

## Фазовая сепарация в наноразмерных образцах (LaSr)MnO<sub>3</sub>

А.С. Мазур, В.Н. Криворучко, И.А. Даниленко

Донецкий физико-технический институт им. А.А.Галкина НАН Украины  
ул. Р. Люксембург, 72, г. Донецк, 83114, Украина  
E-mail: krivoruc@krivoruc.fti.ac.donetsk.ua

Статья поступила в редакцию 4 апреля 2007 г.

Проведены сравнительные исследования спектров ядерного магнитного резонанса и ядерной спин-спиновой релаксации ядер <sup>55</sup>Mn нанопорошков манганита La<sub>0,7</sub>Sr<sub>0,3</sub>MnO<sub>3</sub> с разным размером частиц: 50–200 нм (NP1) и 12 нм (NP2). Обнаружено, что в образце NP1 в широком интервале температур сосуществуют две локальные ферромагнитные фазы (FgM и FbM) с разной динамикой магнитных спинов. Фаза FgM идентифицируется как ферромагнитная металлическая фаза, обусловленная двойным обменом, а фаза FbM идентифицируется как ферромагнитная фаза с более медленным движением дырок и ослабленным двойным обменом. В образце NP2 установлено существование только одного ферромагнитного состояния, соответствующего фазе FbM. Результаты исследований показывают, что устойчивость неоднородного ферромагнитного состояния манганитов лантана может быть ограничена снизу характерным минимальным масштабом.

Проведено порівняльні дослідження спектрів ядерного магнітного резонансу і ядерної спин-спинової релаксації ядер <sup>55</sup>Mn нанопорошків манганіту La<sub>0,7</sub>Sr<sub>0,3</sub>MnO<sub>3</sub> з різним розміром частинок: 50–200 нм (NP1) та 12 нм (NP2). Виявлено, що у зразку NP1 у широкому інтервалі температур співіснують дві локальні феромагнітні фази (FgM та FbM) з різною динамікою магнітних спінів. Фаза FgM ідентифікується як феромагнітна металева фаза, обумовлена подвійним обміном, а фаза FbM ідентифікується як феромагнітна фаза з більш повільним рухом дірок і послабленим подвійним обміном. У зразку NP2 встановлено існування тільки одного феромагнітного стану, що відповідає фазі FbM. Результати досліджень вказують, що стійкість неоднорідного феромагнітного стану манганітів лантану може бути обмежена знизу характерним мінімальним масштабом.

PACS: 76.60.–k Ядерный магнитный резонанс и релаксация;  
75.30.Kz Границы магнитных фаз (включая магнитные переходы, метамагнетизм и т.д.);  
75.50.Pp Магнитные полупроводники.

Ключевые слова: ЯМР, манганиты, фазовая сепарация, наночастицы.

### I. Введение

В настоящее время хорошо установлено, что в манганитах лантана разного состава La<sub>1-x</sub>Me<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> (где Me = Ca, Sr, Ni, Pr) металлическая ферромагнитная (F) фаза имеет сложный характер [1–8]. Как правило, в определенном интервале температур  $T_C > T > T_{tr}$ , (где  $T_{tr}$  есть температура перехода в двухфазное состояние) в системе сосуществуют два разных типа F областей: фазы FgM и FbM. Фаза FgM характеризуется преобладающим взаимодействием «двойного обмена» и быстрым движением дырок по узлам Mn<sup>3+/4+</sup>. В фазе FbM роль «двойного обмена» относительно ос-

лаблена и движение дырок по узлам Mn<sup>3+/4+</sup> относительно более медленное (но локализация ионов Mn<sup>3+</sup> и Mn<sup>4+</sup> не обнаружена). Установлено также, что характерный размер областей FbM очень мал (менее 3 нм) и объем этой фазы уменьшается с ростом температуры. Причина перехода в неоднородное ферромагнитное состояние с разной подвижностью дырок по узлам марганца остается неясной.

