

## Определение области существования ферромагнитных нанообразований в парафазе $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ методом ЭПР

Р. М. Еремина<sup>1)</sup>, И. В. Яцык, Я. М. Муковский<sup>+</sup>, Х. А. Круг фон Нидда<sup>\*2)</sup>, А. Лойдл<sup>\*2)</sup>

Казанский физико-технический институт им. Е.К.Завойского КазНЦ РАН, 420029 Казань, Россия

<sup>+</sup> Московский государственный институт стали и сплавов, 119049 Москва, Россия

<sup>\*</sup> Experimentalphysik V, Universität Augsburg, 86135 Augsburg, Germany

Поступила в редакцию 24 ноября 2006 г.

В ряде монокристаллов  $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$  при  $0.1 \leq x \leq 0.2$  ниже 340 К в парафазе обнаружены сигналы ферромагнитного резонанса, свидетельствующие о наличии магнитоупорядоченных наноскопических объектов (ферронов). Область существования ферронов на фазовой диаграмме концентрация Ва – температура имеет примерно треугольную форму, что характерно для фазы Гриффитса. Проведенные исследования угловых и частотных зависимостей положения линии ферромагнитного резонанса приводят к выводу о сферической форме нанообразований. Определены параметры их магнитной анизотропии:  $H_{a1} = 2500$  Э и  $H_{a2} = -700$  Э.

PACS: 75.47.Lx, 76.30.-v

В  $\text{La}_{1-x}\text{Me}_x\text{MnO}_3$  при легировании двухвалентными ионами  $\text{Me} = \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Ca}$  и т.д. наблюдается явление колоссального магнитосопротивления. Фазовая диаграмма этих соединений необычайно богата [1, 2], возможны области с фазовыми расслоениями [3].

Известно, что метод магнитного резонанса обладает высокой чувствительностью. В частности, метод электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) позволяет уверенно регистрировать наличие магнитных примесей порядка доли процента. В данной работе были изучены монокристаллы состава  $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$  методами ЭПР. Мы сообщаем об обнаружении наноскопических магнитных образований вблизи фазовой границы перехода ферромагнетик-парамагнетик со стороны парафазы. Интерес к наноскопическим магнитным объектам в манганитах в последнее время возрос в связи с явлением колоссального магнитосопротивления. Гипотетические пока, ферромагнитные нанобласти (ферроны) играют важную роль в построении теории проводимости семейства манганитов  $\text{La}_{1-x}\text{Me}_x\text{MnO}_3$ , где  $\text{Me} = \text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ba}$  [4].

Монокристаллы  $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$  были выращены методом бестигельной зонной плавки с радиационным нагревом [5]. Измерения спектров ЭПР проводилось на спектрометрах Bruker ER 086 CS и Varian E-12, оборудованных температурными продувками

для измерения в диапазоне температур от 4.2 до 600 К на частотах 9.4 и 34 ГГц. Изучались монокристаллы состава  $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ ,  $x = 0.05; 0.1; 0.12; 0.15; 0.2; 0.3$ . Предварительно монокристаллы ориентировались с помощью рентгеновской дифракции. Для исследования методом ЭПР из имеющихся монокристаллов были вырезаны диски диаметром 3 мм и высотой примерно 0.5 мм таким образом, что плоскость диска была перпендикулярна кристаллографической оси кристалла [110] для  $x = 0.1; 0.15$  и [001] для монокристаллов с  $x = 0.12; 0.2; 0.3$ .

Изучалась угловая и температурная зависимости спектров ЭПР в монокристаллах  $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$   $x = 0.05; 0.1; 0.12; 0.15; 0.2; 0.3$  в температурном интервале от 200 до 420 К в  $X$ - и  $Q$ -диапазонах. Для образцов состава  $x = 0.1; 0.12; 0.15; 0.2$  ниже температуры 340 К и до температуры Кюри в спектре ЭПР наблюдалось несколько линий. Вид спектра ЭПР при температуре  $T = 290$  К для монокристалла  $\text{La}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{MnO}_3$  в  $X$ -диапазоне приведен на вставке к рис.1. Наиболее интенсивная линия с  $g_{\text{eff}} \approx 2$  обязана обменно суженному сигналу от ионов  $\text{Mn}^{3+}$  и  $\text{Mn}^{4+}$  и относится к парамагнитной области. Особенности этого сигнала не будут обсуждаться в данной статье. Основной интерес для нас представляют дополнительные линии, наблюдающиеся в спектре ЭПР, интенсивность которых при комнатной температуре на шесть порядков меньше, чем линия на  $g_{\text{eff}} \approx 2$ . Подчеркнем, что эти дополнительные линии наблюдаются в спектре ЭПР монокристаллов  $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$  с  $x = 0.1; 0.12; 0.15; 0.2$  при температурах ниже при-

<sup>1)</sup> e-mail: rushana@kfti.knc.ru

<sup>2)</sup> Н. -А. Krug von Nidda, A. Loidl.

