

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
КАЗАНСКИЙ ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ им. Е.К. ЗАВОЙСКОГО
КАЗАНСКОГО НАУЧНОГО ЦЕНТРА РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК**

На правах рукописи

ШАРИПОВ КАМИЛЬ РАШИТОВИЧ

**ИССЛЕДОВАНИЕ МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ
ФЕРРОМАГНИТНЫХ КЛАСТЕРОВ
В ЛЕГИРОВАННЫХ МАНГАНИТАХ ЛАНТАНА**

01.04.11 – физика магнитных явлений

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание учёной степени кандидата

физико-математических наук

Научный руководитель:

доктор физико-математических наук

Еремина Рушана Михайловна

КАЗАНЬ – 2014

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	2
ГЛАВА 1. Литературный обзор	11
1.1. Основные свойства манганитов	11
1.2. Спектры ЭПР	18
1.3. Фазовое расслоение в манганитах	28
1.4. Суперпарамагнитный резонанс.....	35
ГЛАВА 2. Фазовое расслоение в $\text{Eu}_{0.6}\text{La}_{0.4-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$	47
2.1. Свойства манганитов $\text{Eu}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$	48
2.2. Приготовление образцов и их свойства	52
2.3. Экспериментальные результаты	55
2.3.1. Намагниченность.....	55
2.3.2. Электронный парамагнитный резонанс	60
2.4. Обсуждение результатов	68
2.5. Выводы	71
ГЛАВА 3. Магнитные свойства керамики $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{0.925}\text{Zn}_{0.075}\text{O}_3$ ($x = 0.075; 0.095; 0.115$)	72
3.1. Свойства манганитов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Zn}_y\text{O}_3$	74
3.2. Эксперимент и обсуждение	78
3.2.1. Температурная зависимость удельного сопротивления.	80
3.2.2. Температурные зависимости спектров ЭПР и намагниченности.	88
3.3. Выводы	110
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	112
БЛАГОДАРНОСТИ	114
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	115
Список публикаций по теме диссертации	126

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность проблемы

Интерес к легированным манганитам $L_{1-x}M_xMnO_3$, где L – это трехвалентный катион из группы лантаноидов, а M – двухвалентный щелочноземельный металл (например, Ca, Ba или Sr) связан с их богатой фазовой диаграммой. В этих соединениях при определенном процентном соотношении между Mn^{3+} и Mn^{4+} возможно формирование различных видов зарядовых упорядочений и сверхструктур. Орбитальные, зарядовые и спиновые степени свободы взаимосвязаны, что приводит к образованию в них различного типа фазовых неоднородностей вблизи границы раздела фаз [1, 2]. Из-за кулоновского отталкивания такие нанообласти стремятся отделиться друг от друга.

Ферромагнитно коррелированные области обнаружены ранее различными методами на соединениях типа $LaMn_{1-x}Sr_xO_3$ [3, 4]. Однако, область существования их на фазовой диаграмме довольно узкая, что не позволяет уверенно снять температурные и концентрационные зависимости сигналов. Идея и новизна данного исследования состояла в том, чтобы в несколько раз увеличить температурный диапазон существования ферромагнитных нанообразований в парамагнитной фазе, для этой цели использовать манганиты с дополнительным разбавлением диамагнитными ионами Zn^{2+} или Eu^{3+} .

Представленная диссертация посвящена экспериментальному исследованию различного типа фазовых расслоений в манганитах $Eu_xLa_{1-x-y}Sr_yMn_{1-z}Zn_zO_3$ методами магнитного резонанса и измерений магнитной восприимчивости. Полученные результаты позволили выявить новые особенности фазового расслоения в легированных манганитах,

оценить размеры ферромагнитно коррелированных областей и параметры их магнитной анизотропии.

Цель работы

Целью данной диссертационной работы является выделение на фазовой диаграмме T - x (температура-концентрация) области фазового расслоения в легированных манганитах лантана $\text{Eu}_{0.6}\text{La}_{0.4-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.1; 0.13; 0.15; 0.17; 0.2; 0.3$) и определение физических характеристик ферромагнитно коррелированных областей спинов в парамагнитной керамике $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Zn}_y\text{O}_3$ ($x = 0.075; 0.095; 0.115$).

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

1. Провести температурные измерения спектров магнитного резонанса и магнитной восприимчивости легированных манганитов $\text{Eu}_{0.6}\text{La}_{0.4-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.1; 0.13; 0.15; 0.17; 0.2; 0.3$) и $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Zn}_y\text{O}_3$ ($x = 0.075; 0.095; 0.115$).

2. Построить и проанализировать температурные зависимости интегральной интенсивности, ширины и положения линии магнитного резонанса и магнитной восприимчивости соединений $\text{Eu}_{0.6}\text{La}_{0.4-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.1; 0.13; 0.15; 0.17; 0.2; 0.3$), $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Zn}_y\text{O}_3$ ($x = 0.075; 0.095; 0.115$) в рамках, предложенных в литературе теоретических моделей.

3. На основе анализа полученных данных построить фазовую диаграмму существования ферромагнитных кластеров в парамагнитной фазе для соединений $\text{Eu}_{0.6}\text{La}_{0.4-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.1; 0.13; 0.15; 0.17; 0.2; 0.3$) и $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Zn}_y\text{O}_3$ ($x = 0.075; 0.095; 0.115$), получить физические характеристики обнаруженных ферромагнитно-коррелированных областей.

Научная новизна работы

Научная новизна диссертационной работы заключается в следующем:

1. Путем дополнительного допирования манганитов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ионами Zn^{2+} и Eu^{3+} существенно расширен температурный диапазон существования ферромагнитных нанообъектов в парамагнитной фазе легированных манганитов лантана.
2. Впервые получены и проанализированы температурные зависимости интегральной интенсивности, ширины, положения линий магнитного резонанса и магнитной восприимчивости в широком температурном диапазоне от 90 до 400 К соединений $\text{Eu}_{0.6}\text{La}_{0.4-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.1; 0.13; 0.15; 0.17; 0.2; 0.3$) и $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Zn}_y\text{O}_3$ ($x = 0.075; 0.095; 0.115; y=0.075$).
3. Впервые построена фазовая диаграмма T - x (температура-концентрация) существования ферромагнитных кластеров в парамагнитной фазе для соединений $\text{Eu}_{0.6}\text{La}_{0.4-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.1; 0.13; 0.15; 0.17; 0.2$)
4. Из анализа температурных зависимостей интегральной интенсивности, ширины и положения линии магнитного резонанса впервые определены величина магнитной анизотропии и размер ферромагнитно коррелированных областей спинов в парамагнитной керамике $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Zn}_y\text{O}_3$ ($x = 0.075; 0.095; 0.115; y=0.075$).

Научная и практическая значимость работы

Проведенные исследования позволили выявить новые особенности фазового расслоения в легированных манганитах, оценить размеры ферромагнитно коррелированных областей и параметры магнитной анизотропии новых соединений $\text{Eu}_{0.6}\text{La}_{0.4-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ и $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Zn}_y\text{O}_3$ допированных стронцием, европием и цинком. Полученные результаты будут полезны при изучении аналогичных допированных соединений и расширяют перспективы практического применения легированных

манганитов в спинтронике.

Положения, выносимые на защиту

1. Экспериментальное обнаружение явления фазового расслоения в соединениях $\text{Eu}_{0.6}\text{La}_{0.4-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.1; 0.13; 0.15; 0.17; 0.2$) и $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{0.925}\text{Zn}_{0.075}\text{O}_3$ ($x = 0.075; 0.095; 0.115$), заключающееся в образовании ферромагнитных кластеров в объеме матрицы, находящейся в парамагнитном состоянии.
2. Границы существования гриффитс-подобной фазы на фазовой диаграмме T - x (температура- концентрация) в соединениях $\text{Eu}_{0.6}\text{La}_{0.4-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$.
3. Определение параметров магнитной анизотропии и размеров ферромагнитно коррелированных областей, наблюдающихся в парамагнитной фазе керамики $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{0.925}\text{Zn}_{0.075}\text{O}_3$ ($x = 0.075; 0.095; 0.115$).

Достоверность

Достоверность выводов и результатов работы обеспечена комплексным характером выполненных экспериментальных исследований, непротиворечивостью результатов, полученных различными методами, а также совпадением части результатов с данными, полученными другими авторами на родственных соединениях. Все эксперименты и исследования выполнены на сертифицированном оборудовании.

Личный вклад автора

Личный вклад автора состоит в проведении измерений спектров магнитного резонанса в широком температурном диапазоне в керамике

$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Zn}_y\text{O}_3$, в математической обработке температурных зависимостей спектров магнитного резонанса в $\text{Eu}_{0.6}\text{La}_{0.4-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ и $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Zn}_y\text{O}_3$, в интерпретации экспериментальных данных, апробации полученных результатов на конференциях и семинарах разного уровня, в написании статей.

Апробация работы

Основные результаты работы докладывались на следующих научных конференциях и школах:

- «Конференция Молодых ученых Казанского физико-технического института» 23 марта 2009 года, Казань.
- «XV Всероссийская научная конференция студентов-физиков и молодых ученых» ВНКСФ-15, 26 марта – 2 апреля 2009 года, Кемерово — Томск.
- XII Международная Научная Молодежная Школа «Актуальные проблемы магнитного резонанса и его применений» 5 – 9 октября 2009 года, Казань.
- «Конференция Молодых ученых Казанского физико-технического института» 13 апреля 2010 года, Казань.
- XIII Международный, междисциплинарный симпозиум «Порядок, беспорядок и свойства оксидов» ОДРО-13 16 – 21 сентября 2010 года, Ростов-на-Дону — пос. Лоо.
- XIV Международный, междисциплинарный симпозиум «Порядок, беспорядок и свойства оксидов» ОДРО-14 14 – 19 сентября 2011 года, Ростов-на-Дону — пос. Лоо.
- Международная конференция «Спиновая физика, спиновая химия и спиновые технологии» 1 – 5 ноября 2011 года, Казань.
- «XII Всероссийская молодежная школа-семинар по проблемам физики

конденсированного состояния вещества» СПФКС-12 14 – 20 ноября 2011 года, Казань.

– 8-я Зимняя молодежная школа-конференция с международным участием «Магнитный резонанс и его приложения» Spinus 28 ноября – 3 декабря 2011 года, Санкт-Петербург.

– Молодежная научная школа «Магнитный резонанс и магнитные явления в химической и биологической физике», 16 - 21 июля 2012, Новосибирск.

– XV Международный, междисциплинарный симпозиум «Порядок, беспорядок и свойства оксидов», ODPO-15, 7 – 12 сентября 2012 года, Ростов-на-Дону — пос. Лоо.

– XXII Международная конференция «Новое в магнетизме и магнитных материалах», НМММ-XXII, 17 сентября – 21 сентября 2012 г., Астрахань

– II конференция «Молодежь и инновации Татарстана», 10 – 12 октября 2012 г., Казань

– XV Международная Научная Молодежная Школа «Актуальные проблемы магнитного резонанса и его применений», 22 – 26 октября 2012 года, Казань.

– III конференция «Молодежь и инновации Татарстана», 16 – 17 апреля 2013 г., Казань

– Международный симпозиум «Modern development of magnetic resonance», 24 – 28 сентября 2013 г., Казань

– V конференция «Молодежь и инновации Татарстана», 15 – 16 апреля 2014 г., Казань

– «Итоговая конференция молодых ученых Казанского физико-технического института», 24 апреля 2014 г.

Публикации

Основные результаты работы опубликованы в 3 статьях в центральной печати:

1. Phase separation in paramagnetic $\text{Eu}_{0.6}\text{La}_{0.4-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ / R.M. Eremina, I.I. Fazlizhanov, **K.R. Sharipov**, et al. // Phys. Rev. B. – 2011. – Vol. 84. – P. 064410:1-7.

2. Исследование свойств керамики $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{0.925}\text{Zn}_{0.075}\text{O}_3$ ($x = 0.075, 0.095, 0.115$) / Р.М. Еремина, **К.Р. Шарипов**, Л.В. Мингалиева и др. // ФТТ. – 2012. – Т. 54, №6. – С. 1090-1095.

3. Суперпарамагнитные свойства манганитов лантана $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{0.925}\text{Zn}_{0.075}\text{O}_3$ ($x = 0.075, 0.095, 0.115$) / Р.М. Еремина, **К.Р. Шарипов**, Л.В. Мингалиева и др. // Письма в ЖЭТФ. – 2013. – Т. 98, №12. – С. 952-956.

А также в 19 печатных работах по материалам вышеперечисленных конференций.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, трех глав, заключения, списка авторской и цитируемой литературы; содержит 130 страниц текста, включая 36 рисунков и 3 таблицы. Библиография содержит 110 наименований.

В первой главе приведен краткий литературный обзор свойств допированных манганитов, особенностей и характеристик спектров магнитного резонанса данных соединений. Обсуждаются предложенные в литературе модели, привлекаемые для интерпретации спектров магнитного резонанса допированных манганитов.

Во второй главе изложены оригинальные результаты исследований магнитного резонанса и магнитной восприимчивости $\text{Eu}_{0.6}\text{La}_{0.4-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ для $0.1 \leq x \leq 0.3$. В этих веществах установлено наличие ферромагнитных и парамагнитных сигналов магнитного резонанса при температурах $T_N \leq T \leq T_G \approx 270\text{K}$. Хотя треугольная форма, ожидаемая для фазы Гриффитса на фазовой диаграмме, не наблюдалась в явном виде для серии исследуемых образцов,

полученные температуры T_G и T' являются, соответственно, температурой Кюри на границе между орторомбической и ромбоэдрической структурными фазами и температурой, максимальной к температуре Кюри ромбоэдрической фазы родственных соединений $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$. Таким образом, открыто существование гриффитс-подобной фазы в парамагнитном состоянии $\text{Eu}_{0.6}\text{La}_{0.4-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ для $0.1 \leq x \leq 0.3$.

В третьей главе приведены экспериментальные результаты по изучению магнитных и проводящих свойств керамики $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{0.925}\text{Zn}_{0.075}\text{O}_3$ ($x = 0.075; 0.095; 0.115$) методом спектроскопии магнитного резонанса, измерения намагниченности и измерений удельной проводимости. Установлено, что при $x=0.095$ в температурной области от 190К до 228К наблюдается ярко выраженная зависимость удельного сопротивления от магнитного поля. В спектрах магнитного резонанса данных соединений в диапазоне температур $175\text{K} < T < 340\text{K}$ наблюдалась одна линия на $g \approx 1.995$ при $T > 175\text{K}$. При повышении температуры выше температуры магнитного упорядочения ширина линии магнитного резонанса сначала уменьшалась, проходя через минимум, а затем уширялась практически линейно с ростом температуры в диапазоне от 175К до 340К, тангенс угла наклона температурной зависимости ширины линии уменьшался с ростом концентрации стронция. Сделано предположение, что в парамагнитной фазе данных соединений существуют ферромагнитно–коррелированные области, спектральные характеристики которых похожи на поведение суперпарамагнитных частиц. Тогда, в температурную зависимость ширины линии магнитного резонанса в $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{0.925}\text{Zn}_{0.075}\text{O}_3$ ($x = 0.075; 0.095; 0.115$) вносят вклад ориентационные флуктуации магнитного момента ферромагнитно коррелированных областей, ослабляя неоднородное уширение, связанное с разбросом направления осей анизотропии. Используя теорию магнитного резонанса суперпарамагнитных частиц, развитую Райхером и Степановым, дано описание температурных зависимостей

ширины и положения линии магнитного резонанса в $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{0.925}\text{Zn}_{0.075}\text{O}_3$ ($x = 0.075; 0.095; 0.115$), дана оценка размера ферромагнитно коррелированных областей и определен параметр их магнитной анизотропии.

Все величины, используемые в каждой главе, определены внутри главы. Математические выражения, рисунки и таблицы пронумерованы отдельно для каждой главы.

Завершается диссертация общими выводами и благодарностями.

ГЛАВА 1. Литературный обзор

1.1. Основные свойства манганитов

Манганитами принято называть соединения $A_{1-x}Me_xMnO_3$, где A – трехзарядный редкоземельный элемент, например La^{3+} , Me^{2+} – двухвалентный металл, например Sr^{2+} , Ba^{2+} , Ca^{2+} . На рисунке 1.1 приведена кристаллическая структура кристалла $LaMnO_3$. Ион Mn^{3+} имеет конфигурацию d^4 , что соответствует спину $S=2$, и находится в октаэдрическом окружении шести ионов кислорода.

Магнитная структура $LaMnO_3$ была установлена по данным нейтронного рассеяния в [3]. Она представляет собой антиферромагнитную решетку, состоящую из ферромагнитных слоев ионов Mn^{3+} , но чередующиеся плоскости имеют противоположные ориентации спинов. Вследствие проявления эффекта Яна-Теллера октаэдр ближайших ионов кислорода растягивается преимущественно вдоль одной из осей. Из двух возможных состояний e_g электрона наиболее стабильным оказывается состояние типа $|3z^2 - r^2\rangle \cos \frac{\theta}{2} + |x^2 - y^2\rangle \sin \frac{\theta}{2}$, где θ – угол обычно рассматривается в качестве параметра орбитального упорядочения ($\theta = 108^\circ$). Температура Нееля $LaMnO_3$ равна $T_N = 141K$ [3].

Легирование структуры $LaMnO_3$ двухвалентным щелочным металлом B , например: Ca^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} ; приводит к изменению валентности части ионов марганца и появлению в манганитах $A_{1-x}B_xMnO_3$ иона Mn^{4+} : $A_{1-x}B_x[(Mn^{3+})_{1-x}(Mn^{4+})_x]O_3$. Ион Mn^{4+} имеет конфигурацию d^3 , которой соответствует спин $S=3/2$, и не искажает окружающего его кислородного октаэдра.

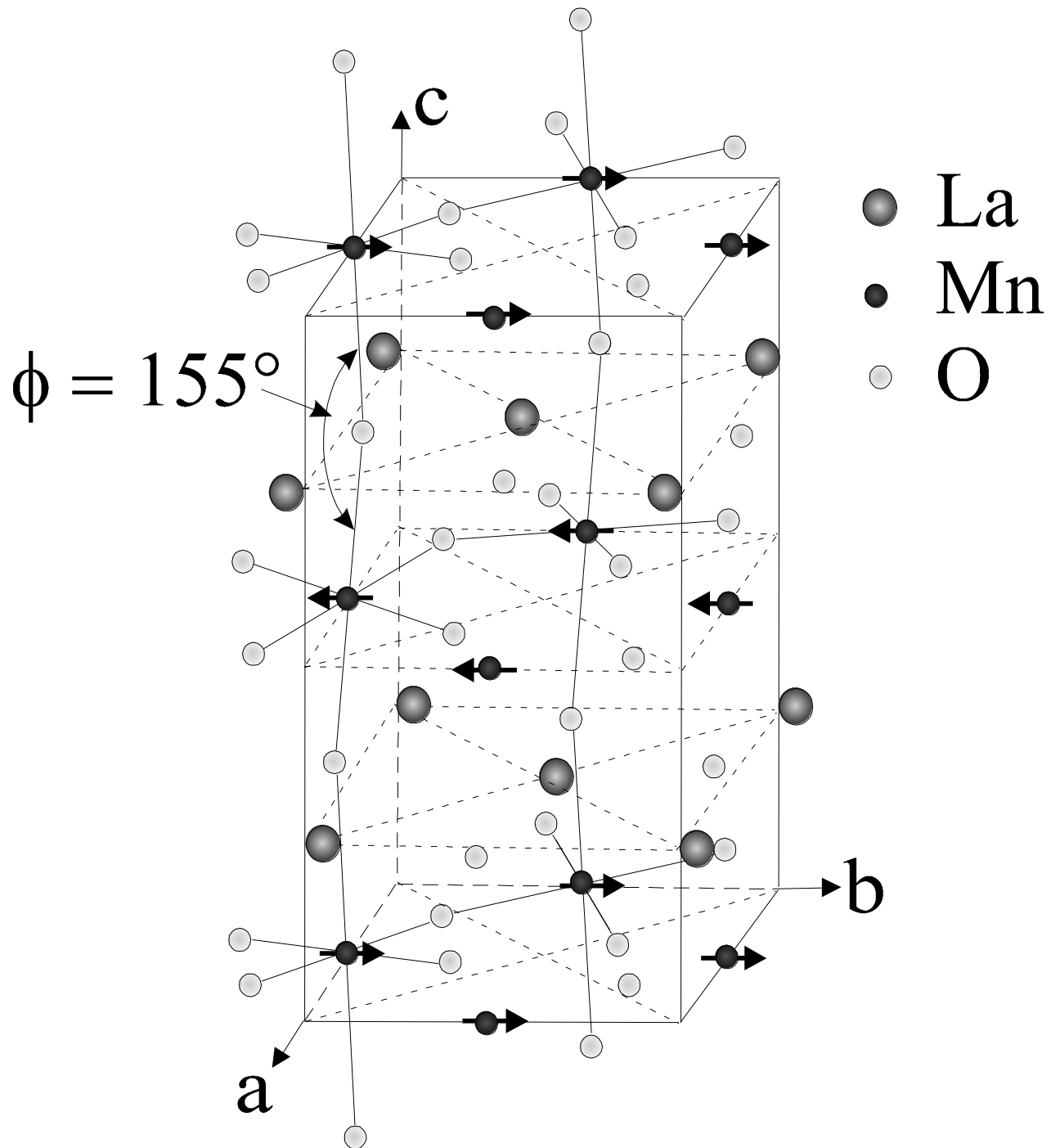


Рисунок 1.1 – Кристаллическая структура LaMnO_3 [11]

При изменении концентрации x двухзарядного щелочного элемента от нуля до единицы физические свойства манганитов существенно меняются, и система проходит серию фазовых переходов с разнообразными типами структурного, магнитного, зарядового и орбитального упорядочения, демонстрируя интересные эффекты, среди которых явление колоссального магнетосопротивления (КМС).

Эффект КМС максимален при температурах, близких к температуре магнитного фазового перехода системы из состояния парамагнитного диэлектрика в ферромагнитное проводящее состояние [1, 2, 3].

В основе теоретического рассмотрения магнитных и транспортных свойств легированных манганитов лежит модель двойного обмена – *DE*-model (double-exchange model) Зинера-Андерсона-Хасегавы [12, 13]. Эта модель рассматривает только подрешетку марганцев реальной кристаллической структуры манганита, при этом интеграл перескока e_g электрона между ближайшими ионами марганца зависит от взаимного упорядочения их локальных магнитных моментов (см. рис. 1.2). Ширина зоны проводимости, которая пропорциональна интегралу перескока, в рамках *DE*-модели оказывается максимальной для ферромагнитного упорядочения (ФМ) и обращается в нуль при антиферромагнитном (АФМ) упорядочении соседних спинов. При легировании антиферромагнитного $LaMnO_3$ атомами двухвалентного элемента (Ca^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} и др.), которые замещают трехвалентные атомы лантана, в зоне марганца возникают дырки. Поскольку их энергия минимальна при ФМ упорядочении локальных спинов, при определенной концентрации дырок ФМ состояние становится основным, и диэлектрический характер проводимости парамагнитной фазы при понижении температуры вблизи температуры Кюри меняется на металлический. Таким образом, *DE*-модель качественно объясняет как переход металл-изолятор, так и эффект КМС вблизи точки Кюри манганитов.

В манганитах магнитные свойства определяются упорядочением 3d орбиталей марганца. Уолланом и Келлером были выделены основные типы магнитного упорядочения [14] (рисунок 1.2 а)) – ферромагнитное, когда все спины марганцев направлены параллельно друг к другу, и антиферромагнитное, которое в свою очередь подразделяется на несколько типов: *A-typ* – когда взаимодействие между спинами ионов марганца в плоскости ферромагнитное, а между плоскостями – антиферромагнитное; *C-typ* – взаимодействие спинов в плоскости антиферромагнитное, а между плоскостями – ферромагнитное; *G-typ* – взаимодействие как в плоскости, так и между плоскостями является антиферромагнитным.

Помимо магнитного манганиты демонстрируют зарядовое и орбитальное упорядочения (рисунок 1.2 b) и c)) [15].

Зарядовое упорядочение приводит к локализации электронов на определенных ионах марганца [15], которые вследствие кулоновского взаимодействия образуют периодическую структуру. Зарядовое упорядочение связано с диэлектрическим и антиферромагнитным (парамагнитным) поведением. Зарядовое упорядочение наблюдается при низких температурах и определенных значениях x , особенно $x = 1/8, 1/3, 1/2$ или $3/4$.

Орбитальное упорядочение (рисунок 1.2 c)) также возникает при определенных концентрациях x , вследствие электростатического отталкивания электронных облаков, которое компенсируется Ян-Теллеровским искажением кислородных октаэдров смежных ионов. Орбитальное упорядочение приводит к анизотропии обменного взаимодействия, которое зависит от направления орбиталей, образуется сложное спин-орбитально связанное состояние.

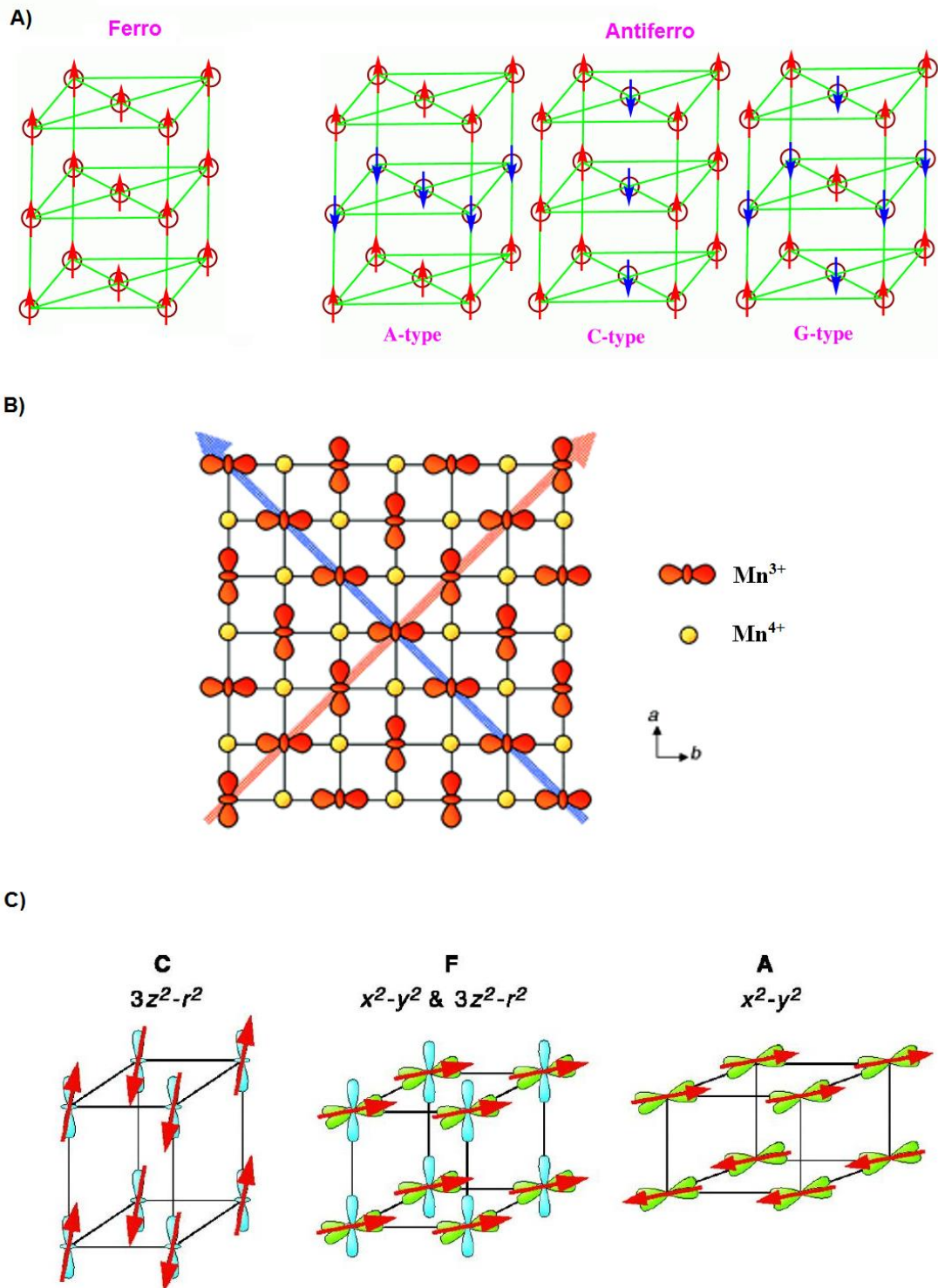


Рисунок 1.2 – а) типы магнитного упорядочения в манганитах: ферромагнитное и антиферромагнитное А-, С- и G-типа; б) зарядовое упорядочение СЕ-типа в плоскости ab в $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$; в) различные типы орбитального упорядочения в манганитах

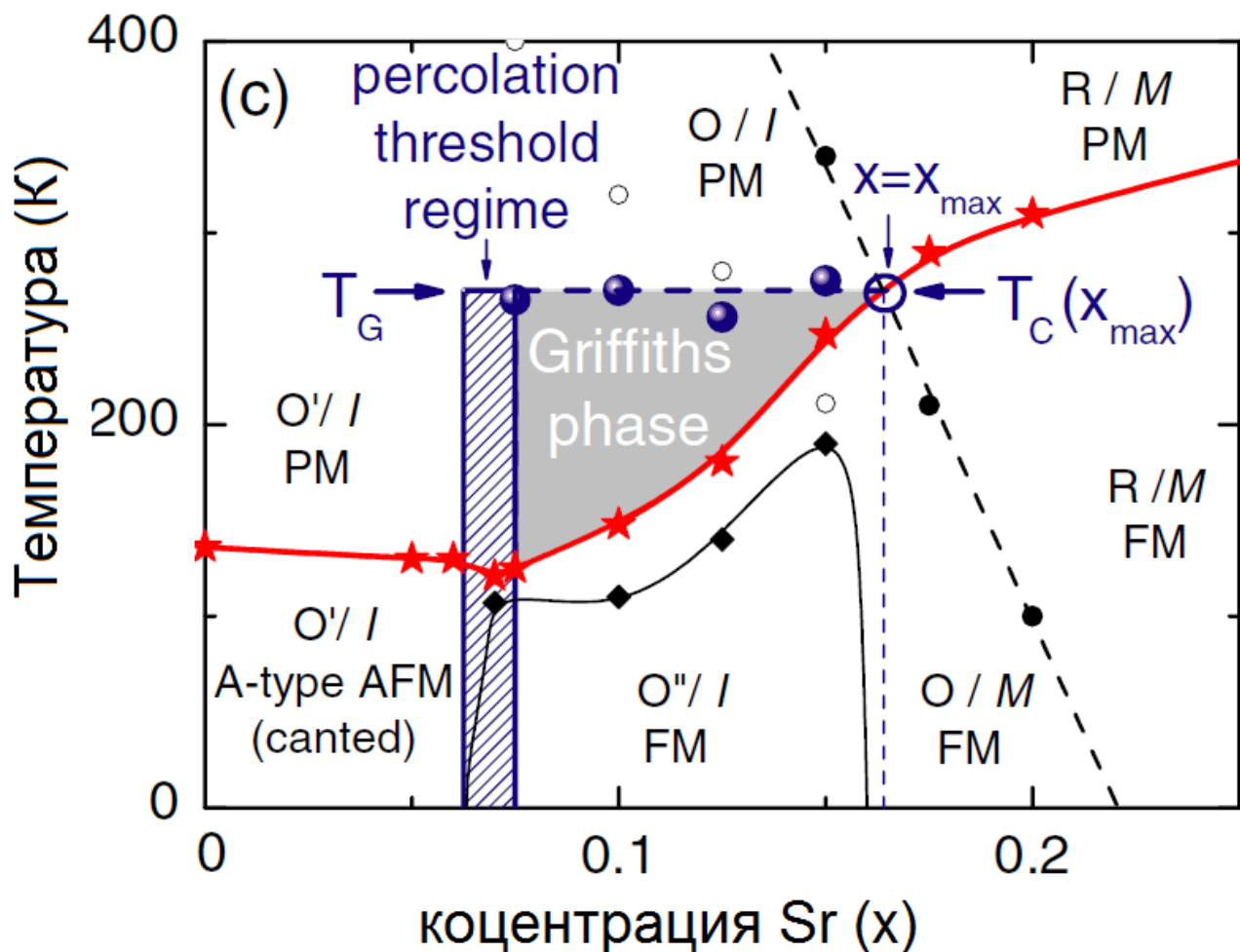


Рисунок 1.3 – Фазовая диаграмма $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, на которой обозначены границы фазы Гриффитса [17].

Квадратами – показана температура, при которой в спектре магнитного резонанса наблюдаются линии ферромагнитного резонанса, круги соответствуют магнитным фазовым переходам. Также показаны переходы из орторомбической (O) в ромбоэдрическую (R) фазу, I – изолятор, а M – металл. Незакрашенные круги показывают границы различных орторомбических фаз. Для лучшего восприятия экспериментальные точки соединены линиями.

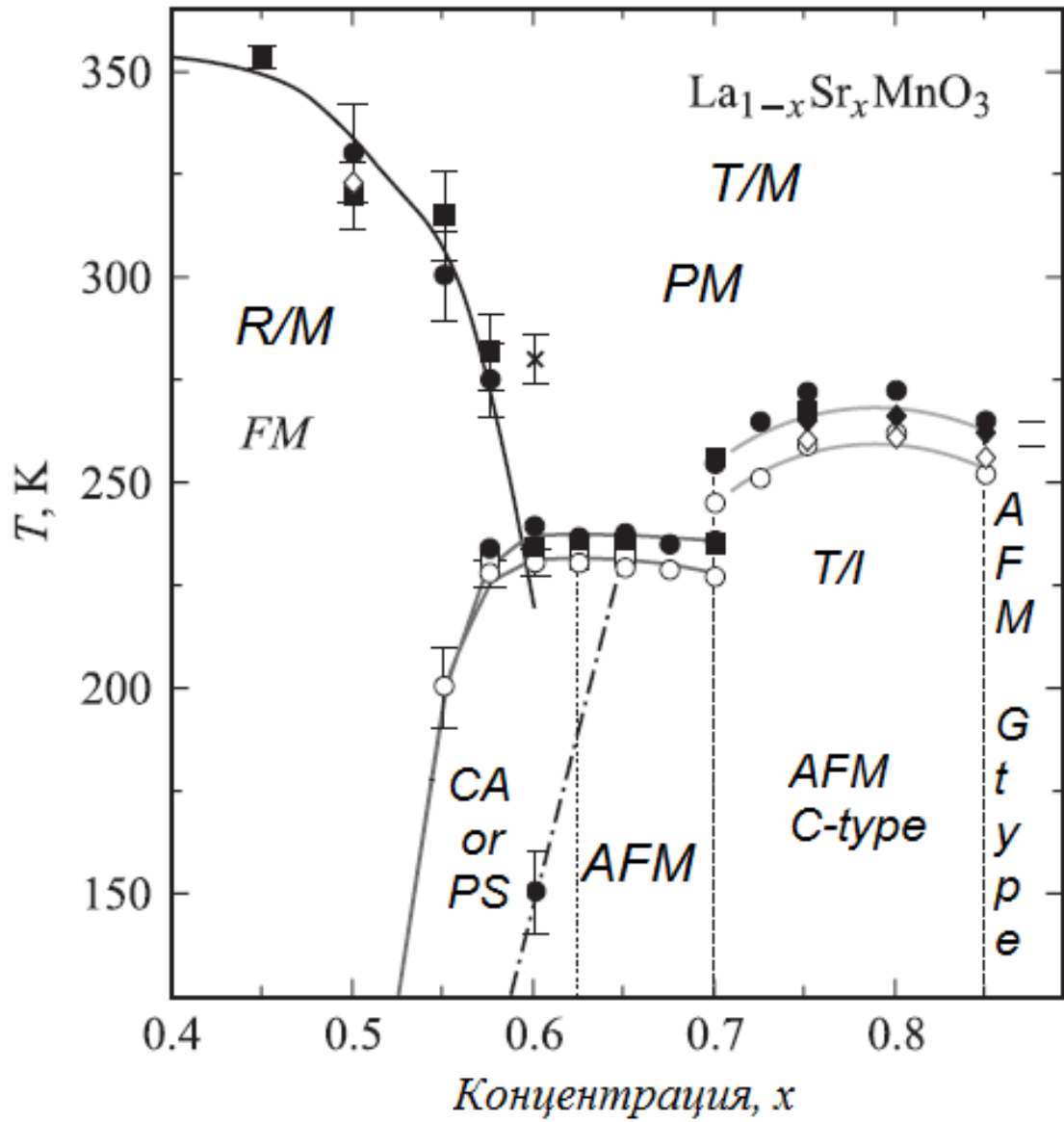


Рисунок 1.4 – Фазовая диаграмма $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ [18].

Фазовая диаграмма манганитов лантана системы $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ представлена на рисунках 1.3, 1.4 [16, 17, 18]. При понижении температуры в системе наблюдается магнитное упорядочение, причем тип магнитного порядка зависит от конкретного значения концентрации легирующей добавки x . В диапазоне $0.16 < x < 0.5$ наблюдается переход из парамагнитной в ферромагнитную металлическую фазу, что согласуется с теорией двойного обмена.

Однако при значениях $0.5 < x < 0.6$ в области низких температур $T < 200\text{K}$ основным состоянием является не ферромагнитное состояние, а либо скошенное («canted» CA) металлическое АФМ состояние, либо неоднородное PS (phase separated) состояние. В области $0.6 < x < 0.7$ и низких температур $T < 200\text{K}$ основным состоянием является металлическое коллинеарное АФМ состояние. С ростом x это состояние сменяется диэлектрическим АФМ состоянием C -типа, при $x > 0.9$ – состоянием G -типа.

1.2. Спектры ЭПР

Среди всех методов изучения манганитов, метод магнитного резонанса является одним из наиболее полезных инструментов для исследования механизмов спиновых корреляций и магнитных взаимодействий [1, 2, 3].

Положение линии ЭПР позволяет определить эффективный g - фактор, а температурная зависимость положения и ширины линии магнитного резонанса позволяет оценить величины обменных взаимодействий, механизмы спиновой релаксации [19].

