

05,12

## Исследование Sr-допированных ферроманганитов иттербия методами ЭПР и мессбауэровской спектроскопии

© И.И. Нигьматуллина<sup>1</sup>, В.В. Парфенов<sup>1</sup>, Р.М. Еремина<sup>1,2,¶</sup>, Т.П. Гаврилова<sup>1,2</sup>, И.В. Яцык<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия

<sup>2</sup> Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского ФИЦ КазНЦ РАН, Казань, Россия

¶ E-mail: REremina@yandex.ru

(Поступила в Редакцию 20 ноября 2017 г.)

Проведены исследования кристаллической структуры стронцийзамещенных манганита и ферроманганитов иттербия  $\text{Yb}_{0.82}\text{Sr}_{0.18}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$  ( $x = 0-0.2$ ) методами рентгеноструктурного анализа, а также магнитной микроструктуры методами электронного парамагнитного резонанса и ядерной гамма-резонансной (мессбауэровской) спектроскопии. Установлено, что в керамике наблюдается фазовое расслоение на антиферромагнитную, суперпарамагнитную и ферромагнитную фазы.

Работа выполнена при поддержке программы президиума РАН № 5 „Электронный спиновой резонанс, спин-зависящие электронные эффекты и спиновые технологии“.

DOI: 10.21883/FTT.2018.05.45789.333

### 1. Введение

Замещение двухвалентным элементом трехвалентного лантаноида в манганитах редкоземельных элементов (РЗЭ) приводит к расщеплению магнитной подсистемы образцов на ферро- и антиферромагнитную составляющие. Магнитно-неоднородное состояние в твердых растворах  $R_{1-y}A_y\text{MnO}_3$ , где  $R$  — редкоземельный катион,  $A$  — двухвалентный катион, возникает в этих соединениях вследствие фрустрации магнитных моментов, вызванной конкуренцией ферромагнитного и антиферромагнитного взаимодействий, близких друг к другу по величине. Подавление фрустраций магнитных моментов внешним полем и переход системы в магнитно-однофазное состояние является причиной аномально высоких величин гальвано- и термомагнитных явлений в редкоземельных манганитах [1]. Ферромагнитные кластеры возникают как в антиферромагнитной, так и в парамагнитной матрице. Такое магнитное фазовое расслоение наблюдалось ранее нами в барий-, кальций- и стронцийзамещенных манганитах лантана методом ЭПР [2,3,4], а в ферроманганитах лантана и неодима  $\text{Ln}_{1-y}A_y\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$  ( $A = \text{Pb}, \text{Sr}; \text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}$ ) это расслоение было обнаружено методом мессбауэровской спектроскопии [5,6]. Целью данной работы являлось исследование структурных и магнитных свойств мессбауэровских и ЭПР-спектров стронцийзамещенных ферроманганитов иттербия. В отличие от манганитов европия, лантана, неодима, манганиты „тяжелых“ лантаноидов кристаллизуются в ильменито подобной решетке. Замещение в  $3d$ -подрешетке части катионов марганца на железо дает возможность исследовать образцы методом мессбауэровской спектроскопии на изотопе  $^{57}\text{Fe}$ , т.е.

получать информацию о типе магнитного упорядочения, дополняющую данные, полученные методом ЭПР.

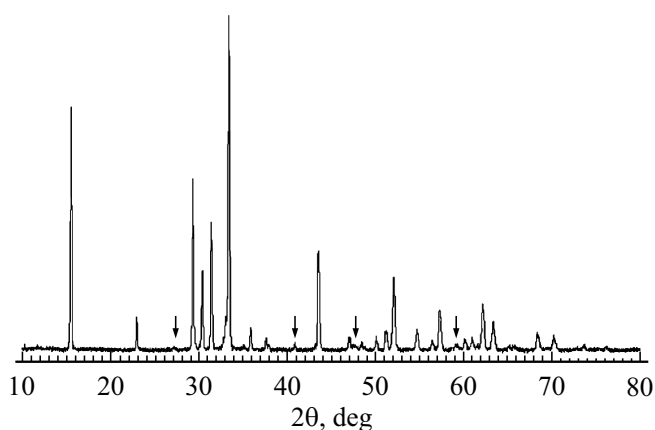
### 2. Эксперимент

Образцы стронцийзамещенных ферроманганитов иттербия были синтезированы по стандартной керамической технологии из взятых в стехиометрическом соотношении смеси исходных оксидов. Шихта обогащалась изотопом  $^{57}\text{Fe}$  на 30–50%. Спекание проводилось в три этапа при температурах 1223, 1323 и 1423 К соответственно по 8 h каждое с промежуточной помолотом керамики. Подробнее синтез образцов описан в [7]. Рентгеноструктурный анализ выполнен на дифрактометре Rigaku Smart Lab на трубке с Cu-анодом в дискретном режиме с шагом  $0.04^\circ$ . Мессбауэровские спектры получены при температурах  $T = 295$ ,  $T = 170$  и  $T = 80$  К. Параметры спектров рассчитаны с помощью стандартной программы UNIVEM MS. Измерения спектров ЭПР осуществлены на спектрометре Bruker EMX в температурном интервале 100–320 К на частоте 9.4 GHz.