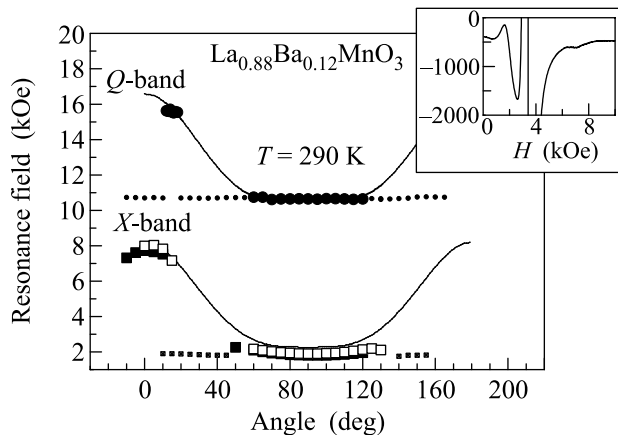


Рис.1. Угловая зависимость положения дополнительных ферромагнитных линий в спектре ЭПР монокристалла  $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ , зарегистрированных в X- (квадраты) и Q- (круги) диапазонах. Сплошная линия проведена по формуле (1), где поле магнитной анизотропии  $H_{a1} = 2500$  Э и  $H_{a2} = -700$  Э. Дополнительные линии слабой интенсивности представлены символами меньшего размера. На вставке представлен вид спектра для монокристалла  $\text{La}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{MnO}_3$  в X-диапазоне в плоскости (ab). По оси ординат отложена относительная интенсивность

мерно 340 К и до температуры фазового перехода. Если из соотношения  $h\nu = g_{\text{eff}}\beta H_{\text{res}}$  оценить эффективные значения  $g$ -фактора сигналов при комнатной температуре в низких и высоких магнитных полях, то в X-диапазоне они приблизительно равны 3.71 и 0.87, а в Q-диапазоне 2.29 и 1.56, соответственно. Величина магнитной анизотропии положения линии в X- и Q-диапазонах не меняется и составляет около 6000 Э. Перечисленные выше особенности положения дополнительных линий типичны для ферромагнитного резонанса [6]. Угловые зависимости положения дополнительных линий в X- и Q-диапазонах приведены на рис.1. Символами обозначены экспериментальные данные, а сплошная линия – это теоретический расчет положения линии ферромагнитного резонанса для сферического образца с тетрагональной анизотропией с легкой осью намагничивания. Аппроксимация экспериментальных данных проводилась по формуле (2.2.9) из [6]:

$$(\omega/\gamma)^2 = [H_{0z} + 2H_{a1} \cos^2 \theta_0 + H_{a2} \sin^2 2\theta_0] \times$$

$$\times [H_{0z} + 2H_{a1} \cos 2\theta_0 + 4H_{a2} \sin^2 \theta_0 (1 + 2 \cos 2\theta_0)], \quad (1)$$

где  $\omega$  – частота СВЧ,  $\gamma$  – гиромагнитное отношение,  $H_{a1}$  и  $H_{a2}$  параметры магнитной анизотропии. Для определения формы ферронов измерены угловые зависимости спектров ЭПР не в плоскости диска. Также в спектре ЭПР выше температуры Кюри  $T_c$  наблюдаются линии ферромагнитного резонанса. Их

угловая зависимость практически не отличается от угловой зависимости линии ферромагнитного резонанса, зарегистрированной в плоскости диска, что подтверждает гипотезу о сферической форме ферромагнитных областей. Для образцов  $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$  с содержанием бария 5% и 30% дополнительный сигнал ферромагнитного резонанса в спектре ЭПР парамагнитной фазы не наблюдался.

