

PACS numbers: 68.55.J-, 71.30.+h, 75.47.Gk, 75.47.Lx, 76.30.-v, 76.50.+g

Електронний спіновий резонанс у керамічних зразках лантан-бісмутового манганіту $\text{La}_{0,925}\text{Bi}_{0,075}\text{MnO}_3$

О. І. Товстолиткін, Т. І. Полек, Д. Й. Под'яловський,
Т. М. Тарасенко*, З. Ф. Кравченко*, В. В. Бурховецький*

*Інститут магнетизму НАН України та МОН України,
бульв. Акад. Вернадського, 36^б,
03142 Київ, Україна*

**Донецький фізико-технічний інститут ім. О. О. Галкіна НАН України,
просп. Науки, 46,
03680 Київ, Україна*

Досліджено електричні та резонансні властивості зразків $\text{La}_{0,925}\text{Bi}_{0,075}\text{MnO}_3$, виготовлених золь-гель-методом. Виміри виконували в області температур 110–395 К. Проаналізовано температурні залежності параметрів електронного спінового резонансу: резонансного поля, ширини резонансної лінії, інтенсивності сигналу. На основі одержаних даних зроблено висновки про співіснування нижче 185 К феромагнетної та парамагнетної фаз. Виявлено сильний вплив феромагнетної фази на резонансні умови парамагнетної фази, що проявляється в залежності параметрів лінії парамагнетного резонансу від параметрів феромагнетної фази.

Ключові слова: заміщені манганіти, перехід метал-діелектрик, електронний спіновий резонанс, магнетоопір.

Исследованы электрические и резонансные свойства изготовленных

Correspondence author: Oleksandr Ivanovych Tovstolytkin
E-mail: atovmail@gmail.com

*Institute of Magnetism, N.A.S. of Ukraine and M.E.S. of Ukraine,
36^b Acad. Vernadsky Blvd., 03142 Kyiv, Ukraine*

**Donetsk Institute for Physics and Engineering Named After O. O. Galkin, N.A.S.U.,
46 Nauky Ave., 03680 Kyiv, Ukraine*

O. I. Tovstolytkin, T. I. Polek, D. J. Pod'yalovskii, T. M. Tarasenko, Z. F. Kravchenko,
and V. V. Burkhovetskyi
Electron Spin Resonance in Ceramic Samples of Lanthanum-Bismuth Manganite
 $\text{La}_{0,925}\text{Bi}_{0,075}\text{MnO}_3$, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **37**, No. 11: 1503–1516 (2015) (in
Ukrainian).

золь-гель-методом образцов $\text{La}_{0,925}\text{Bi}_{0,075}\text{MnO}_3$. Измерения выполняли в области температур 110–395 К. Выполнен анализ температурных зависимостей параметров электронного спинового резонанса: резонансного поля, ширины резонансной линии, интенсивности сигнала. На основании полученных результатов сделан вывод о сосуществовании ниже 185 К ферромагнитной и парамагнитной фаз. Обнаружено сильное влияние ферромагнитной фазы на резонансные условия парамагнитной фазы, которое проявляется в зависимости параметров линии парамагнитного резонанса от параметров ферромагнитной фазы.

Ключевые слова: замещённые манганиты, переход металл-диэлектрик, электронный спиновый резонанс, магнитосопротивление.

Electrical and resonance properties of $\text{La}_{0,925}\text{Bi}_{0,075}\text{MnO}_3$ samples fabricated by sol-gel method are studied in the work. The measurements are carried out in the temperature range of 110–395 K. Temperature dependences of the parameters of electron spin resonance spectra, including resonance field, width of resonance line, and signal intensity are analysed. Based on the obtained results, it is concluded that ferromagnetic and paramagnetic phases coexist below 185 K. Strong influence of ferromagnetic phase on the resonance conditions of paramagnetic phase is revealed. It manifests itself by the dependence of the resonance parameters of paramagnetic phase on the parameters of ferromagnetic phase.

Key words: substituted manganites, metal-dielectric transition, electron spin resonance, magnetoresistance.

(Отримано 2 червня 2015 р.)

1. ВСТУП

Заміщені перовськітоподібні манганіти, які задаються загальною формулою $\text{R}_{1-x}\text{M}_x\text{MnO}_3$, де R — рідкісноземельний елемент (La, Pr, Nd), а M — йон лужного або лужноземельного елемента (Na, Ca, Sr, Ba), привертають до себе увагу через низку унікальних властивостей [1, 2]. Високий ступінь спінової поляризації, фазовий перехід ферромагнетний провідник-парамагнетний напівпровідник і, нарешті, ефект колосального магнетопору (КМО) — одні з найважливіших властивостей, притаманних даним матеріалам.

У цьому плані найбільш вдалими виявилися манганіти з $\text{R} = \text{La}$, оскільки саме для них були відкриті наддефекти. Зокрема, в 1994 році вперше спостерігалось явище колосального магнетопору в плівках $(\text{La}, \text{Ca})\text{MnO}_3$ [3]. Значення магнетопору сягали 127000%, проте за температури 77 К. Пізніше, вже у системі $(\text{La}, \text{Sr})\text{MnO}_3$, ефект КМО спостерігався при рекордних температурах для манганітів — 370 К, але значення самого ефекту становило $\cong 30\%$ [4].