### 3. Рентгеноструктурный анализ

По данным рентгеноструктурного анализа (РСА) установлено, что все образцы имеют структуру ильменита (пространственная группа  $P6_3cm$ ). Дифрактограмма  $\text{Yb}_{0.82}\text{Sr}_{0.18}\text{Mn}_{0.85}\text{Fe}_{0.15}\text{O}_3$  представлена на рис. 1, в табл. 1 приведены параметры кристаллической решетки образцов.

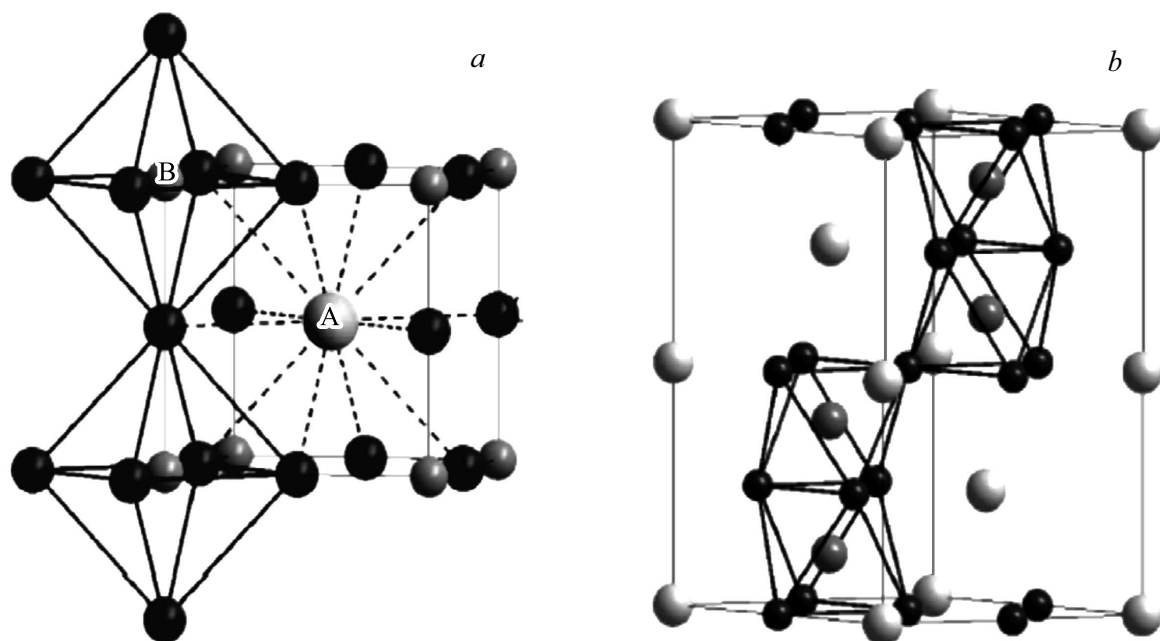
Замещение части трехвалентного марганца железом, имеющим меньший ионный радиус, приводит к увеличению параметра  $c$ , и уменьшению параметра  $a$



**Рис. 1.** Дифрактограмма  $\text{Yb}_{0.82}\text{Sr}_{0.18}\text{Mn}_{0.85}\text{Fe}_{0.15}\text{O}_3$ . Стрелками отмечены рефлексы, соответствующие орторомбической фазе  $\text{Sr}(\text{Mn},\text{Fe})\text{O}_3$ .

кристаллической решетки. Образцы при этом остаются практически структурно однофазными, хотя незначительные по интенсивности рефлексы, соответствующие орторомбическому  $\text{Sr}(\text{Mn},\text{Fe})\text{O}_3$ , в дифрактограммах все же присутствуют (отмечены стрелками на рис. 1). Количественный анализ дифрактограмм позволил установить, что содержание ферроманганита стронция  $\text{Sr}(\text{Mn},\text{Fe})\text{O}_3$  не превышает 5%.

Манганит стронция  $\text{SrMnO}_3$  может существовать в двух кристаллических модификациях — орторомбической и гексагональной [8]. В первой марганец и, следовательно, замещающее его железо будут находиться в октаэдрическом окружении с координационным числом



**Рис. 2.** Структуры орторомбического (а) и гексагонального (b)  $\text{SrMnO}_3$ . Ионы кислорода показаны черными, ионы марганца — темно-серыми, ионы стронция/железа — светло серыми сферами.

**Таблица 1.** Параметры кристаллической структуры соединений  $\text{Yb}_{0.82}\text{Sr}_{0.18}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$

Соединение	$a$ , Å	$c$ , Å
$\text{Yb}_{0.82}\text{Sr}_{0.18}\text{Mn}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$	6.065	11.399
$\text{Yb}_{0.82}\text{Sr}_{0.18}\text{Mn}_{0.85}\text{Fe}_{0.15}\text{O}_3$	6.060	11.413
$\text{Yb}_{0.82}\text{Sr}_{0.18}\text{Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$	6.057	11.423

КЧ-6, во второй — в центре октаэдров, имеющих общие грани и образующих комплексы  $\text{Mn}_2\text{O}_9$  (рис. 2). Методом PCA гексагональный  $h\text{-SrMnO}_3$  зарегистрировать не удается.

