

# Суперпарамагнитные свойства манганитов лантана $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{0.925}\text{Zn}_{0.075}\text{O}_3$ ( $x = 0.075, 0.095, 0.115$ )

Р. М. Еремина<sup>1)\*</sup>, К. Р. Шарипов<sup>+</sup>, Л. В. Мингалиева<sup>+</sup>, А. Г. Баделин<sup>×</sup>

<sup>+</sup>Казанский физико-технический институт им. Завойского КазНЦ РАН, 420029 Казань, Россия

\*Казанский (Приволжский) федеральный университет, 420008 Казань, Россия

<sup>×</sup>Астраханский государственный университет, 414056 Астрахань, Россия

Поступила в редакцию 29 января 2013 г.

После переработки 26 ноября 2013 г.

Методом электронного магнитного резонанса проведены исследования лантан-стронциевых манганитов, допированных ионами цинка. В парамагнитной фазе обнаружены нанообъекты из ферромагнитно коррелированных спинов, которые в спектре магнитного резонанса ведут себя подобно суперпарамагнитным частицам. С использованием теории Райхера и Степанова для суперпарамагнитных частиц проведен анализ температурных зависимостей резонансного значения магнитного поля и ширины линии магнитного резонанса для керамик  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{0.925}\text{Zn}_{0.075}\text{O}_3$  ( $x = 0.075, 0.095, 0.115$ ) в температурной области от 100 до 340 К. Определены магнитный момент, поле анизотропии и размер областей из ферромагнитно коррелированных спинов.

DOI: 10.7868/S0370274X13240181

Манганиты общего состава  $\text{A}_{1-x}\text{B}_x\text{MnO}_3$ , где А – один или несколько трехвалентных катионов из группы лантаноидов, а В – двухвалентный щелочноземельный металл, например Са, Ва или Sr, обладают богатой фазовой диаграммой, обусловленной конкуренцией спиновых, орбитальных, зарядовых и решеточных степеней свободы. Помимо проблем орбитального, зарядового и магнитного упорядочений, большое внимание привлекают явления колоссального магнетосопротивления и фазового расслоения [1, 2].

Первые работы с предсказанием образования ферромагнитных (ФМ) капель были выполнены в 1972 г. [3, 4]. Кугель и другие [5] развили идею о существовании ферромагнитно коррелированных областей в парамагнитной фазе манганитов и описали транспортные и магнитные свойства манганитов различного состава. По их оценкам диаметр ферромагнитно коррелированных областей (ФМ-капель) составляет 30 Å. В работе [6], исследуя магнитные и транспортные свойства пленок  $\text{Nd}_{0.52}\text{Sr}_{0.48}\text{MnO}_3$  различной толщины, авторы пришли к выводу о том, что в этих пленках наблюдается фазовое расслоение с образованием магнитных кластеров (капель) не только внутри непроводящей парамагнитной ( $T > T_N$ ), но и в антиферромагнитной фазе ( $T < T_N$ ). Со-

гласно [6] ферромагнитные кластеры в магнитном поле 1 Тл распадаются на более мелкие области – так называемые поляроны малого радиуса (1–2 нм).

В статье [7] авторы исследовали методом магнитного резонанса образцы  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  с  $x = 0.90$  и  $0.95$ . В антиферромагнитной фазе наблюдался сигнал ферромагнитного резонанса (ФМР). Аномальное температурное поведение резонансного поля, ширины линии ФМР и ее интенсивности, а также наблюдение тепловых эффектов ниже  $T_C$  авторы связывают с зависимостью размеров ферромагнитных спиновых кластеров от температуры. Авторы [8] объясняют магниторезистивные свойства  $(\text{La}_{1-x}\text{A}_x)_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$  выше температуры Кюри существованием локализованных магнитных кластеров с размерами  $\sim 12$  Å. В статье [9] исследовалась температурная зависимость магнитной восприимчивости допированных манганитов  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  ( $0 < x < 0.14$ ) при температурах выше и ниже  $T_C$ . Обнаружено значительное повышение эффективного магнитного момента в парамагнитной фазе, которое связывают с существованием областей ферромагнитно коррелированных спинов в парафазе. Эксперименты по нейтронной дифракции [10] показали сосуществование АФМ- и ФМ-фаз в  $\text{Ca}_{1-y}\text{La}_y\text{MnO}_3$  в широком диапазоне легирования ( $0.06 < y < 0.20$ ). Исследуя влияние магнитного поля и давления на магнитные свойства  $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ ,

<sup>1)</sup>e-mail: REremina@yandex.ru

авторы [11] приходят к выводу о существовании ферромагнитных корреляций ближнего порядка выше  $T_C$ , что подтверждается обнаруженным ими аномальным тепловым расширением объема.