Температурная эволюция положений линий в спектре ЭПР в X-диапазоне приведена на рис.2. В па-

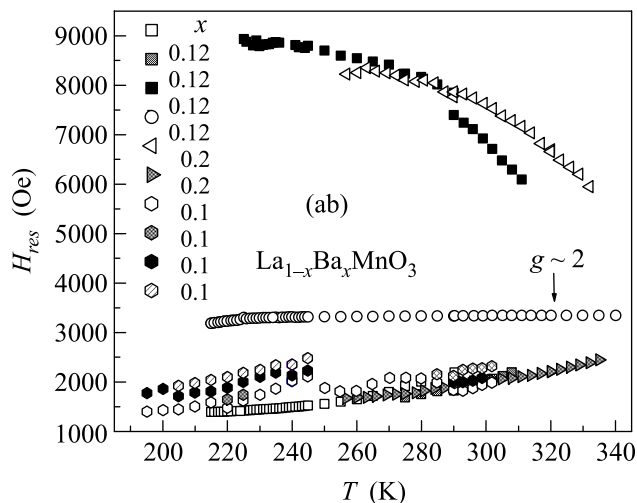


Рис.2. Температурная зависимость положений дополнительных линий в спектре ЭПР монокристаллов  $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$  в X-диапазоне, для  $x = 0.1$  (шестиугольник); для  $x = 0.12$  (квадрат); для  $x = 0.2$  (треугольник). Температурная зависимость парамагнитного сигнала на  $g_{\text{eff}} \approx 2$  представлена для образца с  $x = 0.12$  кружками

рафазе резонансное значение поля сигнала с  $g_{\text{eff}} \approx 2$  практически не меняется. Линии ферромагнитного резонанса в  $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$  с  $x = 0.1$ ; 0.12; 0.15; 0.2 четко видны при температурах ниже 310 К. При повышении температуры они сдвигаются к линии с  $g_{\text{eff}} \approx 2$ . При температурах около 310 ÷ 340 К выделить эти сигналы практически невозможно, так как интенсивность линий ферромагнитного резонанса на шесть порядков меньше, чем линии на  $g$ -факторе 2, а линии парамагнитного и ферромагнитного резонансов накладываются друг на друга. Необходимо отметить, что в зависимости от температуры в парафазе линия ферромагнитного резонанса расщепляется на несколько близко расположенных по полю компонентов. Так, линии в районе  $g_{\text{eff}} \approx 4.69$  при  $T = 215$  К достаточно узкие, ширина крайней низкополевой линии составляет 60 Э. Очевидно, это связано с некоторым разбросом параметров магнитной анизотропии внутри ферромагнитных областей. При температуре

275 К все эти линии объединяются в одну шириной порядка 500 Э, амплитуда суммарного сигнала приблизительно в 540 раз меньше, чем амплитуда основного сигнала на  $g \approx 2$ . Наблюдение линий в спектре, интенсивность которых на порядок меньше основного сигнала ферромагнитного резонанса и смещенных относительно этого сигнала на  $90^\circ$ , связано с двойникованием монокристаллов  $La_{1-x}Ba_xMnO_3$ .

Суммируя все эти особенности, можно построить на фазовой диаграмме “концентрация бария – температура” область сосуществования парамагнитных и ферромагнитных областей. На рис.3 представлена фазовая диаграмма для монокристал-

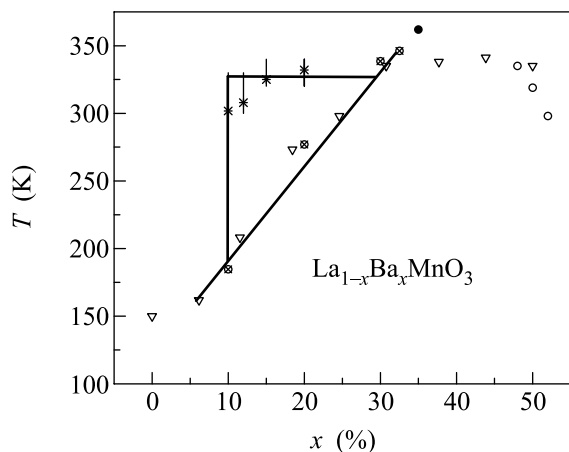


Рис.3. Фазовая диаграмма  $La_{1-x}Ba_xMnO_3$ . Звездочками обозначены температуры, ниже которых в спектре ЭПР наблюдаются линии ферромагнитного резонанса. Температуры фазового перехода парамагнетик – ферромагнетик:  $\circ$  – PRB 72, 104426 (2005),  $\bullet$  – PRB 69, 092405 (2004),  $\nabla$  – [2],  $\otimes$  – [1]