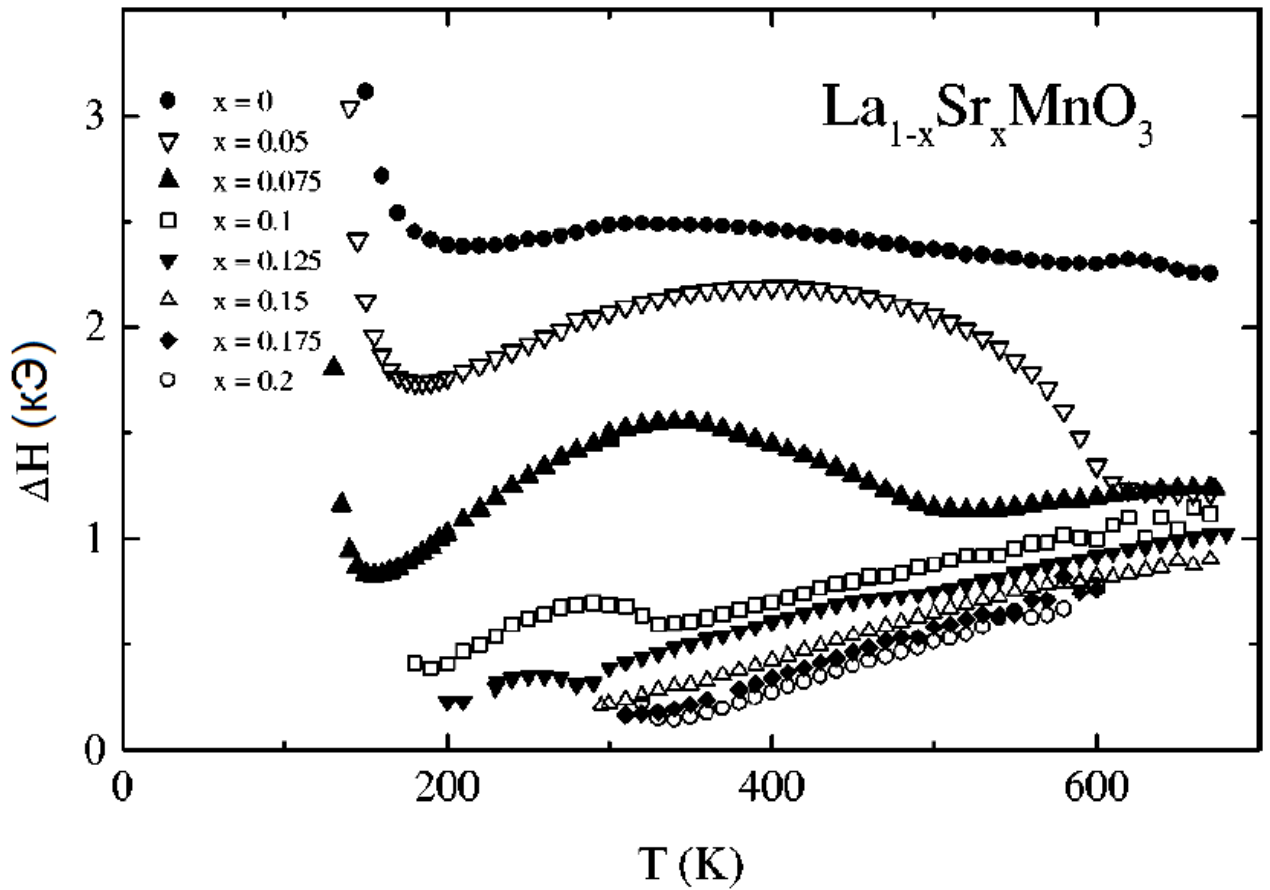


Рисунок 1.5 – Температурные зависимости ширины линии магнитного резонанса в $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ [11].

В работе [11] проведены измерения ширины линии магнитного резонанса для серии образцов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ с $0 \leq x \leq 0.2$ (рисунок 1.5). Авторы установили, что при $x=0$ ширина линии магнитного резонанса является приблизительно постоянной в широком диапазоне температур от 150 до 650 К в LaMnO_3 . Однако, во всех легированных образцах температурная зависимость ширины линии магнитного резонанса демонстрирует сложную нелинейную зависимость, которую авторы связали с различными магнитными и структурными фазовыми переходами. В диапазоне низких температурах наблюдения ($150 \text{ К} < T < 200 \text{ К}$) в температурной зависимости ширины линии магнитного резонанса допированных манганитов наблюдается минимум, а при дальнейшем понижении температуры резкое возрастание ширины линии, что указывает на переход из парамагнитного режима в магнитноупорядоченную фазу.

Авторы работы [11] систематизировали экспериментально наблюдаемые особенности в поведении ширины линии:

1) В орторомбически сильно искаженной ян-теллеровской O' фазе наблюдается сильная анизотропная зависимость ширины линии магнитного резонанса для концентраций $x \leq 0.125$. Если магнитное поле приложено в плоскости a - b , то ширина линии с увеличением температуры проходит через максимум, а если магнитное поле приложено вдоль оси c , то ширина линии магнитного резонанса практически не меняется. Позднее, в работе [21] авторы объяснили температурную зависимость ширины линии магнитного резонанса в лантан стронциевом манганите с $x=0.05$ (рисунок 1.6). При 600К наблюдается структурный переход в псевдокубическую фазу, и ширина линии магнитного резонанса становится изотропной.

2) При увеличении концентрации стронция температура, до которой наблюдается анизотропия ширины линии магнитного резонанса, уменьшается от 600К при $x=0.05$ до 260К для $x=0.125$. Это связано с понижением температуры структурного фазового перехода из сильно

искаженной ян-теллеровской орторомбической структуры в искаженную псевдокубическую структуру $O' \rightarrow O$. В псевдокубической фазе ширина линии магнитного резонанса ΔH *линейно* зависит от температуры с тангенсом угла наклона 2 Э/К.

3) В ромбоэдрической фазе также наблюдается линейный рост ширины линии магнитного резонанса до 600К для $0.075 \leq x \leq 0.2$.

В работах [20, 21] подробно изучена температурная зависимость ширины линии ЭПР в монокристалле $\text{La}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{MnO}_3$ (рисунок 1.6). Установлено, что в орторомбической фазе наблюдается значительная анизотропия ширины линии ЭПР. При переходе в псевдокубическую фазу анизотропия ширины линии исчезает. Из анализа температурной зависимости положения линии ЭПР в трех кристаллографических направлениях авторы оценили отношение параметров кристаллического поля спин-гамильтониана $E/D = 0.3$. Вклад кристаллического поля в ширину линии ЭПР манганитов связан с кооперативным эффектом Яна-Теллера, искажающим структуру перовскита, что приводит к взаимному развороту октаэдров MnO_6 . Теоретически вклад кристаллического поля в ширину линии ЭПР описывался формулой [21]:

$$\Delta H^{(\theta, \varphi)}(T) = \frac{\chi_0(T)}{\chi(T)} \left\{ \Gamma_{DM} + t^{2\beta} \left[\Gamma_{CF} f_{reg}^{(\theta, \varphi)} + \Gamma_{CFD} \left(\frac{T_N}{6(T - T_N)} \right)^\alpha f_{div}^{(\theta, \varphi)} \right] \right\}, \quad (1.1)$$

где $\chi_0 \propto T^{-1}$ восприимчивость Кюри, $\chi(T)$ - статическая восприимчивость и $t = 1 - T/T_J$. Первое слагаемое Γ_{DM} описывает вклад в ширину линии анизотропного обменного взаимодействия Дзялошинского-Мория и введен Хубером.

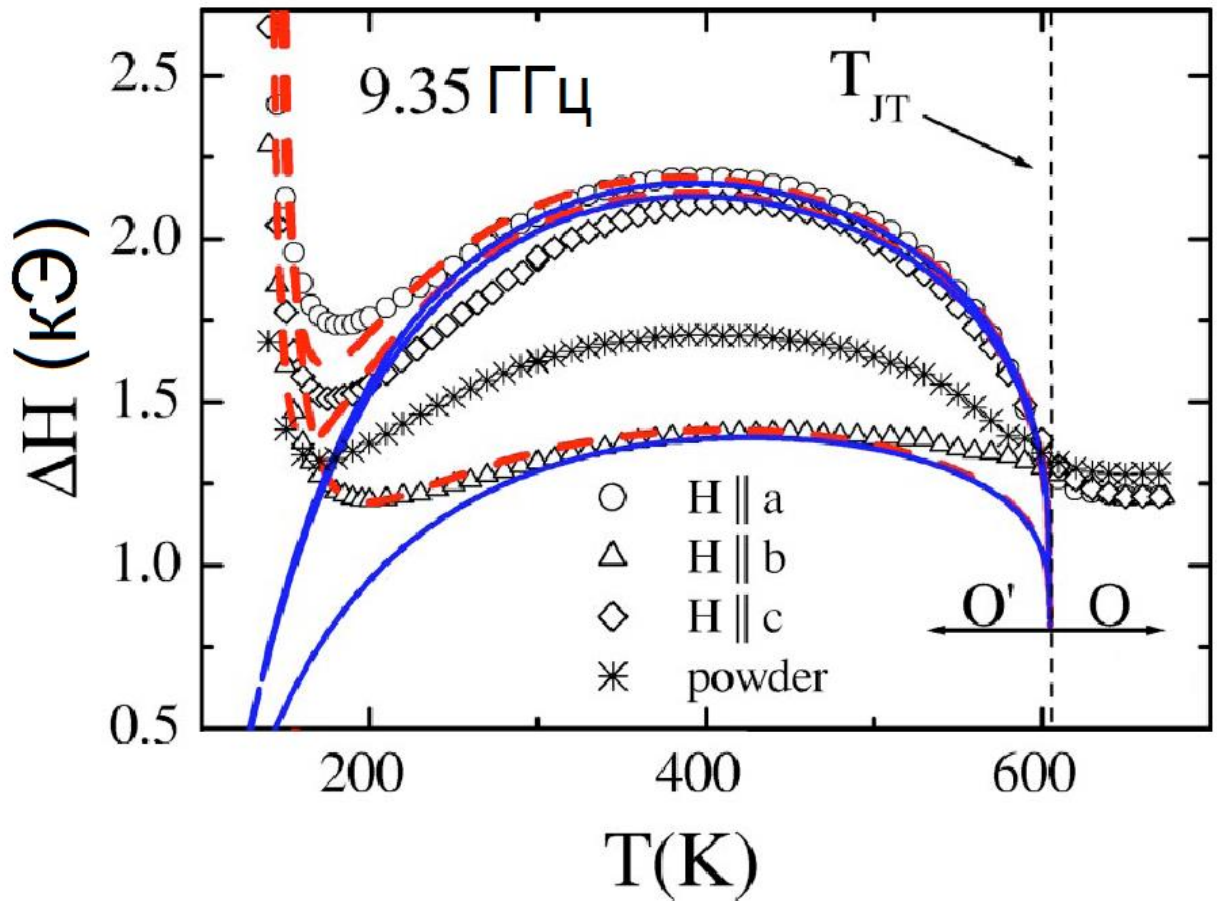


Рисунок 1.6 – Температурная зависимость ширины линии ЭПР для монокристалла $\text{La}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{MnO}_3$ для магнитного поля параллельного кристаллографическим осям. Сплошные линии – результат теоретического описания [21].

Этот вклад, согласно Хуберу [22], определяет также уширение линии ЭПР выше температуры T_{JT} . Второе и третье слагаемые Γ_{CF} и Γ_{CFD} представляют собой регулярный и расходящийся вклады, обусловленные начальными расщеплениями основного состояния иона Mn^{3+} ($S=2$). Второй из этих вкладов учитывает явление фазового перехода и расходится при $T \rightarrow T_N$ с показателем α , причем оба вклада стремятся к нулю, когда $T \rightarrow T_{JT}$ с показателем 2β , где β - критический индекс фазового перехода, сопровождающегося исчезновением D и E , которые зависят от температуры как $D = D_0 t^\beta$, $E = E_0 t^\beta$, при структурном переходе при $T = T_{JT}$.

Множители, зависящие от азимутальных углов внешнего магнитного поля θ и φ , имеют вид:

$$f_{reg}^{(\theta, \varphi)} = f_{div} + \left(1 + \frac{E}{D}\right)^2 \left(1 + \frac{3}{2} \sin^2 \theta\right), \quad (1.2)$$

$$f_{div}^{(\theta, \varphi)} = \frac{1}{2} \left[1 - 3 \frac{E}{D} + 2\gamma \left(1 + \frac{E}{D}\right)\right]^2 (1 - \sin^2 \theta \sin^2 \varphi) + \frac{1}{2} \left[1 - 3 \frac{E}{D} - 2\gamma \left(1 + \frac{E}{D}\right)\right]^2 (1 - \sin^2 \theta \cos^2 \varphi)$$

где γ - угол поворота октаэдра MnO_6 плоскости (ас). При аппроксимации экспериментальных данных авторы использовали три параметра Γ_{CF} , β и вклад в ширину линии, обусловленный взаимодействием Дзялошинского–Мория. Из хода температурной зависимости ширины линии ЭПР оценены параметры кристаллического поля. Сплошные линии на рис.1.6 проведены при $\Gamma_{CF} \approx 570$ Э, $\Gamma_{DM} = 1000$ Э и $\beta = 0.16$. Пересчет коэффициента $\Gamma_{CF} \approx 570$ Э, позволяет оценить параметр спин-гамильтониана кристаллического поля на ионе Mn^{3+} $D = 0.6$ К.

Предложенная в [21] теоретическая модель достаточно хорошо описывает температурную зависимость ширины линии ЭПР $La_{0.95}Sr_{0.05}MnO_3$ в области высоких температур, вблизи температуры структурного фазового

перехода T_{JT} . Но, как видно из рисунка 1.6, данная модель не подходит для описания поведения ширины линии ЭПР $\text{La}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{MnO}_3$ вблизи температуры магнитного фазового перехода θ_{CW} .

В работе [23] методом электронного парамагнитного резонанса исследовали свойства соединений $\text{R}_{1-x}\text{B}_x\text{MnO}_3$ ($\text{R} = \text{La}, \text{Pr}$; $\text{B} = \text{Ca}, \text{Sr}$) в парамагнитной фазе. Измерения показали, что в температурной области от $T_C \leq T \leq 2T_C$ ширина линии ЭПР увеличивается линейно с температурой. Полученные данные похожи на результаты, полученные для других ферромагнитных изоляторов, где однофононный процесс вносит вклад в спин-решеточную релаксацию. Авторы показывают, что однофононный процесс возможно может являться причиной линейной температурной зависимости ширины линии вплоть до $2T_C$. Для всех образцов выявлена также сильная зависимость интенсивности резонансной линии от температуры. Возрастание интенсивности с понижением температуры происходит намного быстрее, чем по закону Кюри, предполагаемому для одноионного возбуждения (либо ионов Mn^{3+} , либо Mn^{4+}). Авторы также предполагают, что аномальное возрастание интенсивности с понижением температуры обусловлено формированием спиновых кластеров. Линейная зависимость ширины линии ЭПР в парамагнитной области вызвана модуляцией полем фононов взаимодействия Дзялошинского-Мории, и ширина линии ЭПР в этом случае определяется выражением:

$$\Delta H(T) = \frac{C}{T\chi(T)} [K(T) + f(\varepsilon)], \quad (1.3)$$

где C – константа Кюри, $\chi(T)$ – восприимчивость, а $K(T)$ и $f(\varepsilon)$, с

$\varepsilon = \frac{T - T_C}{T_C}$, – критический и некритический вклады в ширину линии ЭПР

$\Delta H(T)$ соответственно, T_C – температура Кюри.

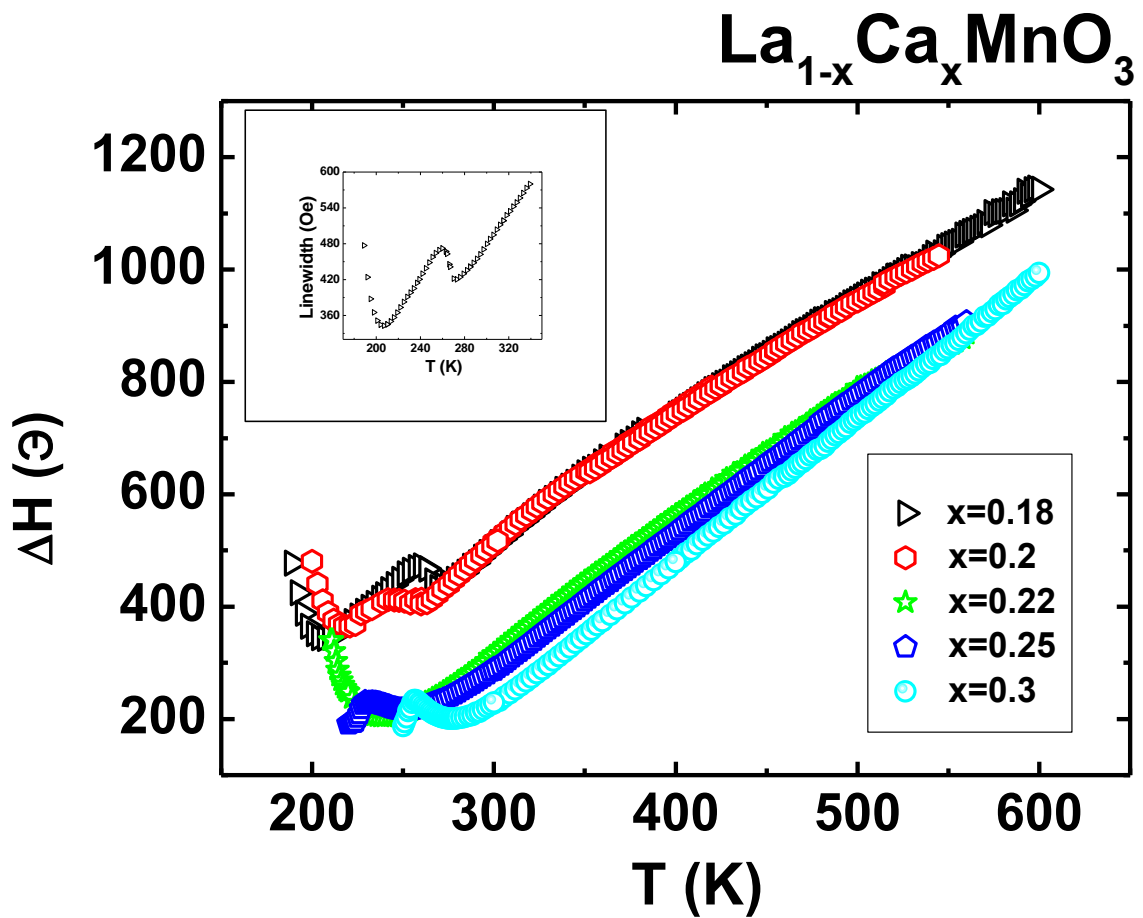


Рисунок 1.7 – Температурная зависимость ширины линии ЭПР в монокристаллах состава $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ [24]. На вставке выделено ступенчатое изменение ширины линии в области $T_{OO'} \approx 260\text{K}$ для монокристалла $\text{La}_{0.82}\text{Ca}_{0.18}\text{MnO}_3$.

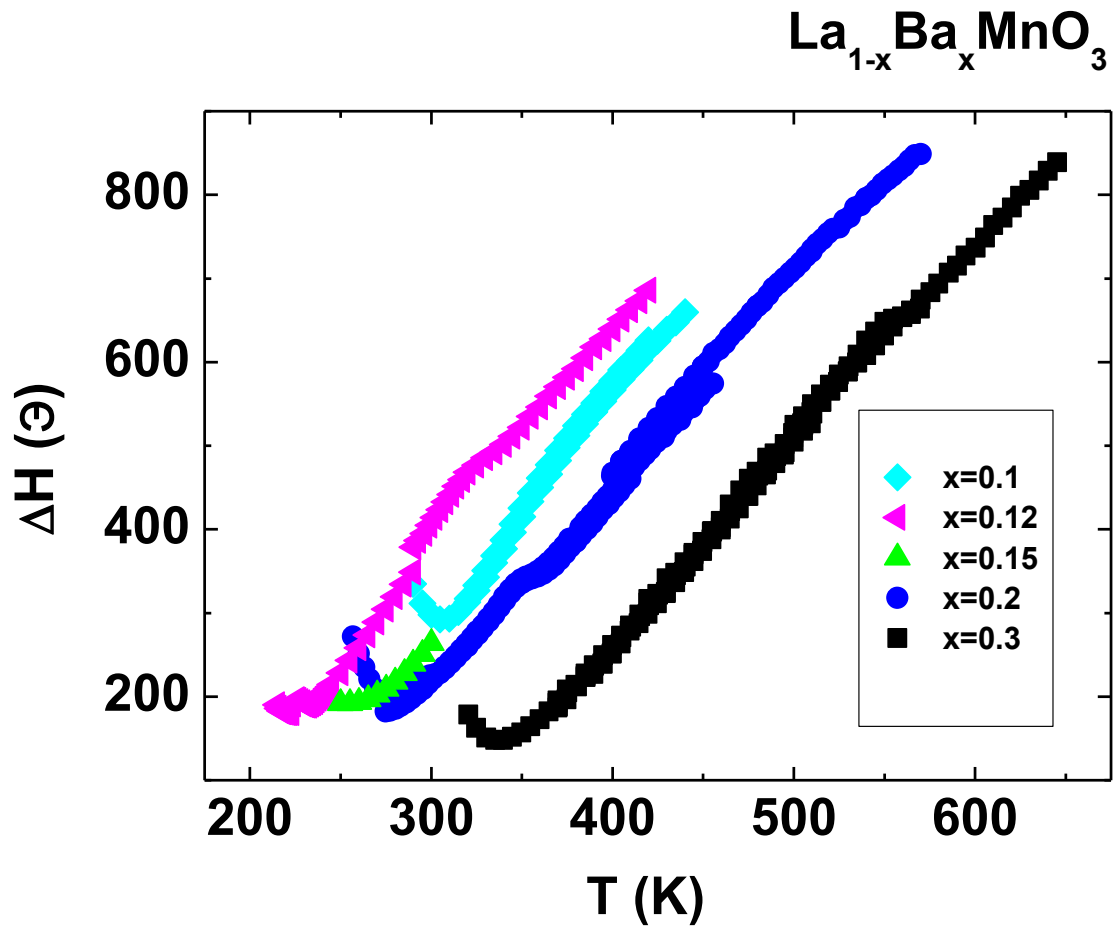


Рисунок 1.8 – Температурная зависимость ширины линии ЭПР в монокристаллах состава $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ [25].

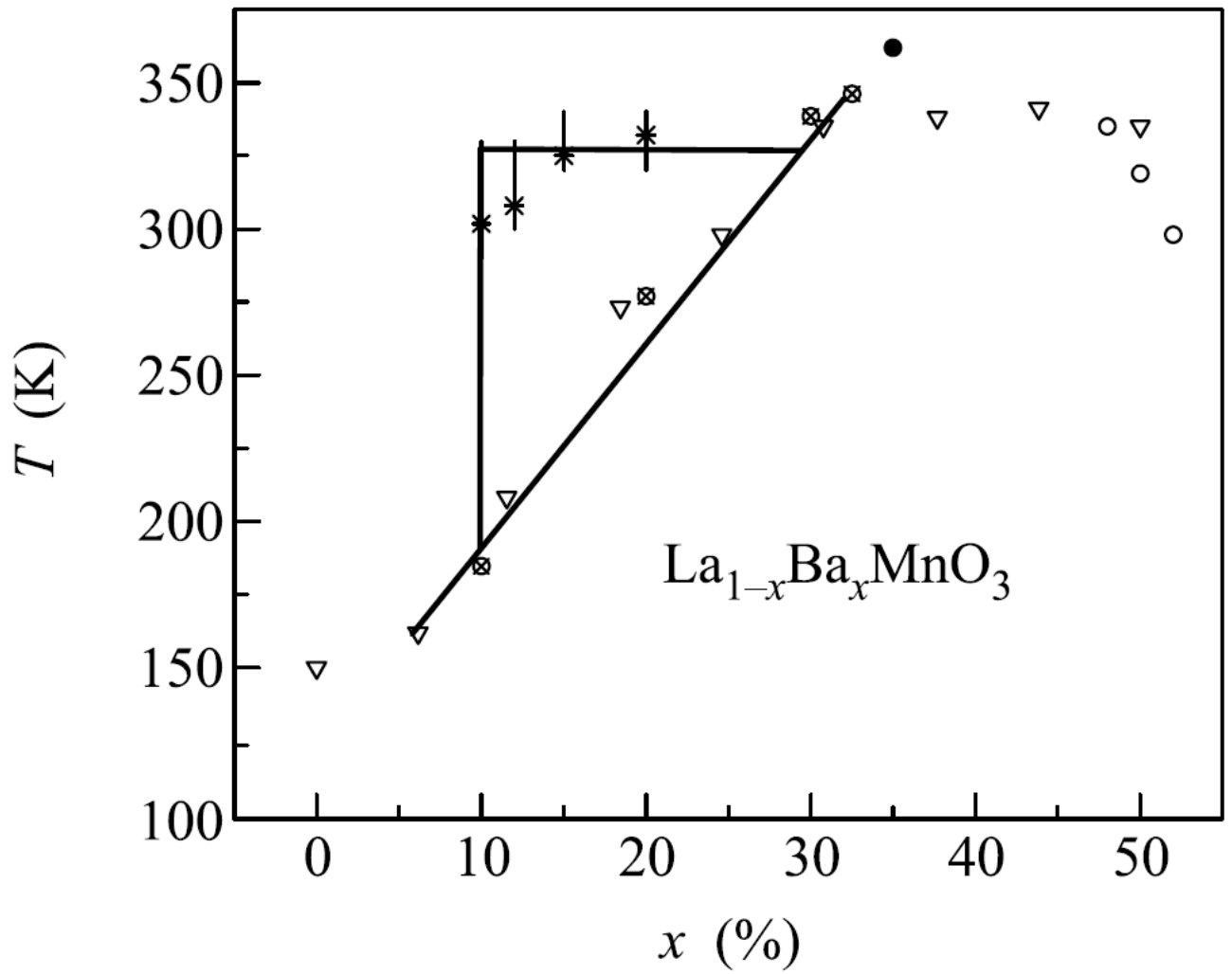


Рисунок 1.9 – Фазовая диаграмма $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ [25]. Звездочками обозначены температуры, ниже которых в спектре ЭПР наблюдаются линии ферромагнитного резонанса.

В работе [24] исследованы температурные зависимости ширины линии ЭПР в монокристаллах $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ с различной концентрацией допирования ($x = 0.18; 0.2; 0.22; 0.25; 0.3$), рисунок 1.7. В образцах с концентрацией допирования $x = 0.18; 0.2$ вблизи температуры структурного фазового перехода ($T_{oo'}$) из орторомбической фазы в псевдокубическую ($T_{oo'} \approx 260\text{K}$ и $T_{oo'} \approx 240\text{K}$, соответственно) обнаружено ступенчатое уменьшение ширины линии ЭПР.

Также наблюдалось значительное уменьшение ширины линии ЭПР (~ на 180 Э) во всем интервале температур при увеличении концентрации ионов кальция с $x = 0.2$ на $x = 0.22$.

В работе [25] исследованы температурные зависимости ширины линии ЭПР в монокристаллах $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ с различной концентрацией допирования ($x = 0.05; 0.1; 0.12; 0.15; 0.2; 0.3$), рисунок 1.8. В ряде кристаллов $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ при $0.1 \leq x \leq 0.2$ ниже 340K в парамагнитной фазе обнаружены сигналы ферромагнитного резонанса [25], свидетельствующие о наличии магнитоупорядоченных наноразмерных объектов.

В работе также установлена область существования ферромагнитных кластеров на фазовой диаграмме $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$, которая имеет треугольную форму, характерную для фазы Гриффитса (рисунок 1.9).

1.3. Фазовое расслоение в манганитах

Одним из важнейших, характерных свойств манганитов является наличие в них на фазовой диаграмме областей естественного фазового расслоения.

Изучению данного вопроса посвящено большое количество теоретических и экспериментальных работ (см. например [26-50]).

Конкуренция между взаимодействиями спиновых, зарядовых и орбитальных степеней свободы в сильно-коррелированных системах

приводит к образованию разного типа неоднородных зарядовых и спиновых состояний, таких как решеточные и магнитные поляроны, капельные и страйповые структуры и т.д.

Неоднородные зарядовые состояния возникают в результате формирования в объеме кристалла либо областей (фаз) с различной электронной плотностью, либо областей с одинаковой электронной плотностью, но отличающихся степенью локализации носителей заряда.

Одним из первых наиболее ярких примеров магнитного фазового расслоения является образование ферромагнитных (ФМ) капель в антиферромагнитной (АФМ) матрице полупроводника, в рамках модели, описанной Нагаевым в серии работ [27, 28, 29, 30], а также ферромагнитных спиновых поляронов в объеме парамагнитной фазы в магнитных полупроводниках [31, 32].

Данные примеры относятся к случаю так называемого электронного фазового расслоения, обусловленного тем, что отдельные носители заряда изменяют вокруг себя локальное электронное окружение. Таким областям становится выгодным находиться как можно дальше друг от друга для минимизации кулоновской энергии. Характерный размер областей электронного фазового расслоения составляет ~ 1 нм [6], поэтому этот вид расслоения ещё называют мелкомасштабным фазовым расслоением. То есть по порядку величины размера, масштабов расслоения системы.

Кроме мелкомасштабного фазового расслоения, в манганитах может наблюдаться также и крупномасштабное фазовое расслоение, которое отвечает широкой области сосуществования различных фаз, например ферромагнитные области размером 100-1000 Å в парамагнитной или антиферромагнитной матрице [6].

В области высоких температур, как в ферромагнитной, так и в парамагнитной фазе могут возникать специальные состояния носителей тока автолокализованного типа [32-34], эффективный радиус которых намного

превышает межатомное состояние. То есть в системе могут образоваться такие состояния, когда носители тока локализируются в составе одной области (кластера), которая содержит в себе целый набор дырок или электронов с некоторым эффективным числом N носителей тока в составе такой квазичастицы.

Механизм автолокализации носителей тока можно схематически объяснить так:

а) при увеличении намагниченности произвольной ограниченной области, например в результате тепловой флуктуации, свободная энергия области возрастает, то есть тепловая флуктуация ведет за собой флуктуацию намагниченности, что является термодинамически невыгодным процессом.

б) если вблизи такой флуктуации намагниченности окажется электрон, то энергетически выгодным процессом будет понижение обменной части потенциальной энергии электрона. По сути, в энергетическом спектре состояний электрона формируется потенциальная яма. Если возникшая потенциальная яма окажется достаточно широкой и глубокой, то электрон в ней локализуется.

Соответственно, благодаря механизму автолокализации, предложенному Кривоглазом [32], электрон может быть захвачен ферромагнитной флуктуацией намагниченности локальных спинов. Подобные стационарные образования, в которых электрон локализуется вблизи изменения (флуктуации) намагниченности в магнитном полупроводнике в парамагнитной фазе были названы Кривоглазом в [33] магнитофлуктуонами.

В работе [26] подобные образования состояний электронов проводимости автолокализованного типа, авторы представляют в виде ФМ капель (ФМ флуктуаций малого радиуса) и названы ими «температурные» ферроны. Ферромагнитно коррелированные области, образованные

носителями тока автолокализованного типа в системе, авторы [26, 33] называют магнитофлуктуоны, «температурные» ферроны и т.п..

В работе [36] в рамках модели неоднородного состояния, учитывающего наличие ферромагнитно коррелированных областей, Каган, Кугель и др. успешно интерпретируют экспериментальные данные по температурной, магнитополовой зависимости сопротивления, магнетосопротивления, и магнитной восприимчивости манганитов. На основе имеющихся экспериментальных данных проведена оценка размера ферромагнитно коррелированной области $l \sim 1$ нм. Количество носителей тока в составе одной ферромагнитно коррелированной области по данным авторов работы [36] составляет порядка $N \sim 250$. В работах [34, 35] показано, что размер ферромагнитно коррелированной области определяется соотношением между упругой, магнитной и тепловой энергией области. В работах [34, 35] сообщалось о малой подвижности температурных ферронов.

На данный момент в литературе опубликовано большое количество экспериментальных и теоретических работ, в которых изучается фазовое расслоение в манганитах различными методами [37-50].

Так, проведено исследование монокристалла $\text{La}_{0.9}\text{MnO}_3$ методом ядерного магнитного резонанса [37]. Авторы показали, что в антиферромагнитной фазе (относительный объем 75%) наблюдаются включения ферромагнитных микрообластей.

В работе [38] опубликованы результаты исследования спектров электронного магнитного резонанса в манганитах состава $\text{Sm}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ с различной концентрацией допирования ($x = 0.3, 0.40, 0.45$). Было установлено, что в области температур, превышающих температуру Кюри на десятки градусов, в образцах с $x = 0.40, 0.45$ появляется спектр ферромагнитного резонанса, который накладывается на обычный спектр ЭПР. Установлено, что на начальной стадии роста объем ферромагнитной фазы пропорционален $(H - H_c)^\beta$, где $\beta = 4.0 \pm 0.3$ и меняется синхронно с

изменением магнитного поля. Интерпретация полученных результатов авторами выполнена в рамках учета конкуренции различных типов магнитного и зарядового упорядочения.

В работе [39] рассмотрены локализованные зарядовые неоднородности и фазовое расслоение в рамках феноменологической теории фазовых переходов (рисунок 1.10) вблизи температуры фазового перехода для соединений с сильной зависимостью температуры фазового перехода от уровня допирования. Авторами показано, что кулоновское взаимодействие определяет распределение зарядов и размер возникающих неоднородностей, показано, что фазовое расслоение, связанное с образованием зарядовых неоднородностей, становится возможным из-за обменного взаимодействия локализованных спинов со спинами электронов.

Авторы работы [26], исходя из предположения о существовании в манганитах ферромагнитно коррелированных областей при температурах выше температур магнитного упорядочения с возникновением в системе дальнего порядка (ФМ или АФМ), теоретически описывают экспериментальные данные по температурным зависимостям сопротивления, магнитосопротивления и магнитной восприимчивости манганитов различного состава. В результате получена информация о количестве атомов марганца в ферромагнитно коррелированной области (ФМ-капле) вещества, которое составило для манганита состава $(La_{1-y}Pr_y)_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ – 250, для $Pr_{0.71}Ca_{0.29}MnO_3$ – 200, для $(La_{0.4}Pr_{0.6})_{1.2}Sr_{1.8}Mn_2O_7$ – 250 и для $La_{0.8}Mg_{0.2}MnO_3$ – 265.

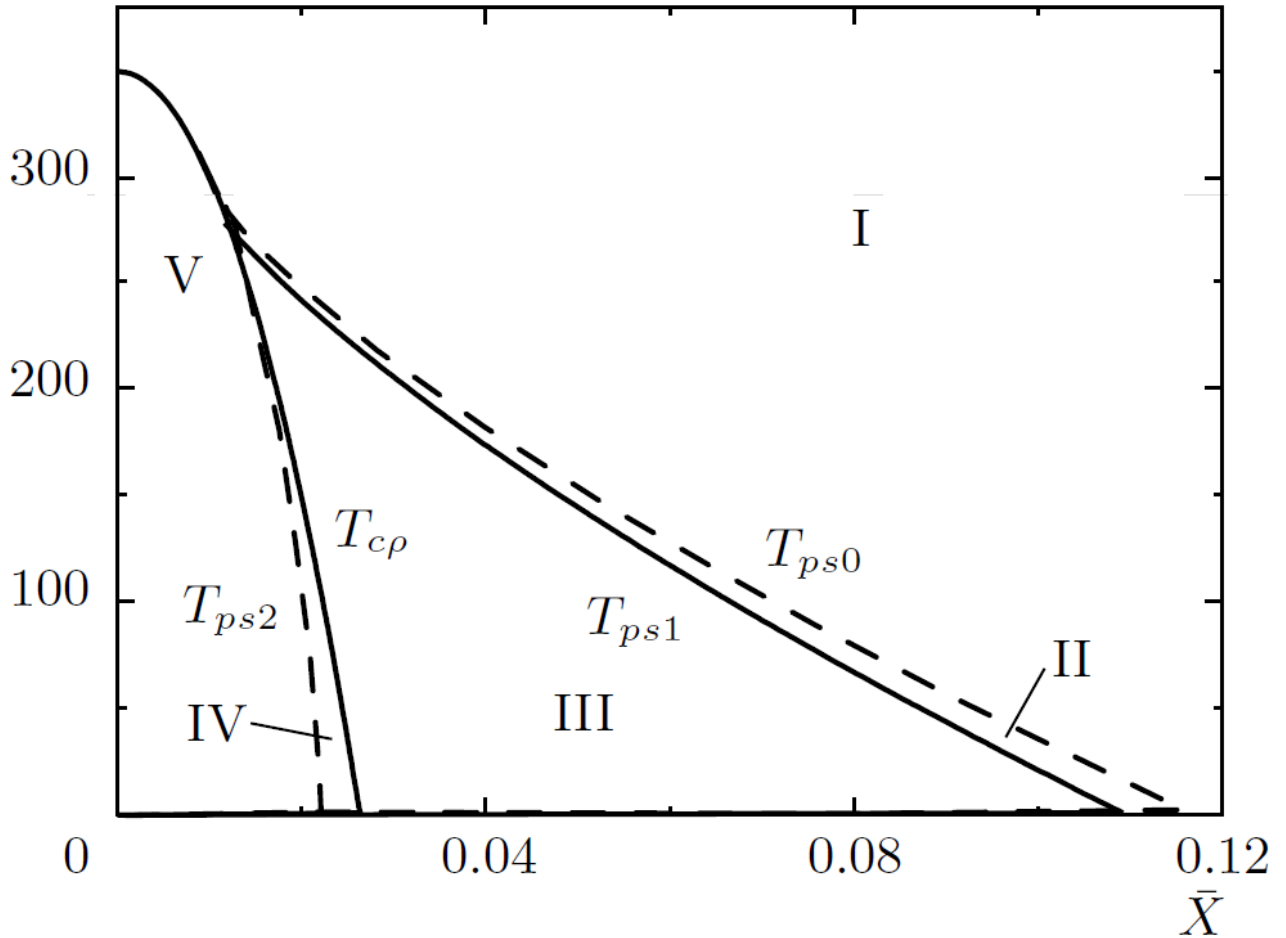
$T_{cp}, T_{ps0}, T_{ps1}, T_{ps2}, K$


Рисунок 1.10 – Фазовая диаграмма системы с неоднородными состояниями: I – область однородной высокотемпературной фазы, II – область стабильной высокотемпературной фазы и метастабильных стационарных неоднородностей низкотемпературной фазы, III – область стабильной неоднородной фазы и метастабильной высокотемпературной фазы IV – область стабильной неоднородной фазы и метастабильной низкотемпературной фазы, V – область однородной низкотемпературной фазы. T_{cp} - температура фазового перехода, T_{ps0} - температура возникновения метастабильной неоднородной фазы, T_{ps1} - температура перехода в область устойчивых, неоднородных состояний, T_{ps2} - нижняя граница области существования неоднородного состояния, \bar{X} - соответствует уровню допирования системы; случай для системы с $T_C=350K$.

