

05

Влияние постоянного магнитного поля на фазовую сепарацию ферромагнитной фазы в манганитах по данным ЯМР ^{55}Mn

© А.С. Мазур

Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина
НАН Украины, Донецк, Украина

E-mail: antonstanislavovich@gmail.com

(Поступила в Редакцию 3 апреля 2012 г.)

Проведены ^{55}Mn ЯМР-исследования наноразмерных и поликристаллических образцов $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$. Показано, что уменьшение среднего размера наночастиц приводит к исчезновению фазовой сепарации ферромагнитной фазы, что, по видимому, является общим свойством манганитов. Исследования в постоянных магнитных полях показали, что рассмотренная фазовая сепарация не является следствием разделения образцов на домены и доменные границы, а возникает внутри доменов.

Работа поддержана ГФФИ Украины (грант № Ф41.1/020) совместно с РФФИ Беларуси (грант № Ф11К-054)

1. Введение

Ферромагнитные манганиты на основе $\text{La}_{1-x}\text{RE}_x\text{MnO}_3$ (где RE — Sr, Ca и т.д.) в последние годы являются объектами многочисленных исследований в связи с тем, что в них проявляется ряд свойств, интересных для дальнейшего практического применения (колоссальное магнитосопротивление, магнитокалорический эффект и др.). Большое разнообразие физических свойств связано с тем, что манганиты являются сильнокоррелированными объектами, т.е. в них наблюдается тесная взаимосвязь кристаллографических, транспортных, магнитных, оптических и других свойств. Основой для понимания свойств манганитов является модель двойного обмена [1]. Однако в рамках данной модели нельзя объяснить некоторые явления, наблюдаемые при исследовании манганитов, в частности, явления фазовой сепарации на сосуществующие области с разным типом магнитного упорядочения (антиферромагнитные и ферромагнитные), обладающие разным типом электрической проводимости (полупроводниковой и металлической соответственно) [2,3].

Одним из эффективных методов исследования локальных характеристик магнитоупорядоченных сред является метод ЯМР. В манганитах наблюдаются линии ЯМР ^{55}Mn от локализованных ионов Mn^{4+} , Mn^{3+} и Mn^{2+} , которые соответствуют ферромагнитной изолирующей фазе, и обменная линия $\text{Mn}^{4+} \leftrightarrow \text{Mn}^{3+}$, соответствующая ферромагнитной металлической фазе [4–7]. Кроме того, в работах [8–11] различными методами определена дополнительная сепарация ферромагнитной металлической фазы на области с разными локальными характеристиками, сосуществующие в широком температурном диапазоне. В частности, при использовании метода ЯМР такая фазовая сепарация проявляется в виде двух обменных компонент ЯМР-спектра, отличающихся основными частотами резонанса и временами спин-решеточной релаксации.

Исследования фазовой неоднородности в наноразмерных образцах состава $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ с разным размером наночастиц [12] методом ЯМР позволили определить влияние размерного фактора на фазовую сепарацию в указанных манганитах. Было показано, что при уменьшении среднего размера нанопорошка ниже некоторого критического размера ~ 25 нм образцы становятся магнитно-однородными, т.е. в ЯМР-спектре наблюдается одна обменная линия. Кроме того, при сопоставлении спектров, полученных от образцов с разным средним размером частиц, было обнаружено, что при уменьшении размера наночастиц от 200 до 20 нм примерно на порядок величины падает интенсивность сигнала ЯМР при одинаковых условиях проведения эксперимента (температура, масса образцов, условия возбуждения ЯМР) [13]. Такое поведение достаточно просто объясняется наличием в крупных образцах доменных границ, сигнал ЯМР от которых в магнитно упорядоченных средах может быть на несколько порядков выше, чем сигнал ЯМР от доменов за счет разницы коэффициента усиления ЯМР от доменов и доменных границ [14].

Действительно, исследования доменной структуры показали, что доменная структура в тонких пленках манганитов возникает при толщине пленок ≥ 65 нм, а толщина доменной стенки составляет ~ 7 нм [15]. Кроме того, было показано [8,10], что размер локальных неоднородностей в объемных образцах составляет ~ 3 нм. Однако в такой модели возникает несоответствие, связанное с тем, что при уменьшении размера нанопорошка в спектре ЯМР остается только низкочастотная обменная линия от областей, характерный размер которых сопоставим с размерами доменных границ, а высокочастотный вклад в ЯМР-спектр, возникающий от доменов, исчезает, хотя при малых размерах наночастиц исчезает доменная структура.