Поскольку фазы FgM и FbM различаются интенсивностью «двойного обмена», спиновая динамика ионов Mn в фазах FgM и FbM разная. Данное обстоятельство открывает уникальную возможность исследовать

дования неоднородного ферромагнитного состояния манганитов методами ядерной магнитной спектроскопии [3–8]. Действительно, локальное магнитное поле  $^{55}\mathbf{B}_l$ , действующее на магнитный момент ядра  $^{55}\text{Mn}$  в магнитоупорядоченном состоянии, есть сумма полей от магнитного момента электронной оболочки самого иона  $^{55}\text{Mn}$ ,  $\hat{A}\mathbf{M}_l$ , окружающих его шести ближайших соседей,  $B_i\mathbf{M}_i$ , а также внешнего магнитного поля  $\mathbf{B}_0$ :

$$^{55}\mathbf{B}_l = \hat{A}\mathbf{M}_l + \sum_i B_i\mathbf{M}_i + \mathbf{B}_0, \quad (1)$$

где  $\mathbf{M}_{l,i}$  — средний магнитный момент  $\text{Mn}^{3+/4+}$ . Выражение (1) предсказывает разную частоту ядерного магнитного резонанса (ЯМР) при наличии вакансий, неэквивалентности позиций иона  $^{55}\text{Mn}$ , изменении локальной симметрии позиции и т.д. В манганитах магнитное состояние (а значит, и интенсивность ЯМР сигнала) непосредственно зависит от подвижности дырок между узлами  $\text{Mn}^{3+}$  и  $\text{Mn}^{4+}$ , что в модели Зинера [9] эквивалентно интенсивности «двойного обмена». Эффективность ЯМР спектроскопии была ранее продемонстрирована при исследовании явления фазовой сепарации в поликристаллических [3,5–7], пленочных [4] и наноразмерных [8,10] образцах манганитов лантана.

Ранее в работе [8] были детально исследованы ЯМР спектры нанопорошков  $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$  с разным размером частиц в диапазоне 50–200 нм. Как в моно-, так и в поликристаллических образцах данного состава, выше определенной температуры  $T_{\text{tr}}$  (для поликристаллических образцов  $T_{\text{tr}} \approx 210$  К) наблюдалась сложная динамика ядерных спинов. Было установлено, что выше  $T_{\text{tr}}$  ферромагнитное металлическое состояние системы становится неоднородным, распадаясь на фазы FgM и FbM. Возникает естественный вопрос: существует ли минимальный размер частицы, ниже которого переход системы в неоднородное состояние становится энергетически невыгодным? Подчеркнем, что речь идет о фазовой сепарации внутренней области частицы, причины которой, как и в монокристаллах, в настоящее время не ясны. Это явление следует отличать от изменения магнитной структуры поверхностной области гранулы (толщиной  $\approx 1,5$ –2 нм), физика которой достаточно хорошо установлена [8,10–12].

В данной работе представлены результаты сравнительных исследований спектров ЯМР ядер  $^{55}\text{Mn}$  и ядерной магнитной релаксации на нанопорошках типичного представителя манганитов  $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$  с разным размером частиц. Изучались образцы, состоящие из относительно больших частиц (50–200 нм) и малых ( $\approx 12$  нм). Как и в работе [8], нами обнаружено, что ЯМР сигнал от «больших частиц» соответствует наличию типичного для манганитов двухфазного ферромагнитного состояния наночастиц: FgM и FbM. Од-

нако в образцах «малых частиц» установлено существование только одного ферромагнитного состояния, соответствующего фазе FbM. Результаты исследований показывают, что взаимодействие, ответственное за переход манганитов лантана в неоднородное ферромагнитное состояние (так называемая «фазовая сепарация»), может иметь характерный пространственный масштаб, делающий разбиение малых частиц на фазы энергетически невыгодным.

