

## ИССЛЕДОВАНИЕ МУЛЬТИФЕРРОИКОВ $\text{Eu}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Mn}_2\text{O}_5$ И $\text{EuMn}_2\text{O}_5$ С ПОМОЩЬЮ $\mu\text{SR}$ -МЕТОДА

С. И. Воробьев<sup>a\*</sup>, Д. С. Андриевский<sup>a</sup>, С. Г. Барсов<sup>a</sup>, А. Л. Геталов<sup>a</sup>, Е. И. Головенчик<sup>b</sup>,  
Е. Н. Комаров<sup>a</sup>, С. А. Котов<sup>a</sup>, А. Ю. Мищенко<sup>c</sup>, В. А. Сангина<sup>b</sup>, Г. В. Щербаков<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Петербургский институт ядерной физики им. Б. П. Константинова НИЦ «Курчатовский институт»  
188300, Гатчина, Ленинградская обл., Россия

<sup>b</sup> Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе Российской академии наук  
194021, Санкт-Петербург, Россия

<sup>c</sup> Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ»  
115409, Москва, Россия

Поступила в редакцию 23 июля 2015 г.,  
после переработки 6 июля 2016 г.

С помощью  $\mu\text{SR}$ -метода проведено сравнительное исследование керамических образцов мультиферроиков  $\text{EuMn}_2\text{O}_5$  и  $\text{Eu}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Mn}_2\text{O}_5$  в области температур от 15 К до 300 К. Обнаружено, что легирование образца  $\text{EuMn}_2\text{O}_5$  ионами церия приводит к незначительному понижению температуры магнитного фазового перехода — от  $T_N = 45$  К для образца  $\text{EuMn}_2\text{O}_5$  до  $T_N = 42.5$  К для образца  $\text{Eu}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Mn}_2\text{O}_5$ . Ниже температуры  $T_N$  для обоих образцов существуют два типа локализации термализованного мюона с разной температурной зависимостью частоты прецессии магнитного момента мюона во внутреннем магнитном поле. Более высокая частота в обоих образцах относится к исходной антиферромагнитной матрице. Поведение этой частоты в  $\text{Eu}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Mn}_2\text{O}_5$  следует закону Кюри–Вейса с показателем  $\beta = 0.29 \pm 0.02$ , заметно отличным от стандартной для 3D-магнетиков гейзенберговского типа величины  $\beta = 0.39$ , наблюдаемой в  $\text{EuMn}_2\text{O}_5$ , что связано с сильной фрустрацией легированного образца. Более низкая, не зависящая от температуры, частота обусловлена наличием ферромагнитных пар  $\text{Mn}^{3+}\text{--Mn}^{4+}$ , расположенных как вдоль оси  $b$  антиферромагнитной матрицы, так и в областях фазового расслоения, содержащих такие пары ионов и перезаряжающие их  $e_g$ -электроны. В обоих образцах обнаружены одинаковые потери поляризации (около 20%), связанные с образованием мюониевых комплексов  $\text{Mn}^{4+}\text{--Mn}^{4+}\text{+Mu}$  вблизи ферромагнитных пар  $\text{Mn}^{3+}\text{--Mn}^{4+}$ . В интервале температур от 25 К до 45 К обнаружено расслоение структуры  $\text{Eu}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Mn}_2\text{O}_5$  на две фракции с различающимися на порядок скоростями релаксации поляризации мюонов. Этот эффект обусловлен изменением состояния областей фазового расслоения (1D-сверхрешеток) при указанных температурах. Такой эффект в  $\text{EuMn}_2\text{O}_5$  значительно ослаблен.