#### 4. Мессбауэровская спектроскопия

В спектрах ядерного гамма резонанса (ЯГР) ферроманганитов иттербия при комнатной температуре и при  $T = 170$  К не наблюдается магнитной сверхтонкой структуры. Для  $x = 0.1$  и  $x = 0.15$  спектры хорошо описываются суперпозицией двух дублетов (рис. 3) с расщеплениями, соответствующими искаженному октаэдрическому и гексаэдрическому окружению мессбауэровского катиона. Для  $x = 0.2$  спектры хорошо описываются суперпозицией трех квадрупольных дублетов (рис. 4) с расщеплениями, соответствующими искаженному гексаэдрическому и двум октаэдрическим окружениям мессбауэровского катиона, при этом в одном из октаэдрических окружений мессбауэровский катион смещен из центра октаэдра. Параметры спектров сведены в табл. 2.

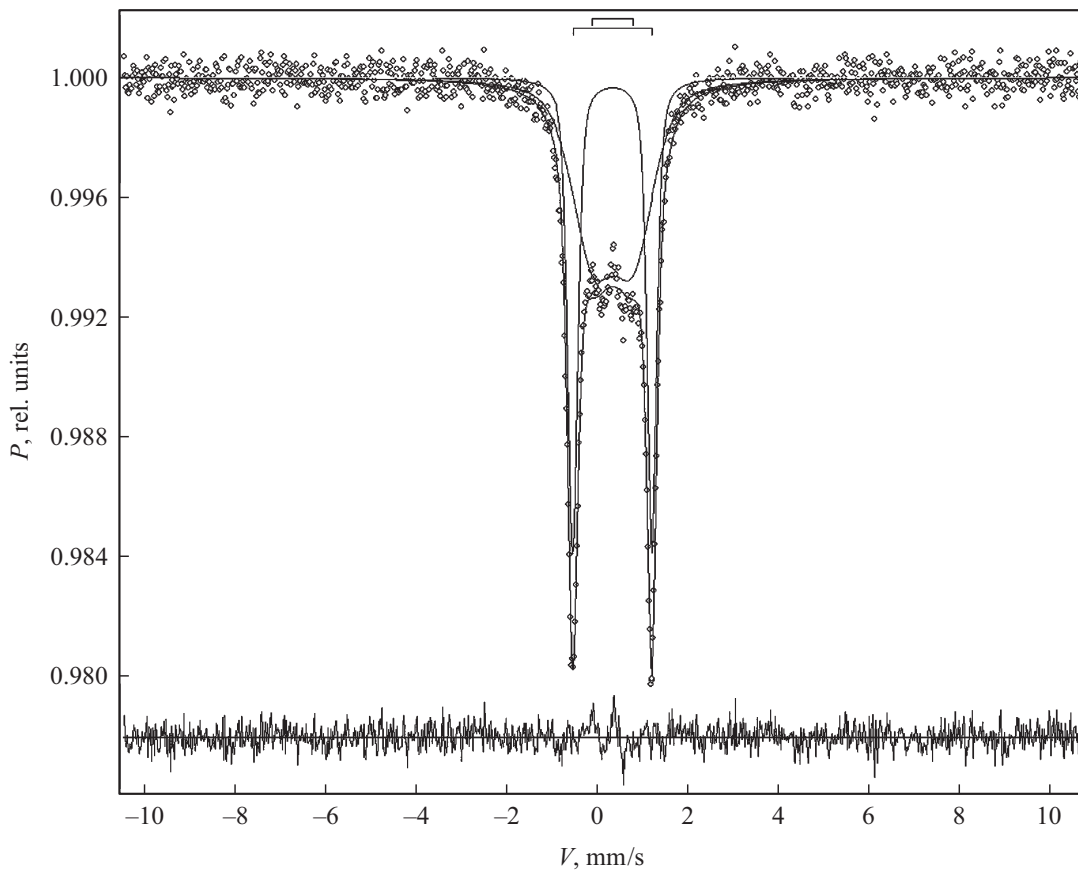


Рис. 3. Мессбаэровский спектр  $\text{Yb}_{0.82}\text{Sr}_{0.18}\text{Mn}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$  ( $T = 295 \text{ K}$ ).

Гексаэдрическое (бипирамидальное) окружение отвечает размещению железа в позициях марганца в основной фазе  $\text{Yb}_{0.82}\text{Sr}_{0.18}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ . Для такого окружения (КЧ-5) характерно большое значение квадрупольного расщепления  $Q_S = 1.72 \text{ mm/s}$ . Остальные два дублета с меньшим  $Q_S$  отвечают искаженному октаэдрическому окружению катиона  $\text{Fe}^{3+}$ , которое реализуется как в орторомбической, так и в гексагональной фазе  $\text{SrMnO}_3$ .