В работе [40] исследованы магнитные и транспортные свойства пленок $\text{Nd}_{0.52}\text{Sr}_{0.48}\text{MnO}_3$ различной толщины. Было обнаружено, что пленки являются фазово-расслоенными и состоят из магнитных кластеров (капель) внутри непроводящей парамагнитной матрицы (выше температуры Нееля T_N) и антиферромагнитной матрицы при $T < T_N$. Температурные зависимости сопротивления образцов хорошо описываются в рамках поляронного механизма проводимости. Величина капель во внешнем магнитном поле $H = 0.01$ Тл достигает 15 нм. Капли состоят из магнитных поляронов малого радиуса порядка 1-2 нм. Авторами данной работы показано, что в изученных пленках капли взаимодействуют друг с другом. Из-за конкуренции диполь-дипольного взаимодействия между ними и магнитной энергии эти капли распадаются на более мелкие, и их размер в поле 1Тл достигает размера магнитного полярона. Фазовое расслоение в манганитах состава $\text{Sm}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.3; 0.4; 0.45$) исследовано методами магнитного резонанса в [38]. В образцах с $x=0.4; 0.45$ при температурах выше T_c дополнительно к сигналу от парамагнитной области наблюдаются сигналы ферромагнитного резонанса, которые связаны с индуцированными магнитными полями ферромагнитно коррелированных областей. Авторы пришли к выводу, что исследуемые материалы относятся к микронеоднородным объектам с конкуренцией различного типа упорядочений. Все обсуждаемые в настоящее время сценарии фазового расслоения в манганитах требуют дальнейшего экспериментального и теоретического изучения магнитных характеристик сосуществующих фаз.

В спектре магнитного резонанса однодоменные ферромагнитно коррелированные области в парамагнитной фазе могут вести себя как суперпарамагнитные частицы. Ярким примером является исследования ферроманганитов тулия [41]. Спектры магнитного резонанса $\text{Tm}_{0.65}\text{Sr}_{0.35}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x=0.3; 0.35; 0.4$) являются характерными для ансамбля

слабовзаимодействующих однодоменных суперпарамагнитных частиц. Проведенный в работе анализ температурных зависимостей положения и ширины линии магнитного резонанса позволил оценить средний объем ферромагнитно коррелированных областей, который составил 350 нм.

Краткий обзор характерных особенностей магнитного резонанса для однодоменных ферромагнитных частиц дан в следующем параграфе.

1.4. Суперпарамагнитный резонанс.

Магнитные свойства веществ, наблюдаемые в макроскопических масштабах, обусловлены очень большим числом атомов и, следовательно, сильно отличаются от магнитных свойств, наблюдаемых в микроскопическом масштабе, в случае, когда рассматриваемая система, состоит из одного атома, молекулы или кластера из нескольких атомов. Однодоменными называются ферро или ферри- магнитные частицы, в которых образование магнитной доменной структуры энергетически невыгодно. Е. И. Кондорским введено понятие "абсолютной однодоменности". Абсолютно однодоменными являются частицы, в которых при любых значениях и направлениях внешнего магнитного поля намагниченность остаётся однородной по всему объёму образца. В магнитном поле ансамбль таких частиц проявляет суперпарамагнитные свойства. Суперпарамагнетизм — форма магнетизма, проявляющаяся у ферромагнитных и ферримагнитных частиц. Магнитный момент таких частиц может случайным образом менять направление под влиянием температуры, и при отсутствии внешнего магнитного поля средняя намагниченность суперпарамагнитных частиц равна нулю. Но во внешнем магнитном поле такие частицы ведут себя как парамагнетики даже при температурах ниже температуры Кюри или температуры Нееля [42].

Магнитный резонанс таких частиц довольно трудно отличить от электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) разбавленных ионов или других «парамагнитных центров» в парамагнитной области. С другой стороны, от ферромагнитного или антиферромагнитного резонанса (ФМР, АФМР) магнитных материалов в упорядоченной фазе.

Спектры суперпарамагнитного резонанса на первый взгляд выглядят очень простыми, но их подробный теоретический анализ является весьма сложным [43, 44]. Наиболее часто спектр суперпарамагнитного резонанса – это одиночная слегка асимметричная линия, либо суперпозиция двух линий. В то же время, резонансное магнитное поле суперпарамагнитной частицы содержит анизотропные вклады, такие как кристаллическое поле анизотропии, зависящее от природы частицы, размагничивающее поле, зависящее от формы частицы. В разупорядоченной суперпарамагнитной системе, частицы ориентированны хаотично, более того, наблюдаемая спектральная форма линии, фактически является суперпозицией большого числа вкладов от каждой частицы, которая характеризуется своей собственной линией, зависящей от размера, формы и поля анизотропии частицы. В связи с этим, численная аппроксимация спектров суперпарамагнитного резонанса довольно сложная задача.

Согласно оценкам работы [9] при объеме $V \sim 10^{-18}$ см³ микрокристалл ферромагнетика не имеет доменной структуры

Магнитный момент объема монокристалла V определяется соотношением:

$$\mu = M_S V, \quad (1.4)$$

где M_S – средняя намагниченность материала частицы, по порядку величины составляет $\sim 10^3$ Гс.

Как известно [9], при малых размерах частиц, порядка 100 \AA , магнитные свойства таких частиц очень специфичны. Монокристалл такого ферромагнетика не имеет доменных стенок и обладает однородной

намагниченностью и постоянной величиной магнитного момента μ во всем объеме $V \sim 10^{-18} \text{ см}^3$ [9].

Пусть энергия магнитного момента μ во внешнем магнитном поле H равна $W_Z = \mu H$, а тепловую энергию системы выразим как $W_B = k_B T$, где k_B – постоянная Больцмана, T – термодинамическая температура системы. Тогда, при равном соотношении этих энергий можем записать, что $W_B \approx W_Z$. Отсюда получаем, что характерная величина случайного магнитного поля тепловых флуктуаций решетки при $T = 300\text{К}$ по порядку величины будет составлять $H_f \approx k_B T / \mu \sim 10^2 \text{ Э}$. Если поле анизотропии однодоменной частицы порядка сотни Эрстед, то в области комнатных температур необходимо учитывать влияние как тепловых флуктуаций, так и поля анизотропии.

В работах Райхера-Степанова [9, 10, 45, 46] теоретически рассмотрены особенности формы линии магнитного резонанса в дисперсных ферромагнетиках. В работе [9] показано, что асимметрия линии поглощения магнитного резонанса возрастает при понижении температуры, а резонансное поле увеличивается или уменьшается в зависимости от знака магнитной анизотропии частицы.

В работе [9] решено уравнение Ландау-Лифшица для магнитного момента μ во внешнем магнитном поле \mathbf{H}_r :

$$\partial \mu / \partial t = -\gamma [\mu \mathbf{H}_r] - (\alpha \gamma / \mu) [\mu [\mu \mathbf{H}_r]], \quad (1.5)$$

где α - безразмерная константа релаксации, γ - гиромагнитное отношение.

Одной из особенностей суперпарамагнитного резонанса является немонотонная температурная зависимость ширины линии. При низких температурах тепловые флуктуации начинают постепенно замораживаться (явление блокировки) и резонансные спектры становятся очень широкими (ширина линии соизмерима со значением резонансного поля). При повышении температуры, тепловые флуктуации магнитных моментов частиц усредняют анизотропию резонансных магнитных полей и собственную

ширину линии, и в итоге наблюдается сужение линии суперпарамагнитного резонанса. При дальнейшем повышении температуры тепловые флуктуации усиливаются, и линия снова уширяется.

Из результатов расчета следует, что в изотропном суперпарамагнетике частота прецессии остается той же, что и массивном кристалле, а время релаксации неограниченно убывает при повышении температуры или уменьшения размера частиц. Время релаксации зависит от функции Ланжевена:

$$L_1(\xi) = \coth \xi - \frac{1}{\xi}, \quad (1.5)$$

где $\xi = \mu H / k_B T$, и записывается в виде:

$$\tau_{\perp} = \frac{2\tau}{\operatorname{Re} \lambda_{\pm}} = 2\tau L_1(\xi - L_1)^{-1} = (\alpha \gamma H)^{-1} \xi L_1(\xi - L_1)^{-1} \quad (1.6)$$

В реальных системах существенное влияние может оказывать кристаллографическая магнитная анизотропия, или же анизотропия, связанная с формой образца.

Вклад магнитной анизотропии может быть записан в виде:

$$U = U_0 + U_a, \quad (1.7)$$

$$\text{где } U_a = -V \sum_{j=\text{чет}}^{\infty} K_j \Phi_j(e), \quad (1.8)$$

$$\Phi_j = \sum_{m=-j}^j b_m Y_{jm}(\theta, \varphi) \quad (1.9)$$

K_j – константы анизотропии, b_m – числовые коэффициенты, θ и φ – углы между вектором магнитного момента частицы и осями анизотропии.

В работе [9] определены параметры свободной прецессии суперпарамагнитной частицы. Эти параметры установлены для двух известных типов анизотропии – одноосной K_2 и кубической K_4 :

$$K_j \Phi_j = \frac{2}{3} K_2 P_2(\cos \theta) \delta_{2j}, \quad (1.10)$$

$$K_j \Phi_j = \frac{2\pi^{1/2}}{15} K_4 \left[Y_{40}(\theta, \varphi) + \left(\frac{5}{14} \right)^{1/2} (Y_{44}(\theta, \varphi) + Y_{4-4}(\theta, \varphi)) \right] \delta_{4j}, \quad (1.11)$$

где $P_2(\cos\theta)$ – полином Лежандра от $\cos\theta$, $Y_{lk}(\theta, \varphi)$ - сферические гармоники.

Собственные частоты колебания магнитного момента имеют вид:

$$\omega_0(2) = \gamma \left[H + 2 \frac{K_2}{M_s} \frac{L_2}{L_1} P_2(\cos\theta) \right], \quad (1.12)$$

$$\omega_0(4) = \gamma \left[H + 2 \frac{K_4}{M_s} \frac{L_4}{L_1} \left(1 - \frac{5}{4} \sin^2 2\theta - \frac{5}{4} \sin^4 \theta \sin^2 2\varphi \right) \right]. \quad (1.13)$$

Авторы [9] рассматривали систему случайно ориентированных суперпарамагнитных частиц и уширение линии, связанное с разбросом резонансных частот, в силу того, что внутренние поля частиц по-разному направлены относительно подмагничивающего поля.

$$\Delta\omega \sim \gamma H_a \gg \alpha \gamma H. \quad (1.14)$$

В этом случае форма линии меняется с температурой, при низких температурах несимметричная линия при повышении температуры постепенно переходит в форму линии Лоренца, при этом резонансная частота смещается к значению, соответствующему случаю изотропного суперпарамагнетика. С ростом температуры уменьшается неоднородная ширина линии, и увеличивается эффективная константа затухания α_e :

$$\alpha_e = \frac{\alpha(\xi - L_1)}{\xi L_1} \quad (1.15)$$

Если константа анизотропии стремится к нулю, то форма линии определяется выражением:

$$\chi_+'' = \gamma \mu L_1(\xi) \frac{\alpha_e \omega}{(\omega - \omega_H)^2 + \alpha_e^2 \omega_H^2}. \quad (1.16)$$

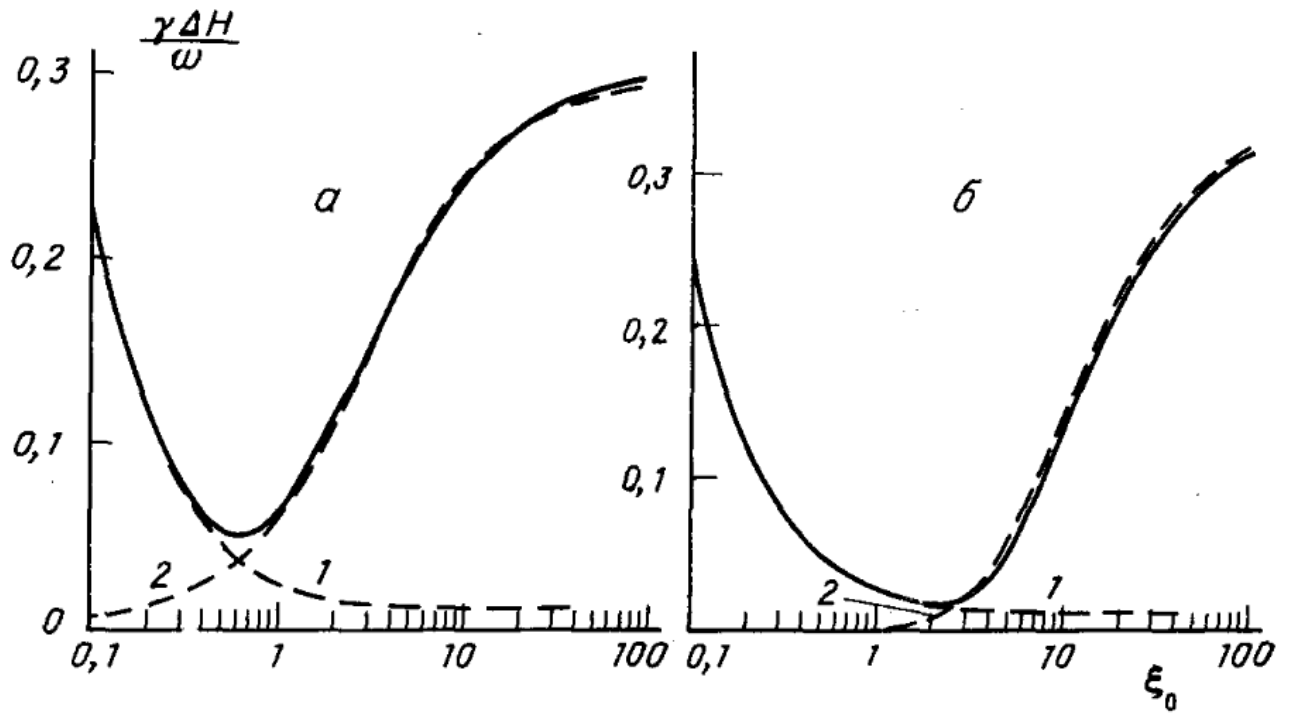


Рисунок 1.11 — Ширина линии магнитного резонанса хаотически ориентированных суперпарамагнитных частиц в зависимости от ланжевеновского параметра $\xi_0 \sim T^{-1}$ для случаев одноосной (а) и кубической симметрии (б) анизотропии [9].

Авторами [9, 10] получены выражения для суперпарамагнитного и неоднородного вкладов в ширину линии ансамбля суперпарамагнитных частиц с одноосной анизотропией (рисунок 1.11):

$$\Delta H(1) = \frac{2\alpha}{\sqrt{3}} H_0 \frac{(\xi_0 - L_1)}{\xi_0 L_1}, \quad (1.17)$$

$$\Delta H(2) = 3\sigma H_0 \frac{\xi_0 - 3L_1}{\xi_0^2 L_1}, \quad (1.18)$$

где H_0 - резонансное поле,

$\xi_0 = \frac{\mu H_0}{k_B T}$, $L_1 = \coth \xi_0 - \frac{1}{\xi_0}$ - функция Ланжевена, α - безразмерная константа

релаксации в уравнении Ландау-Лифшица, $\sigma = \frac{W_A}{k_B T}$, W_A - энергия

анизотропии суперпарамагнитной частицы.

Совместное влияние суперпарамагнетизма и ориентационной зависимости приводит к немонотонной температурной зависимости ширины линии магнитного резонанса, ширина линии проходит через минимум при температуре:

$$T \sim \frac{V}{k_B} \left(\frac{KM_s \omega}{\alpha \gamma} \right)^{1/2}. \quad (1.19)$$

где M_s - намагниченность материала частицы, V - объем суперпарамагнитной частицы, K - константа анизотропии, γ - гиромагнитное отношение.

В работе Де Бирази и Девезаса [47, 48] решено уравнение движения магнитного момента частицы $\boldsymbol{\mu}$ вокруг эффективного поля, которое имеет вид:

$$\dot{\boldsymbol{\mu}} = \gamma [\boldsymbol{\mu} \mathbf{B}_{eff}] + \dot{\boldsymbol{\mu}}_{damping}. \quad (1.20)$$

Первое слагаемое в правой части уравнения представляет собою свободную прецессию $\boldsymbol{\mu}$ вокруг эффективного магнитного поля \mathbf{B}_{eff} . В

условиях магнитного резонанса \mathbf{V}_{eff} включает в себя постоянное внешнее магнитное поле \mathbf{B} , а также внутренние поля: размагничивающее поле и поле анизотропии, и магнитное поле СВЧ. Второе слагаемое в правой части уравнения (1.20) описывает затухание (релаксацию) движения, как крутящий момент, который стремится выровнять намагниченность к равновесной ориентации, чем обуславливает однородное уширение линии магнитного резонанса. Микроскопические механизмы релаксации достаточно сложны, поэтому различными авторами используются феноменологические формы описания.

Авторы [47, 48] предложили следующую модель, описывающие характеристики спектра суперпарамагнитного резонанса. Суть подхода состоит в перенормировке магнитных параметров путем усреднения по движению, вызванному тепловыми флуктуациями магнитных моментов:

$$\langle M \rangle = M \langle \cos \zeta \rangle \quad (1.20)$$

и

$$\langle K_1 \rangle = K_1 \langle P_n(\cos \zeta) \rangle, \quad (1.21)$$

где ζ - полярный угол вектора намагниченности \mathbf{M} , $P_n(\cos \zeta)$ полином Лежандра n -го порядка, угловые скобки показывают усредненные величины.

Для ансамбля частиц, у которых магнитный момент много меньше магнетона Бора, статистическая сумма может быть вычислена как интеграл по всем возможным значениям полярного угла ζ . Де Биаци и Девезас рассмотрели случай сильного магнитного поля [47]. В этом приближении вероятность того, что вектор $\boldsymbol{\mu}$ направлен вдоль выделенного направления, равна:

$$dW(\zeta) = Z^{-1} e^{x \cos \zeta} d\zeta, \quad (1.22)$$

где ζ измеряется относительно направления вектора \mathbf{B} , $x = \mu B / kT$, k - постоянная Больцмана, T - абсолютная температура. Статистическая сумма определяется выражением:

$$Z = \int_0^{\pi} e^{x \cos \zeta} d\zeta. \quad (1.23)$$

Для случая кубической симметрии, $n = 4$; $P_4(x) = \frac{1}{8}(35x^4 - 30x^2 + 3)$,

$$L_4(x) = \langle P_4(x) \rangle = \frac{\int_0^{\pi} P_4(\cos \zeta) e^{x \cos \zeta} d\zeta}{\int_0^{\pi} e^{x \cos \zeta} d\zeta} = \frac{35}{x^2} + 1 - \left(\frac{105}{x^3} + \frac{10}{x} \right) L(x), \quad (1.24)$$

где $L(x)$ - функция Ланжевена:

$$L(x) = \langle P_1(x) \rangle = \frac{\int_0^{\pi} x e^{x \cos \zeta} d\zeta}{\int_0^{\pi} e^{x \cos \zeta} d\zeta} = \coth x - \frac{1}{x}. \quad (1.25)$$

В случае аксиальной симметрии, $n = 2$; $P_2(x) = \frac{1}{2}(3x^2 - 1)$ и

$$L_2(x) = \langle P_2(x) \rangle = 1 - \frac{3}{x} L(x). \quad (1.26)$$

На практике, перенормировка часто применяется к полю магнитной кристаллической анизотропии B_a и к размагничивающему полю B_d . Поскольку B_a пропорционально K_1/M [49], для того, чтобы учесть суперпарамагнитное сужение спектра магнитного резонанса, его необходимо умножить на следующие факторы:

$$\delta_{cub} = \frac{\langle L_4(\cos \alpha) \rangle}{\langle L(\cos \alpha) \rangle} = \frac{1 + \frac{35}{x^2}}{L(x)} - \frac{10}{x} - \frac{105}{x^3}, \quad (1.27)$$

в кубической симметрии и

$$\delta_{ax} = \frac{\langle L_2(\cos \alpha) \rangle}{\langle L(\cos \alpha) \rangle} = \frac{1}{L(x)} - \frac{3}{x} \quad (1.28)$$

в аксиальной симметрии.

В работе [50] также получен неоднородный вклад в ширину линии суперпарамагнитного резонанса, который определяется следующим выражением:

$$\Delta(T) = \Delta_T \delta_{cub} \left(\frac{K_1 V_s}{k_B T} \right) = \Delta_0 L \left(\frac{MB_{eff} V}{k_B T} \right) \delta_{cub} \left(\frac{K_1 V_s}{k_B T} \right), \quad (1.29)$$

где Δ_0 - ширина линии при 0К при насыщении, L - функция Ланжевена,

$\delta_{cub} \left(x = \frac{K_1 V_s}{k_B T} \right)$ - фактор, учитывающий модуляцию энергетического барьера

между осью легкого намагничивания тепловыми флуктуациями, K_1 - параметр анизотропии, V_s - максимальный объем суперпарамагнитной частицы в ансамбле.

На рисунке 1.12 приведен пример, демонстрирующий изменение спектра суперпарамагнитного резонанса в зависимости от температуры. На левой части рисунка показана серия спектров $0.63 \text{ B}_2\text{O}_3\text{--}0.37 \text{ Li}_2\text{O--}0.75 \times 10^{-3} \text{ Fe}_2\text{O}_3$ отожженного при 753К и измеренного в диапазоне температур от 300 до 723К [50]. Соответствующая температурная зависимость ширины линии представлена на рисунке 1.12б. С повышением температуры, спектр суперпарамагнитного резонанса сужается, ширина линии увеличивается.

Поскольку в допированных манганитах в парамагнитной области могут существовать ферромагнитно коррелированные области [6, 8, 17, 25, 26], они могут проявляться в спектре магнитного резонанса либо как линии ферромагнитного резонанса [49], либо проявлять характеристики, свойственные линиям суперпарамагнитного резонанса [41-48, 50].

Целью настоящего исследования являлось сравнить характеристики ферромагнитных кластеров, образующихся в манганитах в парамагнитной фазе, при допировании элементов в позиции А или В.

В главе 2 представлены результаты исследования EuSrMnO (в этом случае замещается позиция А), где в спектре парамагнитной фазы ярко

проявляются линии ферромагнитного резонанса от ферромагнитных кластеров.

В третьей главе проведена оценка размеров ферромагнитно коррелированных областей путем анализа спектров суперпарамагнитного резонанса LaSrZnMnO , при замещении Zn позиции В.

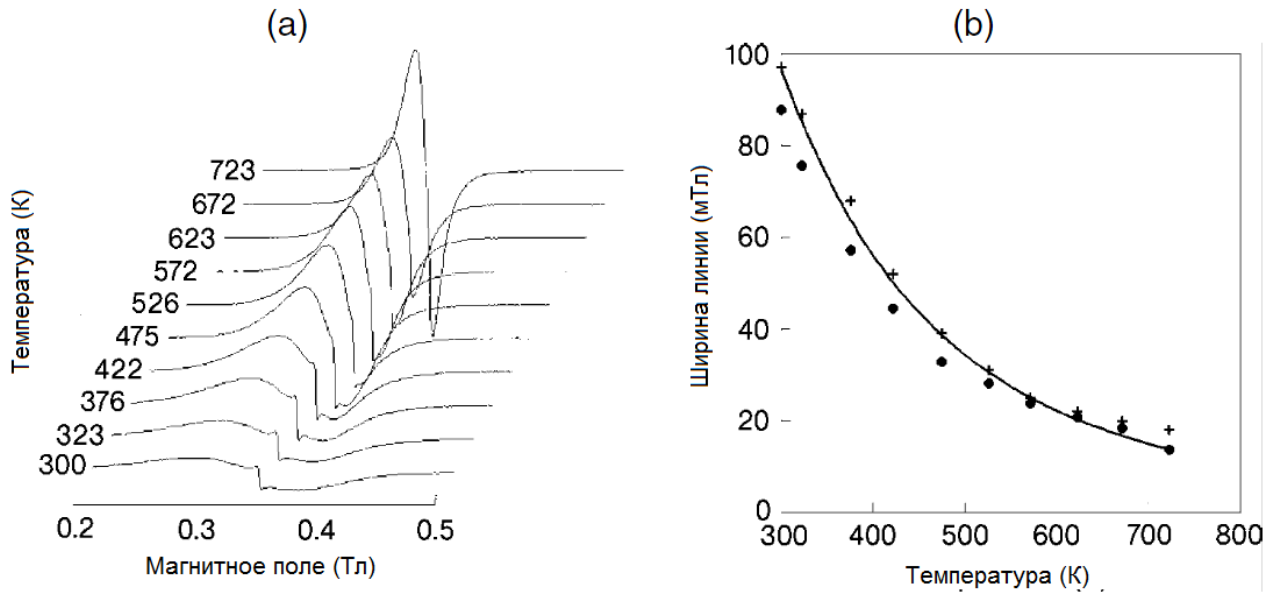


Рисунок 1.12 – (а) Спектры магнитного резонанса $0.63\text{B}_2\text{O}_3\text{-}0.37\text{Li}_2\text{O}\text{-}0.75 \times 10^{-3}\text{Fe}_2\text{O}_3$, отожженного при температуре 753К и записанного при различных температурах T_m [50].

(b) Температурная зависимость экспериментальной ширины линии (точки), ширины линия насыщения Δ_T (+), и теоретической кривой, определенной в уравнении (1.29) [50].

ГЛАВА 2. Фазовое расслоение в $\text{Eu}_{0.6}\text{La}_{0.4-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$

Электронный парамагнитный резонанс (ЭПР) является весьма удобным инструментом для исследования фазовой диаграммы манганитов, как в парамагнитной фазе [11, 21, 51], так и в магнитно упорядоченных состояниях [52, 53]. Для монокристаллов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ со степенью допирования стронцием $0.075 \leq x \leq 0.175$ была обнаружена новая фаза [17]. Эта фаза характеризуется появлением дополнительных резонансных линий, которые наблюдаются в спектре ЭПР, помимо основной линии сигнала парамагнитного резонанса на $g \approx 2$. Интенсивность этих линий на несколько порядков ниже, чем у линии парамагнитного резонанса на $g \sim 2$, а положение линий демонстрирует сильную анизотропию ($\sim 10^3$ Э [17]), которая не зависит от частоты подаваемого СВЧ поля. Температурные зависимости резонансного положения линии и интенсивности в спектре магнитного резонанса манганитов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ говорят о ферромагнитной природе дополнительных линий [17]. Эти результаты доказывают сосуществование ферромагнитных кластеров в общей парамагнитной матрице при температуре $T \leq 270$ К, много большей температуры магнитного упорядочения (рис. 1.3). Аналогичное состояние смешанных фаз было недавно обнаружено в парамагнитной фазе монокристаллов $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ с $0.1 \leq x \leq 0.2$ ниже 340 К [25]. Объяснить природу подобной фазы можно в терминах фазы Гриффитса.

Делая выводы по оригинальной статье Гриффитса [54] и сопутствующим работам [55-58], можно сказать, что фаза Гриффитса имеет следующие основные характеристики:

- 1) Магнитная восприимчивость отклоняется от закона Кюри-Вейсса ниже температуры T_G и до T_C .
- 2) Это отклонение усиливается при измерении в низких магнитных полях из-за вклада ферромагнитных кластеров.
- 3) Это отклонение подавляется в сильных магнитных полях из-за поляризации спинов вне кластера.

4) Температуру T_G – можно рассматривать как температуру T_C – неразбавленного вещества.

В работах [59-63] было показано, что наличие фазы Гриффитса в системе может привести к появлению эффекта колоссального магнитосопротивления (КМС).

Свойства, перечисленные выше, представляют интерес для синтеза новых материалов с Гриффитс-подобными фазами в требуемом диапазоне температур. Нами были проведены исследования новых манганитов состава $\text{Eu}_{0.4}\text{La}_{0.6-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$.

2.1. Свойства манганитов $\text{Eu}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$.

Свойства манганитов обусловлены конкуренцией различных видов взаимодействий, таких как двойной обмен [12-13], антиферромагнитный суперобмен, кулоновское отталкивание, зарядовые и орбитальные упорядочения. В первую очередь соотношения между этими взаимодействиями зависят от уровня легирования x , а при определенном значении x управляются двумя параметрами: средним размером A -катиона $\langle r_A \rangle$ и параметром катионного разупорядочивания σ^2 . Под A -катионами понимаются ионы, находящиеся в A -позиции элементарной ячейки манганита. Эти параметры непосредственно связаны с величиной W – эффективной шириной зоны e_g -электронов, которая определяет реализацию возможности переноса проводящего электрона в e_g -состоянии между соседними позициями Mn. Значение W определяется степенью искажения кристаллической решетки, что напрямую можно выразить средним размером A -катиона $\langle r_A \rangle$ [64]. Уменьшение $\langle r_A \rangle$ приводит к увеличению наклонов MnO_6 -октаэдров по отношению к идеальной кубической перовскитной структуре и, таким образом, уменьшению перекрытия $\text{Mn}e_g$ - и $\text{O}2p\sigma$ -орбиталей и соответственно к уменьшению ширины зоны. Это уменьшение в свою очередь приводит к усилению конкурирующих взаимодействий. В

$\text{RE}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ (где RE редкоземельный элемент) с $x \sim 0.5$, ферромагнетизм является устойчивым для случая RE = La [65, 66], но для RE = Nd и Sm, с более узкой шириной зоны W , уже наблюдается зарядовое/орбитальное упорядочение (отношение $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ стремится к 1/1 и сопровождается упорядочением e_g орбиталей) [67-69].

Как было видно в предыдущей главе, для манганитов также важен эффект «замороженного беспорядка» при конкуренции фаз, величина которого может быть также связана с различием ионных радиусов RE/AE (где AE – щелочноземельный элемент) [70-72]. В искаженном манганите с более высокой степенью замороженного беспорядка, например, в $\text{Gd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x \sim 0.5$), ферромагнетизм уже не реализуется за счет уменьшения ширины зоны W , и также разрушается зарядовое/орбитальное упорядочение из-за увеличения беспорядка в системе, что в итоге приводит к основному состоянию диэлектрика, подобному спиновому стеклу [73].

Манганиты состава $\text{Eu}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ в основном состоянии являются полупроводниками. Как сообщают авторы статьи [74], вблизи значений концентраций стронция $x = 0.40$ при низких температурах они демонстрируют ферромагнитное поведение. В магнитном поле порядка 15 кЭ индуцируется переход металл-диэлектрик, что приводит к изменению величины сопротивления на шесть порядков при 12К для $x = 0.40$ и 0.45 ниже температуры Кюри 75К и 80К, соответственно [75]. Фазовая диаграмма $\text{Eu}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ представлена на рисунке 2.1.

В манганитах $\text{Eu}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ замороженный беспорядок проявляется при более низких внешних полях и более высоких значениях концентраций Sr, чем в $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$. Это может быть связано с тем, что ионы Eu^{3+} меньше, чем ионы La^{3+} , в результате чего, вдобавок к эффекту Яна-Теллера, происходят сильные искажения решетки перовскита [75]. Количественно это описывается фактором толерантности Гольдшмидта: $t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)}$, где r_A , r_B ,

и r_O обозначают радиусы ионов А, В, и ионов кислорода, соответственно [76]. Когда параметр t , близок к 1, образуется кубическая структура перовскита; по мере уменьшения t , структура решетки претерпевает сначала ромбоэдрическое ($0.96 < t < 1$), а затем орторомбическое ($t < 0.96$) искажения.

Нами проведены исследования родственного соединения $\text{Eu}_{0.6}\text{La}_{0.4-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ методом магнитного резонанса и измерения намагниченности, которые позволяют охарактеризовать формирование Гриффитс фазы в широком диапазоне концентрации и температуры.

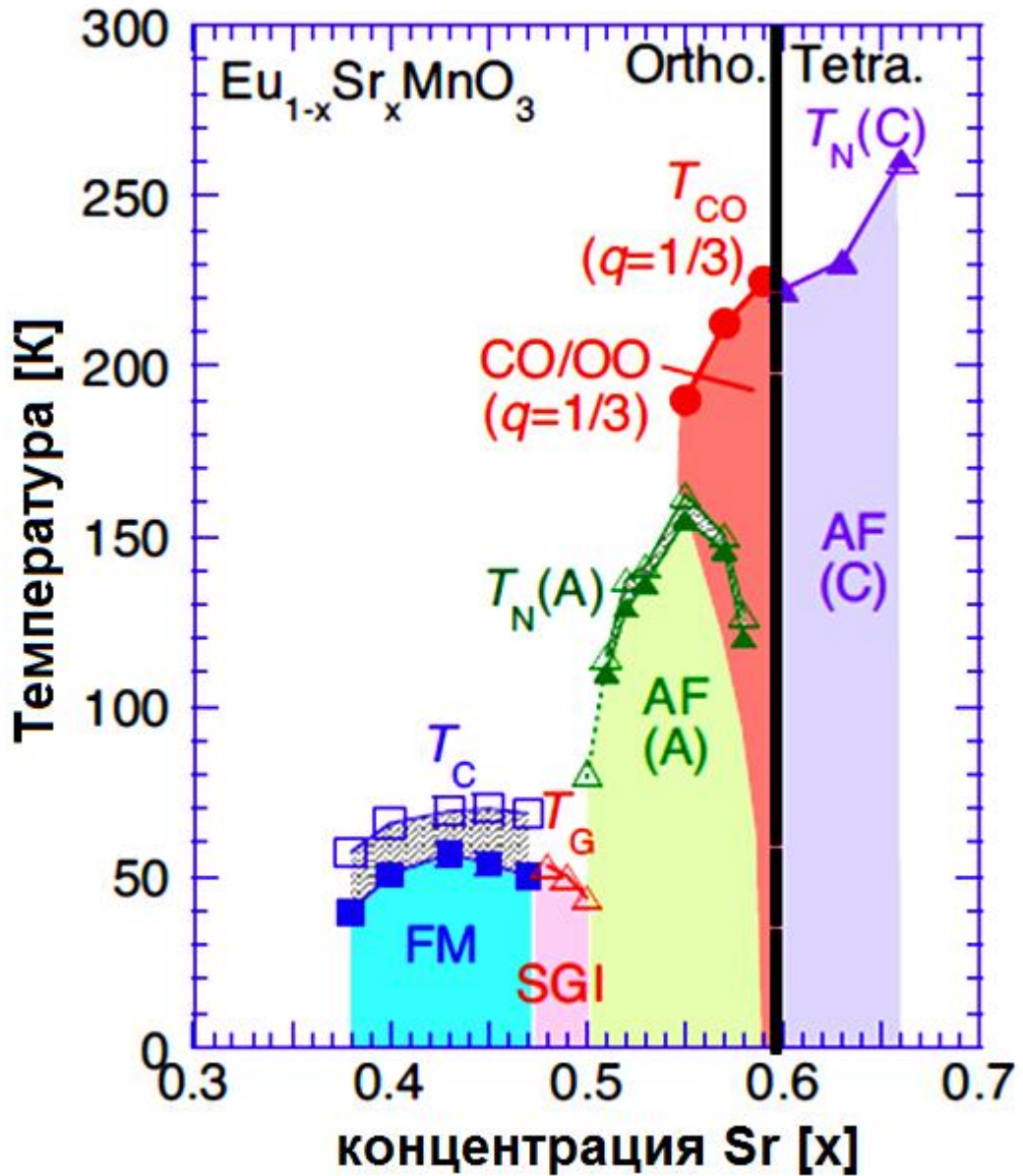


Рисунок 2.13 – Фазовая диаграмма $\text{Eu}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ [75].

FM, SGI, AF(A), CO/OO и AF(C) обозначены, соответственно, ферромагнитная фаза, диэлектрическая фаза спинового стекла, антиферромагнитное состояние А-типа, зарядовое/орбитальное упорядочение и антиферромагнитное состояние С-типа.

T_C , T_G , $T_N(A)$, T_{CO} и $T_N(C)$ обозначены температуры перехода из (в) соответствующей(ую) фазы(у), как показано на рисунке незакрашенными (закрашенными) ромбами, квадратами, красными треугольниками, зелеными треугольниками, красными кругами, и фиолетовыми треугольниками соответственно.

Граница между орторомбической фазой и тетрагональной фазой обозначена черной пунктирной линией.

2.2. Приготовление образцов и их свойства

Однородные кристаллические стержни $\text{Eu}_{0.6}\text{La}_{0.4-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ со степенью допирования стронцием $0.1 \leq x \leq 0.3$ были выращены методом зонной плавки с тепловым нагревом в Московском институте стали и сплавов, под руководством Я.М. Муковского [77]. Исходные стержни были получены из порошков Mn_3O_4 , SrCO_3 , La_2O_3 , и Eu_2O_3 , которые были перемешаны в соответствии с необходимым металлосоставом. Также в кристаллах наблюдалось множественное двойникование [78], при этом рентгеновская дифракция показала наличие орторомбической структуры (пространственной группы Pbnm). Параметры решетки a , b , и $c/\sqrt{2}$ приведены на рис. 2.2 вместе с соответствующими параметрами для аналогичной системы $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$. Как видно, состояние орторомбической фазы в системе с Eu занимает область примерно в два раза шире по шкале концентрации стронция по сравнению с исходным лантан-стронциевым соединением. Для проверки валентности ионов европия в образцах был использован метод мессбауэровской спектроскопии.

