

## Неоднородное магнитное состояние в электронно-допированном манганите $\text{Sr}_{0.98}\text{La}_{0.02}\text{MnO}_3$ по данным ЯМР $^{55}\text{Mn}$

А. Ю. Гермов<sup>+1)</sup>, К. Н. Михалев<sup>+</sup>, С. В. Верховский<sup>+</sup>, З. Н. Волкова<sup>+</sup>, А. П. Геращенко<sup>+</sup>, А. В. Королев<sup>+</sup>,  
Е. И. Константинова<sup>\*</sup>, И. А. Леонидов<sup>\*</sup>, В. Л. Кожевников<sup>\*</sup>

<sup>+</sup>Институт физики металлов им. Михеева УрО РАН, 620990 Екатеринбург, Россия

<sup>\*</sup>Институт химии твердого тела УрО РАН, 620990 Екатеринбург, Россия

Поступила в редакцию 5 октября 2015 г.

В манганите  $\text{Sr}_{0.98}\text{La}_{0.02}\text{MnO}_3$  получены спектры ЯМР  $^{55}\text{Mn}$  в магнитоупорядоченном состоянии и измерена магнитная восприимчивость. Показано, что в области дальнего магнитного порядка наблюдается микроскопическое фазовое расслоение на антиферромагнитную матрицу и ферромагнитные кластеры, которые можно представить как магнитные поляроны.

DOI: 10.7868/S0370274X1523006X

Манганиты с перовскитной структурой относятся к одним из наиболее интересных представителей сильно коррелированных систем, поскольку они демонстрируют эффект колоссального магнитосопротивления (КМС) [1] и, таким образом, являются перспективными материалами для применения в спинтронике. С другой стороны, эти оксиды с богатым многообразием физических свойств и фазовых переходов привлекательны с фундаментальной точки зрения [2, 3]. Максимальный эффект КМС наблюдается в дырочно-допированных манганитах в области перехода парамагнитный диэлектрик–ферромагнитный (ФМ) металл [4]. Качественное понимание возникновения металлической ферромагнитной фазы основывается на модели двойного обмена (ДО) [5–7], а именно на ДО–ФМ взаимодействии подвижных электронов (дырок) с локализованными спинами антиферромагнитно (АФ) упорядоченной решетки магнитных ионов  $\text{Mn}^{4+}(3t_{2g}0e_g)$  [8, 9]. В работе [6] было показано, что при слабом допировании электронами АФ-упорядоченного диэлектрика может возникнуть фаза антиферромагнитного металла, в которой ДО приводит лишь к взаимному подкосу магнитных моментов различных подрешеток.

Электронно-допированные манганиты с кубической перовскитной структурой являются идеальными объектами для изучения механизма ДО. В последние годы интерес к этим оксидам значительно возрос, поскольку был обнаружен переход диэлектрик–металл в кубическом  $\text{SrMnO}_3$  при мини-

мальном уровне (1 %) допирования за счет гетероэлектронного замещения  $\text{Sr}^{2+}$  на  $\text{Ce}^{4+}$  ( $\text{La}^{3+}$ ) [10]. Результаты магнитных измерений были объяснены в рамках модели Де Жена – *однородного* металлического состояния с подкошенной АФ-структурой магнитных моментов ионов  $\text{Mn}^{4+}$ .

Однако к настоящему времени все больше экспериментальных данных свидетельствует о том, что все допированные манганиты являются магнитно-неоднородными системами, а микроскопической основой эффекта КМС служит перколяционный переход, индуцированный внешним магнитным полем [11–13]. В связи с этим для решения вопроса о магнитном состоянии слабо допированного электронами кубического  $\text{SrMnO}_3$  требуется привлечение локальных методов: неупругого рассеяния нейтронов и (или) ядерного магнитного резонанса (ЯМР).