Заміщені манганіти мають структуру деформованого перовськіту (загальна формула ABO_3), до того ж 3d-йони Мангану розділені йо-

нами кисню. Саме від процесів у ланцюзі Mn–O–Mn і залежать магнетні та транспортні властивості манганітів. При легуванні сполуки $\text{La}^{3+}\text{Mn}^{3+}\text{O}_3$ двовалентними катіонами, наприклад, такими як Ca^{2+} чи Sr^{2+} , частина йонів Мангану з валентним станом Mn^{3+} переходить у стан Mn^{4+} для збереження електронейтральності. Утворений змішаний валентний стан призводить до зміни взаємодії в ланцюзі Mn–O–Mn і до переходу вихідної сполуки $\text{La}^{3+}\text{Mn}^{3+}\text{O}_3$ з антиферомагнетного напівпровідникового стану до феромагнетного надпровідного стану.

З іншого боку, перовськітовий мангановий оксид BiMnO_3 є мультифероїком, в якому одночасно співіснують сегнетоелектрична і феромагнетна фази [5]. Специфічна кристалічна структура і орбітальне впорядкування в BiMnO_3 обумовлені стереохемією ізольованої пари $6s^2$ -електронів йонів Bi^{3+} , які відіграють виняткову роль у виникненні спонтанного сегнетоелектричного впорядкування [6].

Причини антиферомагнетизму/феромагнетизму манганітів можна пояснити надобмінною взаємодією між йонами $\text{Mn}^{3+(4+)}$ і $\text{Mn}^{3+(4+)}$, а також подвійним обміном між Mn^{4+} і Mn^{3+} [1, 4]. Надобмінна взаємодія сприяє встановленню антиферомагнетного впорядкування, тоді як подвійний обмін лежить в основі феромагнетного спінового впорядкування. Саме конкуренція між цими двома взаємодіями і визначає магнетні та транспортні властивості даної системи. Ще одним фактором, який впливає на властивості манганітів, є середній розмір йона в А позиції ($\langle r_A \rangle$), оскільки від цього розміру залежить ступінь спотворення кристалічної ґратниці, а отже, і кут у ланцюзі Mn–O–Mn.

З погляду на вищевикладене, цікавими для дослідження є манганіти, в яких La^{3+} заміщений на Bi^{3+} . Як було сказано вище, вихідна сполука LaMnO_3 є напівпровідником з антиферомагнетним упорядкуванням. У той же час, BiMnO_3 проявляє феромагнетне впорядкування йонів Мангану Mn^{3+} ($T_C < 103 \text{ K}$). Йонні радіуси Лантану і Бісмуту є близькими: $r(\text{La}^{3+}) = 1,16 \text{ \AA}$, $r(\text{Bi}^{3+}) = 1,17 \text{ \AA}$ [19]. Отже, заміщення La^{3+} на Bi^{3+} не призводитиме до зміни валентного стану йонів Мангану, а незначна відмінність в йонних радіусах йонів не повинна призводити до сильних деформацій кристалічної ґратниці. Однак, як було показано в цілій низці робіт [7–10], заміщення Лантану на Бісмут показує кардинально відмінні властивості від вихідних сполук, а питання щодо природи феромагнетизму Bi -заміщених манганітів досі залишається відкритим.

Причини виникнення значних структурних спотворень у бісмут-заміщеному манганіті можуть бути пов'язані як з ефектом Яна–Теллера, так і зі специфічною поляризацією $6s^2$ вільних пар електронів, яка характерна для Bi^{3+} [11]. Ефект Яна–Теллера спричинений двократним виродженням e_g енергетичного рівня йона Mn^{3+} . Орбітальне виродження легко знімається локальною деформацією

октаедра MnO_6 . У цьому випадку спотворення Яна–Теллера викликають напруження в кристалічній ґратниці. Електронегативність Ві підвищує гібридизацію між $6s$ -орбіталями Bi^{3+} і $2p$ -орбіталями O^{2-} і може теж викликати локальні спотворення. Зокрема, в роботі [12] було показано, що кут у ланцюзі $Mn-O-Mn$ в сполуці Ві-заміщеного манганіту становить 159° і є меншим, ніж у випадку незаміщеного манганіту, що є підтвердженням появи локальних спотворень.

В останнє десятиліття виконано значну кількість досліджень магнетних, електричних та діелектричних властивостей системи $(La, Bi)MnO_3$, в яких вивчалися як окремі особливості магнетного та сегнетоелектричного впорядкувань, так і взаємодія між цими компонентами [13–15]. У літературі є багато даних, що стосуються дослідження зразків як в широкому інтервалі заміщень [6–8, 15], так і при певних фіксованих концентраціях [16, 17]. На основі магнетометричних вимірювань у роботі [18] було побудовано магнетну фазову діаграму сполуки $La_{1-x}Bi_xMnO_3$ в широкому інтервалі заміщень. Авторами встановлено, що в даній сполуці відбувається фазовий перехід через змішані магнетні стани від слабо феромагнетного стану до феромагнетного при вмісті Бісмуту $x \cong 0,7$ і температурі 87 К.

На магнетний фазовий склад сильно впливає стехіометрія за киснем. Так в роботі [6] було досліджено систему $La_{1-x}Bi_xMnO_{3+\delta}$ і виявлено, що при надлишку кисню сполука є феромагнетиком, і при концентрації Бісмуту на рівні 70% відбувається перехід у стан спінового скла. У роботі [7] було відмічено, що при $x = 0,2$ спостерігається максимум магнетоопору ($MR \cong 400\%$), що і було причиною для подальшого дослідження цього складу [16].