В работе [12] при изучении методом нейтронного рассеяния  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  при концентрациях, близких к переходу металл-диэлектрик, были обнаружены спиновые волны ниже  $T_C$ . Они характерны для ферромагнитных областей конечного размера, определенных только в плоскости  $(ab)$  для  $x = 0.17$  и во всех направлениях для  $x = 0.2$ . По оценкам авторов размер домена составил порядка нескольких периодов решетки.

Методом магнитного резонанса в парамагнитной фазе манганитов были обнаружены ферромагнитно коррелированные области. В кристаллах  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  с  $0.1 < x < 0.175$  при температуре ниже 275 К в парамагнитной фазе в спектре магнитного резонанса наблюдаются дополнительные линии ферромагнитного резонанса [1]. Подобные линии в спектре магнитного резонанса наблюдались также в  $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$  [13] и  $\text{Eu}_{0.6}\text{La}_{0.4-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  [14]. Необходимо отметить, что при допировании  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  двухвалентным металлом ширина линии ЭПР уменьшается в несколько раз уже при  $x = 0.075$ . Кроме того, изменяется характер ее температурной зависимости [15].

Нами исследовались лантан-стронциевые манганиты  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{0.925}\text{Zn}_{0.075}\text{O}_3$  ( $x = 0.075, 0.095, 0.115$ ), допированные цинком. Замена марганца двухвалентными катионами  $\text{Zn}^{2+}$  приводит к увеличению содержания  $\text{Mn}^{4+}$  и одновременному снижению концентрации  $\text{Mn}^{3+}$ . Ионы  $\text{Zn}^{2+}$ , имеющие электронную конфигурацию  $3d^{10}$ , нарушают транспортные и обменные связи между ионами марганца [16]. При допировании цинком усиливается тенденция к локализации зарядов, снижается подвижность носителей, что способствует образованию областей ферромагнитно коррелированных спинов в парамагнитной фазе.

Синтез исследуемых образцов был описан в работе [17]. Измерения спектров магнитного резонанса керамики  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{0.925}\text{Zn}_{0.075}\text{O}_3$  ( $x = 0.075, 0.095, 0.115$ ) выполнялись на спектрометре фирмы Bruker ER 200 SRC (EMX/plus) с проточным криостатом фирмы Bruker N<sub>2</sub> Temperature Controller RS 232 в интервале температур от 100 до 340 К в X-диапазоне (9.4 ГГц). По расчетам [17] глубина скин-слоя образцов в исследуемом температурном диапазоне сравнима с размером самих образцов (~1 мм). Чтобы исключить влияние скин-эффекта на форму линии сигнала магнитного резонанса, керамиче-

ские образцы были растерты в порошок и смешаны с NaCl.

У всех образцов наблюдалась одна обменно суженная линия лоренцевой формы. Вид спектров электронного магнитного резонанса керамики  $\text{La}_{0.925}\text{Sr}_{0.075}\text{Mn}_{0.925}\text{Zn}_{0.075}\text{O}_3$  приведен на рис. 1.