Манганиты  $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{MnO}_{3-\delta}$  ( $x = 0.02, 0.04$ ) были синтезированы с использованием цитратного метода [14]. Полученные черные порошки отжигались на воздухе при температурах 900–1300 °С. После охлаждения образцы обладали гексагональной структурой. Для формирования кубической структуры использовался двухступенчатый способ. На первом этапе образцы нагревались в потоке газовой смеси  $\text{H}_2(10\%)/\text{Ar}(90\%)$  до содержания кислорода  $3 - \delta = 2.55$ . На втором этапе они отжигались на воздухе при 400 °С для приведения кислородного индекса к 3 атомам на формульную единицу. Рефлексы на рентгенограммах образцов соответствуют кубической структуре. Сдвиг дифракционных линий в область меньших углов  $\theta$  указывает на увеличение параметра элементарной ячейки (от 3.8024(4)

<sup>1)</sup>e-mail: germov@imp.uran.ru

до  $3.8061(4) \text{ \AA}$  при возрастании содержания лантана в  $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ , что соответствует росту концентрации ионов  $\text{Mn}^{3+}$ .

Магнитные измерения выполнялись на установках MPMS-5XL и PPMS-9 (QuantumDesign, США).

Спектры ЯМР на ядрах  $^{55}\text{Mn}$  были записаны в нулевом внешнем магнитном поле на импульсном фазокогерентном спектрометре. Сигнал спинового эха возбуждался последовательностью радиочастотных импульсов  $\pi/2-\tau-\pi/2$ -эхо с длительностью  $\pi/2$ -импульса 1–2 мкс. Регистрировалась интегральная интенсивность сигнала спинового эха в каждой точке по частоте.

Температурная зависимость магнитной восприимчивости  $\chi(T)$  поликристаллического образца  $\text{Sr}_{0.98}\text{La}_{0.02}\text{MnO}_3$  во внешнем магнитном поле 9 Тл представлена на рис. 1а. Температура перехода

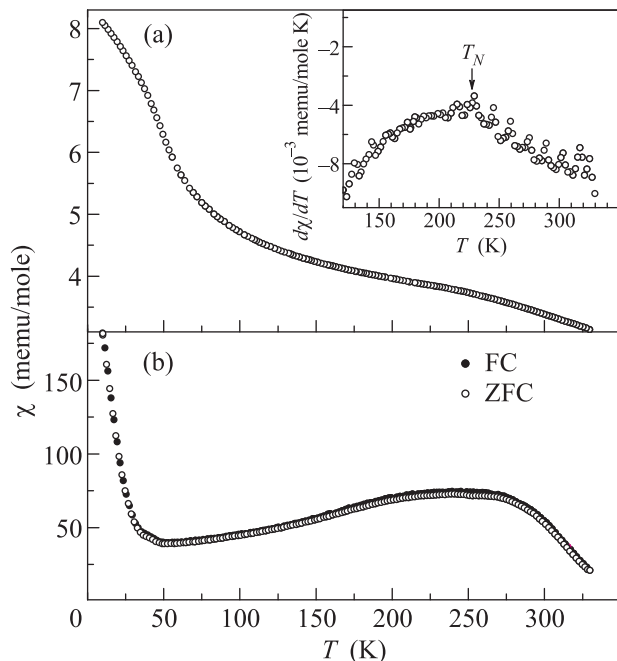


Рис. 1. Температурные зависимости магнитной восприимчивости  $\chi(T)$  поликристаллического манганита  $\text{Sr}_{0.98}\text{La}_{0.02}\text{MnO}_3$ , измеренные в магнитных полях 9 Тл (а) и 0.01 Тл (б) после охлаждения в нулевом (ZFC) и во внешнем (FC) поле. Вставка – производная  $d\chi/dT$  в зависимости от температуры

в АФ-упорядоченную фазу была определена по положению максимума  $d\chi/dT$  (вставка на рис. 1а). Ее значение,  $T_N = 230(10) \text{ K}$ , находится в хорошем согласии с оценкой температуры Нееля для монокристаллического образца того же состава, опубликованной в [10]. В парамагнитной области при  $T > 280 \text{ K}$  данные  $\chi(T)$  удовлетворительно

описываются законом Кюри–Вейсса с отрицательной величиной константы Вейсса,  $\Theta = -108(8) \text{ K}$ . Отрицательный знак  $\Theta$  свидетельствует о доминирующем АФ-обменном взаимодействии в решетке магнитных ионов электронно-допированного манганита. Однако неравенство  $|\Theta| < T_N$  указывает на наличие конкурирующего ФМ-обмена.