Для выяснения природы сигнала ЯМР, который проявляется в нанопорошках с размерами частиц ниже кри-

тического и в объемных образцах в виде низкочастотной обменной составляющей спектра, проведены ^{55}Mn ЯМР-исследования в постоянных магнитных полях.

2. Эксперимент

В работе исследовались наноразмерные образцы состава $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{MnO}_3$ со средним размером частиц 18 и 100 nm, изготовленные по методике, описанной в [16], и поликристаллический образец состава $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ [17]. ЯМР-исследования проводились на импульсном некогерентном спектрометре с автоматической разверткой частоты и аналоговым накоплением сигнала. Для регистрации спектров ЯМР в настоящей работе использовался метод двухимпульсного эха Ха-на [18]. В этом методе сигнал спинового эха является результатом воздействия на систему ядерных спинов двух радиочастотных (РЧ) импульсов равной амплитуды. Амплитуда сигнала спинового эха определяется количе-

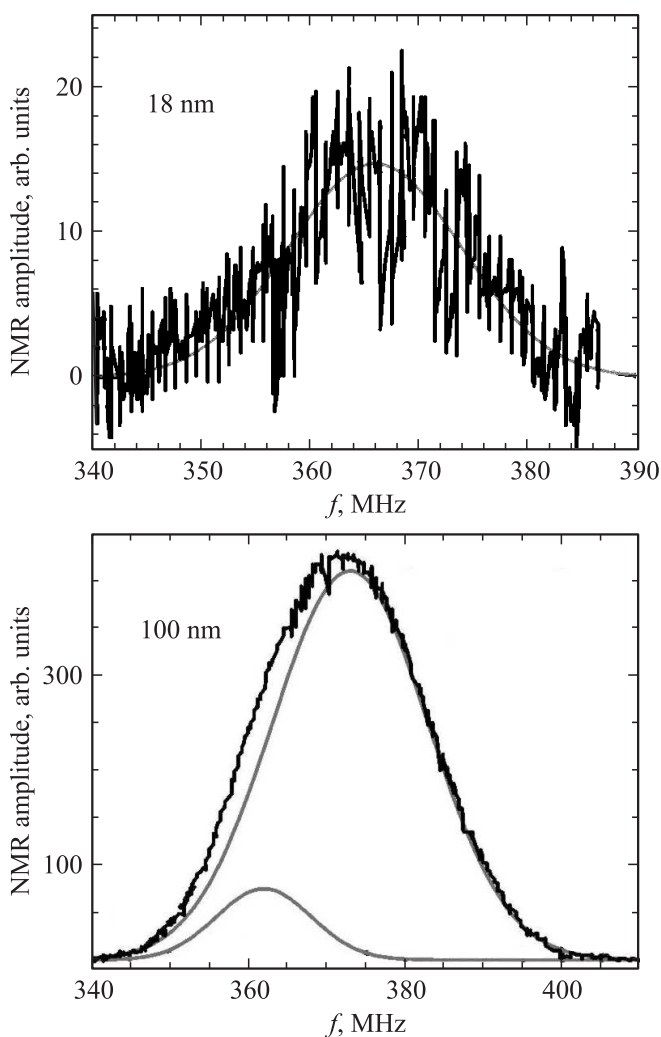


Рис. 1. ^{55}Mn ЯМР-спектры нанопорошков $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{MnO}_3$ с разным средним размером наночастиц (18 и 100 nm).