DOI: 10.7868/S0044451016120129

### 1. ВВЕДЕНИЕ

Манганиты  $\text{RMn}_2\text{O}_5$  (R — редкоземельный ион) являются типичными представителями мультиферроиков, в которых сегнетоэлектрическое упорядочение при  $T < T_C \approx 30$  К–35 К индуцируется магнитным упорядочением с  $T_N \approx 40$ –45 К и имеется сильное магнитоэлектрическое взаимодействие [1,2]. Возможность контролировать электрические (маг-

нитные) свойства приложением магнитного (электрического) поля привлекает внимание исследователей к таким мультиферроикам. До последнего времени считалось, что  $\text{RMn}_2\text{O}_5$  имеют центросимметричную орторомбическую симметрию с пространственной группой  $Pbam$  [3]. Зарядовое упорядочение ионов марганца переменной валентности вдоль оси  $b$  при возникновении магнитного порядка приводит к появлению нецентросимметричности и сегнетоэлектричества за счет обменной стрикции [4]. В недавно появившейся работе [5] на основании тщательного структурного исследования при комнатной температуре было показано, что  $\text{RMn}_2\text{O}_5$  облада-

\* E-mail: vsiloa@pnpi.spb.ru

ют нецентросимметричной пространственной группой  $Pm$ . Это допускает существование электрической поляризации в  $\text{RMn}_2\text{O}_5$  при комнатной температуре. Обнаруженные в [5] моноклинные искажения были слабыми на фоне пространственной группы  $Pbam$ . Авторы не оспаривали хорошо установленные экспериментально низкотемпературные магнитные свойства и наличие магнитно-индуцированного сегнетоэлектричества в  $\text{RMn}_2\text{O}_5$ . Они полагали, что низкотемпературный полярный порядок усиливает высокотемпературную электрическую поляризацию иной природы. Напомним, что  $\mu\text{SR}$ -метод дает информацию о магнитном состоянии кристалла и полученные нами результаты согласуются с низкотемпературными магнитными свойствами, описываемыми в рамках пространственной группы  $Pbam$ .

Элементарная ячейка  $\text{RMn}_2\text{O}_5$  содержит по одному иону  $\text{Mn}$  разной валентности ( $\text{Mn}^{3+}$  и  $\text{Mn}^{4+}$ ), и распределение этих ионов в кристалле (зарядовое упорядочение) играет ключевую роль в определении их свойств. Имеются два типа зарядового упорядочения в  $\text{RMn}_2\text{O}_5$ . Первый обусловлен парным чередованием ферромагнитных и антиферромагнитных пар ионов  $\text{Mn}^{3+}\text{-Mn}^{4+}$  вдоль оси  $b$ . Различие величин косвенного антиферромагнитного обмена между антиферромагнитными парами и двойного обмена между ферромагнитными парами приводит к обменной стрикции, индуцирующей электрическую поляризацию вдоль оси  $b$  при  $T < 30\text{--}35$  К [4]. Второй тип зарядового упорядочения обусловлен распределением ионов в слоях, перпендикулярных оси  $c$  [3]. Ионы  $\text{Mn}^{4+}$  занимают позиции  $z = 0.25c$  и  $(1 - z) = 0.75c$  в октаэдрическом кислородном окружении ( $\text{MnO}_6$ ); ионы  $\text{Mn}^{3+}$  находятся в позициях  $z = 0.5c$  в пятиугольных пирамидах ( $\text{MnO}_5$ ); ионы  $\text{R}^{3+}$  занимают позиции  $z = 0$ . Зарядовое упорядочение вдоль оси  $c$  обусловлено процессами фазового расслоения и самоорганизации носителей заряда, которые характерны для всех манганитов, содержащих ионы  $\text{Mn}^{3+}$  и  $\text{Mn}^{4+}$  [6, 7]. Фазовое расслоение приводит к формированию ограниченных ферромагнитных проводящих областей внутри диэлектрической антиферромагнитной (парамагнитной) матрицы исходного кристалла благодаря энергетической выгоды формирования фазового расслоения. Динамически равновесные области фазового расслоения формируются при балансе сильных взаимодействий притяжения носителей заряда (двойной обмен, искажение решетки) и их кулоновского отталкивания [6, 7]. По этой причине фазовое расслоение существует от самых низких температур до температур выше комнатной.