На рис. 2.3 показаны спектры Мессбауэра, измеренные для образцов, с допированием стронцием $x = 0.17$ и 0.3 . Спектры были получены в учебно-научной лаборатории ядерной физики кафедры физики твердого тела Института физики КФУ Пятаевым А.В.. Спектры снимались в сквозной геометрии при температуре 295К на спектрометре MS-2201 с источником $^{151}\text{Sm}_2\text{O}_3$ в 285МВq. Толщина мессбауэровского поглощения образцом составляла 25 мг $\text{Eu}/\text{см}^2$. Величина изомерного сдвига составила $\delta_{\text{eff}} = -0,33 \pm 0,04$ мм/с по отношению к Eu_2O_3 при $T = 295\text{K}$, что соответствует трехвалентному зарядовому состоянию Eu^{3+} . Согласно полученным данным можно утверждать, что в исследуемых образцах $\text{Eu}_{0.6}\text{La}_{0.4-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ дырки индуцированы только ионами Sr^{2+} .

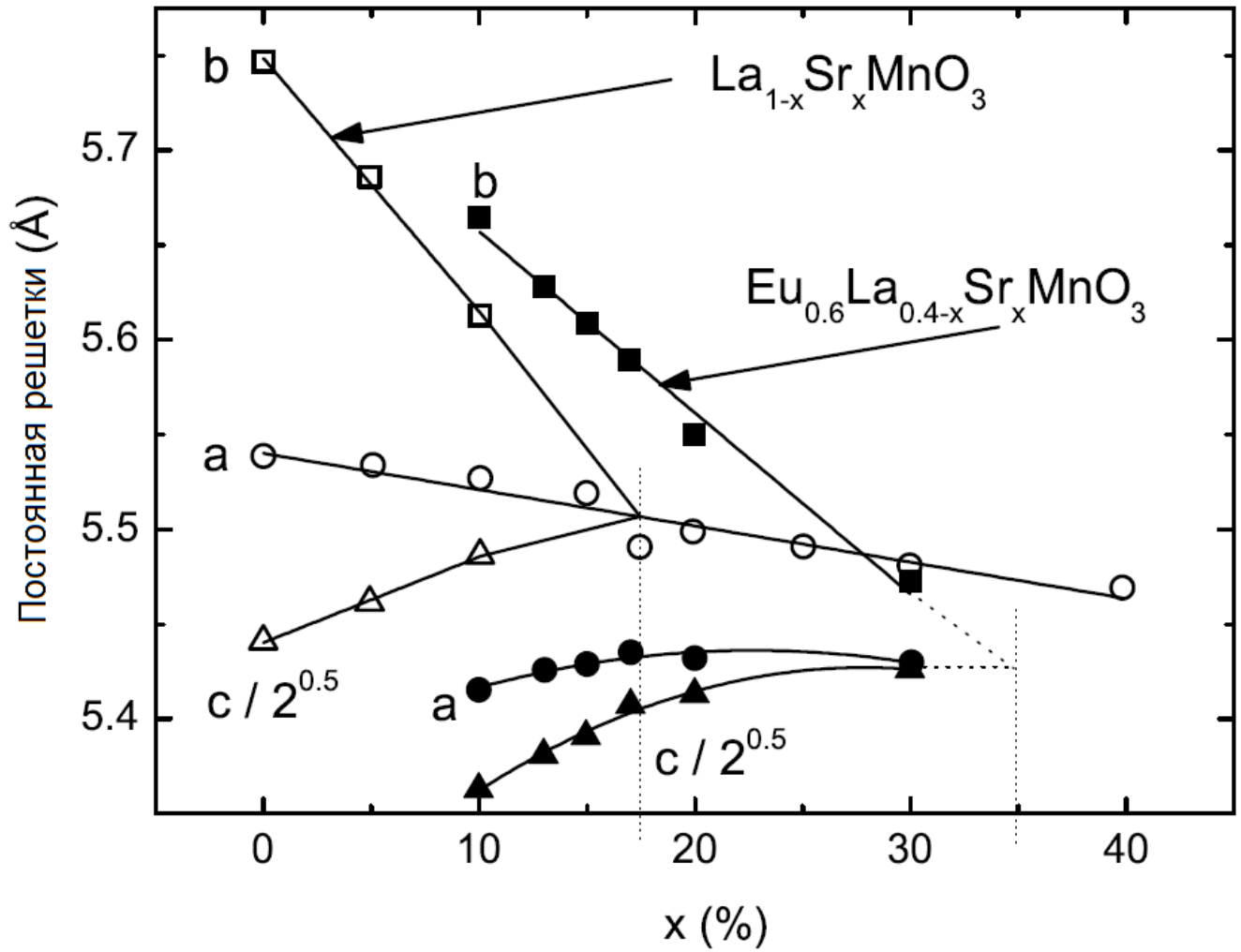


Рисунок 2.2 – Зависимость параметров решетки от концентрации стронция в соединениях $\text{Eu}_{0.6}\text{La}_{0.4-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ и $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$

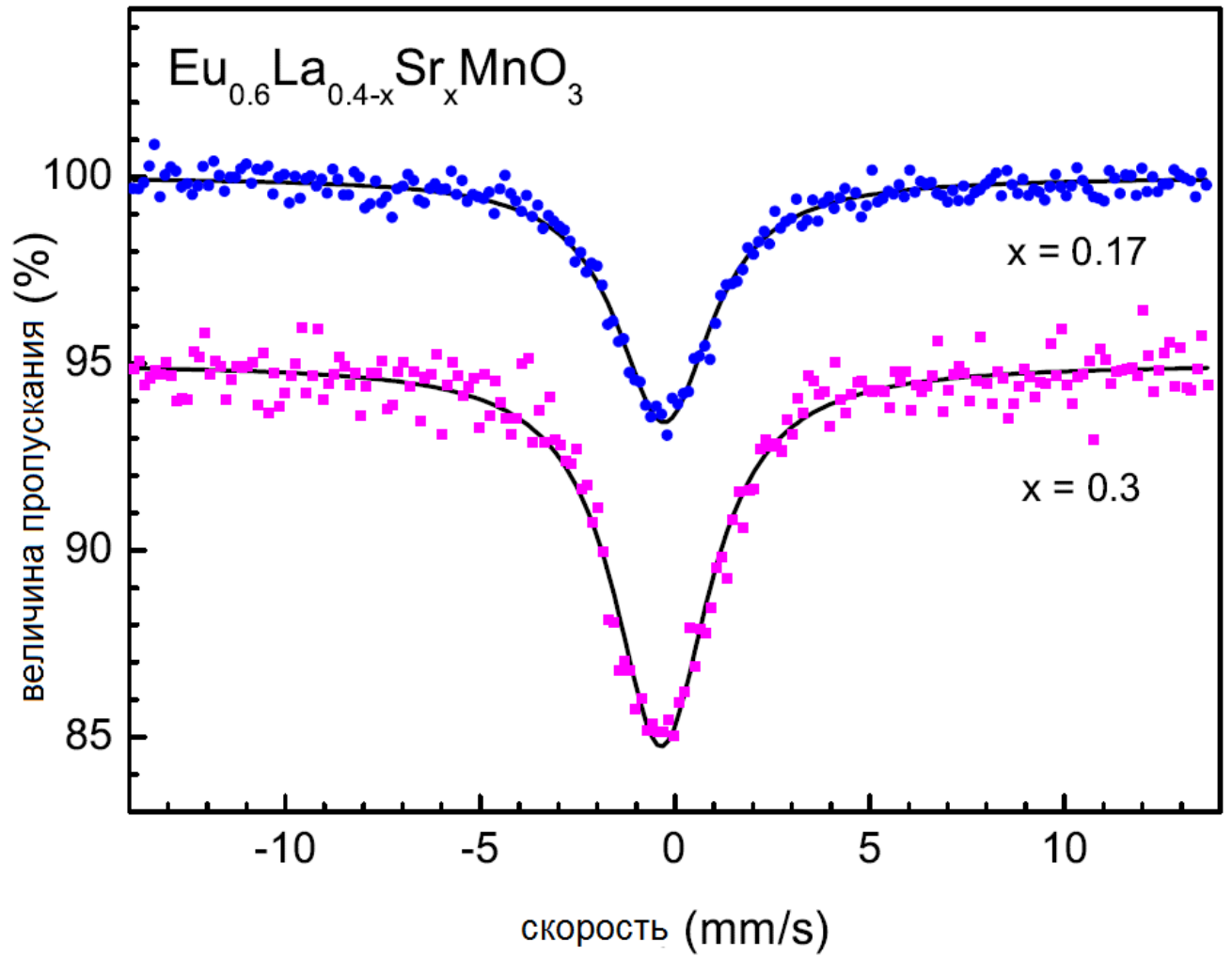


Рисунок 2.3 – Спектры Мессбауэра соединений $\text{Eu}_{0.6}\text{La}_{0.4-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ $x = 0.17$ и 0.3 снятые при комнатной температуре. Спектр для $x=0.3$ сдвинут на 5% по отношению к линии для $x=0.17$, для того чтобы линии не накладывались друг на друга.

Магнитные измерения проводились с помощью сверхпроводящего квантового магнитометра MPMS5 (Quantum Design) в магнитных полях до величин $H \leq 50$ кЭ в диапазоне температур $1.8\text{K} \leq T \leq 400$ К.

Измерения ЭПР проводились на спектрометре Bruker ELEXSYS E500-CW, работающем в X- (9.4 ГГц) и Q-диапазонах (34 ГГц) частот, оснащенный криостатами непрерывного потока He (Oxford Instruments), в диапазоне температур $4,2 \leq T \leq 300$ К. С помощью синхронного детектирования с модуляцией поля при записи спектров ЭПР регистрировалась зависимость первой производной линии микроволнового поглощения от величины внешнего постоянного поля.

2.3. Экспериментальные результаты

2.3.1. Намагниченность

Для всех рассматриваемых образцов были получены зависимости намагниченности от магнитного поля, измеренные при $T = 2\text{K}$ (рис. 2.4). Для $x = 0.1$ наблюдается петля гистерезиса с коэрцитивным полем около 5 кЭ и остаточным магнитным моментом около $0.6\mu_B$. С ростом магнитного поля намагниченность идет к насыщению до значения, близкого к $2\mu_B$, то есть намного ниже возможного максимального значения насыщения $3.9\mu_B$. Это напоминает поведение в скошенном антиферромагнетике (АФМ), наблюдавшееся в $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ для $x < 0.1$ [79]. По мере увеличения концентрации стронция ширина гистерезиса уменьшается и практически исчезает при $x = 0.2$.

На рисунке 2.5 приведены зависимости магнитной восприимчивости $\chi = M/H$, как при охлаждении в поле (FC) 10 Э, так и при охлаждении в нулевом магнитном поле (ZFC). На вставке к рисунку 2.5 показано поведение обратной восприимчивости $1/\chi$, измерения были сделаны в сильном магнитном поле $H = 10000\text{Э}$ и низком магнитном поле 10Э . Температурная зависимость магнитной восприимчивости, измеренная в поле 10000 Э,

описывается законом Кюри-Вейсса $\chi^{-1} = C^{-1}(T - \Theta_{CW})$. Мы определили температуру Кюри Θ_{CW} по точке пересечения продолжения экспериментального графика с абсциссой, и определили эффективный магнитный момент $\mu_{\text{eff}} = \sqrt{3k_B C/N_A}$ из постоянной Кюри C , где k_B – это постоянная Больцмана, N_A – число Авогадро. Как видно на рис. 2.6, температура Кюри и эффективный магнитный момент практически не зависят от концентрации Sr x . Температура Кюри чуть выше 100К, положительная. Это согласуется с ферромагнитным обменным взаимодействием между ионами марганца в плоскости ab . Эффективный момент $\mu_{\text{eff}} \approx 6\mu_B$ оказывается значительно больше по сравнению с теоретически ожидаемым парамагнитным моментом спинов марганца, $\mu_{\text{Mn}}^2 = (1-x)\mu_{3+}^2 + x\mu_{4+}^2$, который показан пунктирной линией на верхней рамке рис. 2.6. Как и в чистом исходном соединении EuMnO_3 , это увеличение обусловлено незначительными ван-флековскими вкладами от ионов Eu^{3+} [80]. В то же время магнитный момент, определенный в максимальном поле 50кОе (треугольники в верхней части рис. 2.6) линейно возрастает по мере увеличения концентрации стронция x , достигая значение около $3\mu_B$ на элементарную ячейку для $x = 0.2$, и затем остается неизменным при повышении значения x . В отличие от $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, где полное ферромагнитное упорядочение уже наступает при $x = 0.1$, в европиевых манганитах величина магнитного момента по-прежнему значительно ниже ожидаемого значения при ферромагнитном упорядочении всех спинов марганца, показанном на рис. 2.6 пунктирной линией. Это можно объяснить ван-флековским вкладом ионов Eu^{3+} , который также влияет на эффективный парамагнитный момент, как будет описано ниже.

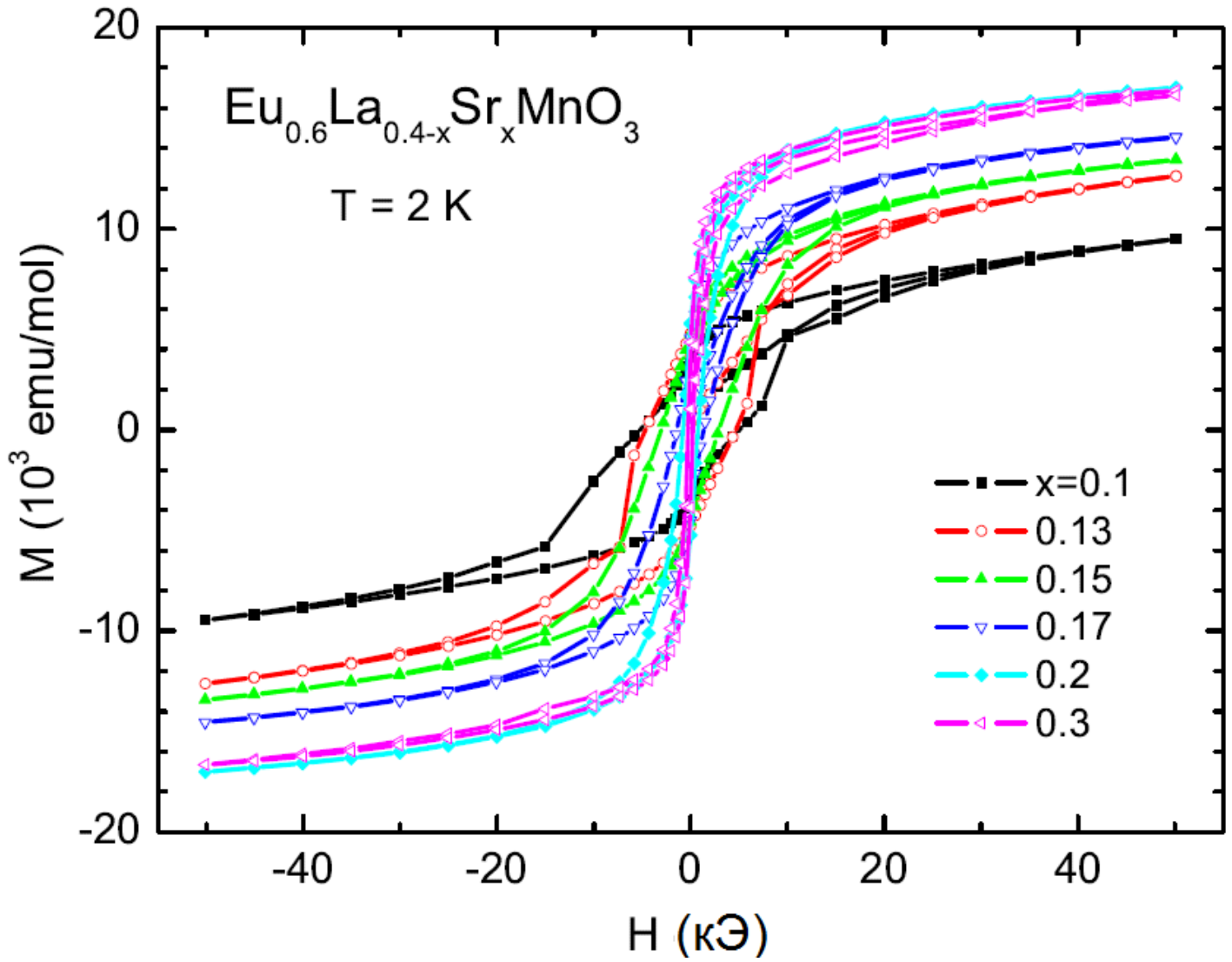


Рисунок 2.4 — Зависимость намагниченности M в $\text{Eu}_{0.6}\text{La}_{0.4-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ от магнитного поля H при $T = 2\text{K}$

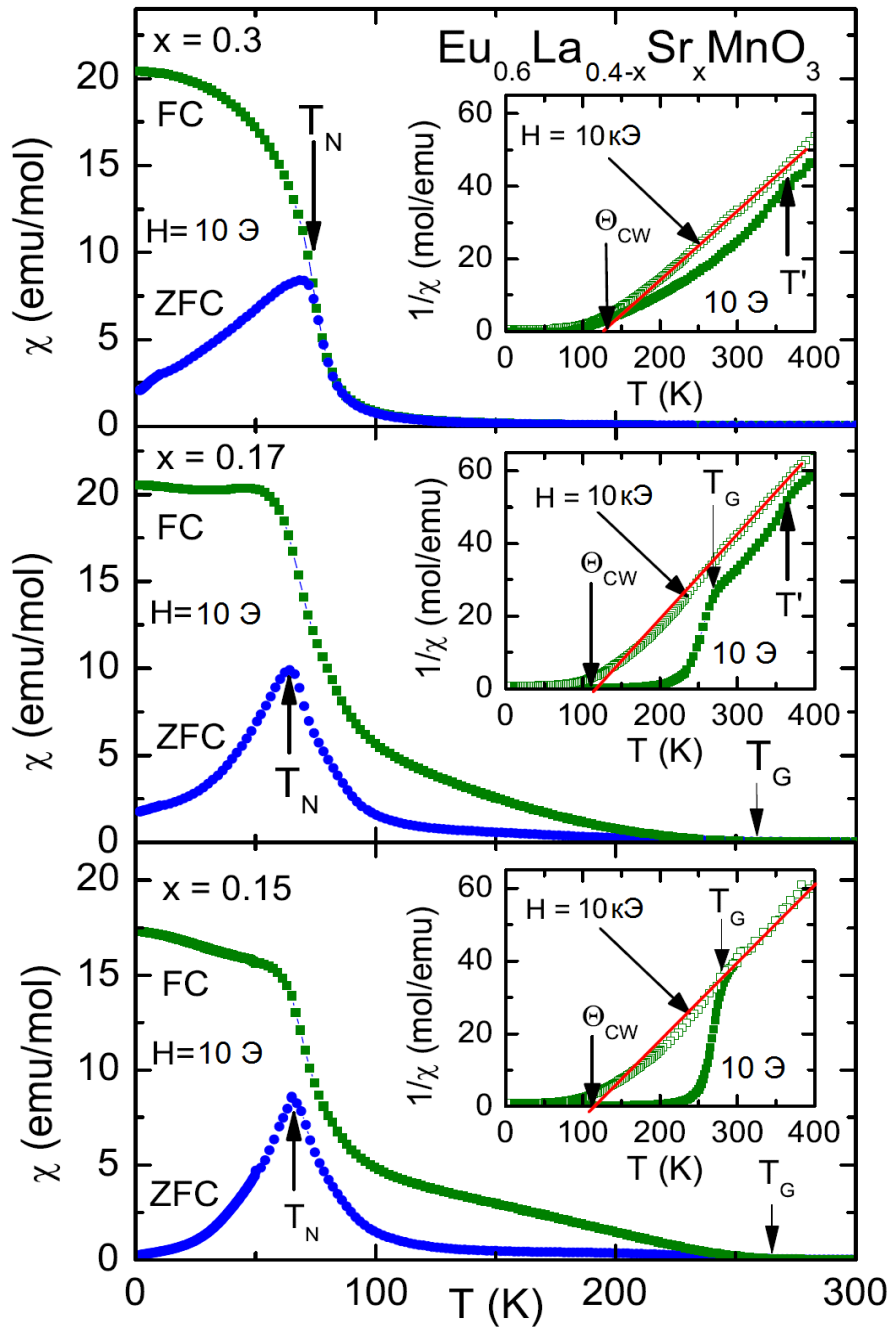


Рисунок 2.5 – Температурные зависимости магнитной восприимчивости $\chi = M/H$ для трех соединений $x = 0.15, 0.17, 0.3$ $\text{Eu}_{0.6}\text{La}_{0.4-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, измеренные при охлаждении в магнитном поле $H = 10$ Э (FC, квадраты) и охлаждении в нулевом магнитном поле (ZFC, кружки). Вставки: обратная восприимчивость, измеренная как в поле $H = 10$ кЭ (прозрачные квадраты), так и в низком поле $H = 10$ Э (закрашенные квадраты)

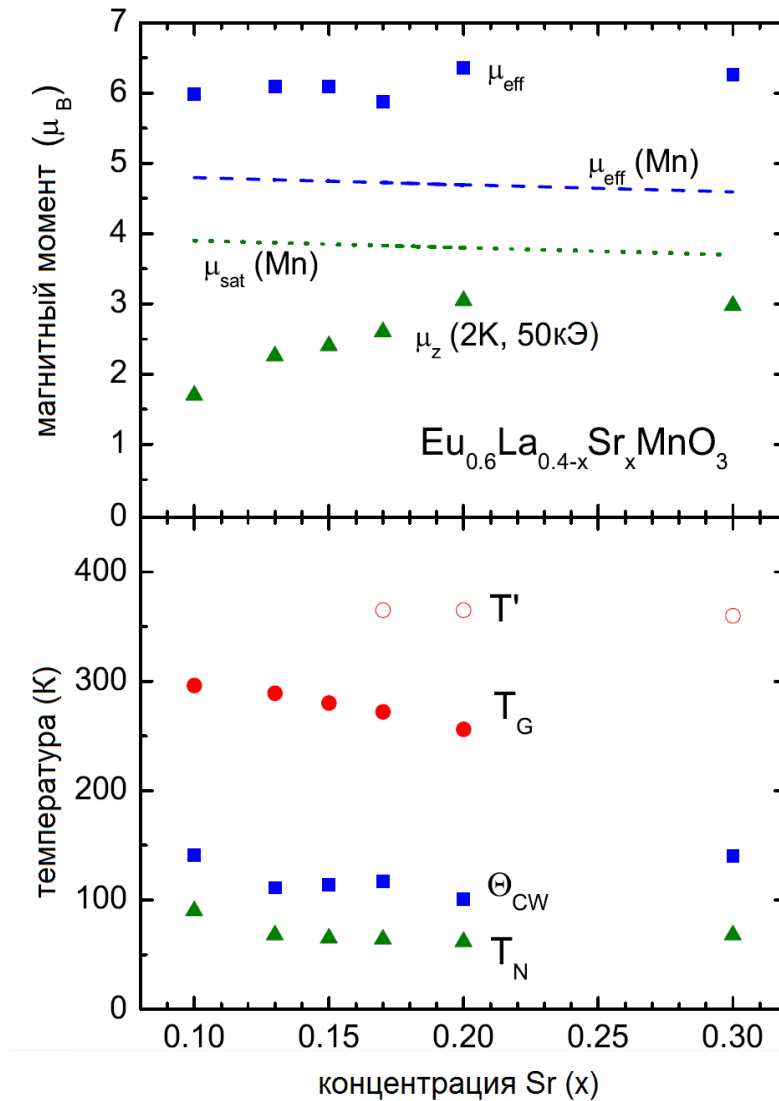


Рисунок 2.6 – На верхнем графике: эффективные значения магнитного момента μ_{eff} (квадраты \blacksquare), определяемые из температурной зависимости магнитной восприимчивости и z компоненты намагниченности μ_z (треугольники \blacktriangle) в упорядоченной фазе, измеренные при $T = 2\text{K}$ в магнитном поле $H = 50\text{ кЭ}$. Штрих-пунктирная и пунктирная линии показывают теоретически рассчитанные значения эффективного и насыщенного моментов, соответственно.

На нижнем графике: температура Кюри Θ_{CW} (квадраты \blacksquare), температура магнитного упорядочения T_{N} (треугольники \blacktriangle) и температуры Гриффитса T_{G} (круги \bullet) и T' (окружности \circ), зависящие от концентрации Sr.

Измерения в слабых магнитных полях необходимы для правильного определения температуры фазового перехода T_N в магнитно упорядоченное состояние. Особенно это относится к температурной зависимости магнитной восприимчивости при ZFC-измерениях, в которой наблюдается выраженный пик при температуре T_N . Ниже T_N FC и ZFC измерения сильно отличаются из-за доменной структуры упорядоченной фазы.

Примечательно, что для всех рассматриваемых концентраций Sr, за исключением $x = 0.3$, даже выше температуры T_N наблюдаются отличия в температурном поведении ZFC и FC. Это указывает на наличие ферромагнитных включений в парамагнитной области ниже определенной температуры $T_G \approx 270$ К, как и в $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ при $0.075 \leq x \leq 0.15$, где на фазовой диаграмме наблюдалась треугольная область Гриффитс-фазы [17]. Для $\text{Eu}_{0.6}\text{La}_{0.4-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ с $0.17 \leq x \leq 0.3$ проявляется другая более слабая аномалия в температурной зависимости магнитной восприимчивости при $T' \approx 350$ К, которая соответствует максимальной температуре ферромагнитного перехода, наблюдаемой в $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ при $x \approx 0.4$ [16].

2.3.2. Электронный парамагнитный резонанс

Проведены измерения спектров ЭПР соединений $\text{Eu}_{0.6}\text{La}_{0.4-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, результаты опубликованы в [81]. На рисунке 2.7 показаны характерные спектры ЭПР, полученные в X-диапазоне и Q-диапазонах частот для $x = 0.13$ при промежуточной температуре между T_N и T_G , которые были определены из температурной зависимости магнитной восприимчивости. Для обеих частот, помимо парамагнитного резонанса со значением g фактора, близкого к $g \approx 2$, обусловленного спинами Mn^{3+} и Mn^{4+} [11], в спектре ЭПР появляется заметная вторая линия с резонансным полем приблизительно на 1 кЭ ниже линии парамагнитного сигнала. Подобное искажение формы линии наблюдалось при допировании ионами марганца в $\text{Ge}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ [82].

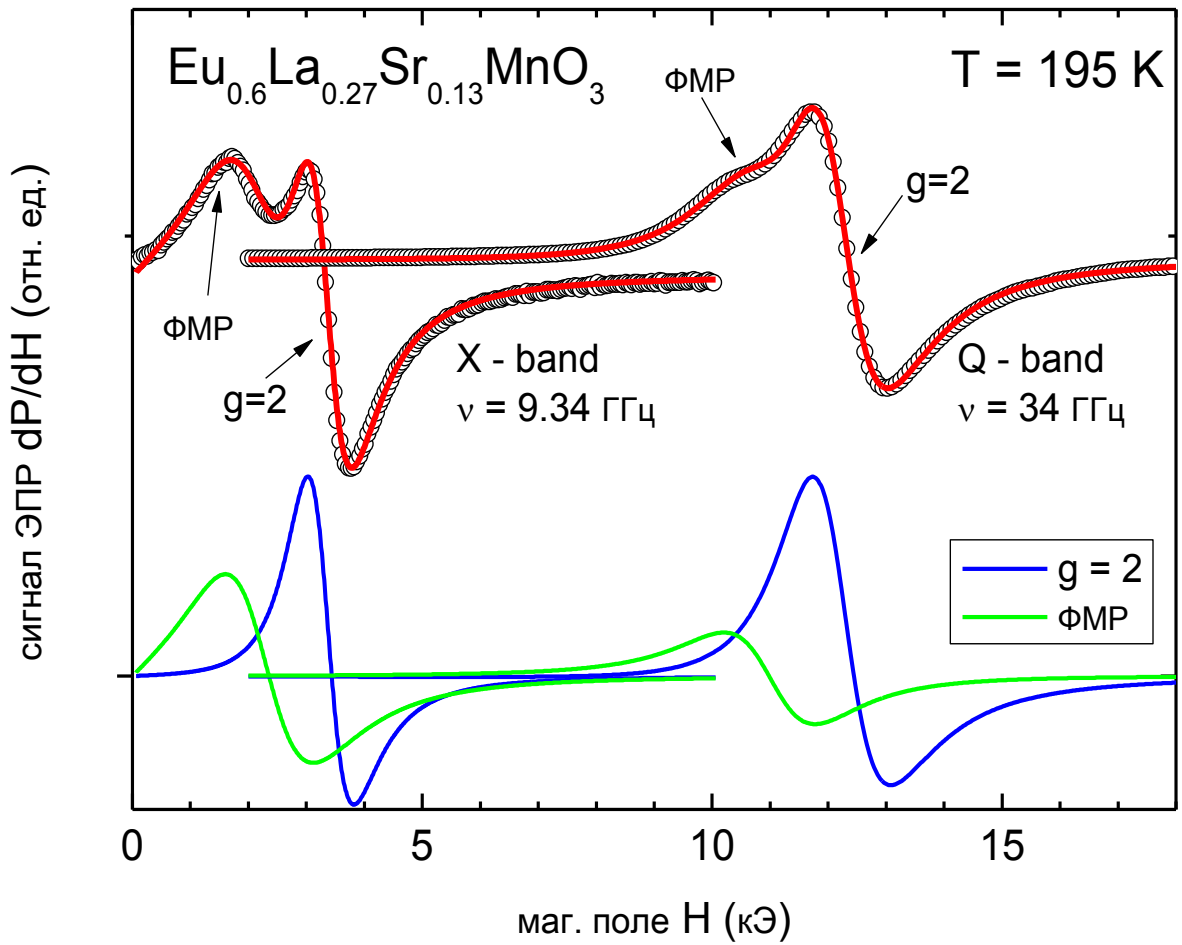


Рисунок 2.7 – Спектр ЭПР $\text{Eu}_{0.6}\text{La}_{0.27}\text{Sr}_{0.13}\text{MnO}_3$ при температуре $T = 195\text{K}$. Спектр состоит из сигнала парамагнитного резонанса с $g \approx 2$ и сигнала ферромагнитного резонанса (ФМР) при более низком значении резонансного поля. Непрерывная линия показывает аппроксимацию суммой двух линий Дайсона [83].

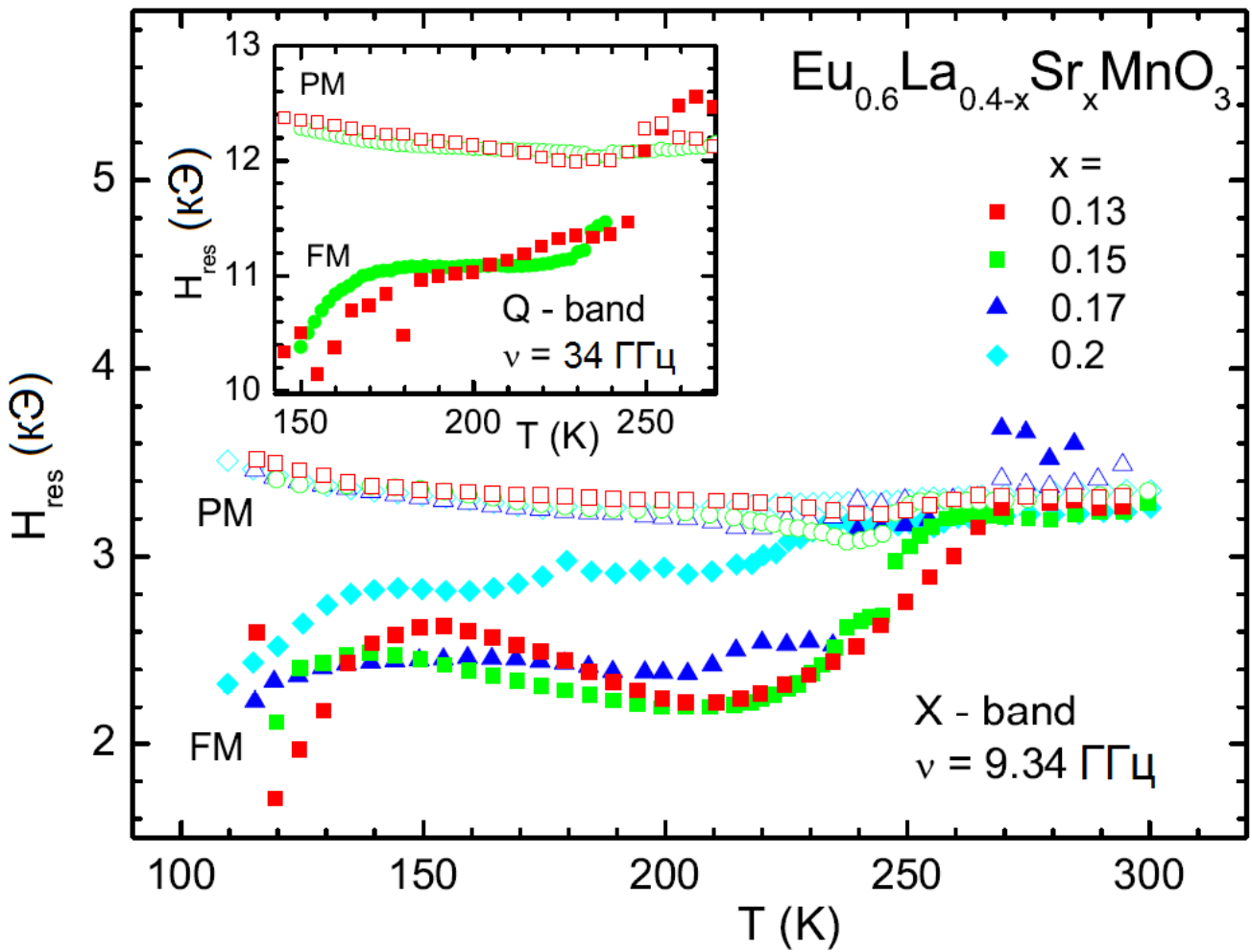


Рисунок 2.8 – Температурные зависимости положений линий парамагнитного (открытые кружки) и ферромагнитного (закрашенные кружки) вкладов в спектр $\text{Eu}_{0.6}\text{La}_{0.4-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ определенные на 9.34 ГГц (основной рисунок) и 34 ГГц (вставка).

Из сравнения спектров на двух частотах, видно, что вторая линия является сигналом ферромагнитного резонанса [17].

Известно, что интенсивность линии парамагнитного сигнала увеличивается линейно с полем, а интенсивность линии ферромагнитной природы (ФМР) должна быть независима от поля, как только намагниченность достигнет насыщения [49]. Действительно, на частоте Q-диапазона интенсивность низкополевой линии начинает уменьшаться по отношению к интенсивности линии парамагнитного сигнала, по сравнению с результатами измерений в X-частотном диапазоне.

Заметим, что из-за различия объемов образцов, используемых в X- и Q-диапазоне СВЧ, поведение линий сравниваем по отношению к сигналам парамагнитного резонанса, то есть по абсолютной величине парамагнитный сигнал растет линейно с ростом частоты, а интенсивность ФМР сигнала не меняется. Сигналы ферромагнитного резонанса наблюдались в парамагнитной области выше T_N в соединениях $\text{Eu}_{0.6}\text{La}_{0.4-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ с концентрациями $\text{Sr } x = 0.13, 0.15, 0.17$ и 0.2 . Все эти сигналы отделяются от парамагнитного сигнала ниже 270K , которая практически не зависит от x , что подтверждает температуру Гриффитса T_G на фазовой диаграмме выше температуры T_c . На рисунке 2.8 представлены температурные зависимости положений линий в спектре ЭПР в X- и Q-диапазонах. Разница между положением линии ферромагнитного резонанса в слабых полях и положением линии парамагнитного резонанса не зависит от СВЧ частоты, при которой проводится эксперимент, и составляет около 1 кЭ . Похожее поведение линий наблюдалось в спектрах ЭПР монокристаллов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ и $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$, если магнитное поле прикладывалось перпендикулярно оси c [17, 25]. Однако, сильная анизотропия, наблюдавшаяся для ферромагнитной линии в соединениях $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ и $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$, не была обнаружена в $\text{Eu}_{0.6}\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$. Это, вероятно, можно объяснить двойникованием монокристаллов.