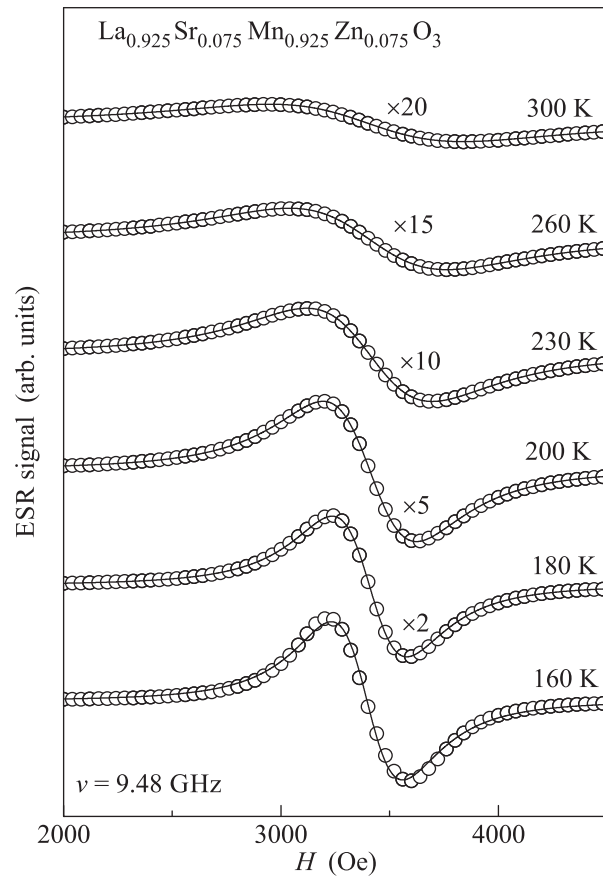


Рис. 1. Вид спектра магнитного резонанса керамики  $\text{La}_{0.925}\text{Sr}_{0.075}\text{Mn}_{0.925}\text{Zn}_{0.075}\text{O}_3$  в X-диапазоне. Форма линий аппроксимировалась выражением (1) статьи [18] для лоренцевой линии с примесью дисперсии

Температурные зависимости положения и ширины линии магнитного резонанса приведены на рис. 2. Ширина линии определялась как расстояние между двумя пиками первой производной сигнала поглощения. На графике ширины линии имеется минимум. С понижением температуры ширина линии магнитного резонанса возрастает, предположительно вследствие разброса направлений осей анизотропии суперпарамагнитных областей, что приводит к неоднородному уширению (рис. 2). С другой стороны, при повышении температуры ширина линии увеличивается, вероятно из-за тепловых флуктуаций. Положение линии при понижении температуры сдвигается в более низкие магнитные поля из-за влияния поля

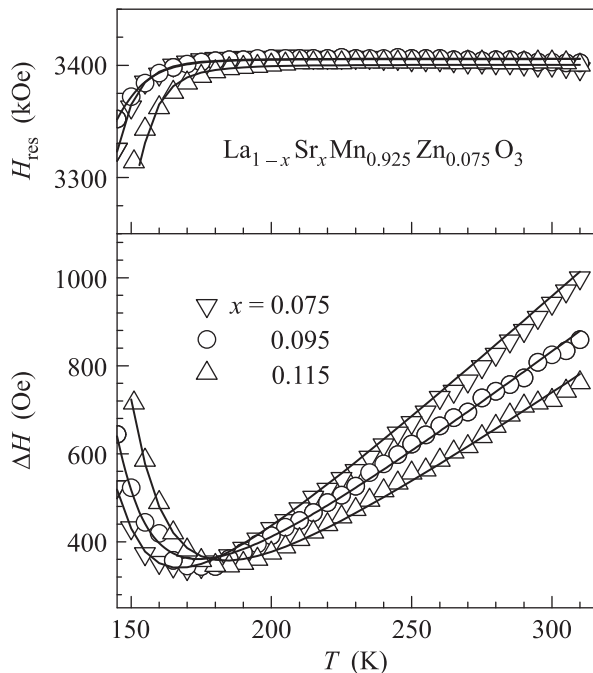


Рис.2. Температурные зависимости положения и ширины линии магнитного резонанса в  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{0.925}\text{Zn}_{0.075}\text{O}_3$ . Кривые – расчет