Особливістю бісмутзаміщених манганітів є те, що заміщення навіть незначної частки Лантану ($\cong 10\%$) призводить до сильної зміни його властивостей: температури Кюрі, резистивних та магнетоелектричних [6–8, 11]. Проте до цього часу зовсім мало робіт, в яких дослідження виконувалися на зразках з малими концентраціями Ві. Тому цікавим є дослідження лантан-бісмутових манганітів з концентраціями Ві $< 10\%$. Так в роботах [19, 20] досліджувалися зразки $La_{1-x}Bi_xMnO_3$ при $x < 10\%$ і було встановлено, що навіть незначне заміщення Лантану Бісмутом призводить до появи феромагнетного впорядкування. Проте, основна увага в згаданих роботах приділялася магнетокалоричним властивостям сполуки. Дослідження впливу легування в області малих концентрацій Ві ($\geq 5\%$) на транспортні властивості лантан-стронційового манганіту було виконано в роботі [21]. Результати роботи в цілому підтверджують існування широкої температурної області, в якій відбувається перехід з парамагнетної у феромагнетну фазу, а також зменшення провідності та температури переходу провідник–напівпровідник. Проте, результати щодо співіснування різних магнетних фаз одер-

жано непрямыми методами.

Отже, проблема магнетного фазового складу слабколегованих манганітів майже не представлена в літературі. У нашій роботі методом електронного спінового резонансу було детально досліджено магнетний фазовий склад сполуки LaMnO_3 , слабко легованої Bi , та особливості його зміни з температурою. При цьому дослідження виконувалися як в області низьких температур (змішаний магнетний стан), так і в чисто парамагнетній області (до 370 К).

2. ЗРАЗКИ ТА МЕТОДИ ЇХ ДОСЛІДЖЕННЯ

Зразки $\text{La}_{0,925}\text{Bi}_{0,075}\text{MnO}_3$ були синтезовані золь-гель-методом з оксидів La_2O_3 , Bi_2O_3 , Mn_3O_4 . Розмір частинок одержаного порошку становив ≤ 40 нм. Рентгеноструктурні дослідження, виконані на дифрактометрі ДРОН-3, показали, що синтезований порошок є однофазним і має псевдокубічну структуру. Після цього синтезований порошок спікали у вигляді спресованих брусочків розміром $5 \times 5 \times 15$ мм³ (тиск у прес-формі — 2 кбар) при температурі 1100°C протягом 30 год. Після такого оброблення кристалічна структура зразка $\text{La}_{0,925}\text{Bi}_{0,075}\text{MnO}_3$ була ідентифікована як ромбоєдрична $R\bar{3}c$.

Мікроструктурні дослідження виконували з використанням сканівного електронного мікроскопа ISM-6490LV (JEOL, Японія). На рисунку 1 представлено результати дослідження морфології поверхні злому зразка $\text{La}_{0,925}\text{Bi}_{0,075}\text{MnO}_3$ методом сканівної електронної мікроскопії.

Середній розмір гранул складає приблизно 10 мкм, частина з них має добре виражене ограновування. Гранули мають велику поверхню стикання, сам зразок є низькопористим.

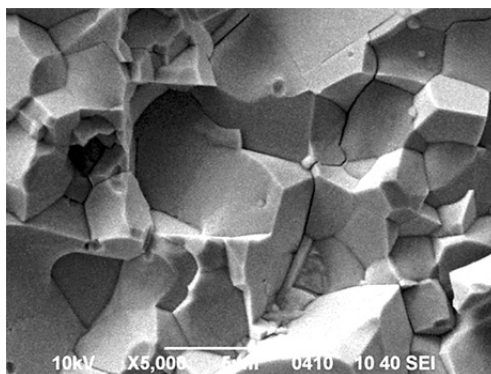


Рис. 1. Морфологія поверхні злому зразка $\text{La}_{0,925}\text{Bi}_{0,075}\text{MnO}_3$. Збільшення 5000.

Fig. 1. Surface morphology of fracture for $\text{La}_{0,925}\text{Bi}_{0,075}\text{MnO}_3$ sample. Magnification 5000.

Дослідження електронного спінового резонансу (ЕСР) виконувалися за допомогою спектрометра ELEXSYS E500 на частоті $\nu = 9,44$ ГГц, в широкому інтервалі температур (110–370 К). Резонансні вимірювання виконувалися для вирізаних пластинок з розмірами $5 \times 5 \times 2$ мм³ при паралельній (\parallel) та перпендикулярній (\perp) орієнтації площини пластинок відносно магнетного поля.

Температурні вимірювання електроопору виконувалися чотироточковою методою в інтервалі 77–320 К. Для досліджень використовувалася комплексна вимірювальна система, яка складалася з прецизійної аналогової електроніки, 12-розрядного швидкодіючого аналого-цифрового перетворювача і комп'ютерного блока оброблення результатів експерименту в режимі реального часу.

3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

На рисунку 2 зображено вибрані диференційні спектри ЕСР зразка $\text{La}_{0,925}\text{Vi}_{0,075}\text{MnO}_3$ в інтервалі температур від 110 до 190 К для двох орієнтацій пластинки відносно зовнішнього магнетного поля. При високих температурах (190 К і вище) спостерігається одиночна лінія парамагнетного резонансу, положення якої не залежить від орієнтації пластини в магнетному полі. Зі зниженням температури лінія розщеплюється, що свідчить про появу нової магнетної фази. До того ж резонансне поле залежить від орієнтації зразка в магнетному полі, що є характерним для феромагнетної фази. З подальшим зниженням температури резонансне поле новоутвореної фази збільшується (для перпендикулярної орієнтації), що свідчить про збільшення намагнетованості феромагнетної фази. Оскільки складний характер спектра спостерігається аж до температури 110 К, можна говорити про співіснування в певному температурному діязоні парата феромагнетного впорядкувань у системі $\text{La}_{0,925}\text{Vi}_{0,075}\text{MnO}_3$.

