3) (0.18 <x <0.27) across the compositional metal-insulator boundary. *J. Phys. Condens. Matter*, 21(41):415603, October 2009. 2.3.2

[42] C. Magen, P. A. Algarabel, L. Morellon, J. P. Araújo, C. Ritter, M. R. Ibarra, A. M. Pereira, and J. B. Sousa. Observation of a Griffiths-like Phase in the Magnetocaloric Compound Tb_{5}Si_{2}Ge_{2}. *Phys. Rev. Lett.*, 96(16):167201, April 2006. 2.3.2

[43] A. Bajpai A. Banerjee and Sunil Nair. Probing magnetic phases in different systems using linear and non linear susceptibility. In A. V. Narlika, editor, *Frontiers in Magnetic Materials*. Springer, 2004. 3, 3.1.3, 4.5.2

[44] L D Landau and E.M. Lifshitz. *Statistical Physics, Volume 5*. 1996. 3.1.1

[45] Yugandhar Bitla and S. N. Kaul. Mean-field treatment of nonlinear susceptibilities for a ferromagnet of arbitrary spin. *EPL (Europhysics Lett.)*, 96(3):37012, November 2011. 3.1.3, 4.3

[46] D. Pajić. *Klasična i kvantna magnetska relaksacija u izabranim nanomagnetima*. PhD thesis, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 2008. 3.2

[47] A. A. Omrani. *Nanofabricated devices based on intrinsically layered correlated electron materials*. PhD thesis, École polytechnique fédérale de Lausanne, 2013. 3.3

[48] H. Martinho, C. Rettori, D. Huber, J. Mitchell, and S. Oseroff. Low-energy spin-wave excitations in the bilayered magnetic manganite La2-2xSr1+2xMn2O7 (0.30 <x <0.50). *Phys. Rev. B*, 67(21):214428, June 2003. 4.1

[49] K. Hirota, S. Ishihara, H. Fujioka, M. Kubota, H. Yoshizawa, Y. Moritomo, Y. Endoh, and S. Maekawa. Spin dynamical properties and orbital states of the layered perovskite La2-2xSr1+2xMn2O7 (0.3<x <0.5). *Phys. Rev. B*, 65(6):064414, January 2002. 4.1

[50] J A Mydosh. *Spin Glasses: An Experimental Introduction*, volume 1993. 1993. 4.3, 4.5.1

[51] Yugandhar Bitla, S. N. Kaul, and L. Fernández Barquín. Nonlinear susceptibilities as a probe to unambiguously distinguish between canonical and cluster spin glasses. *Phys. Rev. B*, 86(9):094405, September 2012. 4.5.1, 4.5.2

[52] S Mukherjee, A Garg, and R Gupta. Spin glass-like phase below 210 K in magnetoelectric gallium ferrite. *Appl. Phys. Lett.*, 100(11):112904, March 2012. 4.5.1

[53] K. Vijayanandhini, Ch. Simon, V. Pralong, V. Caignaert, and B. Raveau. Spin glass to cluster glass transition in geometrically frustrated CaBaFe4-xLixO7 ferrimagnets. *Phys. Rev. B*, 79(22):224407, June 2009. 4.5.1

[54] N. Hanasaki, K. Watanabe, T. Ohtsuka, I. Kézsmárki, S. Iguchi, S. Miyasaka, and Y. Tokura. Nature of the Transition between a Ferromagnetic Metal and a Spin-Glass Insulator in Pyrochlore Molybdates. *Phys. Rev. Lett.*, 99(8):086401, August 2007. 4.5.1

[55] T. Sato, T. Ando, T. Ogawa, S. Morimoto, and A. Ito. Spin freezing and the ferromagnetic and reentrant spin-glass phases in a reentrant ferromagnet. *Phys. Rev. B*, 64(18):184432, October 2001. 4.5.2

[56] E. Vincent. Aging, rejuvenation and memory: the example of spin glasses. In R. Sanctuary M. Henkel, M. Pleimling, editor, *Ageing and the Glass Transition*. Springer, 2007. 4.19

[57] J-P. Bouchaud. Aging in glassy systems: new experiments,simple models, and open questions. In M.R Evans M. E. Cates, editor, *Soft and Fragile Matter: Nonequilibrium Dynamics, Metastability and Flow*. CRC Press, 2000. 4.5.5