анизотропии. Такое поведение температурных зависимостей положения и ширины линии электронного магнитного резонанса качественно совпадает с ожидаемым поведением магнитного резонанса суперпарамагнитных частиц в жидкостях [19]. Происхождение флуктуаций поля анизотропии в нашем случае обусловлено взаимосвязью проводимости и намагниченности. При повышении температуры в полупроводниках  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{0.925}\text{Zn}_{0.075}\text{O}_3$  подвижность носителей заряда растет, поляризующее действие спинов из-за перескока (двойного обмена) меняется, изменяя направление суммарного магнитного момента областей ферромагнитно коррелированных спинов. В связи с этим естественно попытаться более детально сопоставить результаты наблюдения с моделью суперпарамагнетизма, предложенной в [19]. Дополнительно мы учтем, что в нашем случае размеры ферромагнитно коррелированных областей могут меняться с температурой. При понижении температуры по мере приближения к температуре фазового перехода размер ферромагнитно коррелированной области возрастает, происходит перколяция и наблюдается магнитное упорядочение во всем объеме образца. И наоборот, при повышении температуры размеры области ферромагнитно коррелированных спинов уменьшаются. Согласно теоретическим оценкам, приведенным в работе [20], ферромагнитная корре-

ляция в малых областях парамагнитной фазы в манганитах может наблюдаться до температуры структурного перехода из орторомбической в псевдокубическую фазу. Это приводит к тому, что эффективный магнитный момент  $\mu_{\text{eff}} = MV$  и эффективная энергия анизотропии  $W_{\text{Aeff}} = K_V V$  зависят от температуры (здесь  $M$  и  $K_V$  – намагниченность и энергия анизотропии,  $V$  – объем ферромагнитно коррелированной области).

Для аппроксимации экспериментальных данных в температурном диапазоне выше  $T^*$  используем следующие феноменологические зависимости эффективного магнитного момента и эффективной энергии анизотропии этих областей от температуры:

$$\mu_{\text{eff}} = \frac{\mu}{1 - T^*/T}, \quad (1)$$

$$W_{\text{Aeff}} = \frac{W_A}{1 - T^*/T}, \quad (2)$$

где  $T^*$  – температура упорядочения всего образца.

Для описания температурных зависимостей ширины линии магнитного резонанса и ее положения были использованы выражения, полученные в [19] для ансамбля суперпарамагнитных частиц с одноосной анизотропией, с учетом дополнений, введенных выше:

$$\Delta H = \Delta H_S + \Delta H_U, \quad (3)$$

$$\Delta H_S = \frac{2\alpha H_0}{\sqrt{3}} \frac{\xi_0 - L_1}{\xi_0 L_1}, \quad \xi_0 = \frac{\mu_{\text{eff}} H_0}{k_B T}, \quad (4)$$

$$\Delta H_U = 3\sigma H_0 \frac{\xi_0 - 3L_1}{\xi_0^2 L_1}, \quad \sigma = \frac{W_{\text{Aeff}}}{k_B T}, \quad (5)$$

$$H_{\text{res}} = H_0 \left[ 1 - 2\sigma \frac{(\xi_0 - 3L_1)^2}{\xi_0^3 L_1} \right], \quad (6)$$

$$I \sim \mu_{\text{eff}} L_1, \quad (7)$$

где  $H_0$  – резонансное магнитное поле,  $\mu_{\text{eff}}$  и  $W_{\text{Aeff}}$  – эффективный магнитный момент и эффективная энергия анизотропии суперпарамагнитной частицы соответственно,  $\alpha$  – параметр затухания,  $L_1 = \coth \xi_0 - 1/\xi_0$  – функция Ланжевена.

Температурная зависимость обратной величины интегральной интенсивности  $1/I(T)$ , полученной двойным интегрированием линии магнитного резонанса, приведена на рис.3. Путем линейной экстраполяции высокотемпературной части (пунктирные линии) по пересечению с осью абсцисс были определены температуры Кюри изучаемых образцов (см. таблицу). Сплошные линии на рис.3 построены по формуле (7) аналогично [21]. На рис.4 приведены температурные зависимости намагниченности