В магнитном поле 0.01 Тл зависимость  $\chi(T)$  становится немонотонной с широким максимумом вблизи  $T_N$  и резким ростом при  $T < 50 \text{ K}$  (рис. 1б). Увеличение  $\chi$  в данной области температур, наиболее вероятно, связано с ферромагнитной компонентой намагниченности  $M_{\text{FM}}$  (рис. 2), которая обычно имеет наибольшую крутизну роста  $dM_{\text{FM}}/dH$  в магнитном поле, меньшем поля насыщения ( $H < H_{\text{sat}}$ ). Действительно, аппроксимация данных  $\chi(T)$  при  $T > 315 \text{ K}$  законом Кюри–Вейсса приводит к значению  $\Theta = 295(30) \text{ K}$ . Положительный знак  $\Theta$  свидетельствует о развитии ФМ-неустойчивости в парамагнитной фазе манганита.

Нелинейное изменение  $M_{\text{FM}}$  с полем отчетливо проявляется в кривых перемагничивания  $M(H)$ , приведенных на вставке а к рис. 2, где каждая изотерма получена после охлаждения образца от  $T = 330 \text{ K}$  в магнитном поле 9 Тл. Зависимость  $M(H)$  можно представить в виде суммы двух вкладов (рис. 2):

$$M(H) = M_{\text{AF}} + M_{\text{FM}}, \quad (1)$$

где линейный по полю вклад  $M_{\text{AF}} \propto H$  обусловлен взаимным подкосом магнитных моментов ионов  $\text{Mn}^{4+}$  антиферромагнитной решетки вдоль направления внешнего поля.

В исследуемом манганите изотермы  $M(H)$  демонстрируют очень малый гистерезис с  $H_c \leq 0.001 \text{ Tл}$ . Он может быть полностью отнесен к особенностям перемагничивания ферромагнитной компоненты  $M_{\text{FM}}$ , принимающей максимальное значение  $M_{\text{FM,sat}}$  в магнитных полях более 3 Тл. Температурная зависимость  $M_{\text{FM,sat}}(T)$ , приведенная на вставке б к рис. 2, имеет две существенные особенности: с ростом температуры в области  $T < 80 \text{ K}$  происходит резкое уменьшение  $M_{\text{FM,sat}}$ ; при повышении температуры выше  $T_N$  вклад ферромагнитной компоненты намагниченности не исчезает.

На рис. 3 представлены спектры ЯМР  $^{55}\text{Mn}$ , записанные в нулевом внешнем магнитном поле, для исследуемого  $\text{Sr}_{0.98}\text{La}_{0.02}\text{MnO}_3$  в магнитоупорядоченном состоянии при  $T = 4.2 \text{ K}$ . Для сравнения там же приведен спектр манганита  $\text{Sr}_{0.96}\text{La}_{0.04}\text{MnO}_3$  с большей концентрацией лантана. Каждый спектр состоит из двух неоднородно уширенных линий. Линия

