

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ
И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

УДК 537.635

ФОРМА ЛИНИЙ СПЕКТРОВ ЭЛЕКТРОННОГО ПАРАМАГНИТНОГО
РЕЗОНАНСА В $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.15}\text{Ba}_{0.15}\text{MnO}_3$ МАНГАНИТЕ

© 2022 г. А. Н. Ульянов^{a, *}, Seong-Cho Yu^b, Hui Xia^c, С. В. Савилов^a

^aХимический факультет, Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия

^bUlsan National Institute of Science and Technology, Ulsan, 44919 Republic of Korea

^cSchool of Materials Science and Engineering, Nanjing University of Science and Technology, 200 Xiao Ling Wei, Nanjin, 210094 China

*e-mail: a-ulyanov52@yandex.ru

Поступила в редакцию 27.08.2021 г.

После доработки 18.12.2021 г.

Принята к публикации 20.12.2021 г.

Методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) исследована динамика спинов в манганите $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.15}\text{Ba}_{0.15}\text{MnO}_3$. Анализ показал, что при температуре $T_L (\approx T_{\min})$ – температуре, при которой ширина ЭПР-линии минимальна) форма линии спектров поглощения практически идеально описывается одним лоренцианом. При температурах, отличных от T_L , наблюдается асимметрия линии поглощения ЭПР-спектров, что свидетельствует об обменном уширении при $T < T_L$ и уширении, связанном с проводимостью, при $T > T_L$.

Ключевые слова: манганиты, электронный парамагнитный резонанс, форма линий спектров поглощения

DOI: 10.31857/S0015323022030135

ВВЕДЕНИЕ

Взаимодействие между решеточными, зарядовыми и спиновыми степенями свободы в перовскито-подобных манганитах определяет многообразие их магнитных и электронных свойств. Полезную информацию о спиновой динамике манганитов можно получить методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) [1–4]. Одной из проблем при исследовании манганитов и других материалов указанным методом является сложность анализа и интерпретации интенсивности (I_{DIN}), ширины (ΔH_{pp}) и формы линии спектра поглощения [1–7]. При этом нужно учитывать возможный вклад обменного уширения, спин-решеточной релаксации и проводимости. В работах [8, 9] авторы анализируют интенсивность и ширину линии поглощения исходя из пропорциональности (I_{DIN}) и АС восприимчивости (χ_{ac}), опираясь на ранние работы Хюбенера [1, 2, 5]. В то же время в нашей работе [10] было показано, что температурные зависимости $I_{\text{DIN}}(T)$ и $\chi_{\text{ac}}(T)$ не пропорциональны. Очевидно, это связано с различными механизмами релаксации, ответственными за ЭПР-отклик (зависит от скорости релаксации полного спина [1, 2, 5–7, 10]) и низкочастотный отклик магнетиков (зависит от процесса перемагничивания образцов) [10].

Величину I_{DIN} получают двойным интегрированием исходного экспериментального ЭПР-спектра, который является производной от спектра поглощения. В парамагнитной области спектры поглощения в большинстве случаев хорошо описываются кривой Лоренца [2–4, 7, 10, 11]. В этом случае интенсивность линии поглощения определяется выражением:

$$I_{\text{DIN}} = [\Delta H_{\text{pp}}(T)]^2 h_{\text{pp}}(T), \quad (1)$$

где ΔH_{pp} и $h_{\text{pp}}(T)$ – ширина и амплитуда измеряемой производной сигнала поглощения от пика до пика [3]. Для определения ширины линии пользуются феноменологическим выражением [1, 5, 6]:

$$\Delta H_{\text{pp}}(T) = L(T)\chi_0(T)/\chi(T), \quad (2)$$

где $\chi_0(T)$ – восприимчивость (Кюри) свободного электрона, $\chi(T)$ – измеряемая восприимчивость, $L(T)$ – кинетический коэффициент. $L = L_{\text{Mn}^{4+}} + L_{\text{eg}}$, где первое слагаемое обусловлено спин-спиновой релаксацией ионов марганца [5, 7], а второе – термически активированными прыжками e_g поляронов [1, 7, 12]. Отметим, что, например, в углеродных нанотрубках [13], оксидах графена [14] и малослойных графитовых фрагментах