Ранее изучение магнитных и диэлектрических свойств  $\text{Eu}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Mn}_2\text{O}_5$  (ЕСМО) и  $\text{EuMn}_2\text{O}_5$  (ЕМО) проводилось в работах [8, 9]. Легирование ионами  $\text{Ce}^{4+}$ , занимающими позиции ионов  $\text{R}^{3+}$ , не изменяло симметрию кристалла и мало влияло на параметры ячейки, но приводило к увеличению концентрации областей фазового расслоения по сравнению с исходным кристаллом. Действительно, в обоих кристаллах существует конечная вероятность того, что  $e_g$ -электроны ионов  $\text{Mn}^{3+}$  из слоев  $z = (1/2)c$  туннелируют к ионам  $\text{Mn}^{4+}$ , расположенным в слоях  $z = (1/4)c$  и  $z = (3/4)c$ . В результате ферромагнитные пары  $\text{Mn}^{3+}\text{-Mn}^{4+}$  и перезаряжающие их электроны появляются во всех слоях, занятых ионами марганца. В легированных же кристаллах возникает добавочный источник электронов, попадающих в те же слои ионов  $\text{Mn}$ . В ЕСМО ионы  $\text{Ce}^{4+}$  частично замещают ионы  $\text{Eu}^{3+}$ , образуя избыточные электроны, которые перезаряжают ионы марганца в соседних плоскостях. В результате фазового расслоения носители заряда и ферромагнитные пары  $\text{Mn}^{3+}\text{-Mn}^{4+}$  образуют проводящие ферромагнитные области внутри слоев, перпендикулярных оси  $c$ . Эти области выстраиваются друг напротив друга вдоль оси  $c$ , формируя 1D-сверхструктуры. Объем областей фазового расслоения и их внутренняя структура оказываются зависимыми от температуры. При комнатной температуре слоистый характер областей фазового расслоения вдоль оси  $c$  был зафиксирован в прецизионных рентгеновских дифракционных исследованиях как в ЕМО, так и в ЕСМО [8, 9]. Период сверхструктур в этих кристаллах составлял соответственно  $900 \text{ \AA}$  и  $700 \text{ \AA}$ . При этом соотношение объемов исходной парамагнитной диэлектрической матрицы и ферромагнитных проводящих слоев было соизмеримым. При низких температурах ( $T < 40$  К) сверхструктуры имели вид 1D-сверхрешеток с чередующимися ферромагнитными диэлектрическими и проводящими слоями. Такие сверхрешетки расположены далеко друг от друга в диэлектрической антиферромагнитной матрице [10, 11]. Исследование теплоемкости ЕСМО показало, что при низких температурах наблюдается та же серия фазовых переходов, что и в ЕМО [8]. Это свидетельствует о том, что при таких температурах модифицированный легированием объем в ЕСМО мал. Магниторезонансные методы исследования кристаллов ЕСМО и ЕМО [10, 11] показали, что при температурах  $T < 40$  К в обоих кристаллах наблюдается подобный набор ферромагнитных резонансов от отдельных

слоев свехрешеток, но интенсивности сигналов в ЕСМО были значительно больше, чем в ЕМО. Это свидетельствовало о подобии свойств отдельных областей фазового расслоения в этих кристаллах, но различной их концентрации.

Основной задачей данной работы является сравнительное исследование магнитных свойств соединений ЕСМО и ЕМО с помощью  $\mu$ SR-метода. Исследования проводились в нулевых внешних магнитных полях в диапазоне температур от 15 до 300 К. Измерены временные спектры позитронов распада мюонов, остановившихся в образцах. На основе этих спектров получены температурные зависимости параметров релаксации поляризации мюона, частот прецессии его спина во внутренних магнитных полях образцов и парциальных вкладов разных мод прецессии в полную асимметрию распада мюонов. Было обнаружено различие в поведении параметров релаксации и полной асимметрии в ЕМО и ЕСМО в диапазоне температур 25–45 К, обусловленное различием в концентрациях областей фазового расслоения в этих кристаллах. Мюонный метод исследования ( $\mu$ SR-метод) ранее был уже использован для изучения свойств нелегированных мультиферроиков  $\text{EuMn}_2\text{O}_5$  [12] и  $\text{GdMn}_2\text{O}_5$  [13]. Были обнаружены несохранение поляризации мюонов ниже температуры перехода  $T_N$  исследуемых образцов в магнитоупорядоченное состояние. Вблизи этой температуры наблюдались также максимумы параметров релаксации. Отмечалась важная роль процессов переноса заряда между парами ионов  $\text{Mn}^{3+}$ – $\text{Mn}^{4+}$  при формировании дальнего магнитного порядка в этих мультиферроиках.