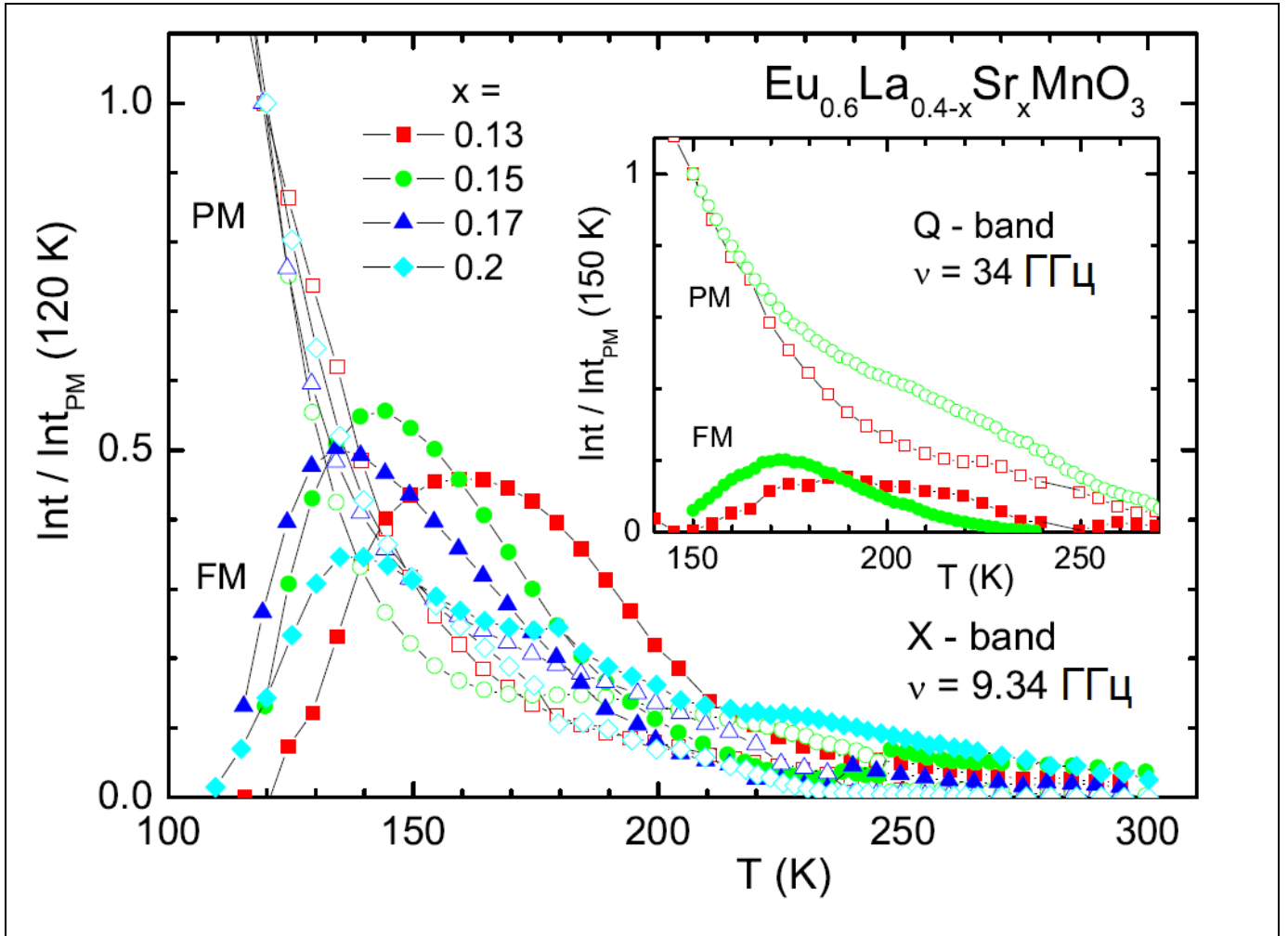


Рисунок 2.9 – Температурные зависимости парамагнитной (прозрачные символы) и ферромагнитной (закрашенные символы) интенсивностей линий в $\text{Eu}_{0.6}\text{La}_{0.4-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ при 9.34 ГГц (основной рисунок) и 34 ГГц (вставка).

В результате чего получается, что спектры, становятся аналогичны спектрам порошковых образцов, у которых производится усреднение преимущественной одноосной анизотропии перпендикулярно компоненте ориентационной зависимости.

Интенсивность линии ФМР в рассматриваемых соединениях по величине на порядки больше, чем интенсивность линий ФМР в $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, а интервал температурной области $T_N \leq T \leq T_G$, в котором наблюдается сигнал, при этом составляет около 200К. Таким образом, можно проследить поведение линии ферромагнитного резонанса в парамагнитной области в широком диапазоне температур. Температурные зависимости интегральных интенсивностей сигналов, как парамагнитного ($g \approx 2$), так и ферромагнитного резонанса, полученных в X- и Q- диапазонах частот, представлены на рисунке 2.9.

Во всех рассматриваемых соединениях интенсивность ФМР сначала явно увеличивается с понижением температуры, проходит максимум, а затем вновь уменьшается. Положение максимума интенсивности ферромагнитного сигнала зависит от степени допирования ионами стронция x , и варьируется в интервале от 140К до 160 К в X-диапазоне частот, в Q-диапазоне частот максимум интенсивности сдвинут примерно на 30К выше этого интервала.

Помимо хорошо разрешенных линий ферромагнитного резонанса, в спектре наблюдаются более слабые линии ферромагнитного резонанса, которые накладываются на линию парамагнитного резонанса, даже выше T_G , и таким образом, не могут быть хорошо выделены.

В температурной области выше температуры Кюри до 260 К в поведении интегральной интенсивности сигнала с $g \approx 2$ наблюдается отклонение от закона Кюри. Интегральная интенсивность линии ферромагнитного резонанса в магнитном поле Q-диапазона много меньше, чем в X-диапазоне. Сравним отношение интегральных интенсивностей сигналов с $g \approx 2$ и линии ферромагнитного резонанса при температуре 200 К

для образца состава $\text{Eu}_{0.6}\text{La}_{0.25}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$ (рисунок 2.9). В X-диапазоне это соотношение примерно равно 1. В Q-диапазоне интегральная интенсивность сигнала ЭПР с $g \approx 2$ в 4.5 раз больше интенсивности ФМР. Максимальное значение интегральной интенсивности ФМР в X-диапазоне наблюдается при $T = 144$ К, а в Q-диапазоне при $T = 172$ К. В Q-диапазоне резонансное магнитное поле наблюдения сигнала увеличивается примерно в 4 раза по сравнению с X-диапазоном, что приводит к подавлению интегральной интенсивности сигнала ферромагнитного резонанса в 4.5 раза и смещению максимума интегральной интенсивности примерно на 30 К.

На рисунке 2.10 приведена температурная зависимость ширины линии ЭПР в керамике $\text{Eu}_{0.6}\text{La}_{0.27}\text{Sr}_{0.13}\text{MnO}_3$. Из рисунка видно, что ширина линии ЭПР с $g \approx 2$ в температурном диапазоне от 100 до 300 К не возрастает с увеличением температуры. В то же время, по данным работ [24, 25] в серии манганитов ширина линии ЭПР при увеличении температуры растет линейно. При температуре 240К наблюдается резкое уменьшение ширины линии с $g \sim 2$, что свидетельствует о фазовом переходе в образце при данной температуре.

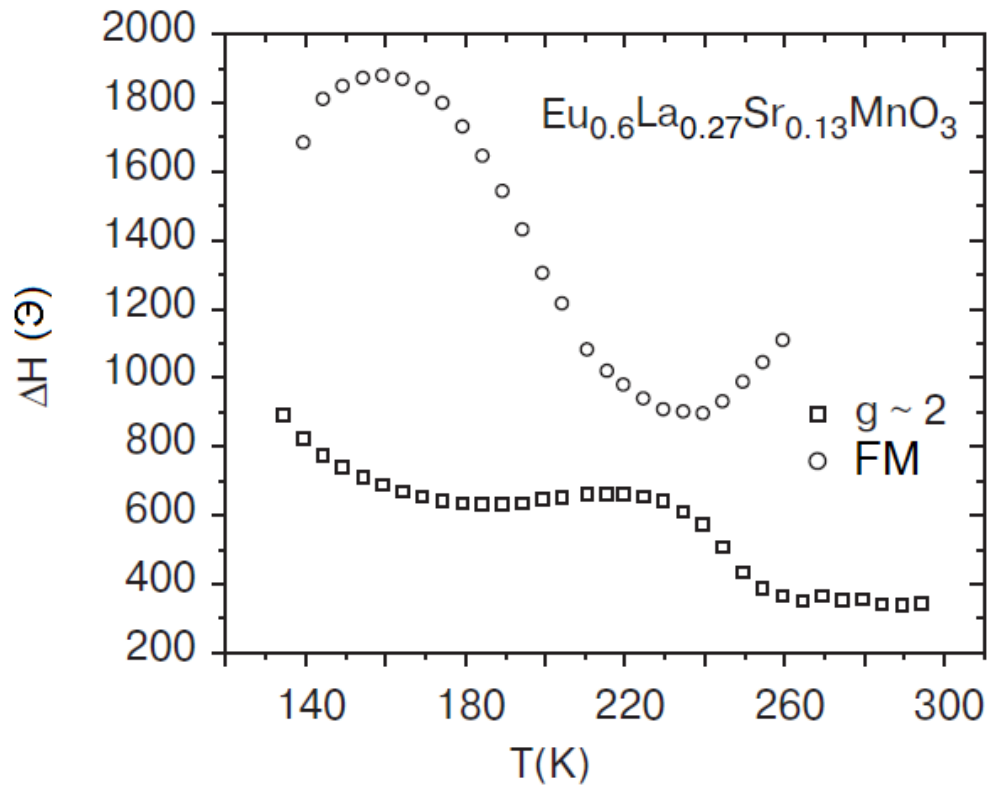


Рисунок 2.10 – Температурная зависимость ширины линии ЭПР в $\text{Eu}_{0.6}\text{La}_{0.27}\text{Sr}_{0.13}\text{MnO}_3$ в X-частотном диапазоне.

2.4. Обсуждение результатов

В образцах $\text{Eu}_{0.6}\text{La}_{0.4-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ при температурах $T_N \leq T \leq T_G$ обнаружено новое фазовое состояние, которое проявляется наличием парамагнитных и ферромагнитных резонансных линий в спектре магнитного резонанса уже при температурах намного большей температуры перехода T_N в фактическое магнитное упорядоченное состояние. Эта особенность является одним из характерных свойств фазы Гриффитса в родственном соединении $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$. Однако, как видно на рис. 2.6, треугольная форма, характерная для области фазы Гриффитса, подобным образом не реализована в исследуемых образцах $\text{Eu}_{0.6}\text{La}_{0.4-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$. Вместо увеличения температуры магнитного упорядочения T_N с ростом концентрации x ионов Sr^{2+} , что в конечном итоге должно соответствовать фазе Гриффитса, видно, что как T_N , так и T_G меняются слабо с изменением x , и T_G исчезает где-то при $0.2 < x < 0.3$. Данную ситуацию можно объяснить механизмом замороженного беспорядка, ответственным за образование фазы Гриффитса [17]. В $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, источником беспорядка является случайное замещение ионов La^{3+} ионами Sr^{2+} отличных по размеру и валентности. Вероятность образования ферромагнитной связи, увеличивается с ростом концентрации ионов Sr^{2+} , из-за всё большего числа пар $\text{Mn}^{3+}-\text{Mn}^{4+}$, между которыми происходит двойной обмен, обуславливающий ферромагнитное взаимодействие. Из-за статического искажения Яна-Теллера ионов Mn^{3+} , которых много больше, чем Mn^{4+} , янтеллеровские неактивные ионы Mn^{4+} и соответствующие обменные взаимодействия можно считать фиксированными в решетке до тех пор, пока сохраняется кооперативное искажение Яна-Теллера и соединение остается полупроводниковым. Такую ситуацию называют замороженный беспорядок ферромагнитных взаимодействий.

Согласно Браю [56], который обобщил концепцию Гриффитса для ферромагнитных систем с произвольным распределением связей,

температура Гриффитса T_G это не просто критическая температура чистой ферромагнитной системы, а максимальная критическая температура среди всех конфигураций, совместимых со статическим характером беспорядка [56]. В $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ статический беспорядок проявляется выше $x = 0.16$, как следствие перехода из ян-теллеровской искаженной орторомбической фазы в ромбоэдрическую фазу. Дополнительное замещение ионов La^{3+} меньшими по размеру изовалентными ионами Eu^{3+} стабилизирует ромбическое искажение, и сопутствующий замороженный беспорядок проявляется вплоть до более высоких значений концентраций Sr. В то же время величина T_G , по-прежнему, остается неизменной, характерной для системы, недопированной ионами Eu^{3+} $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, которая при случайной замене ионов лантана ионами Eu^{3+} сохраняет максимум температуры магнитного упорядочения локальных областей, так как замена La^{3+} меньшими по размеру редкоземельными ионами обычно уменьшает температуру магнитного упорядочения всего образца [84]. Это вызвано увеличением наклона октаэдров MnO_6 , что в результате приводит к возрастанию роли антиферромагнитных обменных взаимодействий со следующим ближайшим соседом, конкурирующих с двойным обменом с ближайшим соседом в ферромагнитных (ab) -плоскостях АФМ структуры А типа. Данная конкуренция между обменными взаимодействиями способствует тенденции разрушения магнитного порядка и усложнению спиновых состояний. Таким образом, в рассматриваемом ряде образцов $\text{Eu}_{0.6}\text{La}_{0.4-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ T_N никогда не достигает T_G .

Второй важный результат данных исследований заключается в том, что интенсивность ферромагнитного сигнала уменьшается и стремится к нулю при приближении к температуре упорядочения. В предшествующих аналогичных исследованиях родственных систем [17, 25] не удалось исследовать данный вопрос подробно, поскольку интенсивность линии ферромагнитного сигнала была настолько слабой, что ее невозможно было

разделить от основной линии парамагнитного сигнала, доминирующей вплоть до температуры T_N . В исследуемых же образцах $\text{Eu}_{0.6}\text{La}_{0.4-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ и парамагнитная, и ферромагнитная составляющие сигнала сопоставимы по интенсивности. Это дает возможность оценить и сравнить интенсивности обеих линий. Можно основываться на допущении [17], что смещение ферромагнитных линий обусловлено размагничиванием, что в свою очередь связано с возможной формой ферромагнитных кластеров в виде диска, снижение интенсивности линии ферромагнитного сигнала вблизи магнитного упорядочения обусловлено слипанием ферромагнитных кластеров. Когда парамагнитные области на границах становятся сильно намагниченными, это в свою очередь приводит к изменению размагничивающего фактора. В этой связи, наблюдаемая частотная зависимость максимумов интенсивности объясняется большой магнитной поляризацией парамагнитных областей при $H = 10$ кЭ в Q-диапазоне, где максимум наблюдается при более высокой температуре, по сравнению с $H = 2.5$ кЭ в X-диапазоне. Существование кластеров в форме диска в упорядоченной фазе было недавно также подтверждено экспериментами нейтронного рассеяния [85].

Третьим результатом данных исследований следует назвать появление второй характерной температуры Гриффитса T' , близкой к максимальной температуре Кюри T_C на фазовой диаграмме $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ при $x \approx 0.4$, то есть в ферромагнитной проводящей области фазовой диаграммы. Восприимчивость проявляет слабый ферромагнитный вклад, который сопровождается дополнительным сигналом резонанса в спектре магнитного резонанса. Интересно, что эта резонансная линия не сдвигается от линии парамагнитного резонанса на $g \approx 2$. Это означает, что ферромагнитные области, формирующиеся ниже T' , изотропны и имеют сферическую форму. По сравнению с фазовой областью, ограниченной T_G , вероятно, кластеры, которые формируются ниже T' на фазовой диаграмме, не обусловлены

замороженным беспорядком, а скорее имеют металлическую природу. По приведенным выше причинам на фазовой диаграмме $\text{Eu}_{0.6}\text{La}_{0.4-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ треугольная фаза Гриффитса не наблюдалась.

2.5. Выводы

Исследования методом магнитного резонанса и магнитной восприимчивости показали существование гриффитс-подобной фазы в парамагнитном состоянии $\text{Eu}_{0.6}\text{La}_{0.4-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ для $0.1 \leq x \leq 0.3$. Эти области характеризуются различными ферромагнитными вкладами в парамагнитную восприимчивость и сосуществованием ферромагнитных и парамагнитных сигналов магнитного резонанса при температурах $T_N \leq T \leq T_G \approx 270\text{K}$ и $\approx 350\text{K}$ (T'). Хотя треугольная форма, ожидаемая для фазы Гриффитса на фазовой диаграмме, не наблюдалась в явном виде для серии исследуемых образцов, полученные температуры T_G и T' являются, соответственно, температурой Кюри на границе между орторомбической и ромбоэдрической структурными фазами и температурой, максимальной к температуре Кюри ромбоэдрической фазы родственных соединений $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$.

Результаты исследований, приведенные во второй главе, опубликованы в статье [A1], [A4-A7] и доложены на следующих конференциях: «Конференция Молодых ученых Казанского физико-технического института» 23 марта 2009 года, Казань; «XV Всероссийская научная конференция студентов-физиков и молодых ученых» ВНКСФ-15, 26 марта – 2 апреля 2009 года, Кемерово — Томск; XII Международная Научная Молодежная Школа «Актуальные проблемы магнитного резонанса и его применений» 5 – 9 октября 2009 года, Казань.

ГЛАВА 3. Магнитные свойства керамики

$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{0.925}\text{Zn}_{0.075}\text{O}_3$ ($x = 0.075; 0.095; 0.115$)

Среди класса керамических манганитов сложного состава особый интерес представляют исследования широкозонных манганитов на основе твердых растворов $(\text{LaMnO}_3)_{1-x}(\text{SrMnO}_3)_x$ [2]. В этих веществах управление свойствами манганитов достигается изменением не только концентрации стронция, но и допирующих элементов, замещающих катионы марганца в базовых составах, а также регулированием содержания кислорода. В то же время, применительно к многокомпонентным составам манганитов использование известных моделей тех или иных физических процессов оказывается дискуссионным. Экспериментальные данные часто недостаточно полны и противоречивы, что обусловлено отсутствием фазовых диаграмм для манганитов с частичным замещением марганца, а также существованием в них кластеров и неоднородностей с конкурирующими обменными взаимодействиями и структурными искажениями, различными типами магнитного и электронного упорядочения [2, 86-90]. Важнейшими факторами, определяющими свойства манганитов, являются двойной обмен Зинера между ионами Mn^{3+} , Mn^{4+} [12, 13] и эффект Яна-Теллера на ионах Mn^{3+} [2, 91].

В стехиометрических манганитах лантана-стронция $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ содержание ионов Mn^{4+} (в формульных единицах) равно значению x . В области комнатных температур имеет место концентрационный фазовый переход от орторомбической к ромбоэдрической кристаллической структуре при $x=0.175$ [66]. Примерно этому же (или чуть меньшему) значению x соответствует переход от полупроводникового типа проводимости к металлическому. Однако при понижении температуры манганиты с не очень высоким уровнем допирования ($x \leq 0.22$) переходят в орторомбическую фазу,

а при повышении температуры составы с $x \sim 0.15$ приобретают ромбоэдрическую структуру [2, 66].

Магнитные и структурные фазовые переходы и переходы типа «полупроводник-металл» могут индуцироваться магнитным полем [92-94]. Согласно [92], кристаллическая структура манганита $\text{La}_{0.83}\text{Sr}_{0.17}\text{MnO}_3$ может меняться под действием магнитного поля с орторомбической на ромбоэдрическую, причем обратимо или необратимо в зависимости от температуры.

Замещение марганца двухвалентными катионами (например, Zn^{2+}) приводит к увеличению содержания Mn^{4+} и одновременно к снижению концентрации Mn^{3+} . Ионы Zn^{2+} , имеющие электронную конфигурацию $3d^{10}$, не участвует в обменном взаимодействии [95], а разбавление ими подрешетки трехвалентных ионов марганца может препятствовать возникновению кооперативного эффекта Яна-Теллера. Кроме того, присутствие цинка, имеющего большой ионный радиус (0.074 нм), при фиксированной концентрации ионов Mn^{4+} и, соответственно, меньшем содержании стронция, обуславливает снижение фактора толерантности. В результате усиливается тенденция к локализации зарядов и снижению подвижности носителей [2].

Основной целью данной главы является исследование свойств керамических образцов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{0.925}\text{Zn}_{0.075}\text{O}_3$ ($x = 0.075; 0.095; 0.115$), которые выбирались так, чтобы значения суммарной концентрации двухвалентных ионов стронция и цинка $(x+0.075)=c$ находились вблизи границы «орторомбическая-ромбоэдрическая структуры» по разные стороны от нее для фазовой диаграммы чистого лантан-стронциевого манганита $\text{La}_{1-c}\text{Sr}_c\text{MnO}_3$ [64]. А именно, были заданы значения $c = 0.15; 0.17; 0.19$. Для изучения процессов распределения заряда и его локализации керамика $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{0.925}\text{Zn}_{0.075}\text{O}_3$ исследована методом магнитного резонанса.

3.1. Свойства манганитов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Zn}_y\text{O}_3$

В работе [96] измерена температурная зависимость удельного сопротивления в $\text{La}_{0.70+y}\text{Sr}_{0.30-y}\text{Mn}_{1-y}\text{Zn}_y\text{O}_3$ ($y=0, 0.02; 0.04; 0.06; 0.08; 0.1$), экспериментально показано, что при изменении концентрации Zn с 0 до 0.1 максимальное значение удельного сопротивления образцов изменяется от 3.5 мОм·см до 280000 мОм·см (рисунок 3.1). При изменении концентрации Zn с 0.06 до 0.08 металлический тип проводимости меняется на полупроводниковый при неизменной концентрации дырок. Это говорит о том, что ионы цинка Zn^{2+} , замещая ионы марганца, разрывают цепочку двойного обмена Mn – O – Mn, что приводит к изменению проводящих свойств манганита.

В работе [97] исследовано влияние типа замещающего иона на величину сопротивления манганита (рисунок 3.2). Видна явная зависимость увеличения сопротивления с увеличением расстояния r_{BO} между центральным ионом в перовските $ABMnO_3$ и окружающими кислородами. В случае замещения ионами Zn и Sc величина сопротивления много выше, чем при замещении ионами меди, кобальта, хрома и галлия. Авторы связывают различие в величинах сопротивлений с заполнением $3d$ орбиталей замещающего иона, так как ион Zn^{2+} имеет полностью заполненные $3d$ орбитали, по сравнению с ионом Cu^{2+} , у которого одна $3d$ орбиталь незаполнена. У этого иона ненулевой магнитный момент, что может приводить к возрастанию ферромагнетизма. Однако, у иона Ga^{3+} полностью заполненная $3d$ оболочка, и, следовательно, он не имеет магнитного момента, но образцы, с замещающими ионами Ga^{3+} , относятся к группе с низким сопротивлением (рисунок 3.2).

Также в работе [97] проведены исследования магнитных свойств цинк-допированных образцов, получена зависимость температуры Кюри T_c от типа замещающего иона (рисунок 3.3).

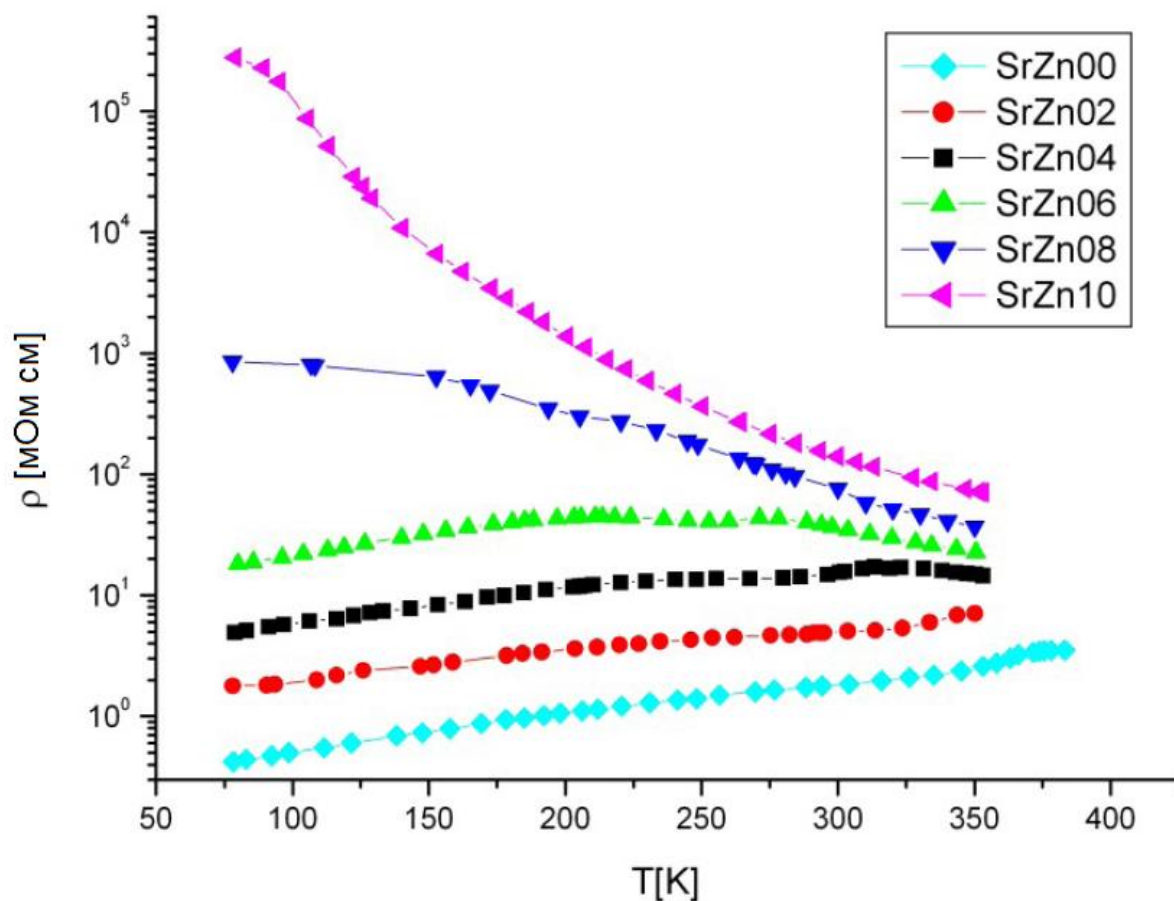


Рисунок 3.1 – Температурная зависимость сопротивления $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Zn}_y\text{O}_3$ [96] следующего состава:

SrZn00 – $\text{La}_{0.700}\text{Sr}_{0.300}\text{MnO}_3$;

SrZn02 – $\text{La}_{0.726}\text{Sr}_{0.274}\text{Mn}_{0.98}\text{Zn}_{0.02}\text{O}_3$;

SrZn04 – $\text{La}_{0.752}\text{Sr}_{0.248}\text{Mn}_{0.96}\text{Zn}_{0.04}\text{O}_3$;

SrZn06 – $\text{La}_{0.778}\text{Sr}_{0.222}\text{Mn}_{0.94}\text{Zn}_{0.06}\text{O}_3$;

SrZn08 – $\text{La}_{0.804}\text{Sr}_{0.196}\text{Mn}_{0.92}\text{Zn}_{0.08}\text{O}_3$;

SrZn10 – $\text{La}_{0.830}\text{Sr}_{0.170}\text{Mn}_{0.90}\text{Zn}_{0.10}\text{O}_3$.

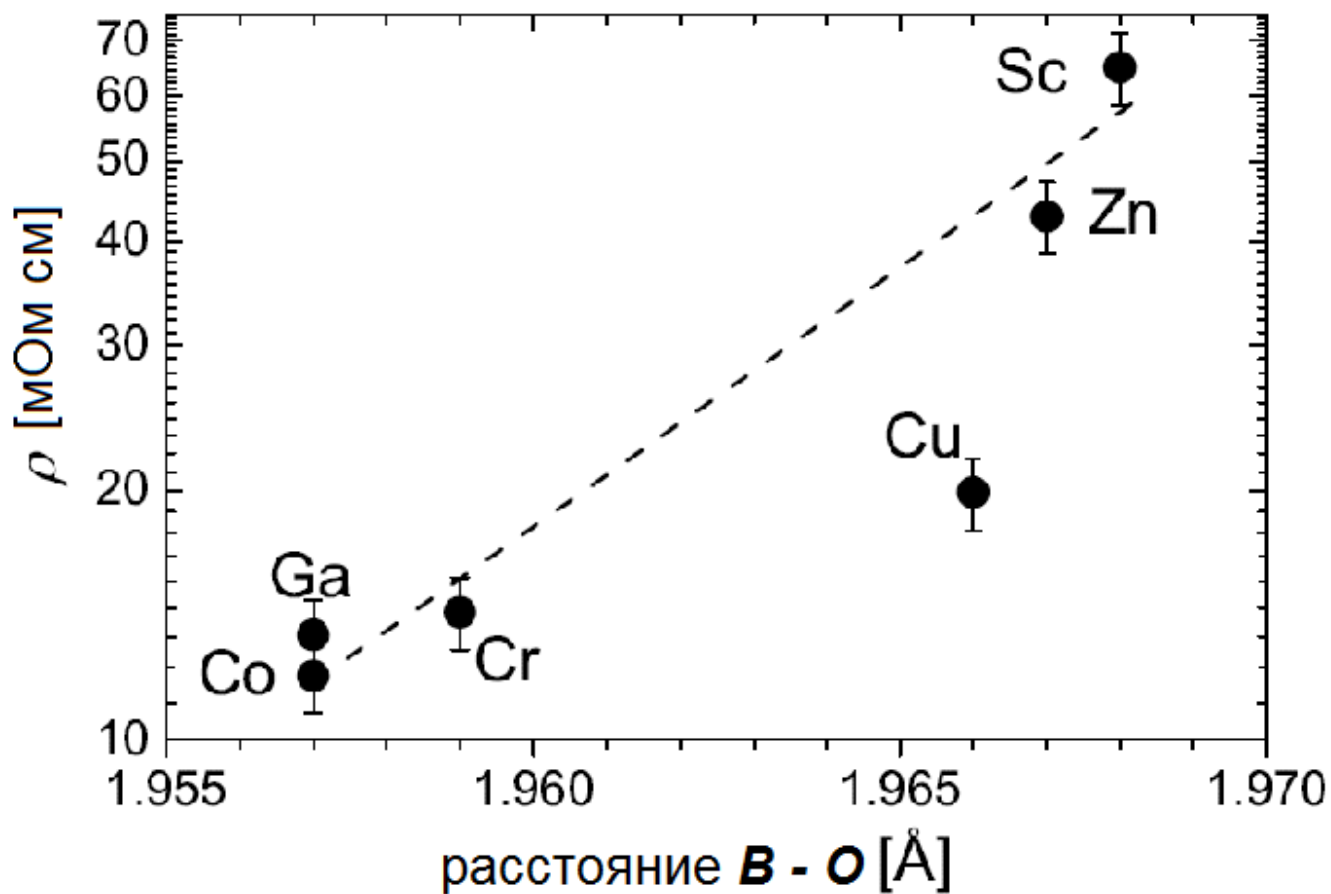


Рисунок 3.2 – Величины сопротивлений $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_3$, $x = 0.22$ и $y = 0.10$ (для $M = \text{Ga}$ величина $x = 0.08$) в зависимости от типа замещающего иона [97]. Состав образцов:

Co – $\text{La}_{0.730}\text{Sr}_{0.270}\text{Mn}_{0.90}\text{Co}_{0.10}\text{O}_3$;

Ga – $\text{La}_{0.824}\text{Sr}_{0.276}\text{Mn}_{0.92}\text{Ga}_{0.08}\text{O}_3$;

Cr – $\text{La}_{0.730}\text{Sr}_{0.270}\text{Mn}_{0.90}\text{Cr}_{0.10}\text{O}_3$;

Cu – $\text{La}_{0.830}\text{Sr}_{0.270}\text{Mn}_{0.90}\text{Cu}_{0.10}\text{O}_3$;

Zn – $\text{La}_{0.830}\text{Sr}_{0.270}\text{Mn}_{0.90}\text{Zn}_{0.10}\text{O}_3$;

Sc – $\text{La}_{0.730}\text{Sr}_{0.270}\text{Mn}_{0.90}\text{Sc}_{0.10}\text{O}_3$.

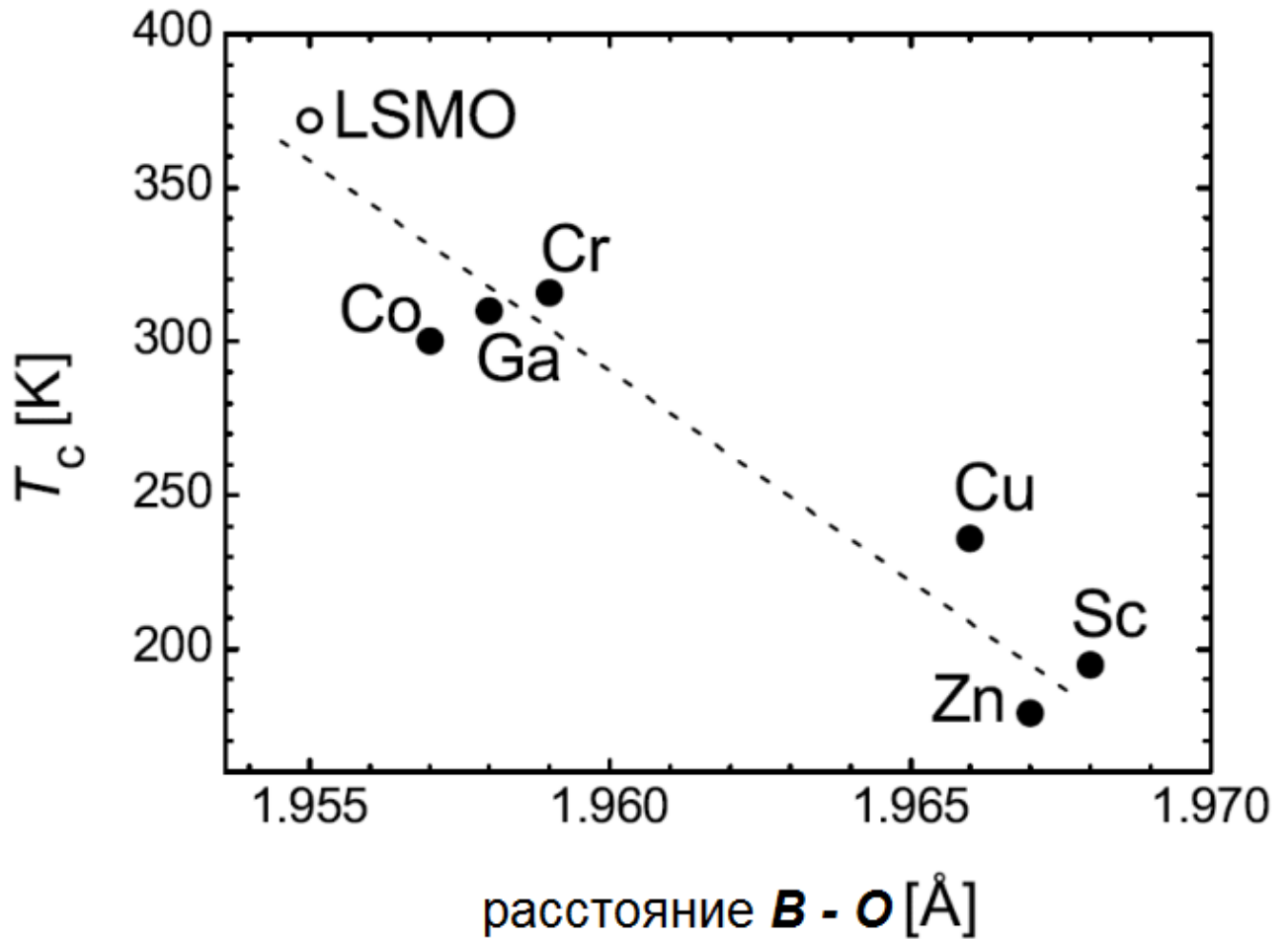


Рисунок 3.3 – Величина температуры Кюри T_c образцов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_3$, в зависимости от типа замещающего иона [97], состав образцов:

LSMO – $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$;

Co – $\text{La}_{0.830}\text{Sr}_{0.270}\text{Mn}_{0.90}\text{Co}_{0.10}\text{O}_3$;

Ga – $\text{La}_{0.730}\text{Sr}_{0.270}\text{Mn}_{0.92}\text{Ga}_{0.10}\text{O}_3$;

Cr – $\text{La}_{0.730}\text{Sr}_{0.270}\text{Mn}_{0.90}\text{Cr}_{0.10}\text{O}_3$;

Cu – $\text{La}_{0.830}\text{Sr}_{0.170}\text{Mn}_{0.90}\text{Cu}_{0.10}\text{O}_3$;

Zn – $\text{La}_{0.830}\text{Sr}_{0.170}\text{Mn}_{0.90}\text{Zn}_{0.10}\text{O}_3$;

Sc – $\text{La}_{0.730}\text{Sr}_{0.270}\text{Mn}_{0.90}\text{Sc}_{0.10}\text{O}_3$.

В случае замещения ионами Zn и Sc температура Кюри ниже, чем при замещении ионами меди, кобальта, хрома и галлия. Увеличение степени допирования ионами Zn с 0.02 до 0.1 приводит к уменьшению температуры Кюри, с 350 К до 179 К, соответственно.

3.2. Эксперимент и обсуждение

Выбор цинка в качестве допирующего элемента стимулировался тем, что в цинксодержащих манганитах были обнаружены интересные вольтамперные характеристики, содержащие участки с отрицательным дифференциальным сопротивлением *N*-типа [98]. Как меняются магнитные свойства соединения при допировании немагнитными ионами цинка показано в [99].

Образцы были синтезированы по керамической технологии в Астраханском государственном университете под руководством А.Г. Баделина. Исходные компоненты в порошкообразном виде (La_2O_3 , SrCO_3 , MnO_2 , ZnO) высушивали в муфельной печи, смешивали в соответствии со стехиометрическими пропорциями и измельчали в шаровой мельнице с добавлением этилового спирта. Полученный порошок спрессовывали в таблетки, которые подвергали предварительному обжигу при 1273К в течение четырех часов. Таблетки перетирали в ступке до получения однородного (без крупных включений) порошка, после чего проводили основной помол в течение 10 часов. Путем добавления в шихту водного раствора поливинилового спирта, равномерного перемешивания, высушивания и многократного гранулирования получали пресс-порошок, из которого прессовали кольца стандартного типоразмера (7×4×2мм). После выжигания связки (573 К, 40 мин.) проводили спекание на воздухе при температуре 1473К в течение 10 часов. Полученные образцы охлаждались вместе с печью.