Низкотемпературные измерения выполнены для образца с  $x = 0.2$  (рис. 5). При температуре 80 K в спектре образца появляется магнитная сверхтонкая структура

с эффективным полем  $H_{\text{eff}} = 354 \text{ kOe}$  и квадрупольным расщеплением  $Q_S = 0.79 \text{ mm/s}$ . Вместе с тем в спектре образца остается дублет с  $Q_S = 1.49 \text{ mm/s}$ .

Отметим, что обработку этого спектра с помощью программы UnivemMS нельзя признать вполне удовлетворительной, т.к. 3 и 4 линии секстета получают неоправданно большой ширины. Причиной может выступать появление магнитной сверхтонкой структуры, отвечающей орторомбической и гексагональной фазам  $\text{SrMnO}_3$ , но при достигнутой точности эксперимента уверенно выделить эти вклады не удалось.

Таблица 2. Параметры мессбаэровских спектров ферроманганитов иттербия  $\text{Yb}_{0.82}\text{Sr}_{0.18}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$  при 300 K

T, K	x		$I_S$ , mm/s (0.005)	$Q_S$ , mm/s (0.005)	G, mm/s (0.005)	$S_{\text{rel}}$ , %
300	0.1	D1	0.325	0.624	0.661	40
		D2	0.299	1.735	0.291	60
	0.15	D1	0.321	0.651	0.62	38.5
		D2	0.297	1.759	0.311	61.5
	0.2	D1	0.295	1.761	0.297	63.1
		D2	0.321	0.403	0.301	8.4
		D3	0.301	0.91	0.57	28.5

## 5. ЭПР-спектроскопия

Во всем температурном интервале формы линий спектра ЭПР описывались выражением следующего вида [9]:

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

Выражение (1) соответствует асимметричной линии лоренцевой формы, которая включает в себя сигналы как поглощения, так и дисперсии, при этом параметр  $\alpha$  обозначает отношение доли дисперсии к доли абсорбции. Поскольку в исследуемых соединениях ширина

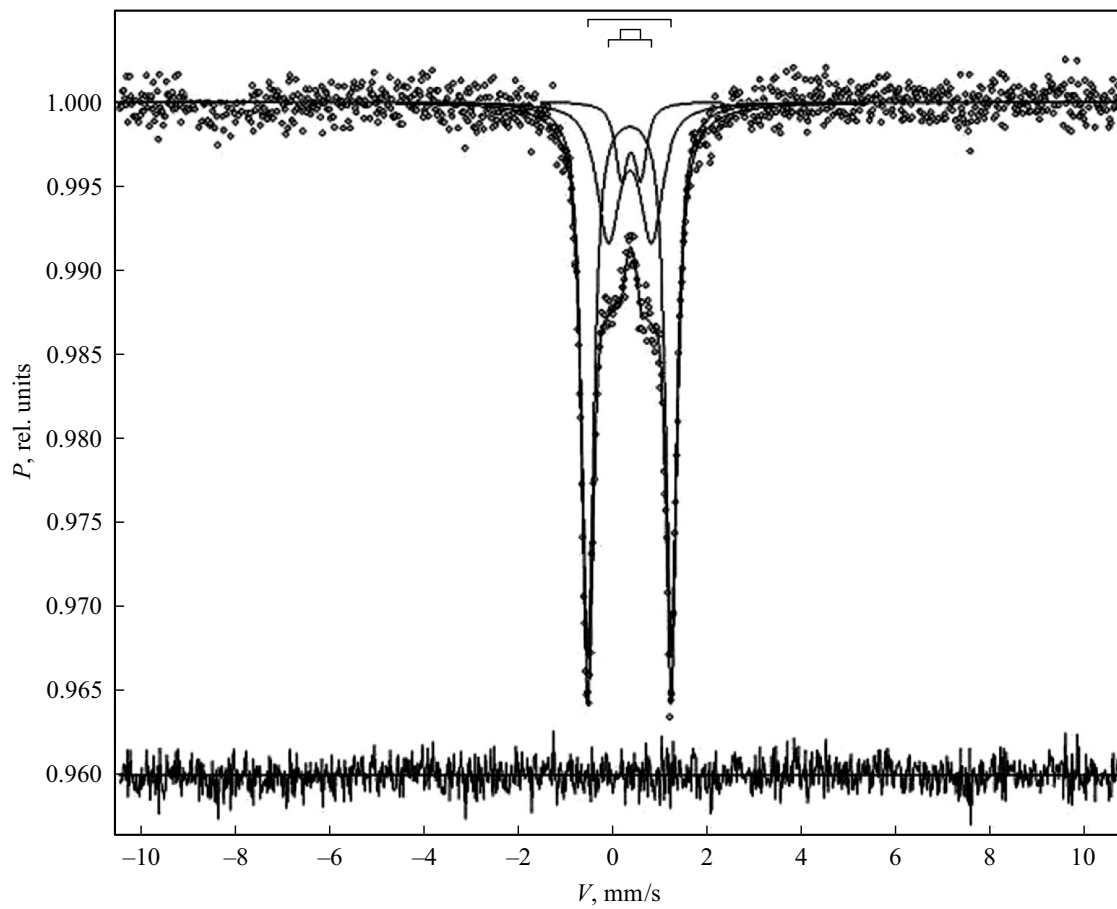


Рис. 4. Мессбауэровский спектр  $\text{Yb}_{0.82}\text{Sr}_{0.18}\text{Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$  ( $T = 295 \text{ K}$ ).