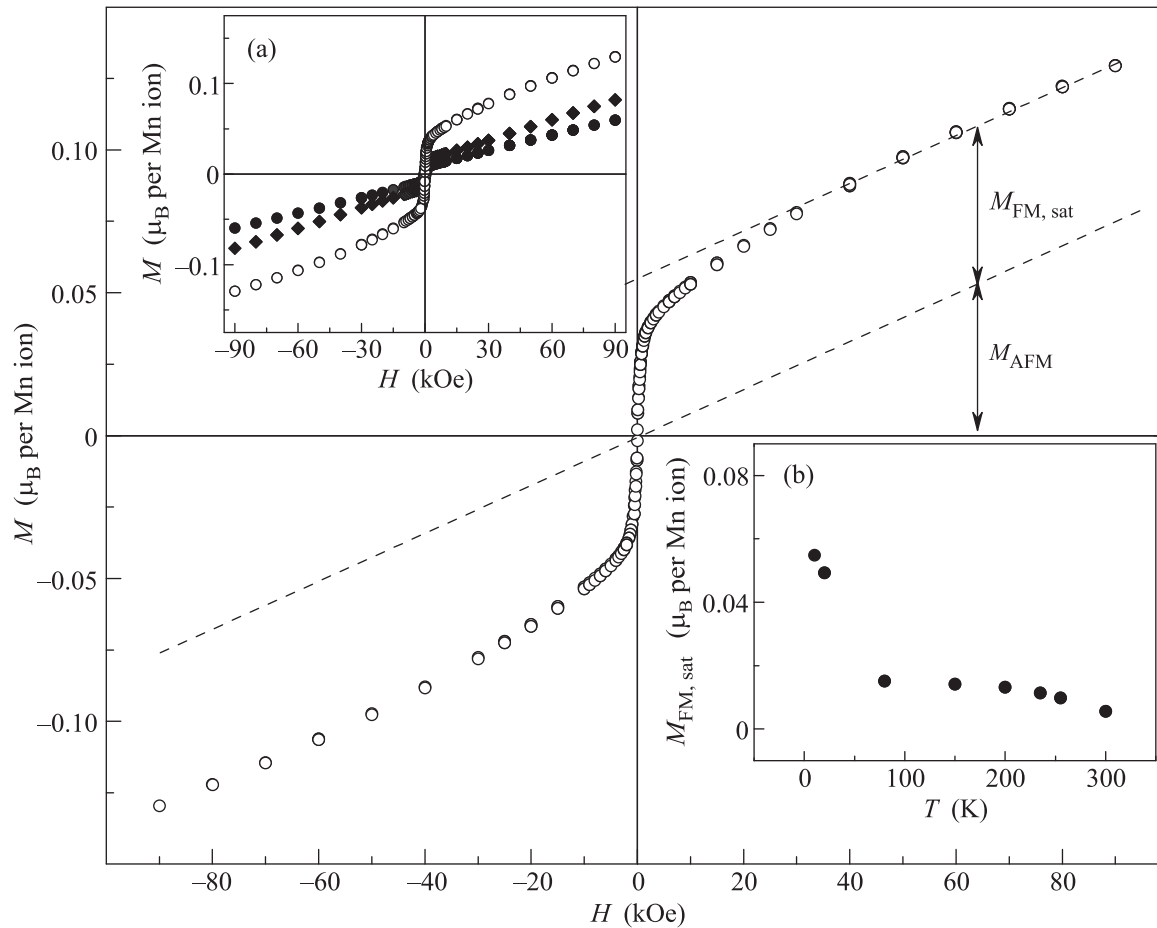


Рис. 2. Зависимость  $M(H)$  для  $\text{Sr}_{0.98}\text{La}_{0.02}\text{MnO}_3$  при  $T = 10$  К (открытые кружки). Вставка а – изотермы намагниченности  $M(H)$   $\text{Sr}_{0.98}\text{La}_{0.02}\text{MnO}_3$  при  $T = 10$  К (открытые кружки), 80 К (ромбы) и 255 К (закрытые кружки). Вставка б – температурная зависимость ферромагнитной компоненты намагниченности насыщения  $M_{\text{FM,sat}}$

