

05

Магнитная микроструктура стронцийзамещенных ферроманганитов тулия $Tm_{0.65}Sr_{0.35}Mn_{1-x}Fe_xO_3$ ($x = 0.3-0.4$)

© И.И. Нигъматуллина¹, В.В. Парфенов¹, А.А. Родионов¹, Ш.З. Ибрагимов¹, Р.М. Еремина²

¹ Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия

² Казанский физико-технический институт КазНЦ РАН, Казань, Россия

E-mail: REremina@yandex.ru

(Поступила в Редакцию 5 марта 2012 г.)

Исследованы структурные и магнитные свойства керамики $Tm_{0.65}Sr_{0.35}Mn_{1-x}Fe_xO_3$ ($x = 0.3-0.4$) методами магнитного резонанса и дифференциального термомагнитного анализа. Обнаружено магнитное фазовое расслоение в структурно-однофазных образцах.

Работа поддержана Министерством образования и науки РФ (госконтракт № 16.552.11.7008).

1. Введение

В [1] представлены результаты исследования кристаллической структуры и магнитной микроструктуры ферроманганитов европия и тулия $R_{0.65}Sr_{0.35}Mn_{1-x}Fe_xO_3$ ($R = Eu, Tm$) методами рентгеноструктурного анализа и мессбауэровской спектроскопии. Сделан вывод, что в структурно-однофазных образцах ферроманганитов при концентрации катионов железа, превышающей 0.3 на формульную единицу (f.u.), наблюдается магнитное фазовое расслоение: в спектрах появляется набор секстетов, соответствующий магнитоупорядоченной фазе. При этом как по кристаллической структуре, так и по параметрам мессбауэровских спектров образцы этих двух лантаноидов отличны друг от друга даже при одинаковых концентрациях замещающего марганец катиона железа. Так, по данным рентгеноструктурного анализа ферроманганиты европия обладают структурой орторомбически искаженного перовскита, а ферроманганиты тулия — структурой ильменита ($FeTiO_3$) с гексагональной симметрией. В мессбауэровских спектрах ферроманганитов тулия кроме секстетов при комнатной температуре наблюдаются два парамагнитных дублета, в спектрах ферроманганитов европия — только один. Изомерные сдвиги у парамагнитных дублетов для всех образцов имеют примерно равную величину и соответствуют трехвалентному железу. Величина квадрупольного расщепления для дублетной структуры ферроманганитов европия и для одного из квадрупольных дублетов ферроманганитов тулия соответствует искаженному октаэдрическому кислородному окружению мессбауэровского катиона, а для второго дублета в $Tm_{0.65}Sr_{0.35}Mn_{1-x}Fe_xO_3$ она примерно в 2 раза больше и характерна для гексаэдрического окружения катиона Fe^{3+} . Но тип упорядочения „магнитной фазы“ установить только по мессбауэровским измерениям не удалось: магнитная сверхтонкая структура будет наблюдаться и в случае ферромагнитного, и в случае антиферромагнитного упорядочения.

Квадрупольные дублеты в мессбауэровских спектрах могут соответствовать как парамагнитному состоянию образца, так и „суперпарамагнитному“ — наличию в образцах микро- и нанокластеров с ферромагнитным упорядочением. Поэтому нами были выполнены магнитные измерения методом дифференциального термомагнитного анализа (ДТМА) и исследование спектров ЭПР ферроманганитов европия $Eu_{0.65}Sr_{0.35}Mn_{1-x}Fe_xO_3$ при $x = 0.25$ и 0.4 [2], которые подтвердили вывод о магнитном фазовом расслоении в образцах. В настоящей работе представлены результаты исследования магнитных свойств и ЭПР-спектров ферроманганитов тулия $Tm_{0.65}Sr_{0.35}Mn_{1-x}Fe_xO_3$ ($x = 0.3-0.4$) и проведено сравнение полученных данных с результатами структурных и мессбауэровских измерений.