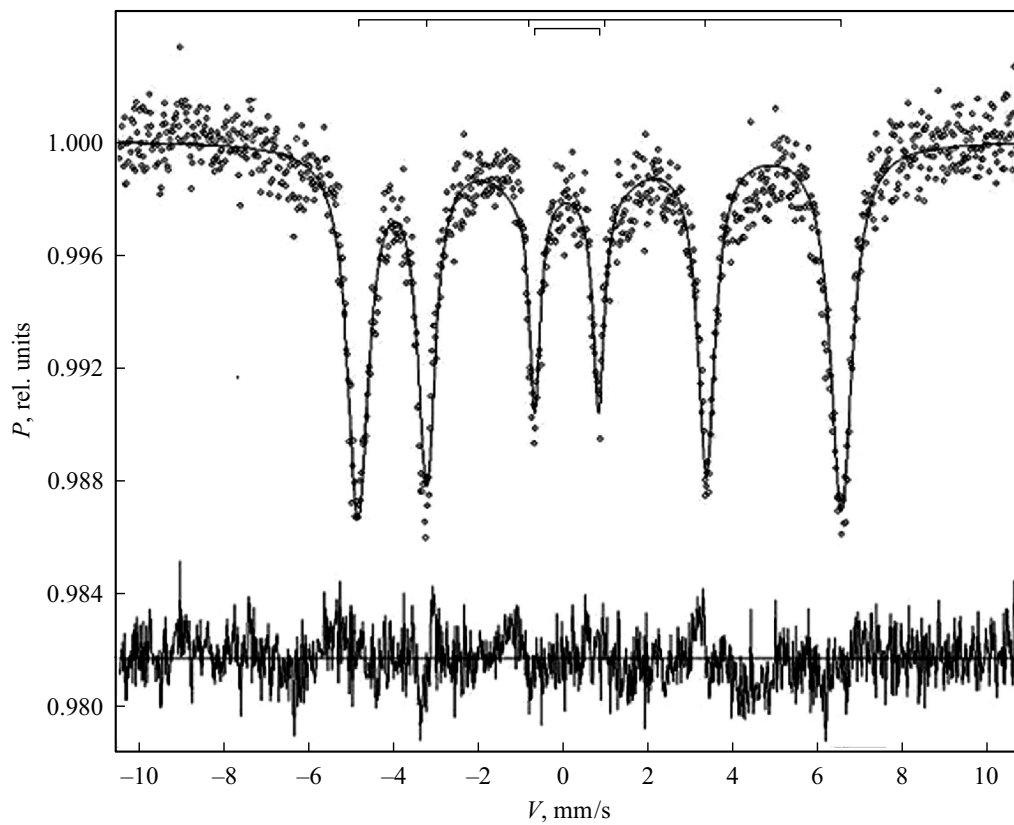
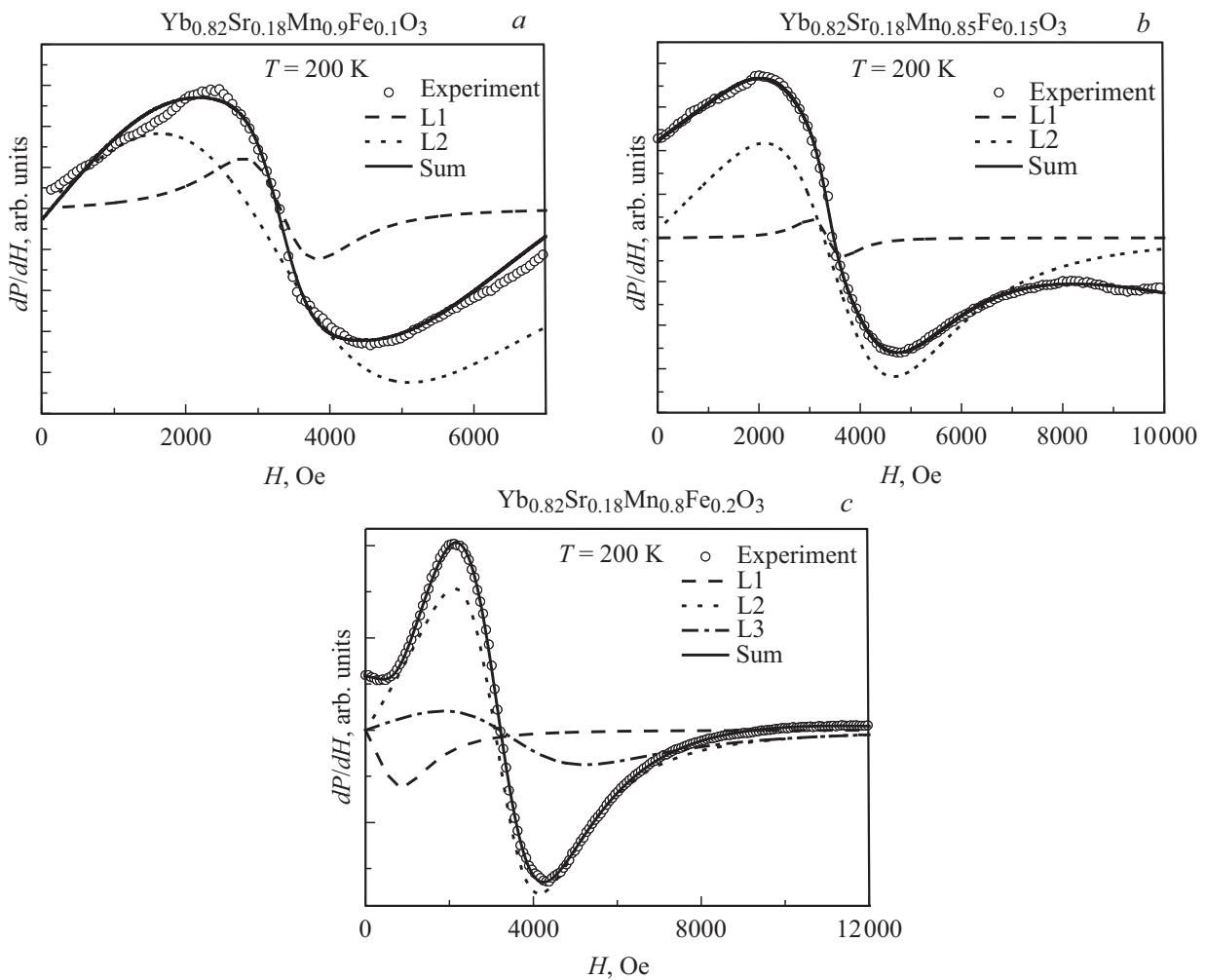