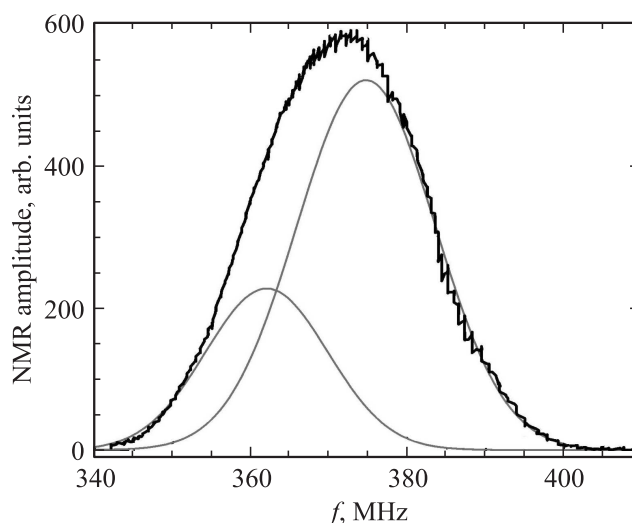


Рис. 2. ^{55}Mn ЯМР-спектр поликристаллического образца $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$.

ством возбуждаемых ядер, а также зависит от задержки между импульсами τ_{12} ($I_{\text{NMR}} \sim \exp[2\tau_{12}/T_2]$, где T_2 — время спин-решеточной релаксации). Постоянное магнитное поле создавалось электромагнитом.

В работах [10,11] показано, что явление фазовой внутренней сепарации ферромагнитной металлической фазы наблюдается в большом количестве манганитов, в частности в образцах $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$.

При исследовании нанопорошков состава $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{MnO}_3$ с размером наночастиц 18 и 100 nm методом ЯМР на ядрах ^{55}Mn обнаружено, что так же как и в работах [12,13] при уменьшении размера кристаллитов ниже критического размера наблюдается резкое падение интенсивности сигнала ЯМР, а также изменение формы спектра от сложной двухкомпонентной (частоты резонанса составляющих спектра равны 362 и 373 MHz) при размерах наночастиц 100 nm к простой однокомпонентной (частота резонанса спектра равна 365 MHz) при размерах наночастиц 18 nm (рис. 1).

Как было показано в работе [10], явление фазовой сепарации ферромагнитной металлической фазы в наиболее широком температурном диапазоне наблюдается в составе $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ с $x = 0.3$. Исследования поликристаллического образца данного состава при $T = 77$ K подтвердили, что при нулевом внешнем магнитном поле ЯМР-спектр от ферромагнитной фазы описывается двумя составляющими с разными локальными характеристиками (рис. 2). Спектр можно разложить на две обменные линии с разными основными резонансными частотами (365 и 373.9 MHz), что может соответствовать изменению величины сверхтонкого взаимодействия, а также уменьшению подвижности носителей заряда в областях, которым соответствует низкочастотная составляющая спектра, по сравнению с областями, которым соответствует высокочастотная составляющая.

Влияние внешнего постоянного магнитного поля на амплитуду ЯМР-сигнала поликристаллического образца на частоте 372 МГц, соответствующего максимуму спектра, показано на рис. 3. Видно, что при увеличении напряженности магнитного поля от 0 до ~ 1.2 кОе амплитуда сигнала слабо возрастает за счет увеличения намагниченности образца. При дальнейшем увеличении напряженности поля амплитуда ЯМР-сигнала плавно уменьшается, что связано с уменьшением коэффициента усиления ЯМР ($\eta \sim H_{hfi}/(H_A + H_0)$, где H_{hfi} — поле сверхтонкого взаимодействия на ядре, H_A — поле анизотропии, H_0 — внешнее магнитное поле). Такое плавное уменьшение интенсивности ЯМР сигнала при увеличении внешнего магнитного поля характерно для сигналов от доменов. Поле 1.2 кОе соответствует полю насыщения [19,20], при котором образец переходит в однодоменное состояние.

На рис. 4, *a* представлен ЯМР-спектр от поликристаллического образца, полученный при наложении внешнего магнитного поля с напряженностью 2.5 кОе, что вдвое выше поля насыщения. При такой напряженности поля вклад от доменных границ в ЯМР-спектр должен быть минимальным. Кроме того, известно [14], что скорость спин-решеточной релаксации ЯМР-сигнала T_2 от доменных границ на порядок больше, чем от доменов, и их вклад в ЯМР-спектр можно исключить при увеличении времени задержки между возбуждающими импульсами. Спектр ЯМР, полученный во внешнем магнитном поле 2.5 кОе и при большом значении времени задержки, показан на рис. 4, *b*.