2. Образцы и методика эксперимента

Ферроманганиты $Tm_{0.65}Sr_{0.35}Mn_{1-x}Fe_xO_3$ приготовленные по стандартной керамической технологии из смеси оксидов Tm_2O_3 , Mn_2O_3 , Fe_2O_3 и углекислого стронция $SrCO_3$. Оксид железа был обогащен изотопом ^{57}Fe до 25% для лучшей регистрации мессбауэровских спектров. Подробнее синтез образцов описан в [1]. Рентгеноструктурный анализ выполнен на дифрактометре МД-10. Мессбауэровские спектры получены при комнатной температуре и обработаны с помощью стандартной программы UNIVEM MS. Термомагнитный анализ образцов производился на установке ДТМА, основанной на методе Фарадея. Измерительная схема позволяет определять как абсолютную величину намагниченности образца, так и изменение ее первой производной (dJ/dT) в зависимости от температуры. Максимальная индукция магнитного поля 0.2 Т, чувствительность по магнитному моменту $5 \cdot 10^8 A \cdot m^2$ в поле 0.2 Т. Измерение температурной зависимости намагниченности насыщения J_S образцов выполнено в температурном интервале 100–900 К. Измерения спектров ЭПР осуществлены на спектрометре

Bruker EMX в температурном интервале 100–450 К на частоте 9.4 GHz.

3. Температурные зависимости намагниченности $Tm_{0.65}Sr_{0.35}Mn_{1-x}Fe_xO_3$

На рис. 1 приведены температурные зависимости намагниченности $J_S(T)$ образцов $Tm_{0.65}Sr_{0.35}Mn_{1-x}Fe_xO_3$. Все образцы имеют примерно одинаковое значение намагниченности как при комнатной, так и при низких температурах (см. таблицу).

Величина магнитного момента, приходящегося на одну формульную единицу, приблизительно в 2 раза больше, чем для ферроманганитов европия с той же концентрацией ионов железа и марганца [2], но тем не менее она не превышает $0.1 \mu_B/f.u.$ Это обстоятельство

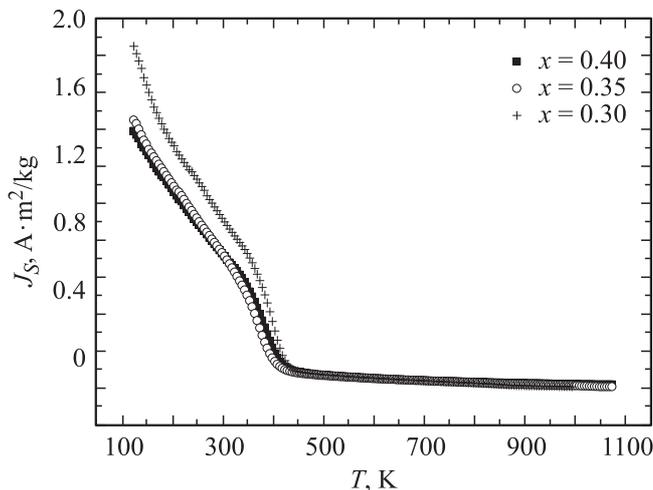


Рис. 1. Температурные зависимости намагниченности $J_S(T)$ образцов $Tm_{0.65}Sr_{0.35}Mn_{1-x}Fe_xO_3$.

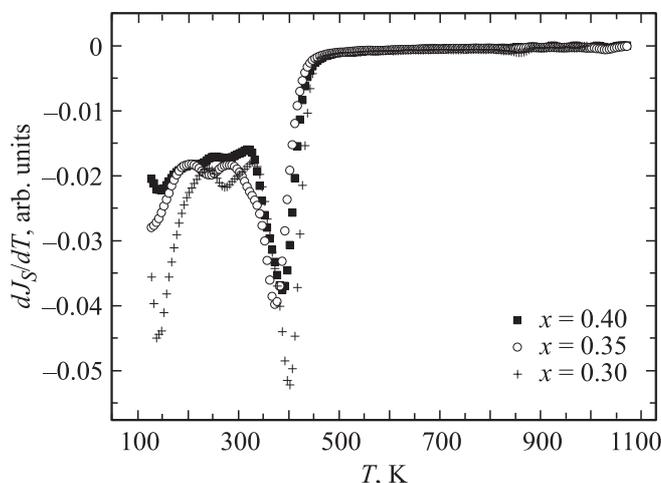


Рис. 2. Зависимости первой производной намагниченности образцов $Tm_{0.65}Sr_{0.35}Mn_{1-x}Fe_xO_3$ от температуры.