## 2. Эксперимент

Порошки  $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$  (LSMO) относительно большого (50–200 нм, образцы NP1) и малого ( $\approx 12$  нм, образцы NP2) размеров были получены методом совместного осаждения по технологии, разработанной в ДонФТИ НАНУ [13]. Рентгеноструктурный анализ показал однофазность состава и перовскитовую структуру частиц LSMO [8,10].

Согласно измерениям коэрцитивности [11,12], однодоменными являются частицы LSMO с размерами менее 20–30 нм. Выполненные ранее исследования [8,10,14] магнитных свойств нанопорошков LSMO, полученных по технологии [13], с различным размером частиц подтвердили, что наночастицы размером  $\approx 12$  нм являются однодоменными.

Измерения ЯМР проведены на некогерентном спектрометре ЯМР с медленной разверткой частоты и аналоговым накоплением сигнала. Для регистрации спектров ЯМР использована методика двухимпульсного спинового эха,  $\tau - \tau_{12} - \tau$ , где  $\tau_{12}$  — интервал времени между возбуждающим и рефокусирующим импульсами длительностью  $\tau \sim 0,5$ –1,0 мкс. Интенсивность сигнала пропорциональна  $\exp(-2\tau_{12}/T_2)$ , где  $T_2$  — время спин-спиновой релаксации. Для измерений порошок манганита засыпался в ампулы и фиксировался парафином. Ниже приводятся результаты измерений в нулевом внешнем магнитном поле.

## 3. Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены спектры ЯМР образцов NP1 и NP2, зарегистрированные при разных температурах при одинаковых задержках  $\tau_{12} = 3,5$  мкс. Видно, что при одинаковых температурах амплитуда сигнала ЯМР, полученного от образца NP2, примерно на два порядка меньше, чем от образца NP1. Видно также, что при повышении температуры образца NP1 в низкочастотной области возникает уширение спектра. Такое уширение связывается с возникновением сигнала от двух сосуществующих в образце ферромагнитных фаз [3,5]. В то же время для образца NP2 во всем исследованном температурном интервале уширения спектра не наблюдается.