## 2. ЭКСПЕРИМЕНТ

Измерения были выполнены на  $\mu$ SR-установке, расположенной на выходе мюонного канала синхротронного ПИЯФ [14]. Использовался пучок положительно заряженных мюонов с импульсом  $p_\mu = 90$  МэВ/с, импульсным разбросом  $\Delta p_\mu/p_\mu(FWHM) = 0.02$  и продольной поляризацией  $P_\mu \sim 0.90$ – $0.95$ . Мюоны останавливались в мишенях, представляющих собой контейнеры с керамическими образцами. Оба образца были изготовлены по технологии твердофазного синтеза и представляли собой цилиндры диаметром 30 мм и толщиной 12 мм. Методом рентгеновского фазового анализа была определена структура обоих керамических образцов (пространственная группа  $Pbam$ ) и подтверждена их однофазность. Размер

зерен керамики составлял несколько десятков микрометров. Образцы помещались в криостат, который позволял устанавливать температуру в диапазоне 15–300 К с точностью около 0.5 К.

Измерения проводились в трех режимах охлаждения (нагрева) образцов. Первый режим (RUN1) представлял собой охлаждение образца от температуры  $T \approx 290$  К до  $T = 41$  К с шагом  $\Delta T \approx 5$ – $10$  К с остановками в промежуточных температурных точках, в которых проводился набор статистики в течение двух часов в режиме стабилизации температуры. Затем относительно быстрое охлаждение (около 1 ч) от 41 до 15 К; после этого проводилось пошаговое нагревание образца ( $\Delta T \approx 2.5$  К) с набором статистики в каждой промежуточной точке со стабилизацией температуры до конечной температуры  $T = 40$  К. В таком режиме охлаждения исследовались оба образца. Второй режим (RUN2) представлял собой быстрое (около 1 ч) охлаждение от температуры  $T = 290$  К до  $T = 15$  К, после чего начинался процесс нагревания с остановками в заданных точках для набора статистики (около 6 ч на каждую температурную точку). В этом режиме исследовался только образец ЕСМО. Третий режим (RUN3) состоял в том, что осуществлялось быстрое охлаждение образца до температуры примерно 70 К (около 1 ч), после чего проводилось пошаговое понижение температуры с шагом  $\Delta T = 5$  К с остановками в заданных температурных точках для набора статистики; время экспозиции составляло примерно два часа на каждую температурную точку. Таким способом образец охлаждался до температуры  $T = 15$  К. Затем проводили пошаговое нагревание образца от температуры  $T = 17.5$  К до конечной температуры  $T \approx 75$  К с шагом  $\Delta T = 5$  К с набором статистики в промежуточных температурных точках с экспозицией примерно два часа на точку. В режиме RUN3 был исследован только образец ЕСМО.

Измерения временных спектров позитронов распада проводились в двух временных интервалах (10 мкс и 1.1 мкс) с ценой деления соответственно около 5 нс/канал и около 0.8 нс/канал. Временные спектры описывались следующим выражением:

$$N_e(t) = N_0 \exp(-t/\tau_\mu) [1 + a_s G_s(t) + a_b G_b(t)] + B, \quad (1)$$

где  $N_0$  – нормировочная константа, пропорциональная числу зарегистрированных позитронов;  $\tau_\mu$  – время жизни мюона,  $a_s$  и  $a_b$  – парциальные вклады в наблюдаемую асимметрию позитронов от распада мюонов, остановившихся соответственно в образце и в конструктивных элементах установки;