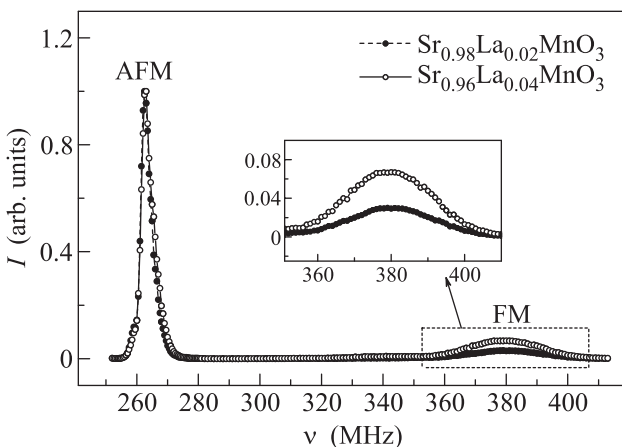


Рис. 3. Спектры ЯМР  $^{55}\text{Mn}$  в  $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{MnO}_3$  ( $x = 0.02, 0.04$ ), записанные в локальном поле при  $T = 4.2$  К

большей интенсивности (AFM), максимум которой соответствует ларморовской частоте [13]  $\nu_{\text{L,AFM}} = 264$  МГц, обусловлена сигналом от ионов  $\text{Mn}^{4+}$ ,

формирующих антиферромагнитный порядок в данных манганитах [13, 15]. Менее интенсивная линия (FM) сдвинута в область более высоких частот (360–400 МГц), где обычно регистрируется сигнал ЯМР  $^{55}\text{Mn}$  от ФМ-упорядоченных проводящих областей в дырочно-допированных манганитах [13, 15]. В этих областях ФМ-упорядочение спинов соседних ионов Mn достигается за счет механизма двойного обмена, предполагающего очень быстрые флуктуации  $\text{Mn}^{3+} \leftrightarrow \text{Mn}^{4+}$  валентного состояния ионов марганца. Таким образом, в допированном электронами манганите  $\text{Sr}_{0.98}\text{La}_{0.02}\text{MnO}_3$  линия FM с максимумом интенсивности вблизи частоты  $\nu_{\text{L,FM}} = 380$  МГц связана с ФМ-упорядоченными областями, образующимися вблизи ионов La, где за счет быстрого движения допированного электрона между ионами  $\text{Mn}^{3+}$  и  $\text{Mn}^{4+}$  реализуется механизм ДО.

При записи линии FM наблюдается значительное усиление ( $\sim 10^2$ ) радиочастотного поля, что свиде-

тельствует о малой величине поля магнитной анизотропии в ФМ-областях [16]. Более того, ширина ФМ-линии на половине высоты при  $T = 4.2$  К (рис. 3 и 4) очень близка к ширине линии ЯМР  $^{55}\text{Mn}$  в дырочно-допированных манганитах в области дальнего ферромагнитного порядка [13, 15]. Это может свидетельствовать о достаточно большом среднем линейном размере наблюдаемых ФМ-областей (много больше параметра решетки). Наконец, интенсивность линии ФМ увеличивается примерно в 2 раза при двукратном росте уровня электронного допирования за счет гетеровалентного замещения  $\text{Sr}^{2+}$  на  $\text{La}^{3+}$  (рис. 3), что соответствует такому же росту объемной доли ферромагнитных областей (или концентрации ионов  $\text{Mn}^{3+}$ , вовлеченных в механизм двойного обмена). Этот факт является дополнительным аргументом в пользу проведенной идентификации линий в спектрах.

Наличие двух линий в спектрах ЯМР  $^{55}\text{Mn}$  для исследуемых электронно-допированных манганитов свидетельствует о *неоднородном* магнитном состоянии, представляющем собой АФ-матрицу с включениями ФМ-кластеров, относительный объем которых возрастает с ростом степени электронного допирования.