Рис. 5. Мессбауэровский спектр  $\text{Yb}_{0.82}\text{Sr}_{0.18}\text{Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$  ( $T = 80 \text{ K}$ ).



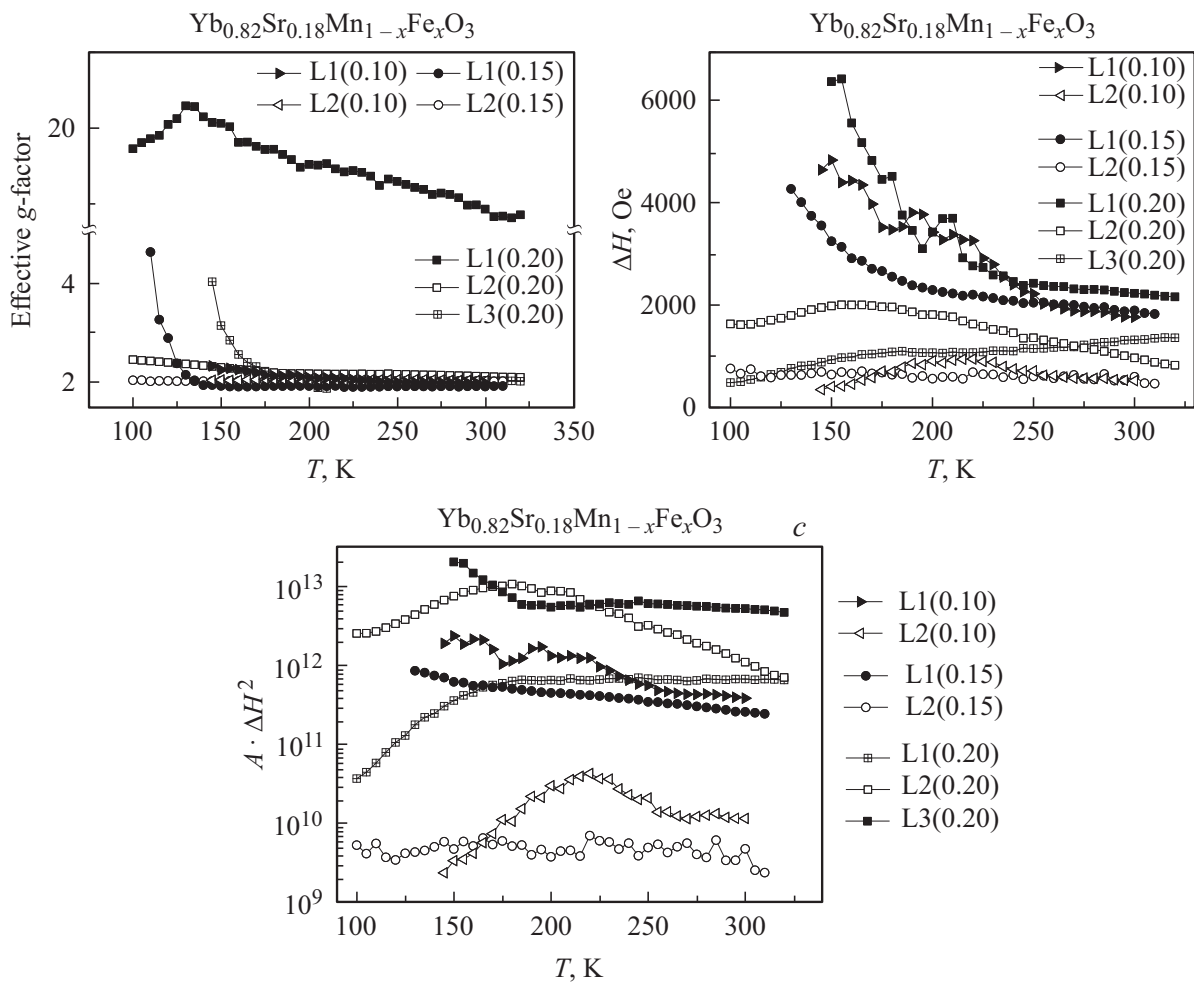
**Рис. 6.** Вид спектра ЭПР в  $\text{Yb}_{0.82}\text{Sr}_{0.18}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$  при температуре  $T = 200$  К для (a)  $x = 0.1$ ; (b)  $x = 0.15$ ; (c)  $x = 0.2$ . Символы — экспериментальные данные, линии — теоретический расчет.