Для більш детального аналізу магнетного фазового складу нами було виконано аналіз спектрів ЕСР, зображених на рис. 2. Спектри були представлені як суперпозиція двох ліній, кожна з яких є похідною Лоренціяна:

$$\frac{dI}{dH} = \frac{2A}{\pi} \frac{d}{dH} \left\{ \frac{\Delta H}{4(H - H_0)^2 + \Delta H^2} \right\}, \quad (1)$$

де H_0 — резонансне поле, ΔH — ширина резонансної лінії.

Одержана температурна залежність резонансних полів для кожної з ліній поглинання показана на рис. 3. Як видно з рисунка, фазовий перехід з парамагнетного в феромагнетний стан відбувається в широкому температурному інтервалі.

Хід резонансних полів новоутвореної фази є характерним для феромагнетних плівок (пластин) — зі зниженням температури ре-

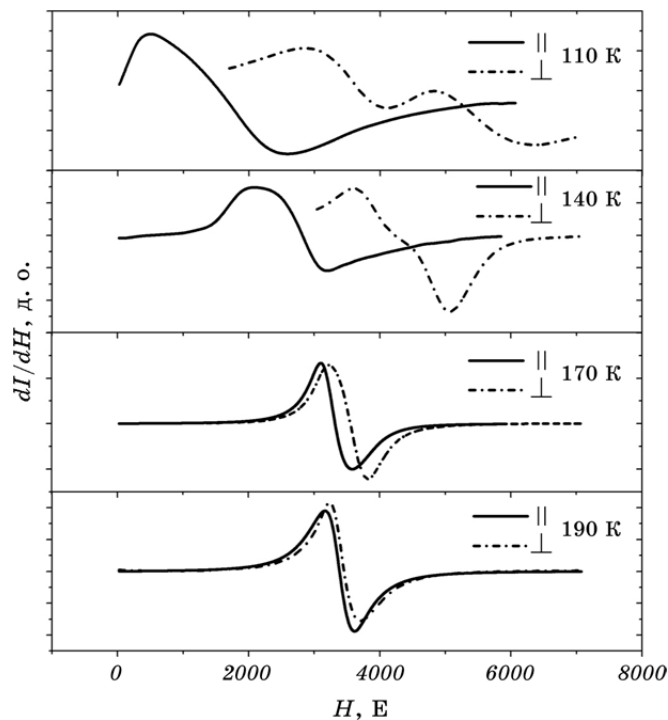


Рис. 2. Спектри ЕСР пластинок кераміки $\text{La}_{0.925}\text{Bi}_{0.075}\text{MnO}_3$ для випадків паралельної та перпендикулярної орієнтацій зовнішнього магнетного поля щодо площини пластинки.

Fig. 2. ESR spectra of $\text{La}_{0.925}\text{Bi}_{0.075}\text{MnO}_3$ ceramic plates for cases of parallel and perpendicular orientations of the external magnetic field relative to the plane of the plate.

резонансне поле зменшується для паралельної орієнтації і збільшується у випадку перпендикулярної орієнтації зовнішнього магнетного поля [22]. З використанням Кіттелевого рівняння для плівки (пластини) побудовано температурну залежність ефективної намагнетованості M_{eff} , зображену на вставці до рис. 3.

Результати вимірювання температурної залежності резонансних полів свідчать, що в області співіснування феро- та парамагнетної фази феромагнетна фаза істотно впливає на умови резонансу парамагнетної фази. Ефект зміни резонансного поля парамагнетної фази в присутності феромагнетної описаний низкою авторів [23, 24, 25]. Як було відмічено, ключову роль у впливі зміни резонансного поля парамагнетної фази має форма феромагнетного зародка [25, 26], зокрема, були виконані теоретичні розрахунки впливу параметрів феромагнетної фази на резонансне поле парамагнетної для випадку сферичних зародків та зародків у формі сплюсненого еліпсоїда.

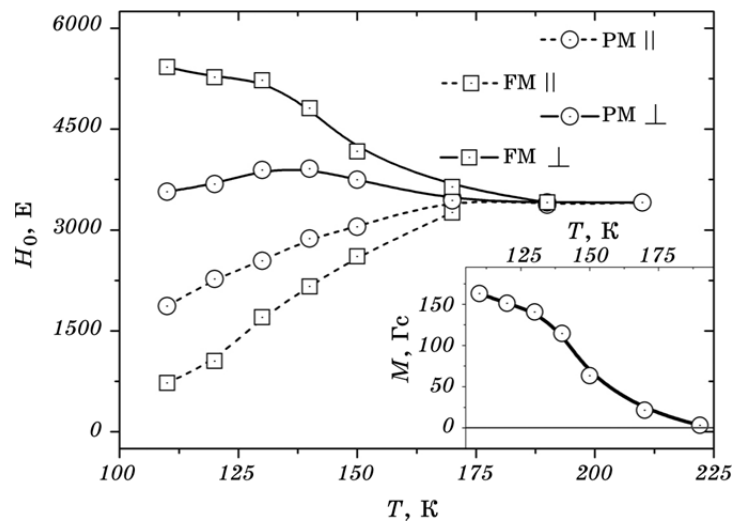


Рис. 3. Залежності резонансного поля парамагнетної та феромагнетної фаз від температури для зразка $\text{La}_{0.925}\text{Bi}_{0.075}\text{MnO}_3$. На вставці зображена залежність ефективної намагнетованості від температури.