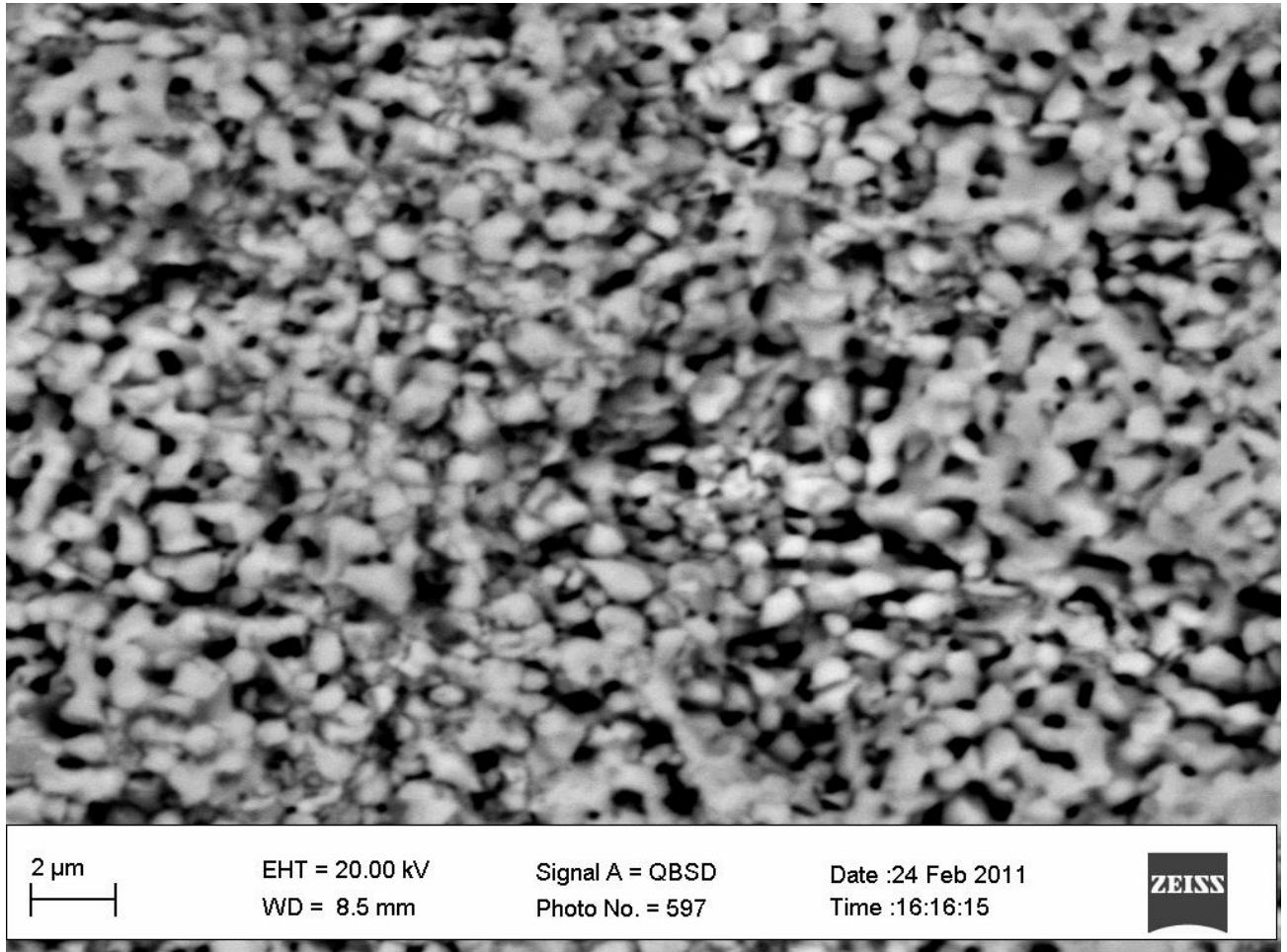


Рисунок 3.4 – РЭМ изображение поверхности керамики $\text{La}_{0.905}\text{Sr}_{0.095}\text{Mn}_{0.925}\text{Zn}_{0.075}\text{O}_3$.

Аттестация структуры образцов осуществлялась при помощи рентгеновского дифрактометра XRD 7000 фирмы “Shimadzu Corporation” при комнатной температуре.

Первый образец ($x=0.075$) обладал орторомбической структурой, остальные два – ромбоэдрической. Интересно отметить, что с увеличением содержания цинка до 0.100 при сохранении значения $c = 0.17$ изменилась структура манганитов: образец $\text{La}_{0.905}\text{Sr}_{0.095}\text{Mn}_{0.925}\text{Zn}_{0.075}\text{O}_3$ имел ромбоэдрическую решетку, а $\text{La}_{0.930}\text{Sr}_{0.070}\text{Mn}_{0.900}\text{Zn}_{0.100}\text{O}_3$ - орторомбическую. Это свидетельствует о том, что допирование цинком сдвигает границу между орторомбической и ромбоэдрической фазами в сторону больших значений c .

Для характеристики равномерного распределения ионов цинка и стронция в лаборатории радиационной физики КФТИ КазНЦ РАН (зав.лабораторией Файзрахманов И.А.) был проведен микрозондовый анализ поверхности керамики $\text{La}_{0.905}\text{Sr}_{0.095}\text{Mn}_{0.925}\text{Zn}_{0.075}\text{O}_3$ на электронном сканирующем микроскопе с микроанализом EVO SOXVP фирмы Carl Zeis. Полученное растровое электронное микроскопическое (РЭМ) изображение поверхности образца с $x = 9.5\%$ приведено на рисунке 3.4. Средний размер зерен составляет ~ 0.5 мкм. Установлено, что содержание ионов стронция и цинка меняется по образцу и составляет $\text{La}_{0.947\pm 0.04}\text{Sr}_{0.080\pm 0.003}\text{Mn}_{0.881\pm 0.036}\text{Zn}_{0.086\pm 0.001}\text{O}_{2.99\pm 0.06}$.

3.2.1. Температурная зависимость удельного сопротивления.

Температурные зависимости удельного сопротивления были измерены Баделиным А.Г. в Астраханском государственном университете [98]. Характер температурных зависимостей проводимости образцов в нулевом магнитном поле и в поле $H=9240\text{Э}$ говорит о том, что исследованные манганиты имеют полупроводниковый характер зависимости сопротивления от температуры, рисунок 3.5, 3.6.

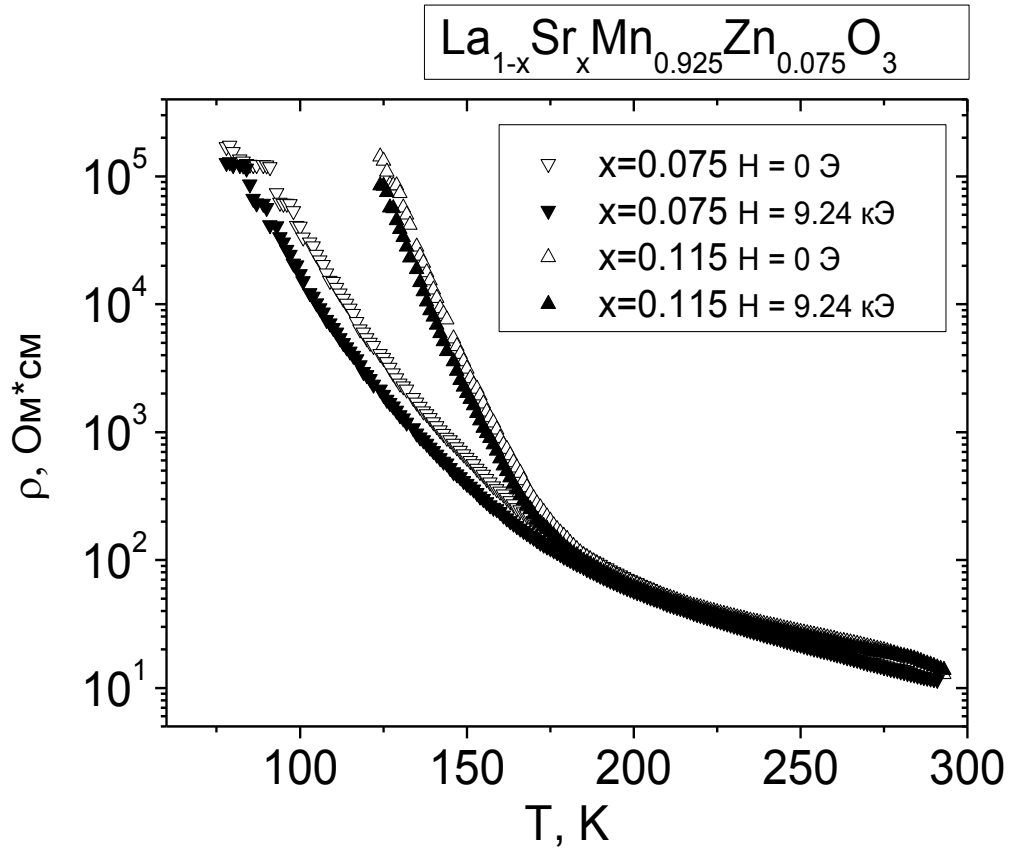


Рисунок 3.5 – Температурные зависимости сопротивления образцов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{0.925}\text{Zn}_{0.075}\text{O}_3$ ($x=0.075$ – треугольники «вниз», $x=0.115$ – треугольники «вверх»). Незакрашенные символы – в нулевом магнитном поле, темные – в магнитном поле 9.24 кЭ.

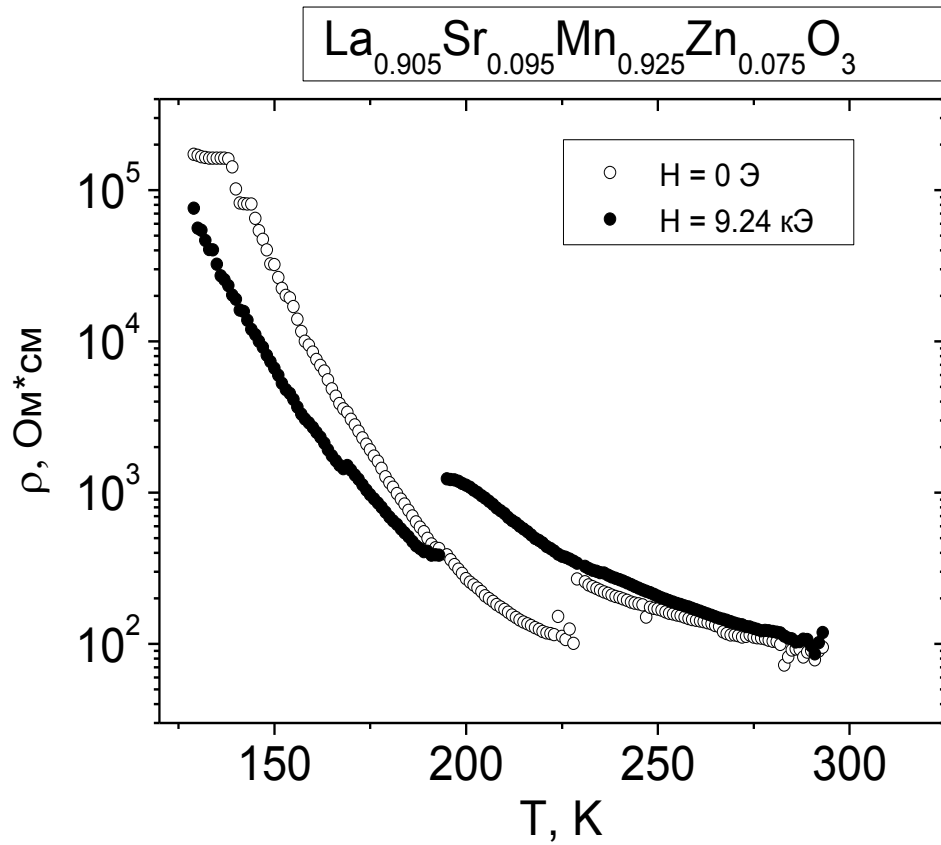


Рисунок 3.6 – Температурные зависимости сопротивления образцов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{0.925}\text{Zn}_{0.075}\text{O}_3$ ($x=0.095$ – круги). Незакрашенные символы – в нулевом магнитном поле, темные – в магнитном поле 9.24 кЭ.

Для образца с содержанием стронция $x=0.095$ при повышении температуры наблюдаются скачки удельного сопротивления при 231 К в отсутствие поля и при 196 К в магнитном поле.

Вероятно, эти скачки связаны с переходом орторомбической фазы в ромбоэдрическую, стимулируемым повышением температуры и магнитным полем, и возникновением неоднородного состояния.

Наблюдаемые скачки удельного сопротивления, вероятно, свидетельствуют о сильной локализации носителей заряда и переходе в фазу поляронного упорядочения при температуре T_p [100] ниже T_c . Так как ион Mn^{4+} не ян-теллеровский, то вблизи него нет сильного локального искажения кислородных октаэдров. В результате, при концентрации $x=0.125$ один из слоев (001) может содержать только ионы Mn^{3+} , а другой, как ионы Mn^{3+} , так и Mn^{4+} . Подобная структура, возможно, наблюдается нами в соединении $La_{0.905}Sr_{0.095}Mn_{0.925}Zn_{0.075}O_3$. но уже выше температуры магнитного упорядочения, при более высоком содержании ионов Mn^{4+} , и фактическим замещением трехвалентного марганца ионами Zn^{2+} . Изменение электрических свойств от величины приложенного магнитного поля (магнитоемкостной эффект) отмечалось также для $La_{0.875}Sr_{0.125}MnO_3$ [101] особенно в температурном диапазоне от 140К до 180К. Авторы наблюдали увеличение диэлектрической проницаемости, которое объясняли эффектом Максвелла-Вагнера. Этот эффект возникает в диэлектриках со сложной неоднородной кристаллической структурой, обладающих чередующимися слоями с высокой проводимостью электрического тока и слоями изоляции. Объясняется данный эффект тем, что заряды, образующиеся под действием внешнего электрического переменного поля на границах раздела проводящих и изоляционных слоев, можно рассматривать как диполи, направления моментов которых меняются вместе с изменением приложенного поля.

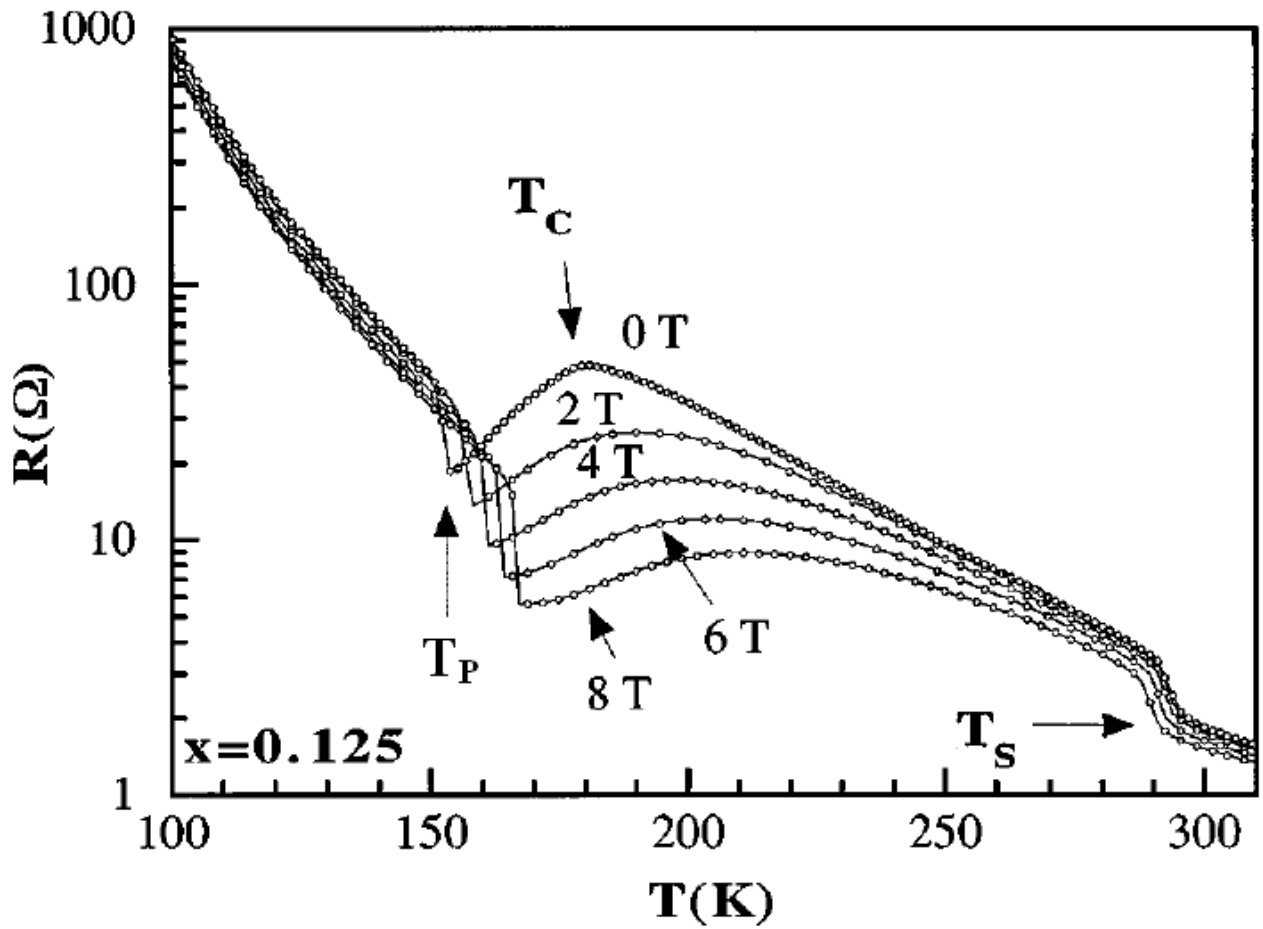


Рисунок 3.7 – Температурная зависимость сопротивления образца $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.125$) в зависимости от величины внешнего приложенного поля [102].

В работе [102] также отмечается изменение характера температурной зависимости проводимости от величины магнитного поля для $\text{La}_{0.875}\text{Sr}_{0.125}\text{MnO}_3$ (рисунок 3.7).

Установлено, что при повышении температуры от T_P до T_C тип проводимости меняется с полупроводникового на металлический. Отмечается, что температура T_P повышается при увеличении внешнего магнитного поля [102] (рис.3.7).

В исследуемом соединении $\text{La}_{0.905}\text{Sr}_{0.095}\text{Mn}_{0.925}\text{Zn}_{0.075}\text{O}_3$ при температуре T_P характер проводимости не изменяется, меняется только его величина, что можно связать с диамагнитным разбавлением подрешетки марганца ионами цинка и неустойчивостью структуры этого манганита, состав которого находится на границе структурного перехода орторомбической-ромбоэдрической фазы по содержанию Mn^{4+} .

На рисунке 3.8 приведены температурные зависимости магнитосопротивления для всех образцов. Величина магнитосопротивления максимальна у образца с $x=0.095$, при $T=144$ К она составляет около 430%. Эта температура близка к температуре Кюри (142 К), определенной по максимальной скорости спадания магнитной проницаемости μ при повышении температуры, т.е. по максимуму $|d\mu/dT|$. Следуя модели прыжков адиабатических поляронов описали температурную зависимость удельной проводимости по формуле:

$$\sigma(T) \propto \left(\frac{1}{T}\right) \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right), \quad (3.1)$$

где E_a – энергия активации, k_B – постоянная Больцмана.

Таблица 3.1 – Величины энергий активации для керамики $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{0.925}\text{Zn}_{0.075}\text{O}_3$. В первом столбце данные, полученные из аппроксимации температурной зависимости сопротивлений в области высоких температур $230\text{K} \leq T \leq 300\text{K}$. Во втором столбце данные, полученные из аппроксимации температурной зависимости сопротивлений в области низких температур $80\text{K} \leq T \leq 180\text{K}$. В третьем столбце приведены энергии активации, полученные из аппроксимации температурной зависимости интегральной интенсивности линии магнитного резонанса, которые получены в разделе 3.2.2.

x	E_a , К	E_a , К	E_a , К (ЭПР)
0.075	3098 ± 18 ($80\text{K} \leq T \leq 180\text{K}$)	886 ± 7 ($180\text{K} \leq T \leq 300\text{K}$)	885 ± 3 ($150 \leq T \leq 300\text{K}$)
0.095	3125 ± 34 ($80\text{K} \leq T \leq 180\text{K}$)	1198 ± 20 ($230\text{K} \leq T \leq 300\text{K}$)	843 ± 6 ($150 \leq T \leq 300\text{K}$)
0.115	1239 ± 9 ($80\text{K} \leq T \leq 180\text{K}$)	1097 ± 2 ($180\text{K} \leq T \leq 300\text{K}$)	772 ± 6 ($150 \leq T \leq 300\text{K}$)

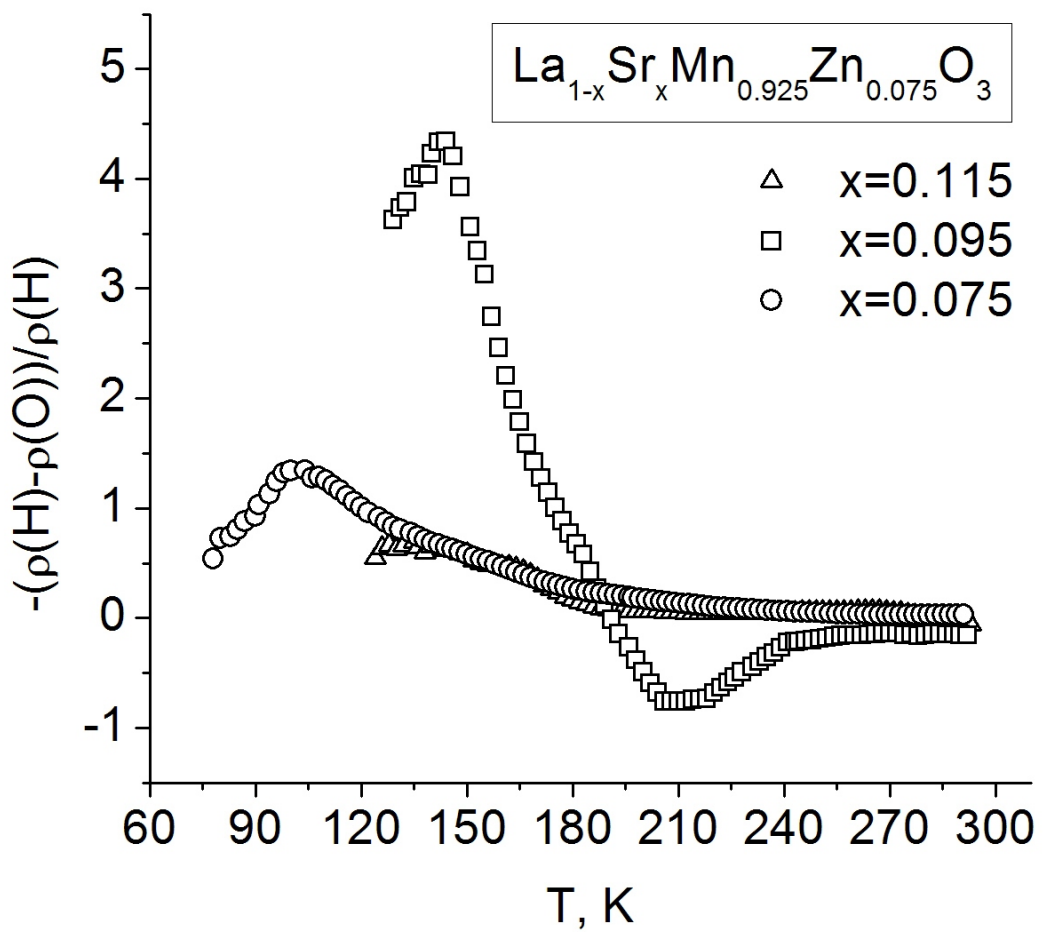


Рисунок 3.8 – Температурные зависимости величины магнитосопротивления образцов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{0.925}\text{Zn}_{0.075}\text{O}_3$

Для аппроксимации температурная зависимость удельного сопротивления разбита на два участка. Энергия активации использована как параметр аппроксимации. Полученные из анализа температурной зависимости удельного сопротивления, значения энергии активации для двух температурных режимов приведены в таблице 3.1 во втором и третьем столбцах.

3.2.2. Температурные зависимости спектров ЭПР и намагниченности.

Измерения спектров магнитного резонанса керамики $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{0.925}\text{Zn}_{0.075}\text{O}_3$ ($x = 0.075; 0.095; 0.115$) выполнены на спектрометре Bruker ER 200 SRC (EMX/plus) с использованием Temperature Controller RS 232 в интервале температур от 100 до 310 К в X-диапазоне.

Используя результаты измерений сопротивления в исследуемом температурном диапазоне, рассчитали глубину скин-слоя образцов в электромагнитном поле 9 ГГц, установили, что она сравнима с размером самих образцов (~ 1мм). Чтобы наблюдать сигнал магнитного резонанса во всем объеме образцов, керамические образцы были растерты в порошок и взвешены в парафине.

Для всех образцов в спектре магнитного резонанса в измеряемом диапазоне температур наблюдается одна обменно-суженная асимметричная форма линии Лоренца [83]. В температурном диапазоне от 200 до 250К в спектре магнитного резонанса керамики $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{0.925}\text{Zn}_{0.075}\text{O}_3$ с $x=0.095$ не зарегистрировано никаких особенностей, хотя именно в этой области наблюдается скачок удельного сопротивления. Это также можно связать с проявлением эффекта Максвелла-Вагнера, так как в присутствии высокочастотного переменного электромагнитного поля $9,4 \cdot 10^9$ Гц диэлектрическая проницаемость сильно уменьшается, и поверхностная поляризация не успевает устанавливаться вслед за электрическим полем.

Вид спектра магнитного резонанса керамики $\text{La}_{0.905}\text{Sr}_{0.095}\text{Mn}_{0.925}\text{Zn}_{0.075}\text{O}_3$ при температурах 160-300 К приведен на рисунке 3.9.

Для симуляции формы линии магнитного резонанса использовалось выражение [83]:

$$Y(H) \propto \frac{d}{dH} \left[\frac{\Delta H + d(H - H_0)}{\Delta H^2 + (H - H_0)^2} + \frac{\Delta H - d(H + H_0)}{\Delta H^2 + (H - H_0)^2} \right], \quad (3.2)$$

где параметр d характеризует примесь дисперсии.

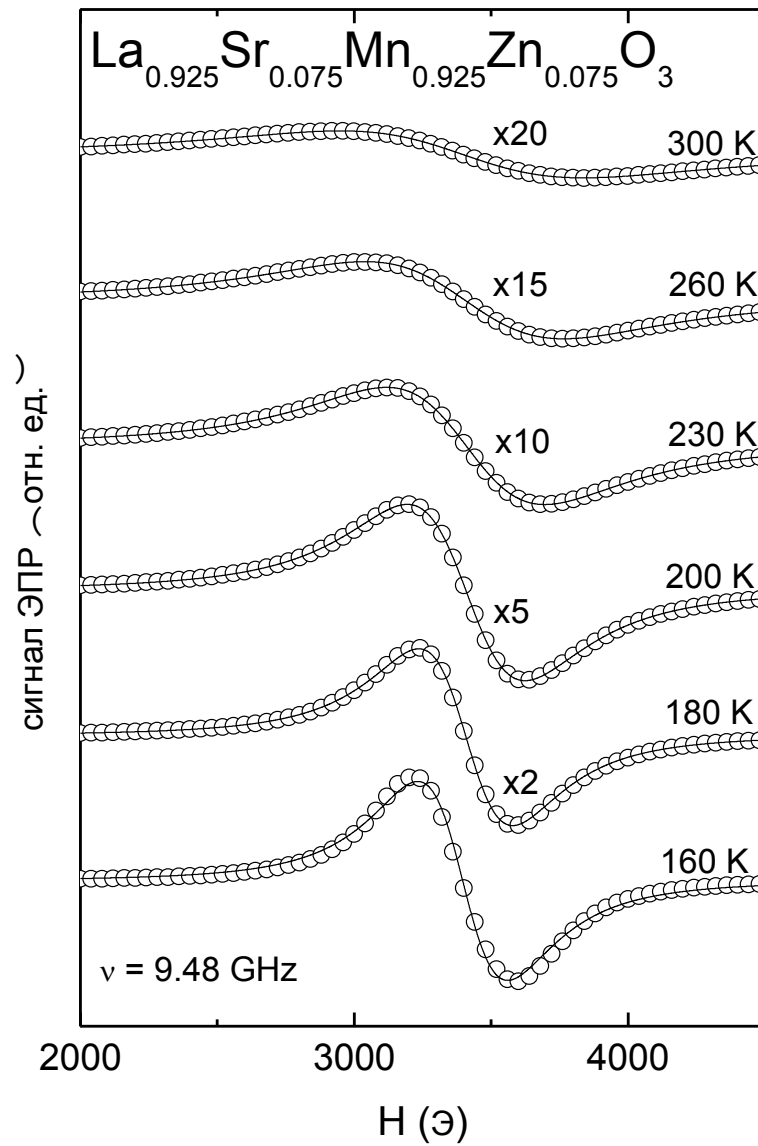


Рисунок 3.9 – Спектры магнитного резонанса $\text{La}_{0.925}\text{Sr}_{0.075}\text{Mn}_{0.925}\text{Zn}_{0.075}\text{O}_3$ при температурах $T = 160\text{-}300\text{K}$ в X-диапазоне. Сплошная линия – аппроксимация формой линии Дайсона [83].

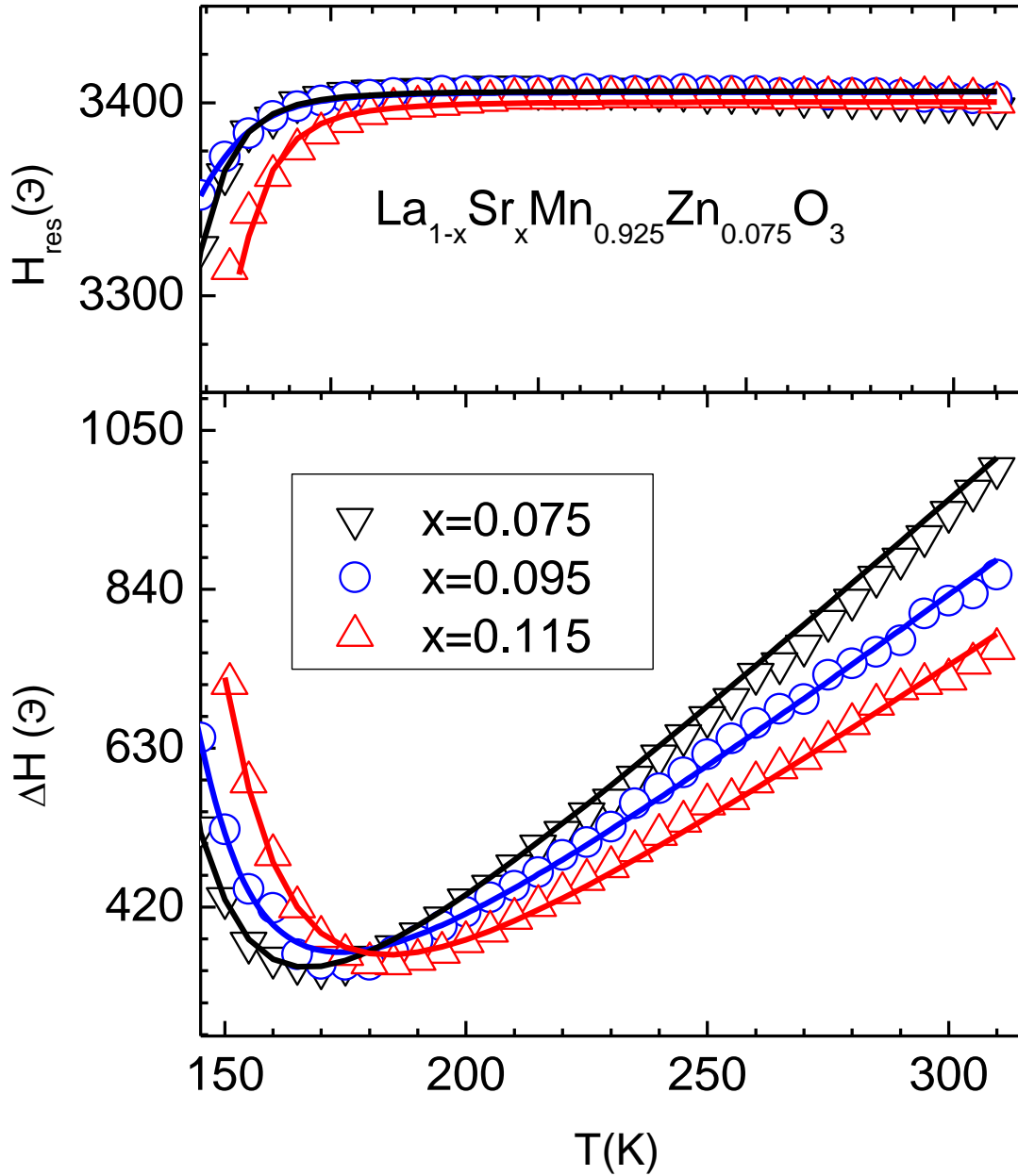


Рисунок 3.10 – Температурная зависимость ширины линии сигнала ЭПР керамики $La_{1-x}Sr_xMn_{0.925}Zn_{0.075}O_3$ (треугольники ∇ – $x=0.075$, круги \circ – $x=0.095$, треугольники \triangle – $x=0.115$).

На рисунке 3.10 показана температурная зависимость положения и ширины линии магнитного резонанса исследуемых образцов. Ширина линии определялась как расстояние между двумя пиками первой производной сигнала поглощения.

Для всех образцов резонансное положение линии магнитного резонанса не зависит от температуры в диапазоне от 310 до 170 К, а величина эффективного g- фактора составляет $g \approx 1.978 \pm 0.005$.

На рисунке 3.11 представлена температурная зависимость интегральной интенсивности сигналов магнитного резонанса, которая получена двойным интегрированием сигнала магнитного резонанса.

В литературе опубликовано несколько моделей, на основании которых можно аппроксимировать температурную зависимость интегральной интенсивности линии в манганитах. Рассмотрим одну из них [103].

Интегральная интенсивность магнитного резонанса [104-106] пропорциональна восприимчивости:

$$I(T) \propto \chi_{dc}, \quad (3.3)$$

В работе [103] авторы получают следующее соотношение для температурной зависимости интегральной интенсивности $I(T)$:

$$I(T) = I_0 \exp\left(\frac{E_a}{k_B T}\right). \quad (3.4)$$

Температурные зависимости интегральной интенсивности линии магнитного резонанса, описанные по формуле (3.4), показаны на рисунке 3.11 в виде сплошных линий.

Наблюдается хорошее согласие описания с экспериментальными данными. Энергии активации составили: 0.076, 0.073 и 0.066 эВ для $x = 0.075$, 0.095 и 0.115, соответственно. Энергии активации приведены в таблице 3.1 во втором столбце.

Однако, как видно в таблице 3.1, полученные из аппроксимации температурной зависимости удельного сопротивления, величины энергий

активации не совпадают со значениями, необходимыми для описания температурной зависимости интегральной интенсивности линии магнитного резонанса. Но в нашем случае температурная зависимость интегральной интенсивности описывается одним значением энергии активации в температурном диапазоне от 150К и выше, тогда как температурная зависимость удельного сопротивления образцов описывается частично в двух температурных интервалах с различным значением энергии активации, (см таблицу 3.1). Энергии активации, полученные из данных по температурным зависимостям удельного сопротивления и интегральной интенсивности, не совпадают.

К тому же, используя полученные значения, не удалось описать температурную зависимость ширины линии ЭПР, согласно теории, предложенной в [103, 105].

Согласно работе [105] температурная зависимость ширины линии ЭПР пропорциональна температурной зависимости проводимости.

$$\Delta H \propto \sigma(T), \quad (3.5)$$

где σ - проводимость, которая может быть описана в рамках модели прыжков адиабатических поляронов законом (3.1). Температурная зависимость ширины линии ЭПР, полученная по формуле (3.5) приведена на рисунке 3.11 сплошными линиями. Как видно из рисунка, описать экспериментальные значения по формуле (3.5) не удастся.

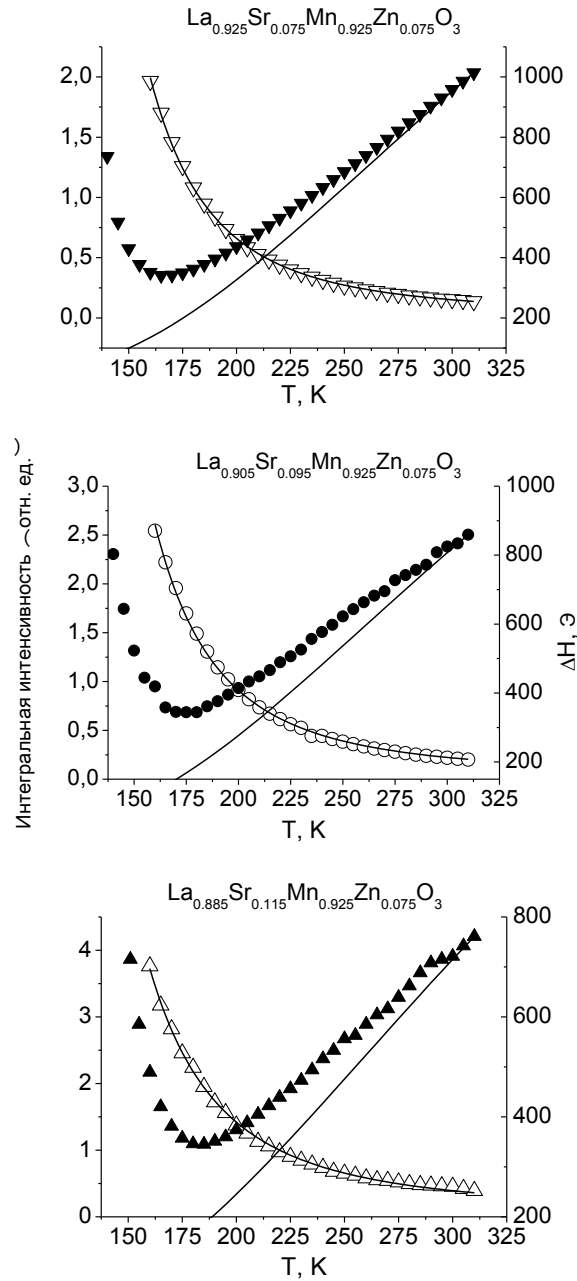


Рисунок 3.11 – Температурные зависимости интегральной интенсивности линии магнитного резонанса с $g \sim 2$ для $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{0.925}\text{Zn}_{0.075}\text{O}_3$ ($x=0.075$ – ($x=0.075$ – треугольники «вниз», $x=0.095$ – круги, $x=0.115$ – треугольники «вверх»). Сплошные линии – аппроксимация по закону (3.4) для интенсивности, и по закону (3.5) для ширины линии магнитного резонанса.