Намагниченность образцов при температурах 133 и 298 К (в скобках указано значение магнитного момента M)

Соединение	$J, A \cdot m^2/kg (M, \mu_B/f.u.)$		T_B, K
	133 К	298 К	
$Tm_{0.65}Sr_{0.35}Mn_{0.6}Fe_{0.4}O_3$	1.39 (0.055)	0.73 (0.029)	368
$Tm_{0.65}Sr_{0.35}Mn_{0.65}Fe_{0.35}O_3$	1.45 (0.058)	0.73 (0.029)	373
$Tm_{0.65}Sr_{0.35}Mn_{0.7}Fe_{0.3}O_3$	1.68 (0.067)	0.84 (0.034)	378

позволяет сделать вывод, что „магнитная“ составляющая мессбауэровских спектров, доля которой достигает 24% в образце с $x = 0.3$, относится к антиферромагнитной матрице. Для всех образцов на зависимостях $J_S(T)$ наблюдается резкий спад намагниченности, типичный для суперпарамагнитных частиц.

Как известно, частица начинает вести себя как „суперпарамагнитная“ при достижении определенной „блокирующей“ температуры — T_B , ниже которой время релаксации становится больше характерного времени эксперимента. Направление намагниченности таких частиц благодаря тепловым флуктуациям хаотически изменяется, тогда во внешнем магнитном поле такая частица ведет себя как парамагнитная даже ниже температуры магнитного упорядочения. Время релаксации определяется объемом частицы. Вследствие разброса частиц по размерам это приводит к ряду блокирующих температур, обусловленному этим разбросом. В таблице приведены максимальные значения температуры T_B . Погрешность измерения T_B на основе зависимостей (dJ/dT) не превышает $\pm 1 K$ (рис. 2).

Измерения полевой зависимости намагниченности показали, что насыщение намагниченности достигается уже в полях 100 мТ, т.е. кривые ДТМА $J(T)$ получены в полях насыщения. Следовательно, кривые ДТМА отражают поведение намагниченности ферромагнитных кластеров.

4. ЭПР спектроскопия ферроманганитов тулия

Спектры ЭПР $Tm_{0.65}Sr_{0.35}Mn_{1-x}Fe_xO_3$ ($x = 0.3, 0.35, 0.4$) измерены в X-диапазоне при температурах от 100 до 400 К. Температурная зависимость положений линий в спектре магнитного резонанса $Tm_{0.65}Sr_{0.35}Mn_{0.6}Fe_{0.4}O_3$ приведена на рис. 3. Спектр ЭПР состоит из двух линий с различным температурным поведением.

Форма линии описывалась выражением [3]

$$Y(H) \propto \frac{d}{dH} \left[\frac{\Delta H + \alpha(H - H_0)}{\Delta H^2 + (H - H_0)^2} + \frac{\Delta H - \alpha(H + H_0)}{\Delta H^2 + (H + H_0)^2} \right], \quad (1)$$

где α соответствует вкладу действительной части магнитной восприимчивости, ΔH — ширина линии, которая в данном соединении порядка величины резонансного

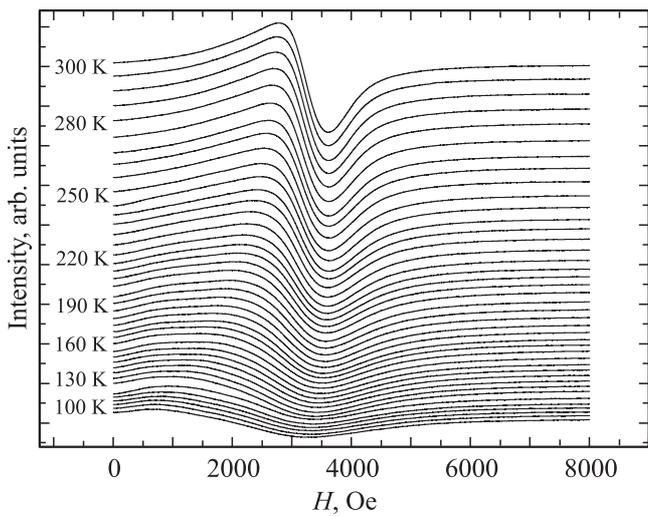


Рис. 3. Температурная зависимость положений линий в спектре магнитного резонанса $Tm_{0.65}Sr_{0.35}Mn_{0.6}Fe_{0.4}O_3$