Fig. 3. Temperature dependences of the resonance fields of the paramagnetic and ferromagnetic phases of $\text{La}_{0.925}\text{Bi}_{0.075}\text{MnO}_3$ sample. Insert shows the dependence of effective magnetization on temperature.

Дослідження парамагнетного резонансу було виконано також для області високих температур (> 300 K). Результати вимірювань для вибраних температур показані на рис. 4. Як видно з рисунка, спектри поглинання є одиночними, кожен з них описується Лоренцевою формулою, а характер зміни параметрів резонансної кривої (резонансне поле, ширина лінії, інтенсивність поглинання) з ростом температури є типовим для чисто парамагнетної речовини [22].

Температурні залежності ширини лінії ΔH [27] зображено на рис. 5. Залежність $\Delta H(T)$ показує локальний мінімум T_{\min} , який знаходиться поблизу температури фазового переходу [28]. Така поведінка є типовою для заміщених манганітів [27, 28].

Ширина сигналу ЕСР є важливою характеристикою магнетних речовин, особливо манганітів. Існує кілька підходів до опису залежності $\Delta H(T)$. Найчастіше $\Delta H(T)$ аналізується в межах моделю малих поляронів. Хоча є роботи, в яких стверджується, що при значних деформаціях, викликаних різницею в йонних радіусах легувального та основного елементів, необхідно застосовувати модель зі змінною довжиною стрибка (variable range hopping (VRH)) [29]. Оскільки у випадку зразка $\text{La}_{0.925}\text{Bi}_{0.075}\text{MnO}_3$ йонні радіуси Лантану та Бісмуту відрізняються слабо, нами було використано модель малих поляронів. При застосуванні моделю малих поляронів вище

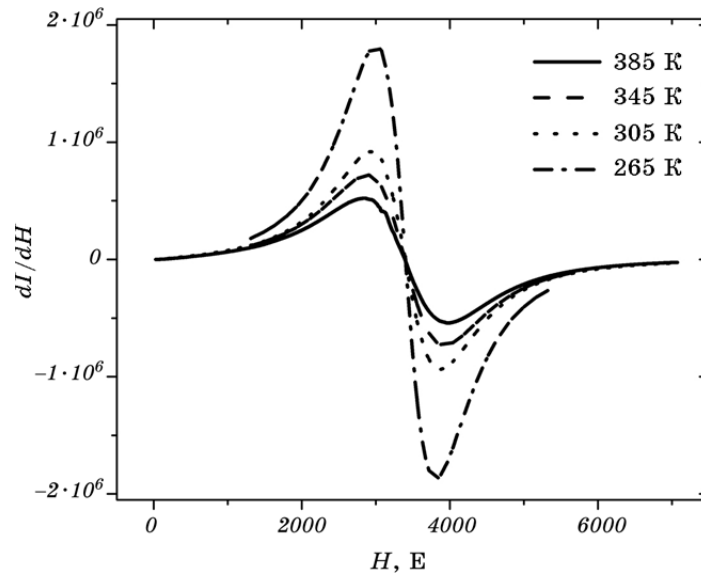


Рис. 4. Спектри електронного спінового резонансу $\text{La}_{0.925}\text{Bi}_{0.075}\text{MnO}_3$ для температур, вищих за кімнатну.

Fig. 4. Electron spin resonance spectra of $\text{La}_{0.925}\text{Bi}_{0.075}\text{MnO}_3$ at high temperatures.

температури T_{\min} температурна залежність сигналу $\Delta H_{\text{pp}}(T)$ описується наступною формулою:

$$\Delta H = \Delta H_0 + (A/T) \exp(-E_p/k_B T), \quad (2)$$

де ΔH_0 та A — константи, k_B — Больцманова стала, E_p — енергія активації. Із застосуванням формули (1) до експериментальних даних було одержано значення енергії активації, що дорівнює $\cong 52$ меВ. Одержані раніше значення енергії активації в моделю провідності малих поляронів для системи $\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x\text{MnO}_3$ з $x = 0,2$ становили $\cong 80$ меВ [17, 16]. Зважаючи на те, що зі збільшенням концентрації Бісмуту провідність матеріялу різко зменшується [7, 15, 20], одержаний нами результат можна вважати таким, що відповідає загальній тенденції зміни транспортних властивостей легovanого манганіту.

Як було зазначено вище, температура мінімуму на залежності $\Delta H(T)$ є близькою до температури Кюрі T_C . Для нашого зразка вона дорівнює $\cong 185$ К. При порівнянні одержаного результату зі значеннями T_C для зразків системи $\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x\text{MnO}_3$ неможливо не відмітити неоднозначність даних. Так, для найчастіше досліджуваних зразків із вмістом Бісмуту 20% T_C знаходиться в інтервалі від 138 К [7] до 165 К [10] та 167 К [8].