лов  $La_{1-x}Ba_xMnO_3$ , где температура магнитного фазового перехода взята из литературы (см. подпись к рис.3). Звездочками показана температура, ниже которой в спектре ЭПР для концентрации ионов бария от  $x = 0.1$  до  $x = 0.2$  наблюдаются линии ферромагнитного резонанса. Температура, при которой в спектре ЭПР появляется дополнительный ферромагнитный сигнал, практически не зависит от концентрации ионов бария в области легирования от  $x = 0.1 \div 0.2$  и составляет примерно 340 К. Видно, что область существования ферронов в парамагнитной фазе имеет форму треугольника, что характерно для фазы Гриффитса [7]. Другая особенность фазы Гриффитса – температурное поведение магнитной восприимчивости – не описывается законом Кюри – Вейсса, а описывается степенной функцией  $\chi \sim 1/T^\alpha$ , где  $\alpha \approx 0.9$ . Такая особенность фазы Гриффитса наблюдалась в работе [8] для допированного иона-

ми кобальта  $CuGeO_3$ . Аналогичное поведение имеет место в нашем случае, интегральная интенсивность сигнала ЭПР, пропорциональная магнитной восприимчивости, на  $g_{\text{eff}} \approx 2$  от 200 до 340 К для монокристалла  $La_{0.9}Ba_{0.1}MnO_3$  не описывается законом Кюри–Вейсса. Поведение магнитной восприимчивости в  $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$  в работе [9] было рассмотрено в рамках модели Гриффитса.

Определенная нами область существования фазы Гриффитса аналогична той, что найдена в [10] для  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$  при температурах ниже 270 К и концентрации стронция от 7.5 до 17.5%, но сдвинута в область более высоких температур примерно на 70 К. Отмеченная особенность весьма интересна в плане синтеза новых материалов с фазой Гриффитса в нужной области температур. Теория Гриффитса была разработана для разбавленных изинговских ферромагнетиков. В [7] показано, что зародыши ферромагнитной фазы будут формироваться в парамагнитном состоянии ниже так называемой температуры Гриффитса  $T_G$  и до температуры фазового перехода  $T_C$  в зависимости от параметра беспорядка  $p$ . В случае манганитов источником беспорядка являются ионы  $Ba^{2+}$ . Предполагается, что ионы бария  $Ba^{2+}$  замещают ионы  $La^{3+}$ , одновременно с этим приводя к появлению дырки, распределенной по позициям ионов  $Mn^{3+}$  или кислорода. Мигрируя между различными позициями  $Mn^{3+}$ , дырка поляризует направление спинов, что приводит к образованию ферромагнитно упорядоченных микрообластей. Очевидно, что размеры этих областей не должны быть слишком велики. Ферроны наблюдались нами при  $x = 0.2$ , то есть когда ионы бария расположены в каждой пятой ячейке, следовательно, диаметр феррона должен быть не больше 5 периодов решетки. Наличие ферромагнитных областей в парамагнитном состоянии приводит к фазовому расслоению в манганитах. На основе этого предположения в работе [4] проанализированы температурные зависимости магнитосопротивления, проводимости и магнитной восприимчивости для различного типа манганитов, размеры ферромагнитно скореллированных областей составили шесть, семь периодов решетки, магнитная анизотропия составляет примерно 2000 Э, совпадающая по порядку величины с нашими оценками. Полученные оценки параметров ферронов достаточно близки друг к другу для манганитов с различным составом и транспортными свойствами.

Необходимо отметить, что вне зависимости от состава манганитов, магнитная анизотропия положения линии ферромагнитного резонанса практически не меняется и составляет  $\sim 6000$  Э, как в работе [10]

для  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  с  $0.075 \leq x \leq 0.175$ . При этом разница в положении линии парамагнитного сигнала ЭПР и ферромагнитного сигнала в низких полях составляет 1000 Э. Интересно отметить [11], что в спектрах ЭПР монокристаллов  $\text{Eu}_{0.7}\text{Pb}_{0.3}\text{MnO}_3$  в температурной области примерно от 120 до 235 К наблюдаются линии как парамагнитного резонанса, так и ферромагнитного резонанса. Отмечается, что разница в положениях линии ферромагнитного резонанса в низких полях и парамагнитного резонанса не зависит от частоты СВЧ, при которой проходил эксперимент, и составляет примерно 1000 Э, так же как и для монокристаллов  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  и  $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ . Угловая зависимость положения линии ферромагнитного резонанса в работе [11] не изучалась, так как линии ферромагнитного резонанса и парамагнитного резонанса накладывались друг на друга.