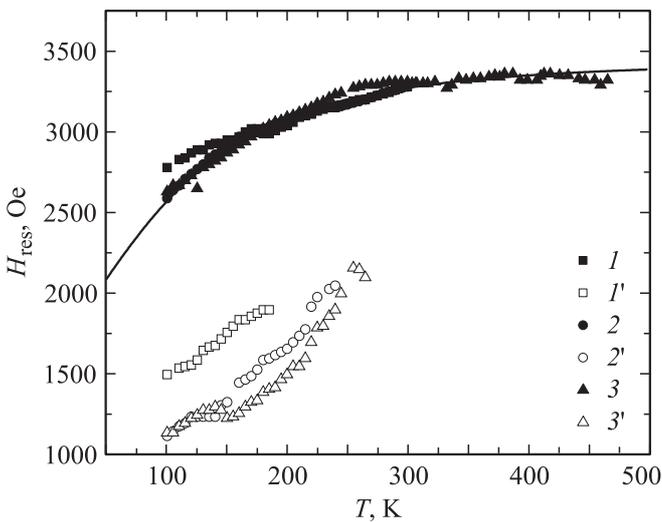


Рис. 4. Температурные зависимости положений линий магнитного резонанса в $Tm_{0.65}Sr_{0.35}Mn_{1-x}Fe_xO_3$. $x = 0.30$ (1, 1'), 0.35 (2, 2'), 0.40 (3, 3'). 1–3 — сигналы суперпарамагнитного резонанса, 1'–3' — линии с резонансным магнитным полем H_2 . Сплошная линия — расчет.

поля H_{res} . В выражении (1) необходимо учитывать циркулярную компоненту возбуждающего линейно поляризованного микроволнового поля и, следовательно, включать „резонанс“ с противоположным магнитным полем $-H_{res}$.

В области низких температур спектры магнитного резонанса демонстрируют поведение, типичное для суперпарамагнитных частиц: ширина линии возрастает с понижением температуры, а резонансное значение поля растет при повышении температуры и достигает постоянного значения. Как показано в работе [4], форма линии супермагнитного резонанса сильно зависит от магнитных свойств частицы, ее формы, функции

распределения по размерам частиц. На форму линии может также оказывать влияние глубина проникновения микроволнового поля, зависящая от температуры. Выделить все вклады однозначно не удастся, поэтому аппроксимация формы линии спектров проводилась по формуле (1), учитывающей вклады действительной и мнимой частей магнитной восприимчивости. Описать наблюдающуюся спектр только одной линией с $g \sim 2$ не удалось, для удовлетворительного описания экспериментальной кривой в низких магнитных полях необходимо было включить дополнительную линию в „половинном“ поле с $H_2 \sim 1000-2000$ Oe. Температурные зависимости положения линий магнитного резонанса для образцов с $x = 0.3, 0.35, 0.4$ представлены на рис. 4. Ход температурных зависимостей положений линий суперпарамаг-

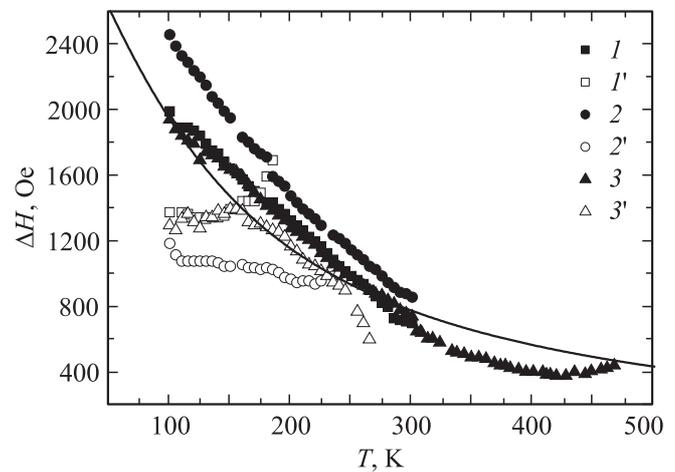


Рис. 5. Температурные зависимости ширины линий магнитного резонанса в $Tm_{0.65}Sr_{0.35}Mn_{1-x}Fe_xO_3$. Обозначения те же, что на рис. 4.