Из рис. 4 видно, что несмотря на реализованные условия возбуждения ЯМР-сигнала, при которых должен быть исключен вклад от доменных границ, полученный спектр ЯМР состоит из двух обменных компонент, так же, как и на рис. 2.

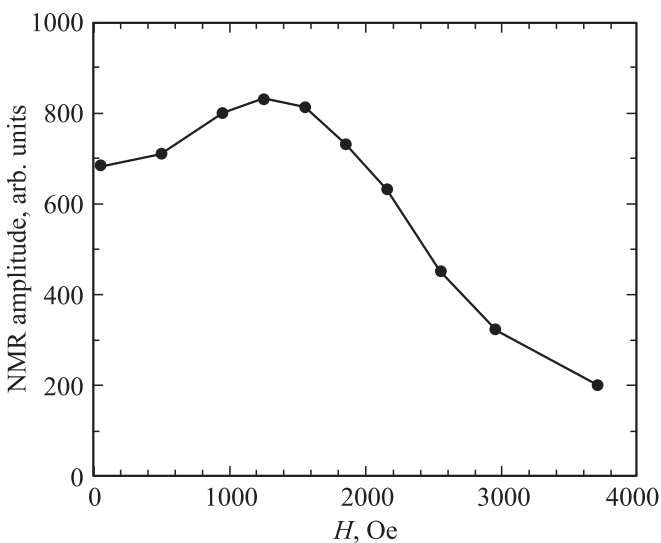


Рис. 3. Зависимость интенсивности ^{55}Mn ЯМР-спектра поликристаллического образца $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ от величины возбуждающего радиочастотного поля.

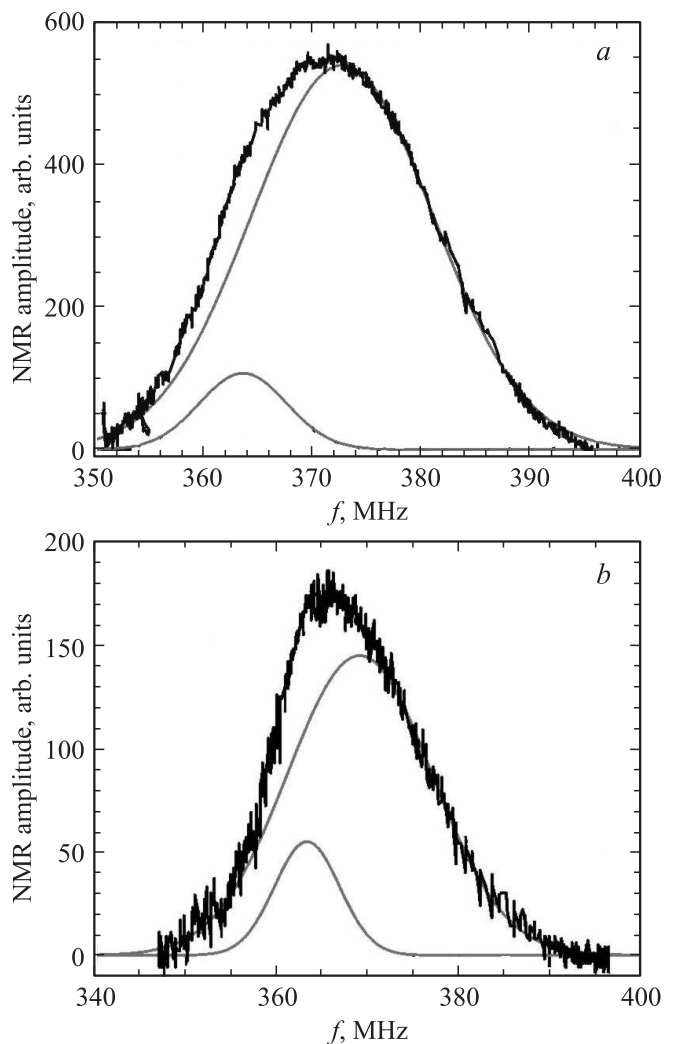


Рис. 4. ^{55}Mn ЯМР-спектры поликристаллического образца $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ во внешнем магнитном поле 2.5 кОе при временах задержки между возбуждающими импульсами 4.5 μs (*a*) и 20 μs (*b*). Компоненты спектра — амплитуда, arb.units., частота МГц и ширина МГц: *a*) 106, 363.5 и 9.4; 534, 372.6 и 19.7; *b*) 55, 363.3 и 8.4; 145, 369.1 и 18.7.