Кратко обсудим альтернативную возможность объяснения наших данных гипотезой сильно неоднородного легирования ионами бария по образцу. Тогда следует ожидать, что внутренняя магнитная анизотропия этих областей должна совпадать с данными по ферромагнитному резонансу ниже температуры Кюри, но для  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$  магнитная анизотропия низкополевого и высокополевого положений данного сигнала составила примерно 800 Э при 50 К [12]. Для ферронов эта величина составила 6000 Э. Можно предположить, что размер и внутренняя магнитная анизотропия ферронов, образующихся в парамагнитной области выше температуры фазового перехода, являются общей особенностью, присущей всем манганитам.

Ферромагнитно упорядоченные, обогащенные дырками нанобласти в манганитах состава  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  также наблюдали методами нейтронного рассеяния [13]. Авторы установили, что в антиферромагнитном упорядоченном основном состоянии наблюдаются ферромагнитные области диаметром 20 Å, то есть около пяти периодов решетки, как и в нашем случае.

Внедрение двухвалентной примеси Sr или Ba с ионными радиусами 0.120 и 0.138 нм, соответственно, на место иона La (0.104 нм) сильно искажает кристаллическую решетку и вызывает необычное температурное поведение параметров решетки вблизи температуры фазового перехода, как отмечается в работе [14] для монокристаллов  $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ . Для монокристалла с  $x = 0.15$  обнаружен огромный температурный интервал, превышающей 150°, где наблюдалось сосуществование орторомбической и ромбоэдрической фаз от 150 до 310 К. Нагрев выше 310 К

и охлаждение ниже 150 К приводили к однофазному состоянию. Для монокристаллов состава  $x = 0.20$  [15] область сосуществования двух структурных фаз наблюдается от 180 до 200 К.

Итак, методом магнитного резонанса установлено, что ниже температуры  $T_G$  монокристаллы  $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$  состоят из ферромагнитных нанобластей (ферронов), хаотично разбросанных в парамагнитной фазе. Исходя из данных по ферромагнитному резонансу и магнитной восприимчивости, можно сделать вывод, что ферромагнитные области имеют форму сферы с радиусом около 16 Å. Установлено среднее значение параметров их магнитной анизотропии  $H_{a1} = 2500$  Э,  $H_{a2} = -700$  Э. На фазовой диаграмме область существования ферронов в парамагнитной фазе ограничивается примерно концентрацией бария от  $x = 0.1$  до  $x = 0.2$ ,  $T_G \approx 340$  К и температурой фазового перехода.

Авторы признательны М. В. Еремину и М. М. Шакирзянову за полезные дискуссии. Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант # 06-02-17401.

1. J. Zhang, H. Tanaka, T. Kanki et al., Phys. Rev. B **64**, 184404 (2001).
2. H. L. Ju, Y. S. Nam, J. E. Lee, and H. S. Shin, J. Magn. Magn. Mater. **219**, 1 (2000).
3. Э. Л. Нагаев, УФН **166**, 833 (1996).
4. К. И. Кугель, А. Л. Рахманов, А. О. Сбойчаков и др., ЖЭТФ **125**, 648 (2004).
5. D. Shulyatev, N. Kozlovskaya, R. Privezentsev et al., Journ. of Cryst. Growth **291**, 262 (2006).
6. А. Г. Гуревич, *Магнитный резонанс в ферритах и антиферромагнетиках*, М.: Наука, 1973, с. 85.
7. R. B. Griffiths, Phys. Rev. Lett. **23**, 17 (1969).
8. С. В. Демисhev, А. В. Семенов, Н. Е. Случанка и др., ФТТ **46**, 2164 (2004).
9. M. B. Salamon, P. Lin, and S. H. Chun, Phys. Rev. Lett. **88**, 197203 (2002).
10. J. Deisenhofer, D. Braak, H. -A. Krug von Nidda et al., Phys. Rev. Lett. **95**, 257202 (2005).
11. N. Volkov, G. Petrakovskii, K. Sablina, and K. Patrin, Acta Phys. Pol. A **105**, 69 (2004).
12. J. Deisenhofer, H. -A. Krug von Nidda, A. Loidl et al., Acta Phys. Pol. B. **34**, 847 (2003).
13. M. Hennion, F. Moussa, P. Lehouelleur et al., Phys. Rev. Lett. **94**, 057006 (2005).
14. В. С. Гавико, Н. Г. Бебенин, Я. М. Муковский, Тезисы 9-го Международного симпозиума *Упорядочение в металлах и сплавах*, 12–16 сентября 2006, (2006), стр. 103.
15. V. E. Arkhipov, N. N. Bebenin, V. P. Dyakina et al., Phys. Rev. B **61**, 11229 (2000).