Во всей области измеряемых температур для $x=0.075$, 0.095 и 0.115 на рисунке 3.12 поведение интегральной интенсивности сигнала магнитного резонанса аппроксимировалось также законом Кюри-Вейсса. Как можно увидеть из рисунка 3.12, закон Кюри-Вейсса не описывает температурную зависимость интегральной интенсивности линии магнитного резонанса в диапазоне температур вблизи θ_{CW} . Путем линейной экстраполяции высокотемпературной части (пунктирные линии) обратной величины интегральной интенсивности по пересечению с осью абсцисс (рисунок 3.13) можно произвести оценку температуры Кюри θ_{CW} . Величины θ_{CW} приведены в таблице 3.2 во первом столбце и составили 174 К, 165 К и 159 К для $x = 7.5$, 9.5 и 11.5, соответственно. Как следует из выше сказанного, описать все температурные зависимости: ширины, положения, интегральной интенсивности и намагниченности в рамках моделей, представленных в литературе, не удастся.

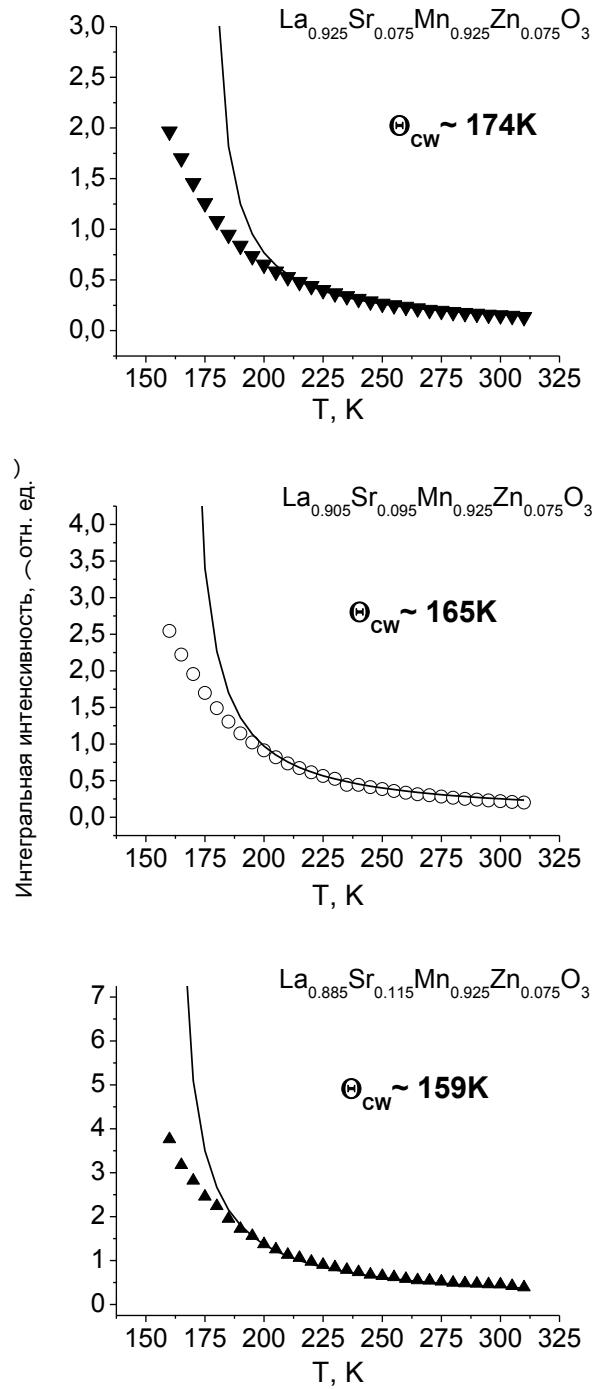


Рисунок 3.12 – Температурные зависимости интегральной интенсивности линии магнитного резонанса с $g \sim 2$ для $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{0.925}\text{Zn}_{0.075}\text{O}_3$ ($x=0.075$ – треугольники «вниз», $x=0.095$ – круги, $x=0.115$ – треугольники «вверх»). Сплошные линии – закон Кюри.

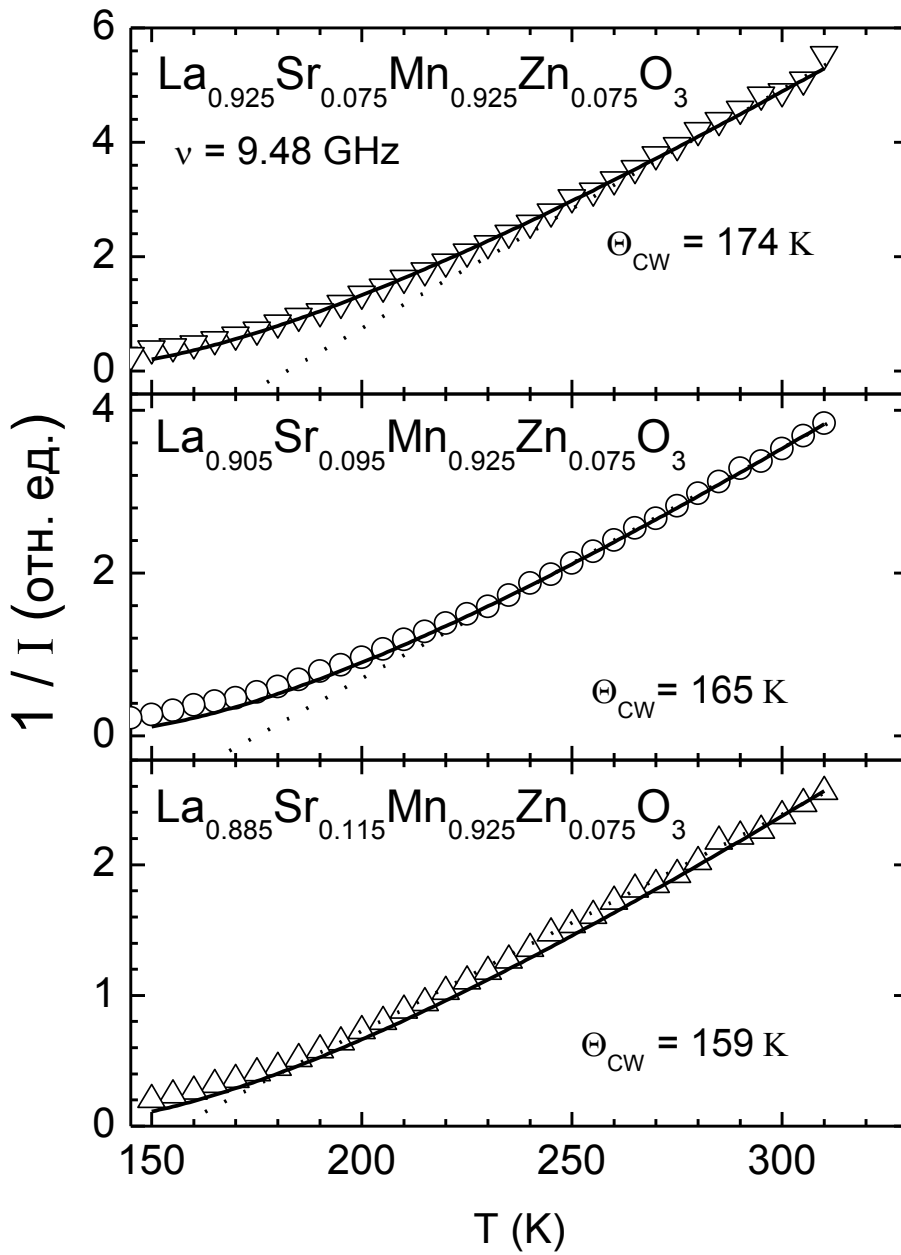


Рисунок 3.13 – Температурные зависимости обратной величины интегральной интенсивности спектра магнитного резонанса для $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{0.925}\text{Zn}_{0.075}\text{O}_3$ ($x=0.075$ – треугольники «вниз», $x=0.095$ – круги, $x=0.115$ – треугольники «вверх»). Сплошные кривые – расчет по формуле (3.19), пунктирные – закон Кюри.

Таблица 3.2 – Температуры Кюри для керамики $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{0.925}\text{Zn}_{0.075}\text{O}_3$. В первом столбце приведены температуры Кюри, полученные из линейной экстраполяции высокотемпературной части (пунктирные линии) обратной величины интегральной интенсивности по пересечению с осью абсцисс, во втором столбце приведены значения температуры Кюри, полученные из температурных зависимостей намагниченности по точкам перегиба, рис. 3.8.

x	$\theta_{CW}(\text{K})$	$T_i (\text{K})$
0.075	174± 10	146± 10
0.095	165± 10	142± 10
0.115	159± 10	152± 10

Необходимо отметить экспериментальную особенность поведения линии магнитного резонанса. В температурной зависимости ширины линии магнитного резонанса наблюдается минимум. С понижением температуры ширина линии магнитного резонанса начинает возрастать, предположительно, вследствие разброса направлений осей анизотропии суперпарамагнитных областей, что приводит к неоднородному уширению [9, 10]. С другой стороны, при повышении температуры ширина линии увеличивается, вероятно, из-за тепловых флуктуаций [9, 10]. При этом, как можно увидеть на рисунке 3.10, положение линии при понижении температуры сдвигается в более низкие магнитные поля из-за влияния поля анизотропии. Такое поведение температурных зависимостей положения и ширины линии магнитного резонанса качественно совпадает с ожидаемым поведением магнитного резонанса суперпарамагнитных частиц [10]. Происхождение флуктуаций поля анизотропии в нашем случае обусловлено взаимосвязью проводимости и намагниченности. При повышении температуры в полупроводниках $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{0.925}\text{Zn}_{0.075}\text{O}_3$ подвижность носителей заряда растет, поляризующее действие спинов из-за перескока (двойного обмена) меняется [12, 13], изменяя направление суммарного магнитного момента областей ферромагнитно коррелированных спинов. В связи с этим естественно попытаться более детально сопоставить результаты наблюдения с моделью суперпарамагнетизма, предложенной в [10].

Дополнительно необходимо учесть, что размеры ферромагнитно коррелированных областей в исследуемых областях могут меняться с температурой. При понижении температуры, по мере приближения к температуре фазового перехода T^* , размер ферромагнитно коррелированной области возрастает, происходит перколяция и наблюдается упорядочение во всем объеме образца. И, наоборот, при повышении температуры размеры ферромагнитно коррелированных областей в объеме образца уменьшаются. Согласно теоретическим оценкам, приведенным в работе [20],

ферромагнитная корреляция в малых областях парамагнитной фазы в манганитах может наблюдаться вплоть до температуры перехода из орторомбической в псевдокубическую фазу. Это приводит к тому, что эффективный магнитный момент $\mu_{eff} = M \cdot V$ и эффективная энергия анизотропии $W_{Aeff} = K_v \cdot V$ зависят от температуры, где M - намагниченность, K_v - энергия анизотропии, V - средний объем ферромагнитно коррелированной области.

Для аппроксимации экспериментальных данных в температурном диапазоне выше T^* использованы феноменологические температурные зависимости эффективного магнитного момента и эффективной энергии анизотропии ферромагнитно коррелированной области:

$$\mu_{eff} = \frac{\mu}{1 - T^*/T}, \quad (3.6)$$

$$W_{Aeff} = \frac{W_A}{1 - T^*/T}. \quad (3.7)$$

В случае одноосной магнитной анизотропии, для частоты свободной прецессии анизотропной суперпарамагнитной частицы в работе Ю.Л. Райхера [10] получено выражение:

$$\omega_0^{(u)} = \gamma \left[H + 2 \frac{K_u}{M_s} \frac{L_2}{L_1} P_2(\cos \vartheta) \right], \quad (3.8)$$

где K_u - объемный коэффициент одноосной анизотропии суперпарамагнитной частицы, при этом энергия анизотропии частицы выражается как: $W_A = K_u V$, где V - объем суперпарамагнитной частицы,

M_s -- намагниченность суперпарамагнитной частицы, при этом магнитный момент частицы по определению выражается как: $\mu = M_s V$,

$L_j \equiv \langle P_j \rangle_0$, $P_j(x)$ -- полином Лежандра j -го порядка от аргумента $x = \cos \vartheta$, а оператор $\langle \cdot \rangle_0$ означает усреднение по равновесной функции распределения $W_0(x)$, которая в случае одноосной анизотропии имеет следующий вид:

$$W_0 = Z_0^{-1} \exp(-U_0/k_B T) = \frac{1}{4\pi} \frac{\mu H_0}{k_B T} \exp(-(\mu H_0/k_B T) \cos \vartheta), \quad (3.9)$$

где

$$\begin{aligned} Z_0 &= \int \exp(-U_0/k_B T) d\mathbf{e} = \int \exp(-\mu H_0 \cos \vartheta/k_B T) \sin \theta d\theta d\varphi = \\ &= (2\pi/\xi_0) [\exp(\xi_0) - \exp(-\xi_0)] \end{aligned}$$

где $\xi = \mu H_0/k_B T$.

Получим соотношение для L_1 , зная что $P_1(x) = x$:

$$\begin{aligned} L_1 &\equiv \langle P_1 \rangle_0 = \int P_1(\vartheta) W_0(\vartheta, \varphi) d\mathbf{e} = Z_0^{-1} 2\pi \int_0^\pi \cos \vartheta \exp(-\mu H_0 \cos \vartheta/k_B T) \sin \theta d\theta = \\ &= Z_0^{-1} 2\pi \int_0^\pi \cos \vartheta \exp(-\mu H_0 \cos \vartheta/k_B T) d(-\cos \theta) = \\ &= Z_0^{-1} 2\pi \int_0^\pi \cos \vartheta \exp(-\xi_0 \cos \vartheta) d(-\cos \theta) = Z_0^{-1} \frac{2\pi}{\xi_0^2} \int_{\xi_0}^{-\xi_0} x \exp(x) dx = \\ &= Z_0^{-1} \frac{2\pi}{\xi_0^2} \left[x \exp(x) \Big|_{-\xi_0}^{\xi_0} - \int_{-\xi_0}^{\xi_0} \exp(x) x dx \right] = \\ &= Z_0^{-1} \frac{2\pi}{\xi_0^2} [\xi_0 (\exp(\xi_0) + \exp(-\xi_0)) - (\exp(\xi_0) - \exp(-\xi_0))] \end{aligned}$$

Учитывая что $Z_0 = (2\pi/\xi_0) [\exp(\xi_0) - \exp(-\xi_0)]$, получаем

$$L_1 = \frac{1}{\xi_0} \left[\xi_0 \frac{(\exp(\xi_0) + \exp(-\xi_0))}{(\exp(\xi_0) - \exp(-\xi_0))} - 1 \right] = \text{cth} \xi_0 - \frac{1}{\xi_0} - \text{функция Ланжевена.} \quad (3.10)$$

Аналогично, получим соотношение для L_2 , зная что $P_2 = \frac{1}{2}(3 \cos^2 \vartheta - 1)$:

$$\begin{aligned}
L_2 &\equiv \langle P_2 \rangle_0 = \int P_2(\vartheta) W_0(\vartheta, \varphi) d\mathbf{e} = Z_0^{-1} 2\pi \int_0^\pi \frac{1}{2} (3 \cos^2 \vartheta - 1) \exp(-\mu H_0 \cos \vartheta / k_B T) \sin \theta d\theta = \\
&= Z_0^{-1} 2\pi \int_0^\pi \frac{1}{2} (3 \cos^2 \vartheta - 1) \exp(-\mu H_0 \cos \vartheta / k_B T) d(-\cos \theta) = \\
&= Z_0^{-1} 2\pi \int_0^\pi \frac{1}{2} (3 \cos^2 \vartheta - 1) \exp(-\xi_0 \cos \vartheta) d(-\cos \theta),
\end{aligned}$$

где обозначим $\xi_0 = \mu H_0 / k_B T$, тогда $Z_0 = (2\pi / \xi_0) [\exp(\xi_0) - \exp(-\xi_0)]$ и

$$\begin{aligned}
L_2 &= Z_0^{-1} \frac{2\pi}{\xi_0} \int_{-\xi_0}^{\xi_0} \frac{1}{2} \left(3 \frac{1}{\xi_0^2} x^2 - 1 \right) \exp(x) d(x) = Z_0^{-1} \frac{2\pi}{\xi_0} \int_{-\xi_0}^{\xi_0} \frac{1}{2} \left(3 \frac{1}{\xi_0^2} x^2 - 1 \right) d(\exp(x)) = \\
&= Z_0^{-1} \frac{2\pi}{\xi_0} \left[\frac{1}{2} \left(3 \frac{1}{\xi_0^2} x^2 - 1 \right) \exp(x) \Big|_{-\xi_0}^{\xi_0} - \frac{3}{\xi_0^2} \int_{-\xi_0}^{\xi_0} \exp(x) x dx \right] = \\
&= Z_0^{-1} \frac{2\pi}{\xi_0} \left[\frac{1}{2} \left(3 \frac{1}{\xi_0^2} x^2 - 1 \right) \exp(x) \Big|_{-\xi_0}^{\xi_0} - \frac{3}{\xi_0^2} \left\{ x \exp(x) \Big|_{-\xi_0}^{\xi_0} - \int_{-\xi_0}^{\xi_0} \exp(x) dx \right\} \right] = \\
&= Z_0^{-1} \frac{2\pi}{\xi_0} \left[\frac{1}{2} \left(3 \frac{1}{\xi_0^2} x^2 - 1 \right) \exp(x) \Big|_{-\xi_0}^{\xi_0} - \frac{3}{\xi_0^2} \left\{ x \exp(x) \Big|_{-\xi_0}^{\xi_0} - \exp(x) \Big|_{-\xi_0}^{\xi_0} \right\} \right]. \\
L_2 &= Z_0^{-1} \frac{2\pi}{\xi_0} \left[\frac{1}{2} \left(3 \frac{1}{\xi_0^2} x^2 - 1 \right) \exp(x) \Big|_{-\xi_0}^{\xi_0} - \frac{3}{\xi_0^2} \left\{ x \exp(x) \Big|_{-\xi_0}^{\xi_0} - \exp(x) \Big|_{-\xi_0}^{\xi_0} \right\} \right] = \\
&= Z_0^{-1} \frac{2\pi}{\xi_0} \left[\frac{1}{2} \left(3 \frac{1}{\xi_0^2} \xi_0^2 - 1 \right) (\exp(\xi_0) - \exp(-\xi_0)) - \right. \\
&\quad \left. - \frac{3}{\xi_0^2} \{ \xi_0 (\exp(\xi_0) + \exp(-\xi_0)) - (\exp(\xi_0) - \exp(-\xi_0)) \} \right] = \\
&= Z_0^{-1} \frac{2\pi}{\xi_0} \left[(\exp(\xi_0) - \exp(-\xi_0)) - \right. \\
&\quad \left. - \frac{3}{\xi_0^2} \{ \xi_0 (\exp(\xi_0) + \exp(-\xi_0)) - (\exp(\xi_0) - \exp(-\xi_0)) \} \right] = \\
&= Z_0^{-1} \frac{2\pi}{\xi_0} \left[\left(1 + \frac{3}{\xi_0^2} \right) (\exp(\xi_0) - \exp(-\xi_0)) - \frac{3}{\xi_0} (\exp(\xi_0) + \exp(-\xi_0)) \right].
\end{aligned}$$

Учитывая что $Z_0 = (2\pi / \xi_0) [\exp(\xi_0) - \exp(-\xi_0)]$, получаем

$$L_2 = \frac{1}{[\exp(\xi_0) - \exp(-\xi_0)]} \left[\left(1 + \frac{3}{\xi_0^2} \right) (\exp(\xi_0) - \exp(-\xi_0)) - \frac{3}{\xi_0} (\exp(\xi_0) + \exp(-\xi_0)) \right] =$$

$$= \left(1 + \frac{3}{\xi_0^2} \right) - \frac{3 \exp(\xi_0) + \exp(-\xi_0)}{\xi_0 \exp(\xi_0) - \exp(-\xi_0)} = \left(1 + \frac{3}{\xi_0^2} \right) - \frac{3}{\xi_0} \operatorname{cth} \xi_0 = 1 - \frac{3}{\xi_0} \left(\operatorname{cth} \xi_0 - \frac{1}{\xi_0} \right) = 1 - \frac{3}{\xi} L_1.$$

В итоге,

$$L_2 = 1 - \frac{3}{\xi} L_1. \quad (3.11)$$

Чтобы получить выражение для резонансной частоты

$$\omega_0^{(u)} = \gamma \left[H + 2 \frac{K_u}{M_s} \frac{L_2}{L_1} P_2(\cos \vartheta) \right],$$

необходимо также усреднить по всем

возможным направлениям величину $P_2(\cos \vartheta)$, в результате получаем:

$$\langle \omega_0^{(u)} \rangle_0 = \gamma \left[H + 2 \frac{K_u}{M_s} \frac{L_2}{L_1} \langle P_2(\cos \vartheta) \rangle_0 \right] = \gamma \left[H + 2 \frac{K_u}{M_s} \frac{L_2^2}{L_1} \right].$$

Так как $L_2 = 1 - \frac{3}{\xi_0} L_1$,

$$\frac{K_u}{M_s} = \frac{K_u V}{M_s V} = \frac{W_A}{\mu} = H_0 \frac{W_A/k_B T}{\mu H_0/k_B T} = H_0 \frac{\sigma}{\xi_0},$$

где $\sigma = K_u/k_B T$ – это отношение

энергии анизотропии частицы к ее тепловой энергии, в итоге можем записать

$$\frac{\langle \omega_0^{(u)} \rangle_0}{\gamma} \equiv H_0 = \left[H + 2 \frac{\sigma}{\xi_0} H_0 \frac{L_2^2}{L_1} \right],$$

$$H = H_0 \left(1 - 2\sigma \frac{(\xi_0 - 3L_1)^2}{\xi_0^3 L_1} \right),$$

$$H = H_0 \left(1 \pm 2|\sigma| \frac{(\xi_0 - 3L_1)^2}{\xi_0^3 L_1} \right), \quad (3.12)$$

где следует учитывать знак константы магнитной анизотропии частицы $\sigma = \pm|\sigma|$, который определяется знаком константы анизотропии K_u суперпарамагнитной частицы.

Также в работе Райхера получен результат для интегральной интенсивности сигнала магнитного резонанса суперпарамагнитной частицы [9, 10]:

$$I \propto \mu L_1. \quad (3.13)$$

Также в работе [10] получены вклады суперпарамагнитного и неоднородного вклада в ширину линии ансамбля магнитно-одноосных суперпарамагнитных частиц:

$$\Delta_s H = \frac{2}{\sqrt{3}} \frac{\omega_0}{\gamma} \alpha \frac{\xi_0 - L_1}{\xi_0 L_1}, \quad \Delta_u H = 3 \frac{\omega_0}{\gamma} \varepsilon \frac{L_2}{L_1}, \quad (3.14)$$

где α - безразмерная константа релаксации, $\varepsilon = \frac{K_u \gamma}{M_s \omega_0}$, K_u - одноосная

константа магнитной анизотропии частицы.

Учитывая, что $\frac{\omega_0}{\gamma} \equiv H_0$ перепишем полученные соотношения:

$$\Delta_s H = \frac{2\alpha H_0}{\sqrt{3}} \frac{\xi_0 - L_1}{\xi_0 L_1},$$

$$\Delta_u H = 3 \frac{\omega_0}{\gamma} \varepsilon \frac{L_2}{L_1} = 3H_0 \frac{K_u \gamma}{M_s \omega_0} \frac{L_2}{L_1} = 3H_0 \frac{K_u}{M_s \omega_0 / \gamma} \frac{L_2}{L_1} = 3H_0 \frac{K_u V / k_B T}{M_s H_0 / k_B T} \frac{L_2}{L_1},$$

$$\Delta_u H = 3\sigma H_0 \frac{L_2}{\xi_0 L_1},$$

где $\sigma = K_u / k_B T$, и, зная, что $L_2 = 1 - \frac{3}{\xi_0} L_1$ в итоге получаем

$$\Delta_u H = 3\sigma H_0 \frac{\xi_0 - 3L_1}{\xi_0^2 L_1}. \quad (3.15)$$

Для аппроксимации температурной зависимости ширины, положения и интенсивности линии магнитного резонанса воспользуемся результатами теории Ю.Л. Райхера и В.И. Степанова [9, 10], в которой получены выражения для высокотемпературного ΔH_s и низкотемпературного ΔH_u

вкладов в ширину линии ансамбля суперпарамагнитных частиц с одноосной анизотропией, с учетом дополнений, введенных выше:

$$\Delta H_s = \frac{2\alpha}{\sqrt{3}} H_0 \frac{(\xi_0 - L_1)}{\xi_0 L_1}, \quad (3.16)$$

$$\Delta H_U = 3\sigma H_0 \frac{\xi_0 - 3L_1}{\xi_0^2 L_1}, \quad (3.17)$$

$$H_{res} = H_0 \left(1 - 2\varepsilon_A \frac{(\xi_0 - 3L_1)^2}{\xi_0^3 L_1} \right), \quad (3.18)$$

$$I \sim \mu_{eff} L_1, \quad (3.19)$$

где H_0 - резонансное значение магнитного поля, $\xi_0 = \frac{\mu_{eff} H_0}{k_B T}$,

$L_1 = \coth \xi_0 - \frac{1}{\xi_0}$ - функция Ланжевена, α - безразмерная константа

релаксации, $\varepsilon_A = \frac{W_{Aeff}}{k_B T}$, W_{Aeff} - эффективная энергия анизотропии

суперпарамагнитной частицы.

Сплошные линии температурной зависимости интегральной интенсивности, представленные на рисунке 3.13, построены по формуле (3.19) аналогично [107].

Полученные из аппроксимации температурной зависимости ширины, положения и интенсивности линии магнитного резонанса исследуемых образцов величины магнитный момент, энергия анизотропии ферромагнитно коррелированных областей, а также безразмерная константа релаксации, температура упорядочения представлены в таблице 3.3. Поле анизотропии рассчитывалось по формуле $H_A = 2W_A/\mu$ [49]. Температура T^* была определена из анализа температурных зависимостей интегральной интенсивности (по формуле (3.19)) и намагниченности (по формуле (3.6)) с точностью ± 10 К.

В среднем величина магнитного момента ферромагнитно коррелированных областей спинов в керамике $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{0.925}\text{Zn}_{0.075}\text{O}_3$ составила $\mu = (175 \pm 5) \cdot \mu_B$, безразмерная константа релаксации $\alpha = 0.025 \pm 0.005$, резонансное поле $H_0 = 3400 \pm 10$ Э. Принимая во внимание, что магнитный момент иона Mn^{3+} в перовскитах составляет порядка $3.5 \mu_B$ [108], получаем, что ферромагнитно коррелированные области в исследуемых образцах содержат порядка 50 ионов марганца. Если учесть, что период решетки составляет порядка 5-7 Å [109], тогда средний линейный размер ферромагнитно коррелированной области составляет $V \sim 1-2$ нм. Таким образом, минимальный объем ферромагнитно коррелированной области составляет $V \sim 1$ нм³.

Температура блокировки $T_b = \frac{K_v V}{25k_B}$ [110] меньше температуры T^* , на поведение спектра фактически не влияет. Величины магнитного момента ферромагнитно коррелированной области, полученные из описания температурной зависимости ширины, положения и обратной интегральной интенсивности линий совпадают.

Известно, что изменение симметрии ближайшего окружения иона Mn приводит резкому излому температурной зависимости ширины линии магнитного резонанса [24]. Температурные зависимости ширин линий в $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{0.925}\text{Zn}_{0.075}\text{O}_3$ меняются достаточно плавно вплоть до 300К. Это позволяет нам предположить, что области ферромагнитно коррелированных спинов существуют во всем исследованном температурном диапазоне.

Таблица 3.3 – Характеристики областей ферромагнитно коррелированных спинов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{0.925}\text{Zn}_{0.075}\text{O}_3$. В первом столбце приведены значения магнитного момента, во втором столбце приведены значения энергии анизотропии, в третьем – значения полей анизотропии, в пятом – температуры упорядочения T^* , в шестом – температуры Кюри-Вейсса.

x	μ, μ_B	$K_V,$ 10^4 Дж/м^3	$H_A, \text{ Э}$	$T^*, \text{ К}$	$\theta_{CW}, \text{ К}$
0.075	179	4.08	678	132	174
0.095	176	2.99	506	134	165
0.115	175	4.43	753	135	159

Для суперпарамагнитных частиц есть характерная температура, температура «блокировки» – 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, появляется различие в характерном времени эксперимента, что приводит к спектру блокирующих температур, обусловленному данным разбросом. При температурах ниже 170К, в поведении магнитной восприимчивости наблюдается влияние ферромагнитно коррелированных областей с разбросом осей анизотропии. Данный результат согласуется с сильно затянутым спадом магнитной проницаемости $\mu(T)$ и некоторым ее увеличением при приближении к 300 К (рисунок 3.14).

Измерения температурной зависимости намагниченности проведены Баделиным А.Г. в Астраханском государственном университете.

На рисунке 3.14 приведены температурные зависимости намагниченности образцов, измеренные в поле 5600 Э. Величины температур упорядочения T^* получены из фитирования температурной зависимости намагниченности образцов по формуле (3.3). На температурной зависимости намагнисенности показаны температуры Кюри θ_{CW} (черные треугольники «вверх»), температуры упорядочения T^* (черные кружки), полученные из анализа температурной зависимости намагниченности, и температуры упорядочения, определенные из анализа температурной зависимости интегральной интенсивности по формуле (3.19) (черные треугольники «вниз»).

H = 5600 э

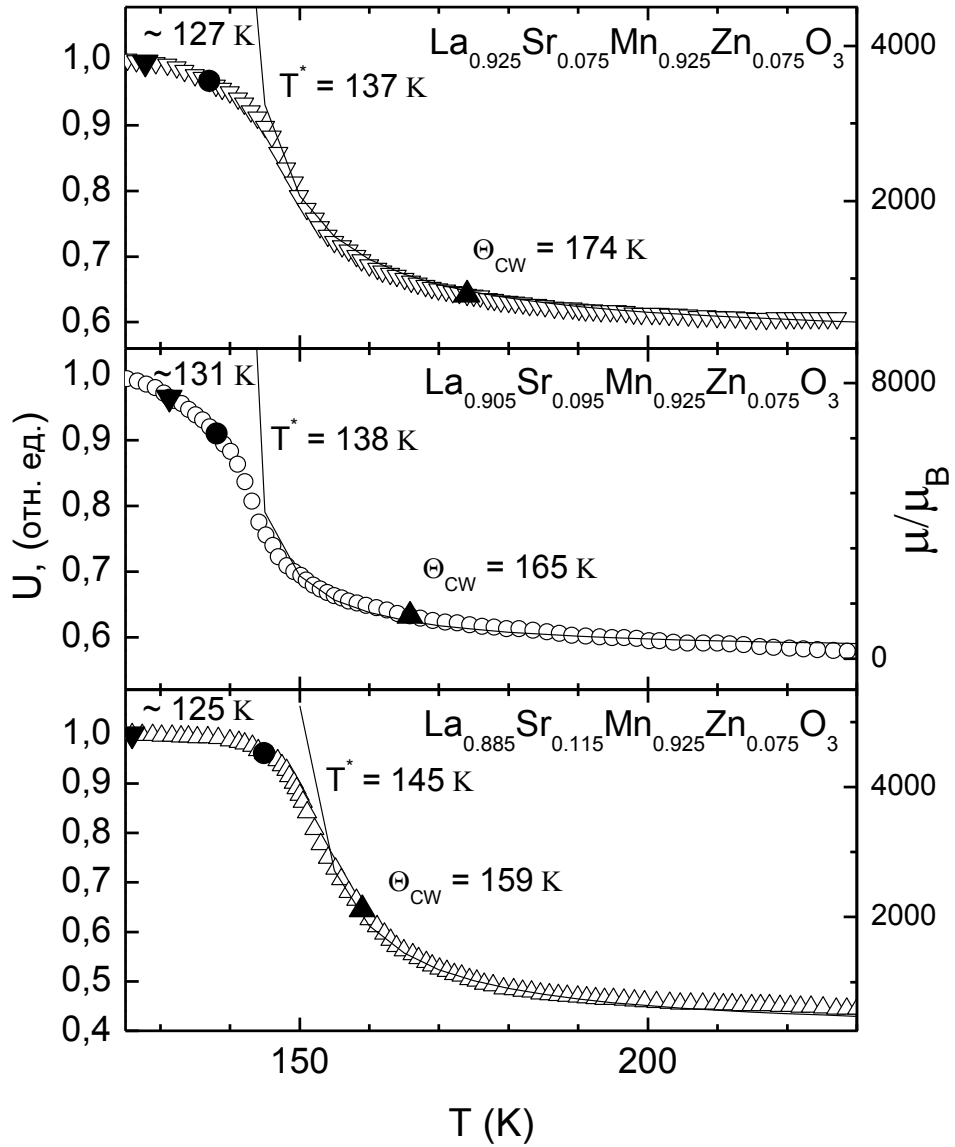


Рисунок 3.14 – Температурные зависимости намагниченности образцов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{0.925}\text{Zn}_{0.075}\text{O}_3$ ($x=0.075$, $x=0.095$, $x=0.115$). Треугольниками вверх обозначены температуры, полученные из аппроксимации обратной величины температурной зависимости интегральной интенсивности линии магнитного резонанса, кружками – точки перегиба, треугольниками вниз – величины температур упорядочения T^* .

3.3. Выводы

Проведено изучение магнитных и проводящих свойств керамики $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{0.925}\text{Zn}_{0.075}\text{O}_3$ ($x = 0.075; 0.095; 0.115$) методом магнитного резонанса и измерений удельной проводимости и намагниченности. Установлено, что при $x=0.095$ в температурной области от 190К до 228К наблюдается ярко выраженная зависимость удельного сопротивления от магнитного поля. Для образцов с $x=0.075$ и $x=0.115$ подобное поведение не наблюдается.

В спектрах магнитного резонанса данных соединений наблюдается одна линия, обусловленная ионами марганца, с постоянным значением $g \approx 1.995$ в интервале температур от 170К до 310К. Также, в диапазоне температур от 170К до 310К наблюдалось линейное увеличение ширины линии магнитного резонанса с ростом температуры, при этом тангенс угла наклона температурной зависимости ширины линии магнитного резонанса уменьшается с ростом концентрации стронция. Ниже 170К ширина линии магнитного резонанса при понижении температуры увеличивается.

Температурные зависимости спектров магнитного резонанса во всей области измеряемых температур имеют особенности, характерные для магнитного резонанса суперпарамагнитных частиц. В результате аппроксимации температурной зависимости спектров магнитного резонанса получена оценка размера ферромагнитно коррелированных областей 1-2нм, намагниченность $M = (175 \pm 10) \mu_B$ и величина их энергии магнитной анизотропии, которая составила $W_a = 2.412\text{К}, 2.964\text{К}, 3.217\text{К}$; коэффициент затухания $\alpha = 0.025 \pm 0.004$; температура упорядочения $T^* = 141\text{К}, 138\text{К}, 145\text{К}$ для $x = 0.075, 0.095, 0.115$ соответственно.

Результаты третьей главы опубликованы в [A2, A3], [A8-A22] и доложены на следующих конференциях: «Конференция Молодых ученых Казанского физико-технического института» 13 апреля 2010 года, Казань; XIII Международный, междисциплинарный симпозиум «Порядок,

беспорядок и свойства оксидов» ODPO-13 16 – 21 сентября 2010 года, Ростов-на-Дону — пос. Лоо; XIV Международный, междисциплинарный симпозиум «Порядок, беспорядок и свойства оксидов» ODPO-14 14 – 19 сентября 2011 года, Ростов-на-Дону — пос. Лоо; Международная конференция «Спиновая физика, спиновая химия и спиновые технологии» 1 – 5 ноября 2011 года, Казань; «XII Всероссийская молодежная школа-семинар по проблемам физики конденсированного состояния вещества» СПФКС-12 14 – 20 ноября 2011 года, Казань; 8-я Зимняя молодежная школа-конференция с международным участием «Магнитный резонанс и его приложения» Spinus 28 ноября – 3 декабря 2011 года, Санкт-Петербург; Молодежная научная школа «Магнитный резонанс и магнитные явления в химической и биологической физике», 16 - 21 июля 2012, Новосибирск; XV Международный, междисциплинарный симпозиум «Порядок, беспорядок и свойства оксидов», ODPO-15, 7 – 12 сентября 2012 года, Ростов-на-Дону — пос. Лоо; XXII Международная конференция «Новое в магнетизме и магнитных материалах», НМММ-XXII, 17 сентября – 21 сентября 2012 г., Астрахань; II конференция «Молодежь и инновации Татарстана», 10 – 12 октября 2012 г., Казань; XV Международная Научная Молодежная Школа «Актуальные проблемы магнитного резонанса и его применений», 22 – 26 октября 2012 года, Казань; III конференция «Молодежь и инновации Татарстана», 16 – 17 апреля 2013 г., Казань; Международный симпозиум «Modern development of magnetic resonance», 24 – 28 сентября 2013 г., Казань; V конференция «Молодежь и инновации Татарстана», 15 – 16 апреля 2014 г., Казань; «Итоговая конференция молодых ученых Казанского физико-технического института», 24 апреля 2014 г

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные результаты настоящей диссертации заключаются в следующем:

1. Зарегистрированы спектры магнитного резонанса $\text{Eu}_{0.6}\text{La}_{0.4-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.1; 0.13; 0.15; 0.17; 0.2$) в широком температурном диапазоне от 90 до 400 К, в X- и Q- диапазонах.
2. Получены температурные зависимости положения линий и интегральных интенсивностей спектров магнитного резонанса в $\text{Eu}_{0.6}\text{La}_{0.4-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ с $x=0.13; 0.15; 0.17$ и 0.2 в температурном интервале от 100К до 300К в X - и Q – диапазонах.
3. Установлены границы существования гриффитс-подобной фазы в соединениях $\text{Eu}_{0.6}\text{La}_{0.4-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, ограниченной концентрациями $0.1 \leq x < 0.3$ в температурной области $T_C \leq T \leq T_G \approx 270\text{K}$.
4. Измерены спектры магнитного резонанса в керамике $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{0.925}\text{Zn}_{0.075}\text{O}_3$ с различной концентрацией допирования ($x=0.075; 0.095; 0.115$).
5. По данным измерений температурной зависимости проводимости образцов установлено, что при $x=0.095$ в температурной области от 190К до 228К наблюдается ярко выраженная зависимость удельного сопротивления от магнитного поля. Для образцов с $x=0.075$ и $x=0.115$ подобное поведение не наблюдается.
6. По данным магнитного резонанса обнаружено существование электронного фазового расслоения в легированных цинком лантан – стронциевых манганитах $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{0.925}\text{Zn}_{0.075}\text{O}_3$ ($x = 0.075; 0.095; 0.115$).
7. Определены параметры магнитной анизотропии и установлены размеры ферромагнитно - коррелированных областей в парамагнитной фазе

керамики $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{0.925}\text{Zn}_{0.075}\text{O}_3$ ($x = 0.075; 0.095; 0.115$), которые составляют порядка 1-2 нм.