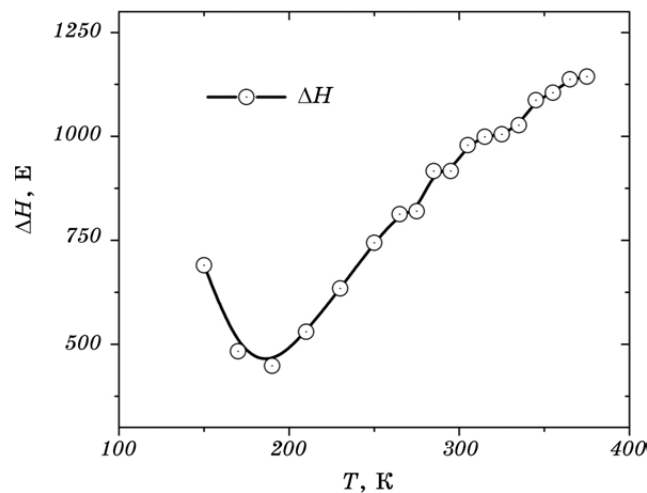


Рис. 5. Температурна залежність ширини резонансної лінії сполуки $\text{La}_{0.925}\text{Bi}_{0.075}\text{MnO}_3$ для випадку паралельної орієнтації площини пластини зразка до зовнішнього магнетного поля.

Fig. 5. The temperature dependence of the width of the resonance line of $\text{La}_{0.925}\text{Bi}_{0.075}\text{MnO}_3$ sample for the case of parallel orientation of the plane of the sample plate to the external magnetic field.

Причину такого розходження даних досі не встановлено, але очевидно, що не останню роль тут грає вибір методу синтезу та ступінь кисневої нестехіометрії [2, 30]. В роботі [7] було встановлено, що при концентрації Бісмуту $x \leq 40\%$ залежність температури Кюрі від x має спадний лінійний характер. Автори виявили, що при $x=0,1$ $T_C=153$ К, а при $x=0,4$ $T_C=115$ К («швидкість» зменшення температури Кюрі становить $\cong 1,25$ К на 1% легувального Бісмуту).

Дослідження електричних, магнеторезистивних та резонансних (ЕСР) властивостей полікристалічних зразків $\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x\text{MnO}_{3+\delta}$ ($x=0,0-0,6$), виготовлених за керамічною технологією, були виконані нами в попередній роботі [10]. Кисневий індекс δ , що є характеристикою нестехіометрії за Оксигеном, був приблизно однаковим для всіх складів та дорівнював $\cong 0,7$. Результати роботи однозначно свідчать про двофазний стан системи нижче T_C . Із концентраційної залежності температури Кюрі T_C , яку визначали як температуру зародження феромагнетної фази, випливає, що із збільшенням концентрації Бісмуту температура фазового переходу знижується.

Одержаний нами результат, $T_C=185$ К, в цілому підкоряється загальній тенденції, встановленій в роботах [7, 10], хоча й незначно перевищує очікуване значення.

На рисунку 6 показано залежність інтегральної інтенсивності I сигналу магнетного резонансу від температури для зразка

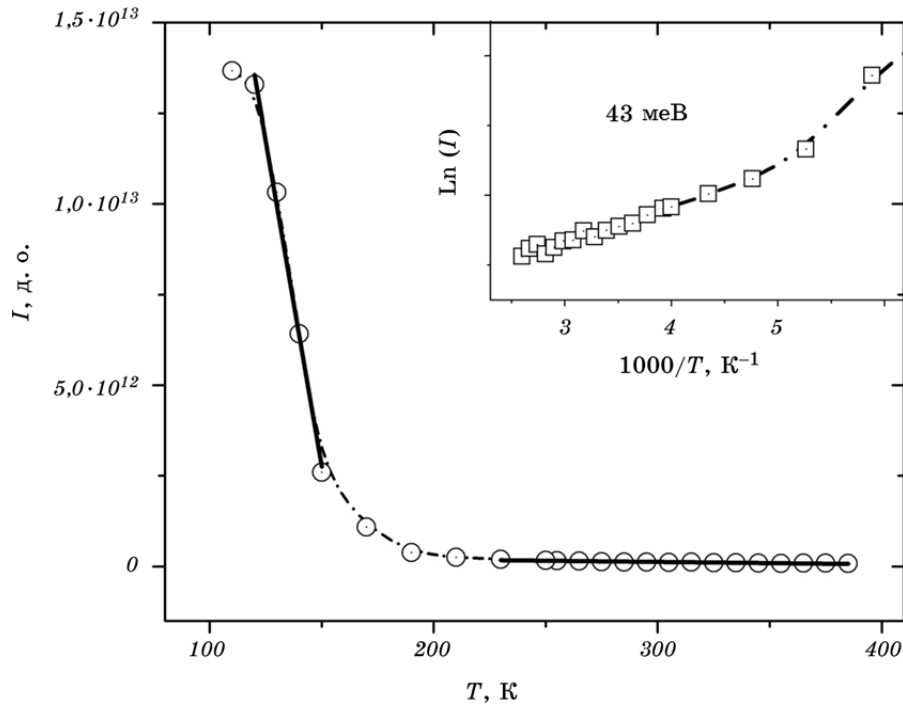


Рис. 6. Температурна залежність інтегральної інтенсивності сигналу ЕСР для зразка $\text{La}_{0,925}\text{Bi}_{0,075}\text{MnO}_3$. На вставці показано апроксимацію формулою (3) залежності логарифму інтенсивності від оберненої температури.

Fig. 6. The temperature dependence of the integrated intensity of ESR signal of $\text{La}_{0,925}\text{Bi}_{0,075}\text{MnO}_3$ sample. Insert shows the dependence of the logarithm of intensity on the inverse temperature, fitted by formula (3).