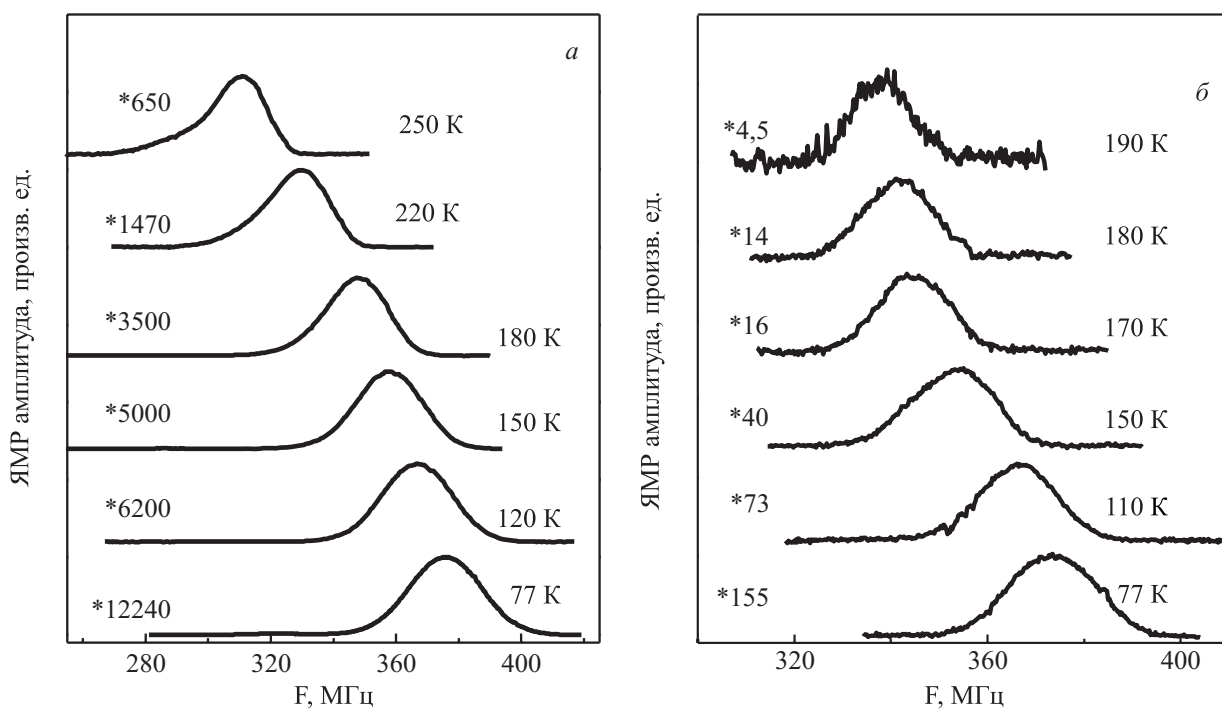


Рис. 1. Спектры ЯМР, зарегистрированные при разных температурах образцов NP1(а) и NP2 (б). Кривые смещены для удобства по вертикали и нормированы к единице по амплитуде; указана амплитуда сигнала в максимуме в приведенных единицах.

На рис. 2,а представлены нормированные к единице по амплитуде спектры, полученные от образца NP1, зарегистрированные при разных временах задержки. Кроме того, на рисунке дано разложение спектра, зарегистрированного при минимальной задержке  $\tau_{12} = 3,5$  мкс, на две линии, соответствующие разным ферромагнитным фазам. Высокочастотная ли-

ния ( $f_{\text{res}} \approx 312$  МГц,  $T = 250$  К) ассоциируется с фазой FgM. Эта линия является типичной (и преобладающей) для манганитов лантана с металлическим типом проводимости и соответствует быстрому перескоку электрона/дырки между ионами  $\text{Mn}^{3+}$ - $\text{Mn}^{4+}$  [15]. Низкочастотная линия ( $f_{\text{res}} \approx 298$  МГц,  $T = 250$  К) отвечает фазе FbM. При увеличении времени задержки