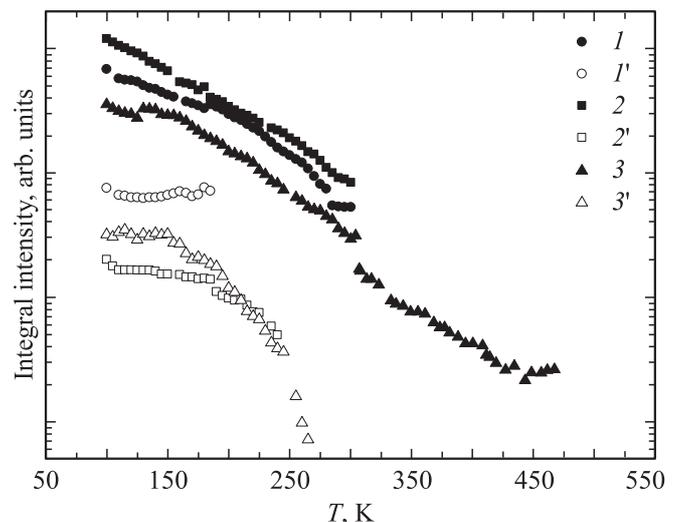


Рис. 6. Температурные зависимости интегральной интенсивности линий магнитного резонанса в $Tm_{0.65}Sr_{0.35}Mn_{1-x}Fe_xO_3$. Нумерация кривых соответствует рис. 4.

нитного резонанса с $g \sim 2$ в $\text{Tm}_{0.65}\text{Sr}_{0.35}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ не зависит от концентрации железа и практически совпадает для всех образцов.

Температурные зависимости ширин линий магнитного резонанса приведены на рис. 5. Во всех исследуемых образцах ширины линий суперпарамагнитного резонанса уменьшаются с ростом температуры от 100 до 350 К. В образце с $x = 0.35$ ширина линии парамагнитного резонанса на 200 Ое больше, чем для образцов с $x = 0.3, 0.4$.

Температурные зависимости интегральных интенсивностей линий суперпарамагнитного резонанса $\text{Tm}_{0.65}\text{Sr}_{0.35}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x = 0.3, 0.35, 0.4$) приведены на рис. 6. Интенсивность линии с $H_2 \sim 1000\text{--}2000$ Ое больше чем на порядок величины ниже интенсивности линии с $g \sim 2$; возможно, она имеет другую природу и может быть связана либо с изолированными ионами Fe^{3+} [4], либо с температурным изменением ланжевенского параметра для ансамбля частиц с положительной одноосной анизотропией [5]. Для ферроманганитов европия интегральная интенсивность ферромагнитного сигнала больше, чем парамагнитного [2].

5. Обсуждение

Температурные зависимости положений и ширин линии магнитного резонанса в $\text{Tm}_{0.65}\text{Sr}_{0.35}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ характерны для суперпарамагнитных частиц [4–7]. Если энергия Зеемана преобладает над энергией магнитной анизотропии частицы, то эффективное поле имеет вид

$$H_{\text{eff}} = H_0 + H_{\text{aniz}} + H_d, \quad (2)$$

где H_0 — внешнее поле, при котором наблюдается резонанс, H_{aniz} — поле анизотропии суперпарамагнитной частицы, H_d — размагничивающее поле. Для простоты анализа мы предполагаем, что частицы имеют сферическую форму. Согласно [4,6,7], температурная зависимость резонансного поля определяется выражением

$$H_{\text{res}} = \frac{H_0^2}{H_0^2 + \Delta_B^2} \sqrt{2H_0 (H_0^2 + \Delta_B^2)^{1/2} - H_0^2 - \Delta_B^2}, \quad (3)$$

где Δ_B — ширина линии суперпарамагнитной частицы.