$G_s(t)$ ,  $G_b(t)$  — соответствующие функции релаксации поляризации;  $B$  — фон случайных совпадений. Величина и временная структура фона случайных совпадений определяются из обработки начального участка временного спектра, предшествующего моменту остановки мюона в образце. Асимметрия  $a_b$  для каждого образца извлекается из обработки временных спектров, измеренных во внешнем магнитном поле при температуре образцов ниже температуры Нееля ( $T < T_N$ ). В этом случае наблюдаемая амплитуда частоты прецессии в заданном внешнем магнитном поле равна вкладу  $a_b$  в полную асимметрию. Из этой же обработки находится скорость релаксации поляризации мюонов  $\lambda_b$ , остановившихся в конструктивных элементах. При обработке спектров, измеренных в нулевых внешних магнитных полях, использован следующий вид функции релаксации фоновой компоненты:  $G_b(t) = \exp(-\lambda_b t)$ . Для исследуемых керамических образцов  $a_b \approx 0.02$ , в то время как полная асимметрия  $a_F = a_s + a_b \approx 0.3$ . Асимметрия  $a_F$  равна амплитуде прецессии спина мюона во внешнем магнитном поле при температуре образца выше температуры Нееля  $T_N$ . В парамагнитной области асимметрия распада мюонов, остановившихся в образце,  $a_s = a_F - a_b$ , равна постоянной величине  $a_0$ . Наблюдаемая остаточная асимметрия  $a_s$  может зависеть от температуры, если по мере изменения температуры в образце включаются дополнительные каналы потери поляризации.

При обработке экспериментальных данных использовалось стандартное предположение о факторизации функции релаксации:

$$G_s(t) = G_{st}(t)G_d(t). \quad (2)$$

Динамическая функция релаксации  $G_d(t) = \exp(-\lambda t)$  описывает средние пространственные флуктуации внутренних магнитных полей образца на больших расстояниях (порядка длины диффузии мюона). Вид и параметры статической функции релаксации  $G_{st}(t)$  определяются распределением локальных магнитных полей в зонах, предпочтительных для локализации мюона после его замедления в образце и завершения процесса его термализации. Такое представление функции релаксации  $G_s(t)$  справедливо в том случае, если скорость динамической релаксации существенно меньше скорости релаксации, связанной с разбросом локальных статических магнитных полей. Что касается исследуемых образцов, то это условие выполняется практически во всем диапазоне температур, при которых проводились измерения.

Статическую функцию релаксации в случае изотропного ферромагнетика (антиферромагнетика) при отсутствии внешнего магнитного поля можно представить следующим образом:

$$G_{st}(t) = \sum_i a_i \left[ \frac{1}{3} + \frac{2}{3} \cos(\Omega_i t) \exp(-\Delta_i t) \right]. \quad (3)$$

Здесь  $a_i$  — парциальные амплитуды наблюдаемых частот прецессии спина мюона  $\Omega_i = 2\pi F_i$  в локальном внутреннем магнитном поле. Скорости затухания прецессии  $\Delta_i$  (дисперсия) зависят от разброса этих полей в местах локализации мюона в образце. В квадратных скобках слагаемое  $1/3$  соответствует доле продольной компоненты в ориентации внутренних магнитных полей относительно направления спина мюона, а слагаемое с коэффициентом  $2/3$  соответствует доле поперечной компоненты в ориентации внутренних магнитных полей по отношению к направлению спина мюона. В предельном случае парамагнитного состояния  $G_{st}(t) = 1$ .

Используя соотношения (1)–(3) и принимая во внимание условие  $\lambda \ll \Delta$ , из экспериментальных временных спектров можно определить температурные зависимости параметров функции релаксации поляризации мюонов, остановившихся в каждом образце.

### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 и 2 приведены остаточная асимметрия  $a_s$ , нормированная на  $a_0$  (остаточная асимметрия в парамагнитной области), и скорость релаксации  $\lambda$  для образцов ЕСМО и ЕМО в режиме RUN1. При температурах  $T \geq 80$  К параметры  $a_s$  и  $\lambda$  выходят на постоянный уровень (вплоть до температуры 290 К) и поэтому на рис. 1 и 2 не приводятся. Скачок относительной остаточной асимметрии  $a_s/a_0$  и максимум скорости релаксации  $\lambda$  соответствуют температуре установления дальнего магнитного порядка  $T_N \approx 45$  К для образца ЕМО [12] и  $T_N \approx 42.5$  К для образца ЕСМО.