линии сигнала ЭПР  $\Delta H$  имеет значения одного порядка с величиной резонансного поля  $H_0$ , необходимо принимать во внимание обе циркулярные компоненты возбуждающего линейно поляризованного микроволнового поля, таким образом, выражение (1) включает в себя резонансное поле как со знаком плюс  $+H_0$ , так и со знаком минус  $-H_0$ .

Спектры ЭПР для образцов  $\text{Yb}_{0.82}\text{Sr}_{0.18}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$  ( $x = 0.1, 0.15$ ) представляли из себя сумму двух линий лоренцевой формы, задаваемой выражением (1), при этом спектр ЭПР-образцов с высокой концентрацией железа  $\text{Yb}_{0.82}\text{Sr}_{0.18}\text{Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$  представлял из себя сумму трех линий. Следует отметить, что для каждого образца количество линий, использованных для описания спектров ЭПР, совпадает с количеством дублетов, использованных для описания мессбауэровских спектров. Вид экспериментально полученных спектров ЭПР в керамиках  $\text{Yb}_{0.82}\text{Sr}_{0.18}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$  и их теоретического описания приведен на рис. 6.

Из анализа спектров ЭПР керамических образцов  $\text{Yb}_{0.82}\text{Sr}_{0.18}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$  ( $x = 0.1, 0.15, 0.2$ ) полу-

чены температурные зависимости  $g$ -факторов, ширины и интенсивностей линий ЭПР, которые представлены на рис. 7, a, b и c соответственно. Как было отмечено выше, описание спектров ЭПР в керамике  $\text{Yb}_{0.82}\text{Sr}_{0.18}\text{Mn}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$  проводилось с использованием двух линий L1(0.1) и L2(0.1). Значения  $g$ -факторов этих линий при комнатной температуре совпадают и равны 1.963. Данное значение эффективного  $g$ -фактора характерно для линии от обменно-связанных спинов ионов марганца  $\text{Mn}^{3+}$  [2,3,4]. При понижении температуры величины эффективного  $g$ -фактора увеличиваются незначительно для L1(0.1) и L2(0.1), что говорит о том, что внутренние локальные магнитные поля компенсируют друг друга. При этом линии L1(0.1) и L2(0.1) имеют разную ширину и интенсивность. Ширина линии L1(0.1) при понижении температуры от комнатной до 150 К возрастает примерно в 2.5 раза от 2000 до 4500 Oe. Ниже температуры 150 К сигнал магнитного резонанса зарегистрировать не удалось из-за сильного уширения линии L1(0.1) при приближении к температуре антиферромагнитного упорядочения. Ширина



**Рис. 7.** Температурные зависимости (a)  $g$ -фактора; (b) ширины; (c) интенсивности линии ЭПР в  $\text{Yb}_{0.82}\text{Sr}_{0.18}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$  ( $x = 0.1, 0.15, 0.2$ ).

линии L2(0.1) практически не меняется и составляет порядка 1000 Oe, ее интенсивность проходит через максимум при 218 K и убывает при понижении температуры. Мы связываем этот сигнал с суперпарамагнитной фазой образца.

Сигнал магнитного резонанса для керамики  $\text{Yb}_{0.82}\text{Sr}_{0.18}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$  ( $x = 0.15$ ) также аппроксимировался суммой двух линий L1(0.15) и L2(0.15), которые имеют ту же природу, что и для предыдущего образца  $\text{Yb}_{0.82}\text{Sr}_{0.18}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$  ( $x = 0.1$ ). То есть, линия L1(0.15) относится к фазе образца, в которой наблюдается антиферромагнитное упорядочение. Интенсивность, положение и ширина линии L2(0.15) практически не меняются с температурой в изучаемом температурном диапазоне, что свидетельствует о суперпарамагнитной природе данного сигнала.