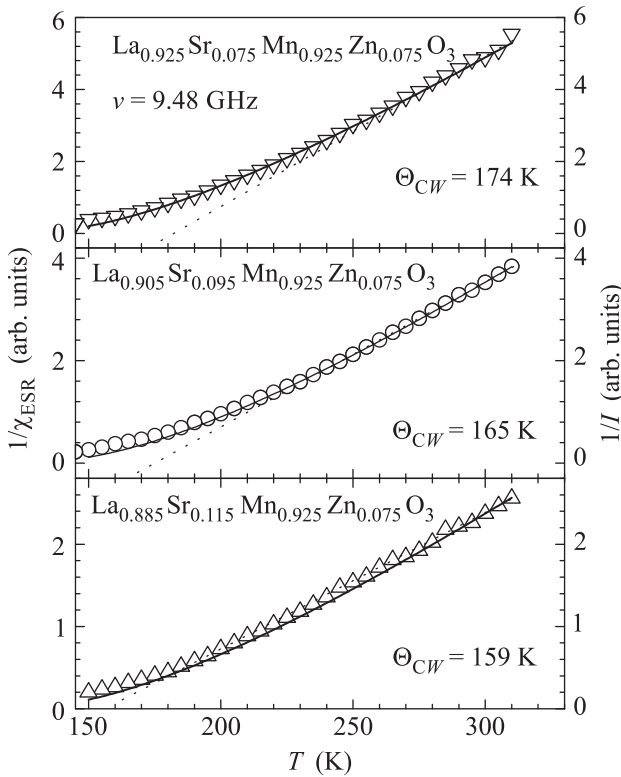


Рис. 3. Температурные зависимости обратной интенсивности линии магнитного резонанса  $\chi_{ESR}$ . Сплошные кривые – расчет по формуле (7), пунктирные – закон Кюри

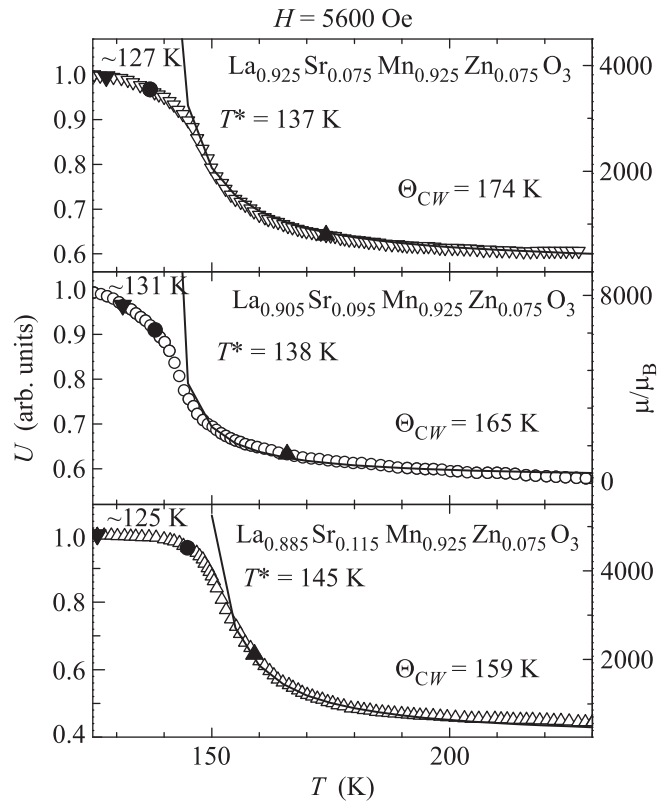


Рис. 4. Температурные зависимости намагниченности  $La_{1-x}Sr_xMn_{0.925}Zn_{0.075}O_3$  ( $x = 0.075, 0.095, 0.115$ ). Сплошные кривые построены по формуле (1)

образцов, измеренные в поле 5600 Э. Величины температур упорядочения  $T^*$  получены из фитирования температурной зависимости намагниченности образцов по формуле (1). На температурной зависимости намагниченности показаны температуры Кюри  $\Theta_{CW}$  (черные треугольники “вверх”), температуры упорядочения  $T^*$  (черные кружки), полученные из анализа температурной зависимости намагниченности, и температуры упорядочения, определенные из анализа температурной зависимости интегральной интенсивности по формуле (7) (черные треугольники “вниз”).