Отметим, что для изотропного магнетика в области магнитного упорядочения измеряемая асимметрия  $a_s$  составляет только  $1/3$  от  $a_0$ .

Скорости релаксации и потеря поляризации, составляющие примерно 20% ( $a_s/a_0 < 1/3$ ), ниже температуры магнитного упорядочения  $T_N$  для ЕМО и ЕСМО оказались близкими при любом режиме охлаждения. Потеря поляризации обусловлена быстрой деполяризацией части мюонов за время меньше 9 нс (мертвое время системы регистра-

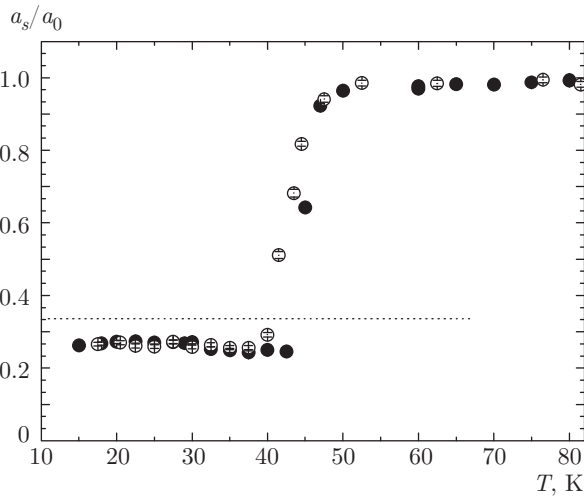


Рис. 1. Температурная зависимость нормированной остаточной асимметрии для образцов ЕСМО (светлые точки) и ЕМО (темные точки) в режиме RUN1; пунктирной линией отмечен уровень  $a_s/a_0 = 1/3$

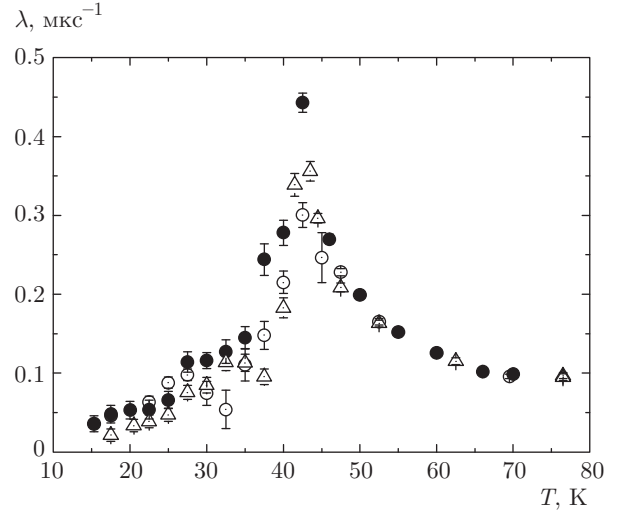


Рис. 3. Температурная зависимость скорости релаксации поляризации мюонов, остановившихся в образце ЕСМО, для различных режимов охлаждения образца RUN1 (треугольники), RUN2 (светлые точки) и RUN3 (темные точки)

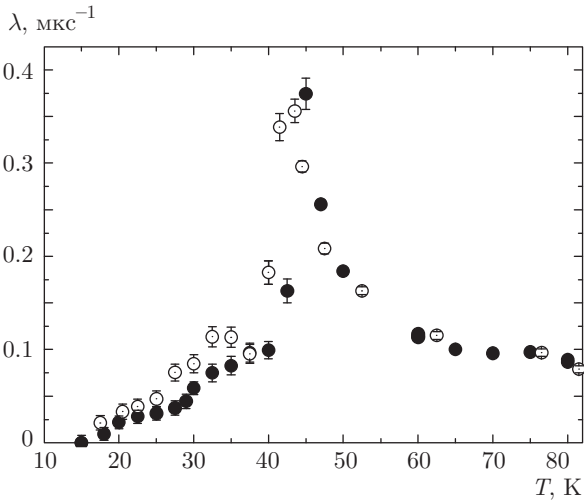


Рис. 2. Температурная зависимость скорости релаксации поляризации мюонов, остановившихся в образцах ЕСМО (светлые точки) и ЕМО (темные точки), в режиме RUN1