БЛАГОДАРНОСТИ

В заключении автор работы выражает огромную благодарность научному руководителю Рушане Михайловне Ереминой за постановку задачи и научное руководство, Баделину А.Г., Глазырину К.В., Муковскому Я.М., Евсеевой А.В. за научное сотрудничество и приготовление образцов, сотруднику учебно-научной лаборатории ядерной физики кафедры физики твердого тела Института физики КФУ Пятаеву А.В. за измерения мёссбауэровских спектров, сотруднику лаборатории радиационной физики КФТИ КазНЦ РАН Лядову Николаю за измерения на электронном сканирующем микроскопе с микроанализом EVO SOXVP изучаемых образцов, сотрудникам лаборатории радиоспектроскопии диэлектриков КФТИ КазНЦ РАН Валерию Федоровичу Тарасову, Владимиру Андреевичу Уланову, Ильшату Имаметдиновичу Фазлижанову, Житейцеву Евгению, Гавриловой Татьяне, а также сотрудникам лаборатории спиновой физики и спиновой химии Ивану Яцыку, Мингалиевой Людмиле, а также priv.-doz. dr. Hans-Albrecht Krug von Nidda и N. Pascher за оказанную поддержку в проведении экспериментов, освоении экспериментальной техники электронного парамагнитного резонанса, обсуждении полученных результатов. Автор также выражает благодарность Михаилу Васильевичу Еремину, Надиру Нургаязовичу Гарифьянову, Ильдару Абдулкабировичу Файзрахманову, Юрию Ивановичу Таланову, Рустаму Ильдусовичу Хайбуллину, Наталье Евгеньевне Домрачевой за обсуждение полученных результатов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Myron, B. Salamon The physics of manganites: Structure and transport / Salamon Myron B., Jaime Marcelo // *Reviews of Modern Physics*. – 2001. – Vol. 73 – P.583.
2. Dagotto, E. Colossal magnetoresistant materials: the key role of phase separation / E. Dagotto, T. Hotta, A. Moreo // *Phys. Rep.* – 2001. – Vol. 344 – P.153
3. Нагаев, Э.Л. Манганиты лантана и другие магнитные проводники с гигантским магнитосопротивлением/ Э.Л. Нагаев // *УФН*. – 1996. – Т. 166 – С. 833.
4. Control of ferroelectric phase by chemical pressure in (Gd, Tb)MnO₃ crystals / K. Noda, S. Nakamura, H. Kuwahara // *IEEE Transactions on Magnetics*. – 2005. – Vol. 41 – P.2814.
5. Colossal Effects in Transition Metal Oxides Caused by Intrinsic Inhomogeneities / Burgy J., Mayr M., Martin-Mayor V. et.al. // *Phys. Rev. Lett.* – 2001. – Vol. 87 – P.277202.
6. Характеристики фазово-расслоенного состояния мангапитов и их связь с транспортными и магнитными свойствами / К.И. Кугель, А.О. Сбойчиков, А.Л. Рахманов и др. // *ЖЭТФ* – 2004. – Т. 125, №3 – С.648.
7. Magnetic resonance probe of the phase separation in Eu_{0.7}Pb_{0.3}MnO₃ single crystal / Volkov N.V, Petrakovskii G.A., Sablina K.A. et al. // *JMMM*. – 2003. – Vol. 258. - P.302.
8. Двухфазное парамагнитно-ферромагнитное состояние в монокристалле манганита лантана La_{0.7}Pb_{0.3}MnO₃ / Волков Н. В., Петраковский Г.А., Васильев В.Н. и др. // *ФТТ*. – 2002. – Т. 44, № 7. – С.1290.
9. Райхер, Ю.Л. Влияние тепловых флуктуаций на форму линии ФМР в дисперсных ферромагнетиках / Ю.Л. Райхер, В.И. Степанов // *ЖЭТФ*. – 1992. – Т. 101, № 4 – С.1409.

10. Raikher, Yu.L. Magnetization dynamics of single-domain particles by superparamagnetic theory / Yu.L. Raikher, V.I. Stepanov // JMMM. – 2007. – Vol. 316. – P.417.
11. ESR study in lightly doped $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ / V. A. Ivanshin, J. Deisenhofer, H.-A. Krug von Nidda et al. // Phys. Rev. B. – 2000. – Vol. 61. – P.6213.
12. Zener, C. Interaction between the d-Shells in the Transition Metals. II. Ferromagnetic Compounds of Manganese with Perovskite Structure/ C. Zener // Phys. Rev. – 1951. – Vol. 82 – pp.403.
13. Anderson, P. W. Considerations on Double Exchange / P.W.Anderson, H. Hasegawa // Phys. Rev. – 1955. – Vol. 100 – P.675.
14. Wollan, E.O. Neutron Diffraction Study of the Magnetic Properties of the Series of Perovskite-Type Compounds $[(1-x)\text{La}, x\text{Ca}]\text{MnO}_3$ / E. O. Wollan, W. S. Koehler // Phys. Rev. – 1955. – Vol. 100 – P.545.
15. Coey, J. M. D. Mixed-valence manganites / J. M. D. Coey, M. Viret & S. von Molnar // Advanced in Physics. – 1999. – Vol. 48 – P.167.
16. Structural, magnetic, and electrical properties of single-crystalline $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($0.4 < x < 0.85$) / J. Hemberger, A. Krimmel, T. Kurz et al. // Phys. Rev. B. – 2002. – Vol. 66. – P.094410.
17. Observation of a Griffiths Phase in Paramagnetic $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ / J. Deisenhofer, D. Braak, H.-A. Krug von Nidda et al. // Phys. Rev. Lett. – 2005. – Vol. 95. – P.257202.
18. Индуцированные сильным магнитным полем фазовые переходы в электронно-легированных манганитах / А.М. Кадомцева, Ю.Ф. Попов, Г.П. Воробьев и др. // ФТТ. – 2006. – Т.48, №.11. – С.2014.
19. Hu, C.D. The electron-paramagnetic resonance linewidth of double-exchange interaction systems / C.D. Hu // J. Phys.: Condens. Matter – 2004. – Vol. 16 – P.6293.
20. Orbital Order and Spin Relaxation in $\text{La}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{MnO}_3$ / B.I. Kochelaev, E. Shilova, J. Deisenhofer et al. // Mod. Phys. Lett B – 2003. – Vol. 17 – P.469.

21. Orbital order parameter in $\text{La}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{MnO}_3$ probed by electron spin / J. Deisenhofer, B.I. Kochelaev, E. Shilova et al. // *Phys. Rev. B* – 2003. – Vol. 68 – P.214427.
22. EPR linewidths in $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$: $0 < x < 1$ / D.L. Huber, G. Alejandro, A. Caneiro et al. // *Phys. Rev. B* – 1999. – Vol.60 – P.12155.
23. Temperature dependence of the ESR linewidth in the paramagnetic phase ($T > T_C$) of $\text{R}_{1-x}\text{B}_x\text{MnO}_{3+\delta}$ ($\text{R}=\text{La},\text{Pr}$; $\text{B}=\text{Ca},\text{Sr}$) / C. Rettori, D. Rao, J. Singley et al. // *Phys. Rev. B* – 1997. - Vol. 55 – P.3083.
24. Ступенчатые изменения в температурной зависимости ширины линии ЭПР монокристаллов $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ / И.В. Яцык, Р.М. Еремина, М.М. Шакирзянов, Я.М. Муковский, Х.А. Круг фон Нидда, А. Лоидл // *Письма в ЖЭТФ*. – 2008. – Т.87, №.8.– С.517.
25. Определение области существования ферромагнитных nanoобразований в парафазе $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ методом ЭПР / Р. М. Еремина, И. В. Яцык, Я. М. Муковский // *Письма в ЖЭТФ*. – 2007. – Т. 85, №1 – С.57.
26. Каган, М.Ю. Неоднородные фазовые состояния и фазовое расслоение в манганитах / М.Ю. Каган К.И. Кугель // *УФН*. – 2001. – Т.171, №.6 – С.577.
27. Нагаев, Э.Л. Основное состояние и аномальный магнитный момент электронов проводимости в антиферромагнитном полупроводнике / Э.Л. Нагаев Э.Л. // *Письма в ЖЭТФ*. – 1967. – Т. 6., № 1 – С.484.
28. Нагаев, Э.Л. Ферромагнитные микрообласти в полупроводниковом антиферромагнетике / Э.Л. Нагаев // *ЖЭТФ*. – 1968. – Т. 54. № 1. – С.228.
29. Нагаев, Э.Л. Неоднородное ферро-антиферромагнитное состояние магнитных полупроводников / Э.Л. Нагаев // *Письма в ЖЭТФ*. – 1972. – Т.16, №10 – С.558.
30. Kashin, V.A. Inhomogeneous states of antiferromagnetic and magnetoexcitonic semiconductors / V.A. Kashin, Nagaev E.L. // *JETP*. – 1974. – Vol.39, №6 – P.1036.

31. Kasuya, T. Stability condition for the paramagnetic polaron in magnetic semiconductor / T. Kasuya, A. Yanase, T. Takeda // *Solid State Com.* – 1970. – Vol.8., № 19. – P.1543.
32. Кривоглаз, М.А. Флуктуационные состояния электронов / М.А. Кривоглаз // *УФН.* – 1973. – Т.111., №4. – С.617.
33. Кривоглаз, М.А. Носители тока в ферромагнитных полупроводниках. Случай сильного взаимодействия / М.А. Кривоглаз, А.А. Трущенко // *ФТТ.* – 1969. – Т.11, № 11. – С. 3119.
34. Кривоглаз, М. А. Подвижность и эффективная масса флуктуонов / Кривоглаз М.А. // *УФН.* – 1970. – Т.12 – С.3496.
35. Kasuya, T. Mobility of large paramagnetic polaron / T. Kasuya, A. Yanase and T. Takeda // *Solid State Commun.* – 1970. – Vol.8 – P.1551.
36. Характеристики фазово-расслоенного состояния мангапитов и их связь с транспортными и магнитными свойствами / К.И. Кугель, А.О. Сбойчиков, А.Л. Рахманов и др. // *ЖЭТФ* – 2004. – Т. 125, №3 – С.648.
37. Микроскопическое фазовое расслоение в монокристалле $\text{La}_{0.9}\text{MnO}_3$ по данным ЯМР ^{139}La , ^{55}Mn и магнитной восприимчивости / Михалев К.Н., Лекомцев С.А., Геращенко А.П. и др. // *Письма в ЖЭТФ.* – 2000. – Т.72, №12 – С.867.
38. Ацаркин, В.А. Управляемое магнитным полем фазовое расслоение в манганитах: исследование методом электронного магнитного резонанса / В.А. Ацаркин, В.В. Демидов // *ЖЭТФ.* – 2006. – Т.130, №4 – С.677.
39. Локализованные зарядовые неоднородности и фазовое расслоение вблизи фазового перехода второго рода / Кабанов В.В., Мамин Р.Ф., Шапошникова Т.С. // *ЖЭТФ.* – 2009. – Т.135, №2 – 8 с.
40. Фазовое расслоение в напряженных катион-анион-дефицитных пленках $\text{Nd}_{0.52}\text{Sr}_{0.48}\text{MnO}_3$ / Хохлов В.А., Прохоров А.Ю., Медведев Ю.В. и др. // *ЖТФ.* – 2011. – Т.81, №10 – С.95.

41. Magnetic Resonance and Mössbauer Studies of Superparamagnetic γ -Fe₂O₃ Nanoparticles Encapsulated into Liquid-Crystalline Poly (propylene imine) Dendrimers / Domracheva A.V., Pyataev R.A., Manapov M.S., et. al. // Chem.Phys.Chem. – 2011. – Vol.12 – P.3009.
42. Kliava, J. Size and shape distribution of magnetic nanoparticles in disordered systems: computer simulations of superparamagnetic resonance spectra / J. Kliava, R. Berger // JMMM. – 1999. – Vol. 205 – P.328.
43. Electron paramagnetic resonance spectra near the spin-glass transition in iron oxide nanoparticles / Yu.A. Koksharov, S.P. Gubin, I.D. Kosobudsky et al. // Phys. Rev. B. – 2000. – Vol. 63 – P.12407.
44. Temperature dependence of superparamagnetic resonance of iron oxide nanoparticles / R. Berger, J.-C. Bissey, J. Kliava et al. // JMMM. – 2001. – Vol. 234 – P.535.
45. Raikher, Yu.L. Ferromagnetic resonance in a suspension of single-domain particles / Yu.L. Raikher, V.I. Stepanov // Phys. Rev. B. – 1994. – Vol. 50 – P.6250.
46. Raikher, Yu.L. Magnetic resonances in ferrofluids: Temperature effects / Yu.L. Raikher, V.I. Stepanov // JMMM. – 1995 – Vol. 149 – P.34.
47. De Biasi, R.S. Anisotropy field of small magnetic particles as measured by resonance / R.S. de Biasi, T.C. Devezas // J. Appl. Phys. – 1978. – Vol. 49. – P.2466
48. De Biasi, E. Size and anisotropy determination by ferromagnetic resonance in dispersed magnetic nanoparticle systems / E. de Biasi, C.A. Ramos, R.D. Zysler // J. Magn. Magn. Mater. – 2004. – Vol. 278. – P.289.
49. Гуревич, А.Г. Магнитный резонанс в ферритах и антиферромагнетиках / А.Г. Гуревич. – Москва: Наука. – 1973. – 591 с.
50. Magnetic resonance of superparamagnetic iron-containing nanoparticles in annealed glass / R. Berger, J. Kliava, J. Bissey and Vanessa Baietto // J. Appl. Phys. – 2000. – Vol. 87 – P.7389.

51. Temperature evolution of crystal field interactions across the Jahn-Teller transition in a $\text{La}_{7/8}\text{Sr}_{1/8}\text{MnO}_3$ single crystal / G. Alejandro, M. C. G. Passeggi, D. Vega et al. // *Phys. Rev. B.* – 2003. – Vol. 68. – P.214429.
52. High-field antiferromagnetic resonance in single-crystalline $\text{La}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{MnO}_3$: Experimental evidence for the existence of a canted magnetic structure / A. Pimenov, M. Biberacher, D. Ivannikov et al. // *Phys. Rev. B.* – 2000. – Vol. 62. – P.5685.
53. High-field ESR spectroscopy of the spin dynamics in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x \sim 0.175$) / D. Ivannikov, M. Biberacher, H.-A. Krug von Nidda et al. // *Phys. Rev. B.* – 2002. – Vol. 65. – P.214422.
54. Griffiths R. B. Nonanalytic behavior above the critical point in a random Ising ferromagnet / R. B.Griffiths // *Phys. Rev. Lett.* – 1969. – Vol. 23. – P.17.
55. McCoy B. M. Theory of a two-dimensional Ising Model with Random Impurities III. Boundary Effects / B. M. McCoy // *Phys. Rev* – 1969. – Vol. 188. – P.1014.
56. Bray, A. J. Nature of the Griffiths Phase/ A.J.Bray // *Phys. Rev. Lett.* – 1987. – Vol. 59. – P.586.
57. Castro Neto, A. H. Non-Fermi Liquid Behaviour and Griffiths Phase in f -Electron Compounds / A. H. Castro Neto, G. Castilla, B.A. Jones // *Phys. Rev. Lett* – 1998. – Vol. 81 – P.3531.
58. Galitski, V. M. Griffiths Phase in Diluted Magnetic Semiconductors / V.M.Galitski, A.Kaminski, S.Das Sarma // *Phys. Rev. Lett.* – 2004. –Vol. 92 – P.177203.
59. Salamon, M. B. Colossal Magnetoresistance is a Griffiths Singularity / M. B. Salamon, P.Lin, S.H.Chun // *Phys. Rev. Lett* – 2002. – Vol. 88. – P.197203.
60. Evidence for magnetic polarons in magnetoresistive perovskites / J. M. De Teresa, M. R. Ibarra, P. A. Algarabel et al. // *Nature* – 1997. – Vol. 386. – P.256.

61. Canted antiferromagnetism in an insulating lightly doped $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ with $x \leq 0.17$ / H. Kawano, R. Kajimoto, M. Kubota, H. Yoshizawa // *Phys. Rev. B.* – 1996. – V.53. – P.2202.
62. Dagotto, E. Open questions in CMR manganites, relevance of clustered states and analogies with other compounds including the cuprates / E. Dagotto // *New J. Phys.* – 2005. – Vol. 7. – P.67.
63. Furukawa, J. Magnetic Transition Temperature of $(\text{La,Sr})\text{MnO}_3$ / J. Furukawa // *Phys. Soc. Jpn.* – 1995. – Vol. 64. – P.2754.
64. Systematic study of insulator-metal transitions in perovskites $R\text{NiO}_3$ ($R=\text{Pr,Nd,Sm,Eu}$) due to closing of charge-transfer gap / J. B. Torrance, P. Lacorre, A. I. Nazzari et al. // *Phys. Rev. B.* – 1992. – Vol. 45. – P.8209.
65. Giant Magnetotransport Phenomena in Filling-Controlled Kondo Lattice System: $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ / Y. Tokura, A. Urushibara, Y. Moritomo et al. // *J. Phys. Soc. Jpn.* – 1994. – Vol. 63. – P.3931.
66. Insulator-metal transition and giant magnetoresistance in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ / A. Urushibara, Y. Moritomo, T. Arima et al. // *Phys. Rev. B.* – 1995. – Vol. 51. – P.14103.
67. A First-Order Phase Transition Induced by a Magnetic Field / H. Kuwahara, Y. Tomioka, A. Asamitsu et al. // *Science* – 1995. – Vol. 270. – P.961.
68. Multicritical phase diagram of the electronic states in $\text{Sm}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($0.3 < x < 0.6$) single crystals with controlled carrier density / Y. Tomioka, H. Hiraka, Y. Endoh et al. // *Phys. Rev. B.* – 2006. – Vol. 74. – P.104420.
69. Курбаков, А. И. Фазовая диаграмма $\text{Sm}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ -перовскитных манганитов / А. И. Курбаков // *ФТТ* – 2009. – Т. 51, №6. – С.1143.
70. Rodriguez-Martinez, L. M. Cation disorder and size effects in magnetoresistive manganese oxide perovskites / L. M. Rodriguez-Martinez and J. P. Attfield // *Phys. Rev. B.* – 1996. – Vol. 54. – P.R155622.

71. Size mismatch: A crucial factor for generating a spin-glass insulator in manganites / A. Maignan, C. Martin, G. VanTendeloo et al. // Phys. Rev. B. – 1999. – Vol. 60. – P.15214.
72. Rodriguez-Martinez L. M. Disorder-induced orbital ordering in $L_{0.7}M_{0.3}MnO_3$ perovskites / L. M. Rodriguez-Martinez and J. P. Attfield // Phys. Rev. B. – 2000. – Vol. 63. – P.024424.
73. Electronic and magnetic properties of $R_{0.5}A_{0.5}MnO_3$ compounds ($R=Gd, Dy, Ho, Er; A=Sr, Ca$) / T. Terai, T. Sakaki, T. Kakeshita et al. // Phys. Rev. B. – 2000. – Vol. 61. – P.3488.
74. Magnetic and electronic properties of $Eu_{1-x}Sr_xMnO_3$ ($0.3 < x < 0.7$) single crystals / Y. Tomioka, R. Kumai, T. Ito, and Y. Tokura // Phys Rev B. – 2009. – Vol. 80. – P.174414.
75. Magnetic Field-Induced Insulator-to-Metal Transition in Perovskite Manganites $Eu_{1-x}Sr_xMnO_3$ / S. Nakamura, Y. Tadokoro, Y. J. Shan et al. // J. Phys. Soc. Jpn. – 1999. – Vol. 68. – P.1485.
76. Jonker, G. H. Magnetic compounds with perovskite structure III. ferromagnetic compounds of cobalt / G. H. Jonker and J. H. van Santen // Physica. – 1950. – Vol. 16 – P. 337.
77. Magnetic and transport properties of perfect $La_{0.8}Ba_{0.2}MnO_3$ single crystal / Ya. Mukovskii, V. Arkhipov, A. Arsenov et al. // J. Alloys Compd. – 2001. – Vol. 326. – P.108.
78. Twinning and structure of $Eu_{0.6}Sr_{0.4}MnO_3$ / R. Tamazyan, N. Rotiroti, S. van Smaalen et al. // Acta Cryst. C. – 2006. – Vol. 62 – P.i3.
79. Magnetic properties and the phase diagram of $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ for $x \leq 0.2$ / M. Paraskevopoulos, F. Mayr, J. Hemberger et al. // J. Phys.: Condens. Matter. – 2000. – Vol. 12. – P.3993.
80. Multiferroic phases of $Eu_{1-x}Y_xMnO_3$ / J. Hemberger, F. Schrettle, A. Pimenov et al. // Phys. Rev. B. – 2007. – Vol. 75. – P.035118.

81. Phase separation in paramagnetic $\text{Eu}_{0.6}\text{La}_{0.4-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ / R. M. Eremina, I. I. Fazlizhanov, K. R. Sharipov et al. // *Phys Rev B*. – 2011. – Vol. 84. – P.064410.
82. Anomalies in electron spin resonance spectra of $\text{Ge}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ diluted magnetic semiconductors / Zvereva E.A., O.A. Savelieva, Ibragimov et. al. // *Journal of Applied Physics*. – 2010. – Vol. 108. – P. 093923.
83. Janhavi, P. J. On the analysis of broad Dysonian electron paramagnetic resonance spectra / P. J. Janhavi and S. V. Bhat // *J. Magn. Reson.* – 2004. – Vol. 168. – P.284.
84. Ferroelectricity and Giant Magnetocapacitance in Perovskite Rare-Earth Manganites / T. Goto, T. Kimura, G. Lawes et al. // *Phys. Rev. Lett.* – 2004. – Vol. 92. – P.257201.
85. Quantized Spin Waves in the Metallic State of Magnetoresistive Manganites / S. Petit, M. Hennion, F. Moussa // *Phys. Rev. Lett.* – 2009. V. 102. – P.207201.
86. Liu, G.-L. Interplay between charge, orbital, and magnetic ordering in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ / G.-L. Liu, J.-S.Zhou, J.B. Goodenough. // *Phys.Rev. B* – 2001. – Vol. 64 – P.144414.
87. Magnetic and electronic phase separation driven by structural clustering in $\text{La}_{0.7}(\text{Ca}_{1-y}\text{Sr}_y)_{0.3}\text{MnO}_3$ thin films / V.G. Prokhorov, V.A. Komashko, G.G. Kaminsky et al // *Fizika Nizkikh Temperatur* – 2006 – Vol. 32 – P.853.
88. Фазовое расслоение спин-системы в кристалле манганита $\text{La}_{0.93}\text{Sr}_{0.07}\text{MnO}_3$ / С.Ф.Дубинин, В.Е.Архипов, С.Г.Теплоухов и др. // *ФТТ* – 2003. – Т.45 – С.2192.
89. Структурная самоорганизация, доменная структура и магнитные характеристики манганитов системы La-Sr-Mn-Ti-Ni-O / З. Р. Мусаева, Н. А. Выборнов, В. К. Карпасюк и др. // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. – 2007. – № 7 – С.66.
90. Решеточные, электрические и магнитные эффекты в манганитах лантана $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.125, 0.15, 0.175$) / А.Р. Булатов, Х.Г. Богданова, В.А. Голенищев-Кутузов и др. // *ФТТ* – 2010. – Т.52 – С.2238.

91. Blundell, S. Magnetism in condensed Matter / S. Blundell. – Oxford University Press, Oxford, 2003. – 238 pp..
92. Structural phase transition induced by an external magnetic field / A. Asamitsu, Y. Moritomo, Y. Tomioka et al. // Nature – 1995. – Vol. 373 – P.407.
93. Magnetic-field-induced metal-insulator phenomena in $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ with controlled charge-ordering instability / Y. Tomioka, A. Asamitsu, H. Kuwahara et al. // Phys.Rev. B – 1996. – Vol. 53 – P.R1689.
94. Аномалии теплового расширения и магнитострикции при фазовых переходах в монокристаллах $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ / А.М. Кадомцева, Ю.Ф. Попов, Г.П. Воробьев и др. // ФТТ – 2000. – Т.42 – С.1077.
95. Zinc doping effects on the structure, transport and magnetic properties of $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$ manganite oxide / E.V. Sotirova-Haralambeva, X.L. Wang, K.H. Liu et al. // Science and Technology of Advanced Materials – 2003. – Vol. 4 – P.149.
96. Daniel Pokorny Tunelove javy medzi krystalickymi zrnami manganatov / Masarykova Univerzita, Prirodovedecka fakulta, Brno – 2007. – P.45
97. Raman and infrared studies of $\text{La}_{1-y}\text{Sr}_y\text{Mn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$ (M=Cr, Co, Cu, Zn, Sc or Ga): Oxygen disorder and local vibrational modes / A. Dubroka, J. Humlíček, M.V. Abrashev et al. // Phys. Rev. B – 2006 – Vol. 73 – P.224401.
98. N-type current-voltage characteristics of manganites / V. K. Karpasyuk, A. G. Badelin, A. M. Smirnov et al. // Journal of Physics: Conference Series. – 2010. – Vol. 200. – P.052026.
99. ЭПР иона кобальта (II) в $\text{Zn}_x\text{Co}_{1-x}\text{L}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ / В.К. Воронкова, А.Е. Усачев, Ю.В. Яблоков и др. // Журнал неорг. химии – 1987. – Т.32, №1 – С.225.
100. Giant dielectric permittivity and magnetocapacitance in $\text{La}_{0.875}\text{Sr}_{0.125}\text{MnO}_3$ single crystals / R. F. Mamin, T. Egami, Z. Marton et al. // Phys. Rev. B – 2007. – Vol. 75 – P.115129.

101. Positive magnetoresistance in low-doped $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x \leq 0.14$) perovskites / R. Senis, Ll. Balcells, V. Laukhin et al. // *J. Appl. Phys.* – 2000. – Vol. 87 – P.5609.
102. Магнитные и структурные переходы в $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$: фазовая T-x-диаграмма / А.А. Мухин, В.Ю. Иванов, В.Д. Травкин и др. // *Письма в ЖЭТФ* – 1998. – Т.68, №4 – С.331.
103. Ulyanov, A.N. EPR line intensity in $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ manganites / A.N. Ulyanov, G.G. Levchenko, S. Yu // *Solid state communications* – 2002. – Vol. 123. – P.383.
104. High-temperature spin dynamics in CMR manganites: ESR and magnetization / M.T. Causa, M. Tovar, A. Caneiro et al. // *Phys. Rev. B* – 1998. – Vol. 58 – P.3233.
105. EPR in $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$: Relaxation and bottleneck / A. Shengelaya, G-m. Zhao, H. Keller, K.A. Muller et al. // *Phys. Rev. B* – 2000. – Vol. 61 – P.5888.
106. Electron spin resonance measurements in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ / S.E. Lofland, P. Kim, P. Dahiroc et al. // *Phys. Lett. A* – Vol. 233 – P.476.
107. Magnetic resonance in nanoparticles: between ferro- and paramagnetism / N Noginova, F Chen, T Weaver et.al. // *J. Phys.: Condens.Matter* – 2007. – Vol. 19 – P.246208
108. Магнитное упорядочение и магниторезистивный эффект в перовскитах $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x(\text{Mn}_{1-y}\text{Me}_y)\text{O}_3$ ($\text{Me} = \text{Nb}, \text{Mg}$) / И.О. Троянчук, Д.А. Ефимов, Д.Д. Халявин и др. // *ФТТ*. – 2000. – Т. 42, №1 . – С.81.
109. Structure and magnetic order in undoped lanthanum manganite / Q. Huang, A. Santoro, J. W. Lynn, et al. // *Phys. Rev. B.* – 1997. –Vol. 55. – P.14987.
110. Магнитные наночастицы: методы получения, строение, свойства / С.П. Губин, Ю.А. Кокшаров, Г.Б. Хомутов и др. // *Успехи химии*. – 2005. – Т. 74, №6 – С.539.

Список публикаций по теме диссертации.

[A1] Phase separation in paramagnetic $\text{Eu}_{0.6}\text{La}_{0.4-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ / R.M. Eremina, I.I. Fazlizhanov, **K.R. Sharipov**, et al. // Phys. Rev. B. – 2011. – Vol. 84. – P. 064410:1-7.

[A2] Исследование свойств керамики $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{0.925}\text{Zn}_{0.075}\text{O}_3$ ($x = 0.075, 0.095, 0.115$) / Р.М. Еремина, **К.Р. Шарипов**, Л.В. Мингалиева и др. // ФТТ. – 2012. – Т. 54, №6. – С. 1090-1095.

[A3] Суперпарамагнитные свойства манганитов лантана $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{0.925}\text{Zn}_{0.075}\text{O}_3$ ($x = 0.075, 0.095, 0.115$) / Р.М. Еремина, **К.Р. Шарипов**, Л.В. Мингалиева и др. // Письма в ЖЭТФ. – 2013. – Т. 98, №12. – С. 952-956.

[A4] Исследование фазового расслоения в керамике $\text{Eu}_{0.6}\text{La}_{0.4-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.1; 0.13; 0.15; 0.17; 0.2; 0.3$) / **К.Р. Шарипов**, Р.М. Еремина, И.И. Фазлижанов и др. // Конференция молодых ученых КФТИ КазНЦ РАН: Материалы докл. науч.-практ. конф., Казань, Россия, 23 марта 2009. – Казань: Изд-во КФТИ КазНЦ РАН, 2009. – С. 83-90.

[A5] **Шарипов К.Р.** Исследование фазового расслоения в керамике $\text{Eu}_{0.6}\text{La}_{0.4-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.1; 0.13; 0.15; 0.17; 0.2$) методом ЭПР / К.Р. Шарипов, Р.М. Еремина, И.И. Фазлижанов // Пятнадцатая Всероссийская научная конференция студентов-физиков и молодых учёных: Материалы конф. и тез. докл. ВКНСФ-15, Кемерово-Томск, Россия, 26 март.-2 апр. 2009. – Изд-во АСФ и МУ РФ, 2009. – Т. 1. – С. 338-339.

[A6] Исследование фазового расслоения в керамике $\text{Eu}_{0.6}\text{La}_{0.4-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.1; 0.13; 0.15; 0.17; 0.2; 0.3$) / Р.М. Еремина, И.В. Яцык, **К.Р. Шарипов** и др. // Новое в магнетизме и магнитных материалах: Сб. трудов XXI Межд. конф., Москва, Россия, 28 июн.- 4 июл. 2009. – М: Изд-во физ. фак. МГУ им. М.В. Ломоносова, 2009. – С. 508-509.

[A7] Observation of a phase separation in Paramagnetic $\text{Eu}_{0.6}\text{La}_{0.4-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ /

K.R. Sharipov, R.M. Eremina, I.I. Fazlizhanov, et.al. // Actual problems of magnetic resonance and its application: Proceedings of the XII Intern. Youth Scientific School, Kazan, Russia, 5-9 oct. 2009. – Kazan: Kazan University Press, 2009. – P.220-223.

[A8] Исследование свойств керамики $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{0.925}\text{Zn}_{0.075}\text{O}_3$ ($x = 0.075$; 0.095; 0.115) методом ЭПР / **К.Р. Шарипов**, Р.М. Еремина, А.Г. Баделин и др. // Порядок, беспорядок и свойства оксидов ODPO-13: Труды симп., Ростов-на-Дону, пос. Лоо, Россия, 16-21 сен. 2010. – Ростов н/Д: Изд-во СКНЦ ВШ ЮФУ АПСН, 2010. – Т.2. – С.213-216.

[A9] Исследование свойств керамики $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Zn}_y\text{O}_3$ / **К.Р. Шарипов**, Р.М. Еремина, Л.В. Мингалиева и др. // Порядок, беспорядок и свойства оксидов ODPO-14: Труды симп., Ростов-на-Дону, пос. Лоо, Россия, 14-19 сен. 2011. – Ростов н/Д: Изд-во СКНЦ ВШ ЮФУ АПСН, 2011. – Т.2. – С.199-201.

[A10] Investigations of properties $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{0.925}\text{Zn}_{0.075}\text{O}_3$ ($x = 0.075$; 0.095; 0.115) ceramics / **K.R. Sharipov**, R.M. Eremina, L.V. Mingalieva, et al. // Spin physics, spin chemistry, and spin technology: Abstracts of the international conference, Kazan, Russia, 1-5 Nov. 2011. – Published by Zavoisky Physical-Technical Institute, 2011. – P.218-219.

[A11] Исследование свойств керамики $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{0.925}\text{Zn}_{0.075}\text{O}_3$ ($x = 0.075$; 0.095; 0.115) / **К.Р. Шарипов**, Р.М. Еремина, Л.В. Мингалиева и др. // Проблемы физики конденсированного состояния вещества: Тез. докл. XII Всеросс. молод. школы-семинара, Екатеринбург, Россия, 14-20 нояб. 2011. – Екатеринбург, 2011. – С.46.

[A12] Исследование свойств керамики $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Zn}_y\text{O}_3$ / **К.Р. Шарипов**, Р.М. Еремина, Л.В. Мингалиева и др. // Магнитный резонанс и его приложения: Тез. докл. молод. науч. школы-конф., Санкт-Петербург, Россия, 28 нояб.-3 дек. 2011. – СПб.: Из-во СПбГУ, 2011. – С.121-122.

[A13] Исследование магнитных свойств $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Zn}_y\text{O}_3$ / **К.Р. Шарипов**, Р.М. Еремина, Л.В. Мингалиева // Ежегодник «Казанский физико-

технический институт им. Е.К. Завойского 2011»: Сб. статей / ред. К.М. Салихов. – Казань: Физтехпресс, 2011. – С.111-114.

[A14] Study on magnetic properties of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{0.925}\text{Zn}_{0.075}\text{O}_3$ ($x = 0.075$; 0.095 ; 0.115) ceramics / **K.R. Sharipov**, R.M. Eremina, L.V. Mingalieva, et. al. // Magnetic Resonance and Magnetic Phenomena in Chemical and Biological Physics: Book of abstracts, The School for Young Scientists, Novosibirsk, Russia, 16-21 July 2011. – Novosibirsk: Novosib. State Univ, 2012. – P.77.

[A15] Исследование магнитных свойств ферромагнитно коррелированных областей в парамагнитной фазе $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Zn}_y\text{O}_3$ ($\text{A} = \text{Sr}, \text{Ba}$) / **К.Р. Шарипов**, Р.М. Еремина, Л.В. Мингалиева и др. // Порядок, беспорядок и свойства оксидов ODPO-15: Труды симп., Ростов-на-Дону, пос. Лоо, Россия, 7-12 сен. 2012. – Ростов н/Д: Изд-во СКНЦ ВШ ЮФУ АПСН, 2012.– С.360-363.

[A16] Исследование магнитных свойств ферромагнитно коррелированных областей в парамагнитной фазе $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Zn}_y\text{O}_3$ ($\text{A} = \text{Sr}, \text{Ba}$) / **К.Р. Шарипов**, Р.М. Еремина, Л.В. Мингалиева и др. // Новое в магнетизме и магнитных материалах: Тез. докл., междунар. науч. симп. НМММ-XXII, Астрахань, Россия, 17-21 сен. 2012. – Изд-во: Астрахан. гос. ун-т, 2012. – С.302-305.

[A17] **Шарипов, К.Р.** Исследование свойств керамик $\text{R}_{1-x}\text{Me}_x\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_3$, $\text{R}=\text{La}$; $\text{Me}=\text{Sr}, \text{Ba}, \text{Ca}$; $\text{M}=\text{Zn}, \text{Fe}$ / К.Р. Шарипов // Молодежь и инновации Татарстана: Сб. материалов науч-практ. конф., Казань, Россия, 10-12 окт. 2012. –Казань, 2012. – С.66-71.

[A18] Superparamagnetic properties in hole doped manganites / **K.R. Sharipov**, R.M. Eremina, L.V. Mingalieva // Actual problems of magnetic resonance and its application: Proceedings of the XV Intern. Youth Scientific School, Kazan, Russia, 22-26 oct. 2012. – Kazan: Kazan University Press, 2012. – P.56-59.

[A19] **Шарипов, К.Р.** Исследование физических свойств многофазных

магнитных систем ABCDO: A=La; Ca; B=Mn, Ni, Ti; C= Sr, Cu, Cr; D = Fe // Молодежь и инновации Татарстана: Сб. материалов науч-практ. конф., Казань, Россия, 4-6 апреля 2013. – Казань, 2013. – С.53-62.

[A20] Superparamagnetic behavior in LaSrMnZnO systems / R.M. Eremina, **K.R. Sharipov**, L.V. Mingalieva // Modern development of magnetic resonance: Book of abstracts of the inter. conf., Kazan, Russia, 24-28 sep. 2013. – Published by Zavoisky Physical-Technical Institute. – Kazan, Russia, 2013. – pp.110-111.

[A21] **Шарипов, К.Р.** Исследование физических свойств многофазных магнитных систем / К.Р. Шарипов // Молодежь и инновации Татарстана: Сб. материалов науч-практ. конф., Казань, Россия, 15-16 апр. 2014. – Казань, 2014. – С.59-62.

[A22] Исследование магнитных свойств ферромагнитно коррелированных областей в легированных манганитах лантана / **К.Р. Шарипов**, Р.М. Еремина. // Итоговая конференция молодых ученых КФТИ КазНЦ РАН: Материалы докл., науч-практ. конф., Казань, Россия, 24 апр. 2014. – Казань, 2014. – С.18-24.

Для заметок