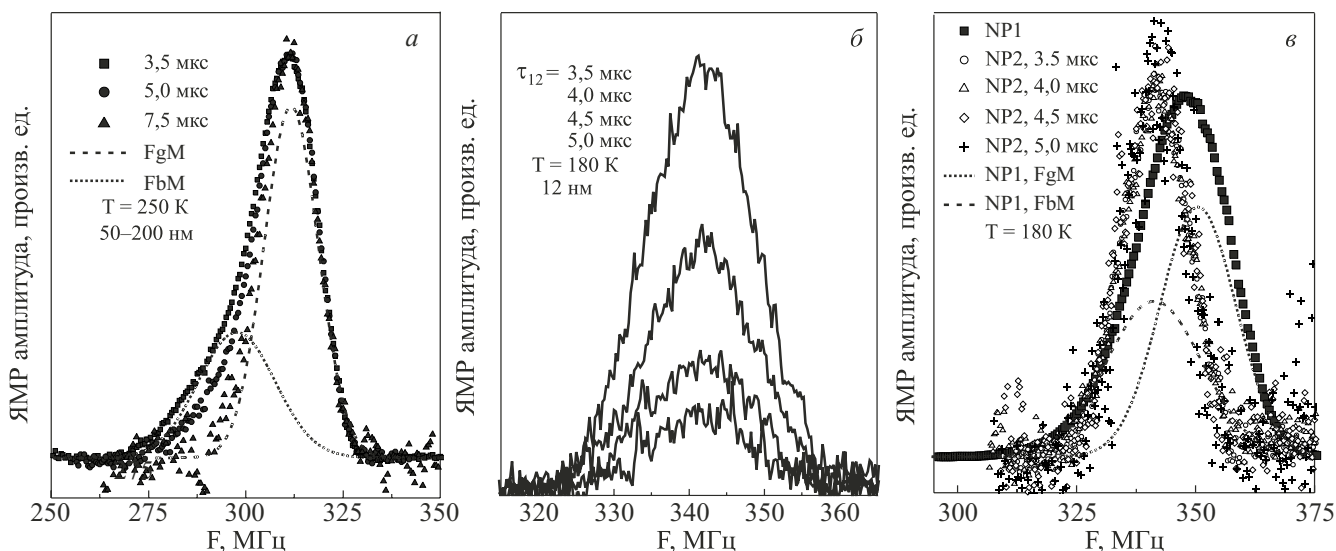


Рис. 2. Нормированные к единице по амплитуде ЯМР сигналы образца NP1, полученные при разных временах задержки  $\tau_{12}$ , и разложение сигнала, полученного при минимальной задержке, на две линии (от фаз FgM и FbM),  $T = 250$  К (а); сигналы ЯМР, полученные от образца NP2, при разных временах задержки  $\tau_{12}$ ,  $T = 180$  К (б); сравнение спектров, приведенных к одной амплитуде, от образца NP1 и NP2,  $T = 180$  К (в).

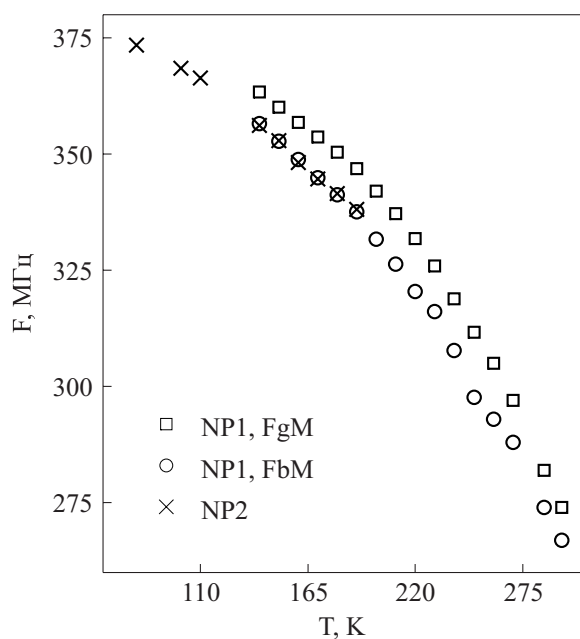


Рис. 3. Температурные зависимости резонансных частот образца NP2 и резонансных частот фаз FgM и FbM, существующих в образце NP1.

компонента фазы FbM практически исчезает, в то время как составляющая фазы FgM сохраняется.

Аналогичные данные, полученные на «малых наночастицах» (образец NP2), приведены на рис. 2,б. Видно, что в данном случае форма линии при изменении времени задержки  $\tau_{12}$  остается постоянной. Сравнение спектров от образцов NP2 и NP1, зарегистри-

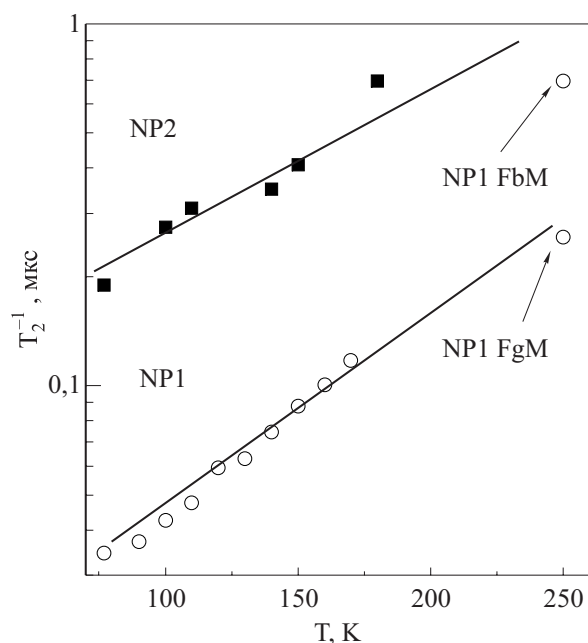


Рис. 4. Температурные зависимости скорости спин-спиновой релаксации для образцов NP1 и NP2, а также скорости спин-спиновой релаксации фаз FgM и FbM в образце NP1 при  $T = 250$  К.