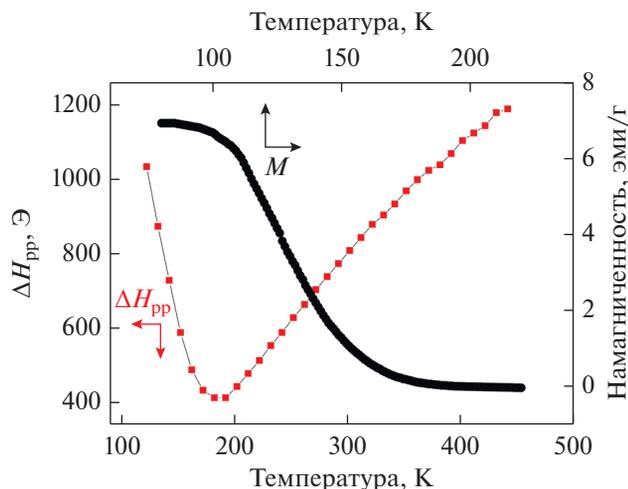


Рис. 1. Температурные зависимости намагниченности и ширины линии поглощения ЭПР-спектра.

[15] форма линии ЭПР-спектров поглощения является асимметричной и линия поглощения расщепляется на две. Это связано с разделением неспаренных электронов на локализованные и мобильные. Асимметрию ЭПР-спектров наблюдали также в тонких пленках $Y_3Fe_5O_{12}$ гранатов [16]. Кемпински [17] при ЭПР-исследовании углеродных волокон для разделения вклада локализованных и мобильных электронов использовал различие в “амплитудах” верхней и нижней частей производной от ЭПР-спектра поглощения. Но такой подход не учитывает, что линии поглощения, при их возможном разрешении, могут оказаться разной ширины, что приведет к увеличению погрешности при разделении вкладов локализованных и делокализованных электронов. Если исходные спектры асимметричны, то необходимо учитывать не только их “амплитуду”, но и изменение ширины линии спектра поглощения, которое сильнее, чем амплитуда от пика до пика, влияет на интенсивность линии поглощения (см. выражение (1)).

Представляемая работа является углубленным исследованием результатов, представленных в [10]. В данном сообщении показано, что даже при “кажущейся” симметрии ЭПР-спектров манганитов, которые, как правило, аппроксимируют одной лоренцевой линией, можно получить дополнительную информацию о свойствах материала, если тщательно сравнивать “крылья” экспериментальных и модельных линий поглощения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Манганит $Pr_{0.7}Ca_{0.15}Ba_{0.15}MnO_3$ был получен по традиционной керамической технологии с использованием карбонатов $CaCO_3$ и $BaCO_3$, а так-

же оксидов Mn_2O_3 и Pr_6O_{11} [18]. Кристаллическая структура образца исследована в излучении $CuK\alpha$. По результатам рентгеновского дифракционного анализа образец принадлежит орторомбической $Pnma$ структуре. Измерение намагниченности M , проводили на вибрационном магнетометре (Quantum Design 6000) в магнитном поле 50 Э в режимах: охлаждение в поле – измерение при нагревании. ЭПР-исследование проводили на частоте 9.2 ГГц (X-диапазон) на спектрометре Jeol JES-TE300 ESR.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Измерение намагниченности проводили в поле 50.0 Э в режимах: охлаждение в поле – измерение при нагревании. Температура Кюри (T_C), определена экстраполяцией температурной зависимости намагниченности (M) к ее нулевому значению и равна 180 К (рис. 1).

На рис. 1 представлена зависимость ширины линии поглощения ΔH_{pp} ЭПР-спектров. Зависимость $\Delta H_{pp}(T)$ показывает минимум при температуре $T_{min} \approx 190$ К ($\approx 1.05T_C$). Обычно анализ ЭПР-спектров проводят при $T > T_{min}$, так как при $T < T_C \approx T_{min}$ форма линии поглощения не является Лоренцевой, становится асимметричной и появляется широкая линия, соответствующая ферромагнитному проводящему состоянию [4, 6, 8, 19].

Проведенное ЭПР-исследование показало, что в манганите $Pr_{0.7}Ca_{0.15}Ba_{0.15}MnO_3$ форма линии спектров поглощения с хорошей точностью описывается одной линией Лоренца не только при $T > T_{min}$, но и при $T < T_{min}$ (рис. 2). Это объясняется конкуренцией между двойным и суперобменным взаимодействиями, обуславливающей ферромагнитное изолирующее (ФМИ) состояние, что было отмечено в работе [10]. Переход в ФМИ-состояние обусловлен сильным искажением кристаллической решетки, которое обусловлено большим различием ионных радиусов Ba^{2+} (1.47 Å) и Pr^{3+} (1.179 Å) и Ca^{2+} (1.18 Å). Состояние ФМИ при $T_m < T < T_C$ наблюдали также в $Pr_{0.7}Ba_{0.3}MnO_3$ [20, 21] и слегка допированных $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ [22, 23] манганитах.