При низких температурах ширина основной, наиболее интенсивной линии АФМ много меньше, чем у линии ФМ (рис. 3 и 4). Уширение линий связано с квадрупольными эффектами, а также с распределением наведенных сверхтонких полей на ядрах от магнитных ионов ближайшего окружения. Для регулярной АФ-решетки (матрицы) в упорядоченном состоянии действительно следует ожидать небольшой ширины линии вследствие меньшего значения наведенного поля (на  $\sim 30\%$ ) и меньшего количества структурных искажений, чем в ФМ-кластерах. При этом для кубической структуры квадрупольные эффекты первого порядка [17] как основной механизм уширения можно не учитывать. Напротив, для ФМ-линии все перечисленные факторы должны приводить к росту ее ширины. Основная возможная причина значительного уширения этой линии – ненулевое значение градиента электрического поля. Последнее может быть связано с существованием ян-теллеровского иона  $\text{Mn}^{3+}$ . В результате локальная симметрия вблизи таких ионов в ФМ-кластерах может отличаться от кубической, и при анализе формы линии нужно учитывать квадрупольные эффекты первого порядка. Следует особо отметить, что все приведенные соображения о механизмах уширения линий в спектрах ЯМР  $^{55}\text{Mn}$  для исследуемых манганитов пред-

полагают отсутствие движения ФМ-кластеров в АФ-матрице.

При повышении температуры ширина линии на половине высоты  $\Delta\nu_{1/2}$  в спектрах ЯМР  $^{55}\text{Mn}$  (рис. 4) для обеих линий не меняется до 77 К. При

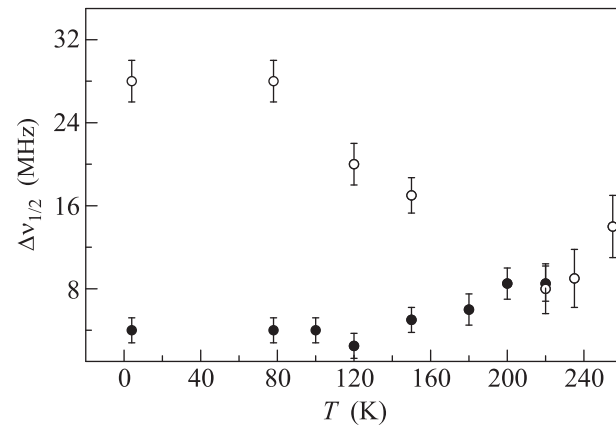


Рис. 4. Температурные зависимости ширины линии на половине высоты  $\Delta\nu_{1/2}$  для АФМ (закрытые кружки) и ФМ (открытые кружки) линий в спектрах ЯМР  $^{55}\text{Mn}$  для манганита  $\text{Sr}_{0.98}\text{La}_{0.02}\text{MnO}_3$

дальнейшем повышении температуры она возрастает до 8 МГц для линии АФМ и уменьшается для ФМ-линии до того же значения. Существенное уменьшение ширины ФМ-линий в спектрах ЯМР для области температур выше 77 К может быть связано только с движением ФМ-кластеров по объему образца. Если характеризовать движение временем корреляции  $\tau_c = d/v$  (где  $d$  – средний линейный размер ФМ-кластера,  $v$  – средняя скорость его движения по кристаллиту), в течение которого ионы  $\text{Mn}$  находятся в ФМ-окружении, то для низких температур возможно только медленное ( $\tau_c > 10^{-7}$  с) движение, когда  $\tau_c > 1/\Delta\nu_{1/2,\text{min}}$ , где  $\Delta\nu_{1/2,\text{min}}$  – минимальное значение ширины линии на половине высоты. Как только время корреляции становится сравнимым с обратной шириной ФМ-линии, она начинает сужаться. При этом небольшое увеличение ширины АФМ-линии связано, по-видимому, с распределением температуры Нееля в поликристаллическом образце. Таким образом, температурная зависимость ширины линии в спектрах ЯМР  $^{55}\text{Mn}$  исследуемых манганитов свидетельствует о динамическом характере наблюдаемых ФМ-областей и позволяет использовать при описании *неоднородного* магнитного состояния модель магнитных полюронов.