3. Обсуждение результатов

Из проведенных исследований можно сделать вывод, что влияние размерного фактора на явление фазовой сепарации является общим свойством манганитов и наблюдается как в системе $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ [12], так и в системе $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{MnO}_3$. Кроме того, исследования во внешнем магнитном поле показали, что в объемных образцах низкочастотный вклад в спектр ЯМР не связан с доменными границами, а возникает от доменов, так же как и высокочастотный вклад. В свою очередь, уменьшение амплитуды ЯМР-сигнала примерно на порядок величины при уменьшении среднего размера нанопорошка нельзя объяснить исчезновением доменной структуры. Исследования природы этого явления требует дальнейших исследований.

Автор благодарит С.Ф. Иванова за помощь в организации эксперимента, В.И. Марковича за предоставленные наноразмерные образцы, В.Д. Дорошева и В.Н. Криворучко за ценные замечания при обсуждении работы.

Список литературы

- [1] C. Zener. *Phys. Rev.* **82**, 403 (1951).
- [2] E. Dagotto, T. Hotta, A. Moreo. *Phys. Rep.* **344**, 1 (2001).
- [3] E.L. Nagaev. *Phys. Rev.* **346**, 387 (2001).
- [4] G. Matsumoto. *J. Phys. Soc. Jpn.* **29**, 606 (1970).
- [5] G.J. Tomka, P.C. Riedi, Cz. Kapusta, G. Balakrishnan, D.McK. Paul, M.R. Lees, J. Barratt. *J. Appl. Phys.* **83**, 7151 (1998).
- [6] J.-P. Renard, A. Anane. *Mat. Sci. Eng.* **B63**, 22 (1999).
- [7] М.М. Савоста, В.Д. Дорошев, В.И. Каменев, В.А. Бородин, Т.Н. Тарасенко, А.С. Мазур, М. Маришко. *ЖЭТФ* **124**, 633 (2003).
- [8] R.H. Heffner, J.E. Sonier, D.E. MacLaughlin, G.J. Nieuwenhuys, G. Ehlers, F. Mezei, S.-W. Cheong, J.S. Gardner, H. Röder. *Phys. Rev. Lett.* **85**, 3285 (2000).
- [9] V. Chechersky, A. Nath, C. Michel, M. Hervieu, K. Ghosh, R.L. Greene. *Phys. Rev.* **B62**, 5316 (2000).
- [10] M.M. Savosta, P. Novák. *Phys. Rev. Lett.* **87**, 137 204 (2001).
- [11] M.M. Savosta, P. Novák. *J. Magn. Magn. Mater.* **242–245**, 672 (2002).
- [12] А.С. Мазур, В.Н. Криворучко, И.А. Даниленко. *ФНТ* **33**, 1227 (2007).
- [13] V. Krivoruchko, T. Konstantinova, A. Mazur, A. Prokhorov, V. Varyukhin. *J. Magn. Magn. Mater.* **300**, e. 122 (2006).
- [14] Е.А. Туров, М.П. Петров. *Ядерный магнитный резонанс в ферро- и антиферромагнетиках*. Наука, М. (1969). 260 с.
- [15] J. Dho, N.H. Hur. *J. Magn. Magn. Mater.* **318**, 23 (2007).
- [16] V. Markovich, I. Fita, A. Wisniewski, G. Jung, D. Mogilyansky, R. Puzniak, L. Titelman, G. Gorodetsky. *Phys. Rev.* **B81**, 134 440 (2010).
- [17] P. Novák, M. Maryško, M.M. Savosta, A.N. Ulyanov. *Phys. Rev.* **B60**, 6655 (1999).
- [18] Т. Фаррар, Э. Беккер. *Импульсная и Фурье-спектроскопия ЯМР*. Мир, М. (1973). 166 с.
- [19] C.L. Yuan, Y. Zhu, P.P. Ong. *Sol. St. Commun.* **120**, 495 (2001).
- [20] N. Kumar, H. Kishan, A. Rao, V.P.S. Awana. *J. All. Comp.* **502**, 283 (2010).