$\text{La}_{0,925}\text{Bi}_{0,075}\text{MnO}_3$. Інтенсивність I знаходилася за формулою $I = \alpha(\Delta H)^2$, де α — амплітуда сигналу, яка визначається як відстань між максимальним та мінімальним значеннями сигналу на залежностях $dI(H)/dH$ (рис. 2). Як видно з рисунка, інтенсивність сигналу має дві області, на яких I монотонно спадає за різними законами: I — область співіснування пара- та феромагнетної фаз (110–150 К); II — область парамагнетної фази (230–380 К).

Температурну залежність $I(T)$ у парамагнетній області можна описати наступною формулою [30]:

$$I(T) = I_0 \exp(E_s / k_B T), \quad (3)$$

де E_s — енергія активації. В нашому випадку E_s дорівнює 43 меВ.

На рисунку 7 показано залежність електричного опору від температури $R(T)$. Крива має активаційний характер провідності у

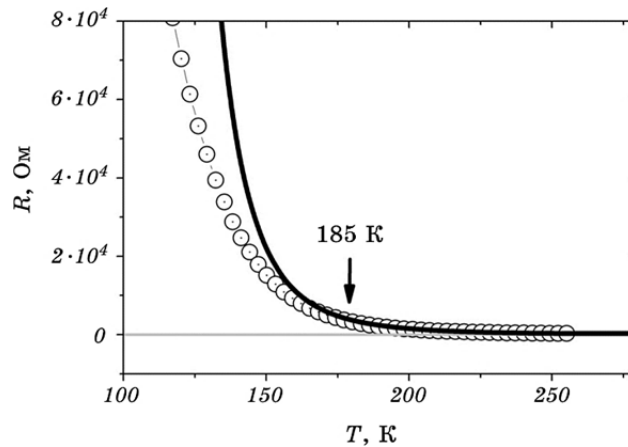


Рис. 7. Залежність електричного опору від температури для зразка $\text{La}_{0,925}\text{Bi}_{0,075}\text{MnO}_3$. Суцільною лінією показано розраховану температурну залежність у моделю малих поляронів.

Fig. 7. The temperature dependence of the electrical resistance of $\text{La}_{0,925}\text{Bi}_{0,075}\text{MnO}_3$ sample. Solid line shows the calculated temperature dependence in the model of small polarons.

всьому температурному діапазоні виконаних вимірювань (115–250 К). Аналіз залежності $R(T)$ виконувався в моделю стрибків малих поляронів: $R_{\text{pol}} = CT \exp(e_0/k_B T)$, де C — константа, e_0 — енергія активації [2]. Даний механізм провідності ґрунтується на припущенні, що перенос заряду відбувається поляронами малого радіуса, які виникають головним чином через локальні викривлення кристалічної ґратки, зокрема, ефектом Яна–Теллера. Використовуючи дані для високих температур (> 250 К), нами було побудовано теоретичну залежність R_{pol} , яку зображено на рис. 7 суцільною кривою. Як видно з рисунка, при температурі $\cong 185$ К спостерігається відхилення розрахованої кривої від експериментальних даних.

Розходження між $R(T)$ і $R_{\text{pol}}(T)$ справедливо можна пояснити появою нової фази, яка має більшу провідність порівняно з фазою, що існує при високих температурах. Раніше нами було виявлено зародження феромагнетної фази в зразку $\text{La}_{0,925}\text{Bi}_{0,075}\text{MnO}_3$ (рис. 2 і 3), причому поява нової фази з даних ЕСР спостерігалася при температурах близьких до 185 К, тому характер $R(T)$ можна пояснити співіснуванням парамагнетної фази з активаційним характером провідності і феромагнетної фази з металеву провідністю [31].

4. ВИСНОВКИ

В роботі досліджено резонансні властивості $\text{La}_{0,925}\text{Bi}_{0,075}\text{MnO}_3$ -

манганіту. Дослідження електронного спінового резонансу виконувалися в широкій області температур (110–395 К). Виявлено складний характер спектрів ЕСР, що свідчить про багатофазовий магнетний склад системи $\text{La}_{0,925}\text{Vi}_{0,075}\text{MnO}_3$. Окрім парамагнетної фази, яка існує в усьому температурному інтервалі досліджень, при температурі близько 185 К виникає додаткова фаза. За допомогою ЕСР встановлено, що дана фаза є феромагнетною. При резистивних вимірюваннях виявлено, що зразок має активаційний тип провідності. Розрахунок електроопору в моделю провідності стрибків малих поларонів підтверджує гіпотезу про зародження при $T < 180$ К нової фази, провідність якої є більшою за провідність матриці. Виконано детальний аналіз температурних залежностей параметрів ЕСР, який дозволив встановити температуру магнетного переходу та характерні енергії активації для парамагнетної області досліджуваного зразка.

Одержані в роботі результати, в першу чергу завдяки використанню методики ЕСР, залишаючись в загальному руслі раніше виконаних робіт, дозволяють однозначно охарактеризувати особливості магнетного стану системи LaMnO_3 при слабкому легуванні Ві.

Роботу підтримано Відділенням цільової підготовки Київського національного університету імені Тараса Шевченка при Національній академії наук України (проект № 1/04) і спільним Українсько-Індійським науково-дослідним проектом (2015–2017 рр.).