При повышении температуры обе линии в спектрах ЯМР  $^{55}\text{Mn}$  смещаются в область меньших час-

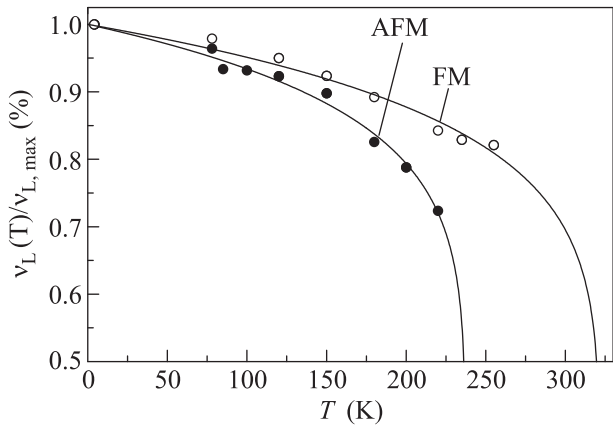


Рис. 5. Температурные зависимости относительной ларморовской частоты  $\nu_L(T)/\nu_{L,\max}$  для антиферромагнитной матрицы (закрытые кружки) и ферромагнитных областей (открытые кружки) манганита  $\text{Sr}_{0.98}\text{La}_{0.02}\text{MnO}_3$  по данным ЯМР  $^{55}\text{Mn}$  в локальном поле (зависимость от температуры положения максимумов линий AFM и FM)

тот (рис. 5), причем FM-линия видна при температурах выше точки Нееля (до 255 К). Ларморовская частота, соответствующая максимуму линии, определяет среднее значение магнитного поля, наведенного на ядрах  $^{55}\text{Mn}$ . Эта величина, как известно [13, 16], пропорциональна подрешеточной намагниченности, являющейся параметром порядка. Поэтому для анализа экспериментальных данных мы используем критическое уравнение:

$$\nu_L(T) = \nu_{L,\max} (1 - T/T_C)^\beta. \quad (2)$$

Здесь  $T_C$  – температура Кюри (Нееля),  $\beta$  – критический индекс,  $\nu_{L,\max}$  – максимальное значение ларморовской частоты при  $T = 4.2$  К. Анализируя экспериментальные данные для температурной зависимости относительной ларморовской частоты  $\nu_L(T)/\nu_L(T = 4.2 \text{ К})$  (рис. 5) и используя критическое уравнение (2), получим для AFM-линии  $T_N = 237(10)$  К,  $\beta = 0.12(2)$ , а для FM-линии  $T_C = 320(30)$  К,  $\beta = 0.13(4)$ . Как видно, температура Нееля для АФ-матрицы, оказалась достаточно близкой к величине, ранее определенной из данных для восприимчивости. Температура Кюри для ФМ-кластеров получилась существенно больше температуры Нееля. Это также согласуется с данными магнитных измерений, поскольку ферромагнитный вклад в намагниченность, как уже отмечалось, не исчезает даже при комнатной температуре. Более того, закон Кюри–Вейсса описывает поведение восприимчивости в малом поле (рис. 1b) только для температур

выше 315 К, что очень близко к полученному значению  $T_C$ .

Необычными получились величины критических индексов. Известно, что для трехмерного гейзенберговского антиферромагнетика следует ожидать  $\beta = 0.33$  [18]. Полученные значения свидетельствуют о пониженной размерности характерных обменных взаимодействий в данном манганите. Можно предположить, что форма ФМ-кластеров отличается от сферической: это либо плоский участок поверхности, либо одномерная нить, как было показано в [19] для дырочно-допированных манганитов.