Таблица 1

Характеристики областей ферромагнитно коррелированных спинов в  $La_{1-x}Sr_xMn_{0.925}Zn_{0.075}O_3$

Sr, $x$	$\mu, \mu_B$	$K_V, 10^4 \text{ Дж/м}^3$	$H_A, \text{ Э}$	$T^*, \text{ К}$	$\Theta_{CW}, \text{ К}$
Sr, 7.5	179	4.08	678	132	174
Sr, 9.5	176	2.99	506	134	165
Sr, 11.5	175	4.43	753	135	159

Из описания температурных зависимостей ширины, положения и интенсивности линий магнитного резонанса были получены следующие параметры: магнитный момент ферромагнитно коррелированной области  $\mu/\mu_B$ , энергия анизотропии  $K_V = W_A/V$ , температуры  $T^*$  и  $\Theta_{CW}$ . Все полученные параметры приведены в таблице. Поле анизотропии рассчитывалось по формуле  $H_A = 2W_A/\mu$  [22]. Для всех трех соединений величина коэффициента затухания  $\alpha = 0.025 \pm 0.005$ , а резонансное поле  $H_0 = 3400 \pm 10 \text{ Э}$ . Температура  $T^*$  была определена из анализа температурных зависимостей интегральной интенсивности (по формуле (7)) и намагниченности (по формуле (1)) с точностью  $\pm 10 \text{ К}$ .

Принимая во внимание, что магнитный момент иона Mn в перовскитах составляет порядка  $3.5\mu_B$ , получаем, что в исследуемых образцах ферромагнитно коррелированные области содержат порядка 50 ионов марганца. Если учесть, что период решетки составляет порядка  $5-7\text{ \AA}$  [23], то средний линейный размер ферромагнитно коррелированной области оказывается  $\sim 1-2 \text{ нм}$ . Таким образом, минимальный объем ферромагнитно коррелированной области

$V \sim 1 \text{ нм}^3$ . Температура блокировки  $T_b = K_V V / 25 k_B$  [24] меньше температуры  $T^*$ . На поведение спектра она практически не влияет. Величины магнитного момента ферромагнитно коррелированной области, полученные из описания температурной зависимости ширины, положения и обратной интегральной интенсивности линий, совпадают.

Известно, что изменение симметрии ближайшего окружения иона  $\text{Mn}^{3+}$  приводит к резкому излому температурной зависимости ширины линии магнитного резонанса [25]. Температурные зависимости ширины линий в  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{0.925}\text{Zn}_{0.075}\text{O}_3$  меняются достаточно плавно вплоть до 300 К. Это позволяет нам предположить, что области ферромагнитно коррелированных спинов существуют во всем исследованном температурном диапазоне.

В заключение приведем результаты наших исследований керамики  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{0.925}\text{Zn}_{0.075}\text{O}_3$  ( $x = 0.075, 0.095, 0.115$ ) методами электронного магнитного резонанса и измерения намагниченности. Для всех трех образцов магнитный момент ферромагнитно коррелированной области оказался примерно равным  $\mu = (175 \pm 10) \mu_B$ , коэффициент затухания  $\alpha = 0.025 \pm 0.005$ , резонансное поле  $H_0 = 3400 \pm 10 \text{ Э}$ . В среднем линейный размер ферромагнитно коррелированных областей в керамике составляет порядка 1–2 нм.

Авторы благодарны М. В. Еремину и Ю. И. Таланову за обсуждение результатов и критические замечания.

1. J. Deisenhofer, D. Braak, H.-A. Krug von Nidda, J. Hemberger, R. M. Eremina, V. A. Ivanshin, A. M. Balbashov, G. Jug, A. Loidl, T. Kimura, and Y. Tokura, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 257202 (2005).
2. А. М. Кадомцева, Ю. Ф. Попов, Г. П. Воробьев, К. И. Камилов, А. А. Мухин, В. Ю. Иванов, А. М. Балбашов, *ФТТ* **48**, 2014 (2006).
3. Э. Л. Нагаев, *Письма в ЖЭТФ* **16**, 558 (1972).
4. М. А. Кривоглаз, *УФН* **106**, 360 (1972).
5. К. И. Кугель, А. Л. Рахманов, А. О. Сбойчаков, М. Ю. Каган, И. В. Бродский, А. В. Клапцов, *ЖЭТФ* **125**, 648 (2004).
6. В. А. Хохлов, А. Ю. Прохоров, Ю. В. Медведев, Ю. Николаенко, А. Махин, В. П. Пашенко, Г. Г. Левченко, В. Г. Прохоров, Н. И. Солин, V. L. Svetchnikov, J. S. Park, J. V. Kim, and G. Y. P. Lee, *ЖТФ* **81**, 95 (2011).
7. V. Likodimos and M. Pissas, *J. Phys.: Condens. Matter*