рованных при одной температуре (см. рис. 2,в), показывает, что спектры наночастиц NP2 соответствуют компоненте ЯМР спектра образца NP1 от фазы FbM.

На рис. 3 показаны температурные зависимости резонансных частот ЯМР для образца NP2 и обеих компонент спектра ЯМР для образца NP1. Видно, что в температурном интервале 140–190 К резонансные частоты частиц NP2 и компоненты спектра фазы FbM частиц NP1 совпадают. ЯМР спектры образца NP1 при температурах ниже 140 К описываются одиночной линией. Следовательно, можно считать, что ниже 140 К частицы размером 50–200 нм переходят в однофазное состояние с частотой резонанса, вероятно, равной среднему значению частот ЯМР для фаз FgM и FbM. Любопытно, что, как это следует из данных на рис. 3, температура Кюри фаз FgM и FbM, по-видимому, совпадает.

Исследование скоростей спин-спиновой релаксации  $T_2^{-1}$  показывает (см. рис. 4), что в широком температурном интервале скорость релаксации  $T_2^{-1}$  образца NP2 примерно на порядок выше, чем для NP1. В то же время с ростом температуры скорость релаксации компоненты сигнала от фазы FbM крупных частиц стремится к скорости релаксации образца NP2.

#### 4. Выводы

Наномасштабная электронная неоднородность или «фазовое расслоение» — одна из характерных черт манганитов лантана. В настоящее время активно дискутируются различные модели наномасштабной электронной «фазовой сепарации» (или «фазового расслоения») манганитов лантана, механизмы перехода в зарядово- и/или орбитально-упорядоченное состояние и т.д. (см., например, [16–19] и приведенные там ссылки). Но, несмотря на предпринятые усилия, общепринятого ответа на вопрос о том, когда и в каких случаях расслоение на фазы становится выгодным, пока найти не удается.

Результаты исследований спектров ядерного магнитного резонанса и ядерной спин-спиновой релаксации ядер  $^{55}\text{Mn}$  нанопорошков манганита  $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$  с разным размером частиц (50–200 нм и 12 нм) показывают, что неустойчивость однородного ферромагнитного состояния манганитов лантана относительно расслоения на фазы может иметь характерный критический пространственный масштаб. В системе, геометрические размеры которой соизмеримы с этим масштабом корреляций, расслоение на фазы становится энергетически невыгодным. Для исследованного нами случая разбиение на области с относительно слабой ролью «двойного обмена» и области с преобладающим «двойным обменом» становится энергетически невыгодным для частиц с размером менее 10 нм. Данное обстоятельство может оказаться су-

щественным как при построении моделей фазового расслоения манганитов, так при практическом их использовании в устройствах спиновой электроники.

Авторы выражают благодарность В.Д. Дорошеву за чтение рукописи и полезные замечания.

Один из авторов данной работы (В.Н.К.) имел возможность в 1984–1990 гг. участвовать в руководимых с А.И. Звягиным работах по обнаружению и исследованию новых типов магнитных структур и резонансов в низкоразмерных многоподрешеточных антиферромагнетиках. Именно тесное сотрудничество с экспериментальным отделом А.И. Звягина превратило убежденного теоретика в физика, активно работающего с экспериментаторами. В.Н. Криворучко выражает признательность редакции ФНТ за предоставленную ему возможность публикацией данной статьи выразить свою светлую память о А.И. Звягине.