На рис. 2а показан спектр поглощения, полученный при $T_L = 173$ К, и модельная лоренцевская кривая. Экспериментальная кривая очень симметрична и практически совпадает с модельной кривой. На вставке к рисунку представлен исходный экспериментальный спектр, являющийся производной от спектра поглощения.

В использованном спектрометре измерение температуры проводится в градусах Цельсия, а в статье значения температуры приведены в шкале Кельвина.

При $T = 153$ К ($< T_L$) (рис. 2б) экспериментальные спектры несколько уширены в левой части

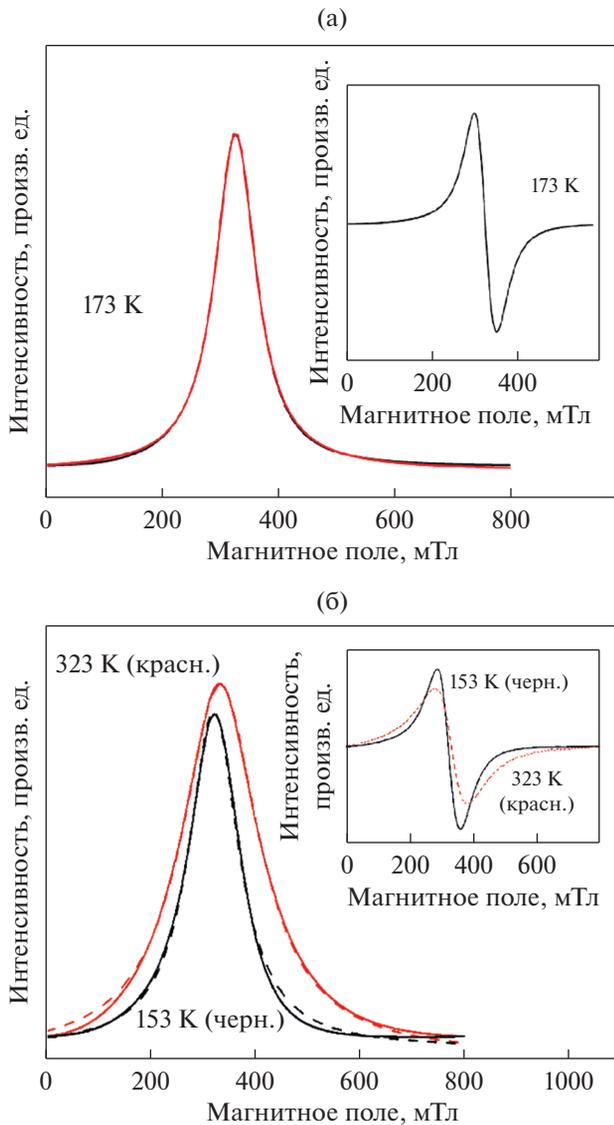


Рис. 2. ЭПР-спектры поглощения манганита $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.15}\text{Ba}_{0.15}\text{MnO}_3$, полученные при температуре 173 К (а) и температурах 153 и 323 К (б). Сплошные линии – экспериментальные зависимости, прерывистые линии – модельные лоренцианы. На вставке показаны исходные экспериментальные кривые (производные от ЭПР-спектров поглощения).

хвоста линии поглощения. Это отразилось в отклонении экспериментальной кривой поглощения от модельного лоренциана, что может свидетельствовать об обменном уширении и последующем переходе в ферромагнитное проводящее состояние. Трансформация линий производных от спектра поглощения при переходе парамагнетик–изолятор в ферромагнетик–проводник хорошо представлена в работе [4].

При $T = 323$ К (выше T_L) наблюдается другая картина (рис. 2б). Экспериментальная кривая отклоняется от модельной на левом хвосте кривой