Описание спектров ЭПР в керамике  $\text{Yb}_{0.82}\text{Sr}_{0.18}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$  ( $x = 0.2$ ) проводилось с использованием трех линий лоренцевой формы, описываемой выражением (1). Температурное поведение параметров двух линий L1(0.2) и L2(0.2) аналогично поведению со-

ответствующих линий в образцах с  $x = 0.1$  и 0.15. Ниже 200 K  $g$  — фактор и ширина линии L1(0.2) возрастает, что говорит о значительном влиянии внутренних локальных магнитных полей. Мы предполагаем, что линия L1(0.2) относится к фазе образца, в которой наблюдается антиферромагнитное упорядочение. Ширина линии ЭПР L2(0.2) меняется в диапазоне от 1000 до 2000 Oe, что сравнимо с величиной, полученной для манганитов с гексагональной и орторомбической структурой, в частности, для  $\text{YbMnO}_3$  или  $\text{GdMnO}_3$  [10,11]. Интенсивность линии ЭПР L2(0.2) проходит через максимум при 180 K и убывает при понижении температуры, что свидетельствует о ее суперпарамагнитной природе. Линия L3(0.2) имеет ферромагнитную природу с эффективным  $g$ -фактором, меняющимся в пределах от 20 до 14. Как видно на рис. 6, b, в спектре магнитного резонанса наблюдается только часть линии L3(0.2), поэтому ошибка определения положения, ширины и интегральной интенсивности L3(0.2) составляет порядка 50%.

Наблюдение нескольких линий разной природы: антиферромагнитной, суперпарамагнитной и ферромагнит-

ной в спектре ЭПР ферроманганитов иттербия говорит о сильном фазовом расслоении в изучаемых керамиках.

## 6. Выводы

Из исследований стронцийзамещенных ферроманганитов иттербия  $\text{Yb}_{0.82}\text{Sr}_{0.18}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$  ( $x = 0.1; 0.15; 0.2$ ) методами рентгеноструктурного анализа, электронного парамагнитного резонанса и мессбауэровской спектроскопии можно сделать следующие выводы:

1. Все образцы имеют структуру ильменита с пространственной группой  $R\bar{6}_3\text{cm}$ . Кристаллографический параметр  $c$  увеличивается, а параметр  $a$  уменьшается с увеличением концентрации ионов железа.

2. В температурном диапазоне от 120 до 320 К все исследуемые образцы находятся в парамагнитном состоянии.

3. По данным мессбауэровской спектроскопии электронное фазовое расслоение наблюдается в исследуемых образцах при температурах ниже 80 К.

4. Спектр ЭПР исследуемых образцов состоит из двух линий в температурном диапазоне от 120 до 320 К для  $x = 0.1, 0.15$  и трех линий для  $x = 0.2$ . Наблюдение нескольких линий в спектре ЭПР обусловлено фазовым расслоением и наличием в образце антиферромагнитных, суперпарамагнитных и ферромагнитных областей.

## Список литературы

- [1] Э.Л. Нагаев. УФН **166**, 833 (1996).
- [2] R.M. Eremina, I.V. Yatsyk, Ya.M. Mukovski, H.-A. Krugvon Nidda, A. Loidl. JETP Lett. **85**, 51 (2007).
- [3] I.V. Yatsyk, R.M. Eremina, M.M. Shakirzyanov, Ya.M. Mukovskii, H.-A. Krugvon Nidda, A. Loidl. JETP. Lett. **87**, 447 (2008).
- [4] J. Deisenhofer, D. Braak, H.-A. Krug von Nidda, J. Hemberger, R.M. Eremina, V.A. Ivanshin, A.M. Balbashov, G. Jug, A. Loidl, T. Kimura, Y. Tokura. Phys. Rev. Lett. **95**, 257202 (2005).
- [5] В.В. Парфенов, Ш.Ш. Башкиров, А.А. Валиуллин, А.В. Аверьянов. ФТТ **42**, 1272 (2000).
- [6] I.A. Abdel-Latif, A.S. Khramov, V.A. Trounov, O.P. Smirnov, Sh.Sh. Bashkirov, V.V. Parfenov, E.A. Tserkovnaya, G.G. Gumarov, Sh.Z. Ibragimov. Egyp. J. Solids **19**, 341 (2006).
- [7] Sh.Sh. Bashkirov, N.V. Boltakova, V.V. Parfenov, R.A. Nazipov, A.V. Pyataev, I.A. Gabidullin. Bull. Russ. Acad. Sci.: Physics **74**, 343 (2010).
- [8] R. Søndena, P. Ravindran, S. Stølen, T. Grande, M. Hanfland. Phys. Rev. B **74**, 144102 (2006).
- [9] P.J. Janhavi, S.V. Bhat. J. Magn. Res. **168**, 284 (2004).
- [10] R.M. Eremina, T.P. Gavrilova, I.V. Yatsyk, R.B. Zaripov, A.A. Sukhanov, V.A. Shustov, N.M. Lyadov, V.I. Chichkov, N.V. Andreev. Appl. Magn. Res. **47**, 869 (2016).
- [11] I.V. Yatsyk, D.V. Mamedov, I.I. Fazlizhanov, T.P. Gavrilova, R.M. Eremina, N.V. Andreev, V.I. Chichkov, Ya.M. Mukovskii, H.-A. Krug von Nidda, A. Loidl. JETP Lett. **96**, 416 (2012).