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА—REFERENCES

1. V. M. Loktev and Yu. G. Pogorelov, *Low Temperature Physics*, **26**, No. 3: 171 (2000).
2. E. Dagotto, T. Hotta, and A. Moreo, *Phys. Rep.*, **344**, No. 1: 1 (2001).
3. S. Jin, T. H. Tiefel, M. McCormack, R. A. Fastnacht, R. Ramesh, and L. H. Chen, *Science*, **264**, No. 5157: 413 (1994).
4. A. Urushibara, Y. Moritomo, T. Arima, A. Asamitsu, G. Kido, and Y. Tokura, *Phys. Rev. B*, **51**, No. 20: 14103 (1995).
5. T. Kimura, S. Kawamoto, I. Yamada, M. Azuma, M. Takano, and Y. Tokura, *Phys. Rev. B*, **67**, No. 18: 180401 (2003).
6. V. A. Khomchenko, I. O. Troyanchuk, O. S. Mantytskaya, M. Tovar, and H. Szymczak, *ZhETF*, **103**, No. 1: 54 (2006).
7. T. Ogawa, A. Sandhu, M. Chiba, H. Takeuchi, and Y. Koizumi, *J. Magn. Magn. Mater.*, **290–291**, Part 2: 933 (2005).
8. Y. D. Zhao, Jonghyurk Park, R.-J. Jung, H.-J. Noh, and S. J. Oh, *J. Magn. Magn. Mater.*, **280**, Iss. 2–3: 404 (2004).
9. T. N. Tarasenko, Z. F. Kravchenko, A. S. Mazur, V. I. Kamenev, N. E. Pismenova, O. F. Demidenko, O. V. Ignatenko, G. I. Makovetskii, A. M. Panasevich, K. I. Yanushkevich, A. I. Tovstolytkin, A. N. Pogorily, and T. I. Polek, *High-Pressure Physics and Technology*, **23**, No. 4: 48 (2013) (in Russian).
10. A. I. Tovstolytkin, A. N. Pogorelyi, D. I. Pod'yalovskiy, T. I. Polek, T. N. Tarasenko, V. I. Kamenev, O. F. Demidenko, G. I. Makovetskii, and

- K. I. Yanushkevich, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **9**, No. 1: 115 (2011) (in Russian).
11. I. O. Troyanchuk, N. V. Kasper, O. S. Mantytskaya, and S. N. Pastushonok, *ZhETF*, **78**, No. 2: 212 (1994).
 12. J. M. Barandiaran, J. Gutierrez, M. Amboage, and L. Righi, *Physica B: Condens. Matter*, **343**, No. 1: 379 (2004).
 13. M. Gajek, M. Bibes, S. Fusil, K. Bouzehouane, J. Fontcuberta, A. Barthélémy, and A. Fert, *Nature Materials*, **6**, No. 4: 296 (2007).
 14. H. Béa, M. Gajek, and A. Barthélémy, *J. Phys.: Condens. Matter*, **20**, No. 43: 434221 (2008).
 15. O. S. Mantytskaya, I. O. Troyanchuk, A. N. Chobot, and H. Szymczak, *Low Temp. Phys.*, **30**, No. 3: 218 (2004).
 16. V. Dayal and V. P. Kumar, *J. Magn. Magn. Mater.*, **361**: 212 (2014).
 17. V. K. Jha, M. M. Seikh, R. Chatterjee, and A. K. Kundu, *Sci. Lett. J.*, **2**: 31 (2013).
 18. I. O. Troyanchuk, O. S. Mantytskaja, H. Szymczak, and M. Y. Shvedun, *Low Temp. Phys.*, **28**, No. 7: 569 (2002).
 19. T. Izgi, V. S. Kolat, N. Bayri, H. Gencer, and S. Atalay, *J. Magn. Magn. Mater.*, **372**: 112 (2014).
 20. V. S. Kolat, S. Atalay, T. Izgi, H. Gencer, and N. Bayri, *Metall. Mater. Trans. A*, **46**, No. 6: 2591 (2015).
 21. A. M. Ahmed, H. F. Mohamed, and M. Šoka, *Low Temp. Phys.*, **40**, No. 5: 418 (2014).
 22. A. G. Gurevich and G. A. Melkov, *Magnetization Oscillations and Waves* (Boca Raton, FL: CRC Press: 1996).
 23. F. Rivadulla, M. F. Alvite, and L. Quintela, *J. Appl. Phys.*, **91**, No. 2: 785 (2002).
 24. K. W. Joh, C. H. Lee, and C. E. Lee, *J. Phys.: Condens. Matter*, **15**, No. 24: 4161 (2003).
 25. A. I. Tovstolytkin, A. M. Pogorily, Yu. I. Dzhezherya, V. V. Dzyublyuk, and D. J. Mapps, *J. Phys.: Condens. Matter*, **21**, No. 38: 386003 (2009).
 26. Yu. I. Dzhezherya and A. I. Tovstolytkin, *J. Phys.: Condens. Matter*, **19**, No. 24: 246212 (2007).
 27. A. I. Shames, E. Rozenberg, G. Gorodetsky, and Y. M. Mukovskii, *Phys. Rev. B*, **68**, No. 17: 174402 (2003).
 28. R. Thaljaoui, K. Pękała, M. Pękała, W. Boujelben, J. Szydłowska, J.-F. Fagnard, P. Vanderbenden, and A. Cheikhrouhou, *J. Alloys Compd.*, **580**: 137 (2013).
 29. S. I. Andronenko, A. A. Rodionov, A. V. Fedorova, and S. K. Misra, *J. Magn. Magn. Mater.*, **326**: 151 (2013).
 30. V. D. Doroshev, V. A. Borodin, V. I. Kamenev, A. S. Mazur, T. N. Tarasenko, A. I. Tovstolytkin, and S. V. Trukhanov, *J. Appl. Phys.*, **104**, No. 9: 093909 (2008).
 31. Eh. L. Nagaev, *Physics-Uspeski*, **41**, No. 8: 831 (1998).