1. R.H. Heffner, J.E. Sonier, D.E. MacLaughlin, G.J. Nieuwenhuys, G. Ehlers, F. Mezei, S.-W. Cheong, J.S. Gardner, and H. Röder, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 3285 (2000).
2. V. Chechersky, A. Nath, C. Michel, M. Hervieu, K. Ghosh, and R.L. Greene, *Phys. Rev.* **B62**, 5316 (2000).
3. M.M. Savosta and P. Novak, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 137204 (2001).
4. M. Bibes, Ll. Balcells, S. Valencia, J. Fontcuberta, M. Wojcik, E. Jedryka, and S. Nadolski, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 067210 (2001).
5. M.M. Savosta and P. Novak, *J. Magn. Magn. Mater.* **242–245**, 672 (2002).
6. M.M. Savosta, V.A. Borodin, M. Marysko, Z. Jirak, J. Hejtmanek, and P. Novak, *Phys. Rev.* **B65**, 224418 (2002).
7. М.М. Савоста, В.Д. Дорошев, В.И. Каменев, В.А. Борodin, Т.Н. Тарасенко, А.С. Мазур, *ЖЭТФ* **124**, 633 (2003).
8. M.M. Savosta, V.N. Krivoruchko, I.A. Danilenko, V.Yu. Tarenkov, T.E. Konstantinova, V.A. Borodin, and V.N. Varyukhin, *Phys. Rev.* **B69**, 024413 (2004).
9. С. Крупи́чка, *Физика ферритов и родственных им окислов*, Мир, Москва (1976), т. 1.
10. V. Krivoruchko, T. Konstantinova, A. Mazur, A. Prokhorov, and V. Varyukhin, *J. Magn. Magn. Mater.* **300**, 122 (2006).
11. S. Roy, I. Dubenko, D.D. Ederh, and N. Ali, *J. Appl. Phys.* **96**, 1202 (2004).
12. J. Curiale, R.D. Sánchez, and H.E. Troiani, *Appl. Phys. Lett.* **87**, 043113 (2005).

13. T.E. Konstantinova, I.A. Danilenko, N.P. Pilipenko, and G.V. Volkova, in: *Proc. Intern. Symposium Solid Oxide Fuel Cells VIII*, 2003-07 (2003), p. 153.
14. В.Н. Криворучко, А.И. Марченко, А.А. Прохоров, *ФНТ* **33**, 578 (2007).
15. G. Matsumoto, *J. Phys. Soc. Jpn.* **29**, 606 (1970).
16. Э.Л. Нараев, *УФН* **166**, 833 (1996).
17. В.М. Локтев, Ю.Г. Погорелов, *ФНТ* **26**, 231 (2000).
18. E. Dagotto, T. Hotta, and A. Moreo, *Phys. Rep.* **344**, 1 (2001).
19. V.B. Shenoy, T. Gupta, H.R. Krishnamurthy, and T.V. Ramakrishnan, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 097201 (2007).

### Phase separation in nanoscale samples of (LaSr)MnO<sub>3</sub>

A.S. Mazur, V.N. Krivoruchko, and I.A. Danilenko

Comparative investigations of nuclear magnetic resonance spectra and nuclear spin-spin relaxation of <sup>55</sup>Mn nuclei have been performed on nanopowders of manganites La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub> with different size of particles: 50–200 nm (NP1) and 12 nm (NP2). It is found that in sample NP1 there are two localized ferromagnetic phases (FgM and FbM) with different dynamics of magnetic spins in a wide temperature range. The phase FgM is identified as a ferromagnetic metallic phase due to a double exchange, while the phase FbM is identified as a ferromagnetic phase with a slower holes motion and a weaker double exchange. In sample NP2 only one phase is detected that corresponds to the phase FbM. The results obtained suggest that the stability of the inhomogeneous ferromagnetic state of lanthanum manganites may be limited from below by a characteristic minimum scale.

PACS: **76.60.-k** Nuclear magnetic resonance and relaxation;  
**75.30.Kz** Magnetic phase boundaries (including magnetic transitions, metamagnetism, etc.);  
**75.50.Pp** Magnetic semiconductors.

Keywords: NMR, manganites, phase separation, nanoparticles.