- 17**, 3903 (2005).
8. J. M. De Teresa, M. R. Ibarra, P. A. Algarabel, C. Ritter, C. Marquina, J. Blasco, J. Garcia, A. del Moral, and Z. Arnold, *Nature* **386**, 256 (1997).
9. H. Terashita and J. J. Neumeier, *Phys. Rev. B* **71**, 134402 (2005).
10. E. Granado, C. D. Ling, J. J. Neumeier, J. W. Lynn, and D. N. Argyriou, *Phys. Rev. B* **68**, 134400 (2003).
11. J. M. De Teresa, M. R. Ibarra, J. Blasco, J. Garcí'a, C. Marquina, P. A. Algarabel, Z. Arnold, K. Kamenev, C. Ritter, and R. von Helmolt, *Phys. Rev. B* **54**, 1187 (1996).
12. M. Hennion, F. Moussa, P. Lehouelleur, F. Wang, A. Ivanov, Y. M. Mukovskii, and D. Shulyatev, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 057006 (2005).
13. Р. М. Еремина, И. В. Яцык, Я. М. Муковский, Х. А. Круг фон Нидда, А. Лойдл, *Письма в ЖЭТФ* **85**, 57 (2007).
14. R. M. Eremina, I. I. Fazlizhanov, I. V. Yatsyk, K. R. Sharipov, A. V. Pyataev, H.-A. Krug von Nidda, N. Pascher, A. Loidl, K. V. Glazyrin, and Ya. M. Mukovskii, *Phys. Rev. B* **84**, 064410 (2011).
15. V. A. Ivanshin, J. Deisenhofer, H.-A. Krug von Nidda, A. Loidl, A. A. Mukhin, A. M. Balbashov, and M. V. Eremin, *Phys. Rev. B* **61**, 6213 (2000).
16. E. V. Sotirova-Haralambeva, X. L. Wang, K. H. Liu, T. Silver, K. Konstantinov, and J. Horvat, *Science and Technology of Adv. Mat.* **4**, 149 (2003).
17. Р. М. Еремина, К. Р. Шарипов, Л. В. Мингалиева, И. А. Файзрахманов, А. Г. Баделин, А. В. Евсеева, *ФТТ* **54**, 1090 (2012).
18. P. Janhavi, P. Joshi, and S. V. Bhat, *J. Mag. Res.* **168**, 284 (2004).
19. Yu. L. Raikher and V. I. Stepanov, *Phys. Rev. B* **50**, 6250 (1994); Yu. L. Raikher and V. I. Stepanov, *ZhETF* **102**, 1409 (1992).
20. В. В. Кабанов, Р. Ф. Мамин, Т. С. Шапошникова, *ЖЭТФ* **108**, 286 (2009).
21. N. Noginova, F. Chen, T. Weaver, E. P. Giannelis, A. V. Bourlinos, and V. A. Atsarkin, *J. Phys.: Condens. Matter* **19**, 246208 (2007).
22. А. Г. Гуревич, *Магнитный резонанс в ферритах и антиферромагнетиках*, М., Наука (1973).
23. Q. Huang, A. Santoro, J. W. Lynn, R. W. Erwin, J. A. Borchers, J. L. Peng, and R. L. Greene, *Phys. Rev. B* **55**, 14987 (1997).
24. С. П. Губин, Ю. А. Кокшаров, Г. Б. Хомутов, Г. Ю. Юрков, *Успехи химии* **74**, 489 (2005).
25. И. В. Яцык, Р. М. Еремина, М. М. Шакирзянов, Я. М. Муковский, Х.-А. Круг фон Нидда, А. Лойдл, *Письма в ЖЭТФ* **87**, 517 (2008).