поглощения. А именно, правая часть кривой поглощения становится шире левой. Это свидетельствует об уширении и асимметрии ЭПР-линии, что, вероятно, связано с увеличением проводимости, обусловленной прыжками e_g электронов. Фактически это означает, что кривая ЭПР-поглощения может быть описана двумя лоренцианами, как, например, при описании углеродных наноматериалов [13–15], где линии ЭПР-спектров очень узкие. Но в случае манганитов аппроксимация спектров поглощения является проблематичной вследствие слабого отклонения экспериментальных и модельных (в случае одного лоренциана) кривых. Отметим, что наблюдаемая асимметрия спектров поглощения не может быть связана со скин эффектом, так как глубина скин слоя $\delta \approx 15.6$ и 0.23 мм (при 153 и 323 К, соответственно), что больше размеров кристаллитов в образце ($d \approx 0.1$ мм) (для определения δ мы использовали температурные зависимости удельного сопротивления из нашей работы [10]). Конечно, ограничение пределов интегрирования (“обрезанное” поле сканирование [24]), вследствие большой ширины линий ЭПР-спектров, накладывает отпечаток на анализ формы спектральных линий, но тем не менее тщательный анализ позволил сделать вышеприведенные выводы. Интересно отметить, что температура $T_L \approx T_C$ так же, вероятно, как и T_C , может являться определением точки разделения ферромагнитной и парамагнитной фаз.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом ЭПР-исследования динамика спинов в манганите $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.15}\text{Ba}_{0.15}\text{MnO}_3$. Анализ показал, что тщательное сравнение экспериментальных и модельных лоренцевских кривых дает дополнительную информацию о свойствах манганитов. При температуре $T_L = 173$ К ($< T_{\min}$ – температура, при которой ширина ЭПР-спектра поглощения минимальна) форма линии спектра поглощения хорошо описывается одним лоренцианом. При температурах, отличных от T_L , линии поглощения ЭПР-спектров асимметричны, что указывает на обменное уширение при $T < T_L$ и уширении, обусловленного возрастанием прыжковой проводимости (при $T > T_L$).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект RSF-№ 21-43-00023).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Huber D.L., Laura-Ccahuana D., Tovar M., Causa M.T. Electron spin resonance linewidth, susceptibility, and conductivity in doped manganites // J. Magn. Magn. Mater. 2007. V. 310. № 2. P. e604–e606.
2. Huber D.L. Contribution of polaron hopping to the electron paramagnetic resonance linewidth in $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x-$