Температурная зависимость ширины линии магнитного резонанса имеет вид

$$\Delta_B = \Delta_0 L \left(\frac{MVH_{\text{eff}}}{k_B T} \right) G \left(\frac{KV}{k_B T} \right). \quad (4)$$

Здесь k_B — постоянная Больцмана, $L(x) = \text{cth}x - 1/x$ — функция Ланжевена, $x = MVH_{\text{eff}}/k_B T$, M — намагниченность единицы объема, V — объем частицы, $G(y)$ — функция, зависящая от поля анизотропии. В случае аксиальной симметрии, которая наиболее вероятна для кристаллов с гексагональной

кристаллической решеткой,

$$G(y) = \frac{1}{L(y)} - \frac{3}{y}, \quad (5)$$

где $y = KV/k_B T$ характеризует отношение энергии магнитной анизотропии к температуре, K — константа магнитной анизотропии.

На рис. 4, 5 сплошными линиями показаны результаты совместной аппроксимации температурных зависимостей положения и ширины линии магнитного резонанса по формулам (2)–(5). При аппроксимации экспериментальных данных были получены следующие параметры: $H_0 = 3440$ Ое, $H_{\text{aniz}} + H_d = 1000$ Ое, $MV = 0.53$ К/Ое, $KV = 400$ К, $\Delta_0 = 3500$ Ое.

Значение отношения $KV/MV = 754$ Ое совпадает с полученной величиной поля анизотропии, если учесть, что в параметр $H_{\text{aniz}} + H_d = 1000$ Ое вносит вклад размагничивающий фактор, предположительно обусловленный сферической формой частицы. Полученная величина поля анизотропии хорошо согласуется с параметрами магнитной анизотропии для ферромагнитных кластеров в $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ [8] и $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ [9]. Используя полученное значение KV и константу анизотропии для наночастиц $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$, определенную из анализа спектров суперпарамагнитного резонанса в [7] ($K = 1.6 \cdot 10^4$ Дж/м³), получим объем суперпарамагнитной частицы $V \approx 350$ нм³, что соответствует диаметру частицы $d \approx 8\text{--}9$ нм.

Согласно данным магнитного резонанса, в температурной области от 100 до 400 К ферромагнитные кластеры в ферроманганитах тулия ведут себя как ансамбль слабозаимодействующих однодоменных суперпарамагнитных частиц.

6. Заключение

Комплексное исследование методами магнитного резонанса и дифференциального термомагнитного анализа стронцийзамещенных ферроманганитов тулия $\text{Tm}_{0.65}\text{Sr}_{0.35}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x = 0.3, 0.35, 0.4$) показало, что спектры магнитного резонанса являются характерными для ансамбля слабозаимодействующих однодоменных суперпарамагнитных частиц. Оценен объем частиц, составляющий 350 нм³. Эти результаты находятся в хорошем согласии с ранее выполненными мессбауэровскими измерениями. Измерения намагниченности методом ДТМА свидетельствуют об антиферромагнитном типе упорядочения матрицы образцов с $x = 0.3\text{--}0.4$. В ферроманганитах тулия доля ферромагнитной фазы меньше, чем в ферроманганитах европия.

Список литературы

- [1] Ш.Ш. Башкиров, Н.В. Болтакова, В.В. Парфенов, Р.А. Назипов, А.В. Пятаев, И.А. Габидуллин. Изв. РАН. Сер. физ. 74, 373 (2010).

- [2] Р.М. Еремина, И.И. Нигьматуллина, В.В. Парфенов, Ш.З. Ибрагимов, А.В. Пятаев, Р.А. Назипов. ФТТ **52**, 2245 (2010).
- [3] J.P. Joshi, S.V. Bhat. J. Magn. Res. **168**, 284 (2004).
- [4] R. Berger, J.-C. Bissey, J. Kliava, H. Daubric. J. Estournes. J. Magn. Magn. Mater. **234**, 535 (2001).
- [5] Ю.Л. Райхер, В.И. Степанов. ЖЭТФ **101**, 1409 (1992).
- [6] N.E. Domracheva, A.V. Ryataev, R.A. Manarov, M.S. Gruzdev. Chem. Phys. Chem. **12**, 3009 (2011).
- [7] В.Н. Криворучко, А.И. Марченко, А.А. Прохоров. ФНТ **33**, 578 (2007).
- [8] 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, Y. Tokura. Phys. Rev. Lett. **95**, 257 202 (2005).
- [9] Р.М. Еремина, И.В. Яцык, Я.М. Муковский, Х.-А. Круг фон Нидда, А. Лоидл. Письма в ЖЭТФ **85**, 57 (2007).