Если температурная зависимость ларморовской частоты для FM-линии в спектрах ЯМР  $^{55}\text{Mn}$  (рис. 5) определяется поведением локальной намагниченности ФМ-кластеров, пропорциональной среднему электронному моменту на соседних ионах марганца [16], то полученная из измерений макроскопической намагниченности температурная зависимость  $M_{\text{FM},\text{sat}}$  (рис. 2b) характеризует изменение суммарной намагниченности ФМ-кластеров, определяемой концентрацией электронных моментов Mn в ФМ-областях. Видно, что поведение этих величин при изменении температуры существенно отличается. Величина  $M_{\text{FM},\text{sat}}$  немонотонно возрастает при понижении температуры, причем максимальный рост начинается ниже 78 К. Подобное поведение свидетельствует об увеличении суммарной концентрации электронных моментов марганца в ФМ-кластерах в данной области температур. Можно предположить, что этот рост связан не с увеличением количества самих кластеров (количество допированных электронов фиксировано), а с ростом среднего объема кластера. Следует также отметить, что резкое уменьшение электросопротивления в сходных по структуре и уровню электронного допирования манганитах [10] наблюдается в близкой области температур (ниже 100 К).

Таким образом, в настоящей работе показано, что в электронно-допированном манганите  $\text{Sr}_{0.98}\text{La}_{0.02}\text{MnO}_3$  реализуется неоднородное магнитное состояние, при котором в области дальнего порядка антиферромагнитная матрица сосуществует с ферромагнитными кластерами. Эти кластеры могут быть описаны с помощью модели магнитных поляронов. Температура Кюри у обнаруженных ферромагнитных областей превышает точку Нееля антиферромагнитной матрицы, а их локализация начинается при температурах ниже 77 К.

Работа выполнена в рамках государственного задания по теме “Спин” # 01201463330 по проекту фундаментальных исследований УрО РАН # 15-9-2-49.

- 
1. M. B. Salamon and M. Jaime, *Rev. Mod. Phys.* **73**, 583 (2001).
  2. J. M. D. Coey, M. Viret, and S. von Molnar, *Adv. in Phys.* **48**, 167 (1999).
  3. Y. Tokura, *Rep. Prog. Phys.* **69**, 797 (2006).
  4. A. Urushibara, Y. Morimoto, T. Arima, A. Asamitsu, G. Kido, and Y. Tokura, *Phys. Rev. B* **51**, 14103 (1995).
  5. C. Zener, *Phys. Rev.* **81**, 440 (1951).
  6. P.-G. de Gennes, *Phys. Rev.* **118**, 141 (1960).
  7. Ю. А. Изюмов, Ю. Н. Скрыбин, *УФН* **171**, 121 (2001).
  8. J. van den Brink and D. Khomskii, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 1016 (1999).
  9. A. M. Oles and G. Khaliullin, *Phys. Rev. B* **84**, 214414 (2011).
  10. H. Sakai, S. Ishiwata, D. Okuyama, A. Nakao, H. Nakao, Y. Murakami, Y. Taguchi, and Y. Tokura, *Phys. Rev. B* **82**, 180409 (2010).
  11. E. Dagotto, T. Hotta, and A. Moreo, *Phys. Rep.* **344**, 1 (2001).
  12. E. Nagaev, *Phys. Rep.* **346**, 387 (2001).
  13. К. Н. Михалев, З. Н. Волкова, А. П. Геращенко, *ФММ* **115**, 1204 (2014).
  14. S. Liu, X. Tan, K. Li, and R. Hughes, *Ceram. Int.* **28**, 327 (2002).
  15. G. Matsumoto, *J. of Phys. Soc. Jpn.* **29**, 606 (1970).
  16. Е. А. Туров, М. П. Петров, *Ядерный магнитный резонанс в ферро- и антиферромагнетиках*, Наука, М. (1969).
  17. С. Р. Сlichter, *Principles of Magnetic Resonance*, Springer-Verlag, N.Y. (1996).
  18. H. Keller, W. Kundig, and H. Arend, *J. Phys. Colloq.* **37**, C6-629 (1976).
  19. D. Saurel, A. Brulet, A. Heinemann, C. Martin, S. Mercone, and C. Simon, *Phys. Rev. B* **73**, 094438 (2006).