- MnO₃ and related materials // *J. Magn. Magn. Mater.* 2012. V. 324. P. 2113–2115.
3. *Ulyanov A.N., Yu S.C., Min S.G., Levchenko G.G.* Electron paramagnetic resonance study of La_{0.7}Ca_{0.3-x}Ba_xMnO₃ lanthanum manganites // *J. Appl. Phys.* 2002. V. 91. № 10. P. 7926–7928.
 4. *Misra S.K., Andronenko S.I., Padia P., Vadnala S., Asthana S.* EPR and magnetization studies of the manganites La_{0.7-x}Eu_xSr_{0.3}MnO₃ ($x = 0.4, 0.5, 0.6, 0.7$) and La_{0.3}Nd_{0.4}Sr_{0.3}MnO₃ at different temperatures: conductivity due to hopping of small polarons // *J. Magn. Magn. Mater.* 2020. V. 519. 167450. P.1–7.
 5. *Huber D.L., Alejandro G., Caneiro A., Causa M.T., Prado F., Tovar M., Oseroff S.B.* EPR linewidths in La_{1-x}Ca_xMnO₃: $0 < x < 1$ // *Phys. Rev. B.* 1999. V. 60. № 17. P. 12155–12161.
 6. *Auslender M., Rozenberg E., Shames A.I., Mukovskii Ya.M.* Mechanisms of the electron paramagnetic resonance line broadening in La_{1-x}Ca_xMnO₃ // *J. Appl. Phys.* 2013. V. 113. № 17. 17D705.
 7. *Rozenberg E., Shames A.I., Auslender M., Jung G., Felner I., Sinha J., Banerjee S.S., Mogilyansky D., Sominski E., Gedanken A., Mukovskii Ya.M., Gorodetsky G.* Disorder-induced phase coexistence in bulk doped manganites and its suppression in nanometer-sized crystals: The case of La_{0.9}Ca_{0.1}MnO₃ // *Phys. Rev. B.* 2007. V. 76. 214429. P. 1–11.
 8. *Auslender M., Shames A.I., Rozenberg E., Gorodetsky G., Mukovskii Ya.M.* Magnetic Correlations and Spin Dynamics in Crystalline La_{1-x}Ca_xMnO₃ ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.3$): Analysis of Basic EPR Parameters // *IEEE Trans. Magn.* 2007. V. 43. № 6. P. 3049–3051.
 9. *Rozenberg E., Auslender M., Shames A.I., Jung G., Felner I., Tsindlekt M.I., Mogilyansky D., Sominski E., Gedanken A., Mukovskii Ya.M., Gorodetsky G.* Chemical disorder influence on magnetic state of optimally-doped La_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃ // *J. Appl. Phys.* 2011. V. 110. 073919. P. 1–12.
 10. *Ulyanov A.N., Quang H.D., Pismenova N.E., Yu S.C., Levchenko G.G.* Pr_{0.7}Ca_{0.15}Ba_{0.15}MnO₃ manganite: electron paramagnetic resonance, conductivity and susceptibility // *Solid State Commun.* 2012. V. 152. P. 1556–1559.
 11. *Ulyanov A.N., Levchenko G.G., Yu S.C.* EPR line intensity in La_{0.7}Ca_{0.3-x}Ba_xMnO₃ // *Solid State Commun.* 2002. V. 123. P. 383–386.
 12. *Snyder G.J., Hiskes R., DiCarolis S., Beasley M.R., Geballe T. H.* Intrinsic electrical transport and magnetic properties of La_{0.67}Ca_{0.33}MnO₃ and La_{0.67}Sr_{0.33}MnO₃ MOCVD thin films and bulk material // *Phys. Rev. B.* 1996. V. 53. P. 14434–14444.
 13. *Savilov S., Suslova E., Epishev V., Tveritinova E., Zhitnev Y., Ulyanov A., Maslakov K., Isaikina O.* Conversion of Secondary C3–C4 Aliphatic Alcohols on Carbon Nanotubes Consolidated by Spark Plasma Sintering // *Nanomaterials.* 2021. V. 11. 352. P. 1–12.
 14. *Wang B., Likodimos V., Fielding A.J., Dryfe R.A.W.* In situ Electron paramagnetic resonance spectroelectrochemical study of graphene-based supercapacitors: Comparison between chemically reduced graphene oxide and nitrogen-doped reduced graphene oxide // *Carbon.* 2020. V. 160. P. 236–246.
 15. *Ulyanov Alexander, Stolbov Dmitrii, Savilov Sergei.* Jellyfish-like few-layer graphene nanoflakes: high paramagnetic response alongside increased interlayer interaction // *Z. Phys. Chem.* May 19, 2021. <https://doi.org/10.1515/zpch-2020-1784>
 16. *Kang Y.M., Ulyanov A.N., Yoo S.I.* FMR linewidths of YIG films fabricated by ex situ post-annealing of amorphous films deposited by rf magnetron sputtering // *Phys. Stat. Sol. (a).* 2007. V. 204. № 3. P. 763–767.
 17. *Kempiński Mateusz.* Resistivity switching in activated carbon fibers // *Mater. Lett.* 2018. V. 230. P. 180–182.
 18. *Ulyanov A.N., Yu S.C., Starostyuk N.Yu., Pismenova N.E., Moon Y.M., Lee K.W.* Phase diagram and Anomalous Properties of La_{0.7}M_{0.3}MnO₃ Lanthanum Manganites Near the Structural Phase Transition // *J. Appl. Phys.* 2002. V. 91. № 10. P. 8900–8902.
 19. *Atsarkin V.A., Demidov V.V., Vasneva G.A., Conder K.* Critical slowing down of longitudinal spin relaxation in La_{1-x}Ca_xMnO₃ // *Phys. Rev. B.* 2001. V. 63. № 9. 092405. P. 1–4.
 20. *Ulyanov A.N., Quang H.D., Pismenova N.E., Yu S.C.* EPR and Resistivity Study of Pr_{0.7}Ba_{0.3}MnO₃ Manganite // *IEEE Trans. Magn.* 2005. V. 41. № 10. P. 2745–2747.
 21. *Heilman A.K., Xue Y.Y., Lorenz B., Campbell B.J., Cmaidalka J., Meng R.L., Wang Y.S., Chu C.W.* Distinct insulating state below the Curie point in Pr_{0.7}Ba_{0.3}MnO₃ // *Phys. Rev. B.* 2002. V. 65. № 21. 214423. P. 1–5.
 22. *Nojiri H., Kaneko K., Motokawa M., Hirota K., Endoh Y., Takahashi K.* Two ferromagnetic phases in La_{1-x}Sr_xMnO₃ ($x \sim 1/8$) // *Phys. Rev. B.* 1999. V. 60. № 6. P. 4142–4148.
 23. *Martinez B., Senis R., Balcells L., Laukhin V., Fontcuberta J., Pinsard L., Revcolevschi A.* Stability under pressure and magnetic field of the ferromagnetic-insulating phase in lightly doped La_{1-x}Sr_xMnO₃ crystals // *Phys. Rev. B.* 2000. V. 61. № 13. P. 8643–8646.
 24. *John E. Wertz, James R. Bolton.* Electron Paramagnetic Resonance: Elementary Theory and Practical Applications (John Wiley & Sons, Inc., 2007).