ции). Быстрая деполяризация связана с образованием ферромагнитных комплексов  $Mn^{4+}-Mn^{4+}+Mu$  ( $Mu$  — мюоний, представляющий собой связанное состояние  $\mu^+e^-$ ). Такие комплексы возникают за счет спин-спинового взаимодействия мюона  $\mu^+$  с поляризованными  $e_g$ -электронами, участвующими в двойном обмене в ферромагнитных парах  $Mn^{3+}-Mn^{4+}$ . В ЕМО такие пары ионов существуют в основной антиферромагнитной матрице вдоль оси  $b$  (при  $T < T_N$ ) и в областях фазового расслоения (существующих в широком интервале тем-

ператур 5–300 К [8, 9]). В образце ЕСМО есть дополнительный канал образования ферромагнитных пар  $Mn^{3+}-Mn^{4+}$  за счет электронного легирования, увеличивающий объем образца, занятый фазовым расслоением. Но одновременно легирование частично разрушает зарядовое упорядочение вдоль оси  $b$  при  $T < T_N$ , уменьшая число таких пар в основной антиферромагнитной матрице. В результате при  $T < T_N$  потери поляризации в ЕМО и ЕСМО оказались практически равными.

На рис. 3 приведена скорость релаксации  $\lambda$  для ЕСМО в трех режимах охлаждения (нагрева). Только для режима RUN2 в области температур 25–40 К для удовлетворительного описания временных спектров требуется ввести еще один динамический член в  $N_e(t)$ -функцию (1) в виде  $a_{s2}G_{d2}(t) = a_{s2} \exp(-\lambda_2 t)$ :

$$N_e(t) = N_0 \exp(-t/\tau_\mu) \times [1 + a_s G_s(t) + a_{s2} G_{d2}(t) + a_b G_b(t)] + B, \quad (4)$$

где  $a_{s2}$  и  $\lambda_2$  — соответственно парциальная асимметрия и скорость релаксации поляризации мюонов дополнительного канала деполяризации. Таким образом, в этой области температур имеет место сосуществование как упорядоченной антиферромагнитной, так и неупорядоченной парамагнитной фаз.

На рис. 4 демонстрируется различный характер релаксации поляризации мюона при температурах внутри диапазона 25–40 К ( $T = 37.5$  К) и вне его ( $T = 17.5$  К и  $T = 70$  К). При этом для лучшего



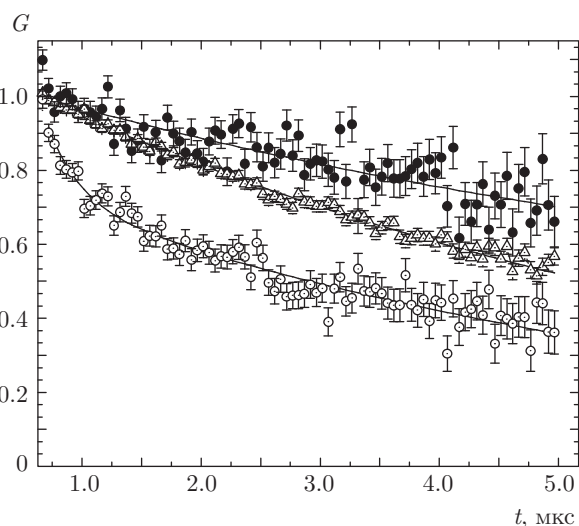


Рис. 4. Функции релаксации  $G_d(t)$  при температурах  $T = 70$  К (треугольники),  $T = 37.5$  К (светлые точки) и  $T = 17.5$  К (темные точки) в режиме RUN2

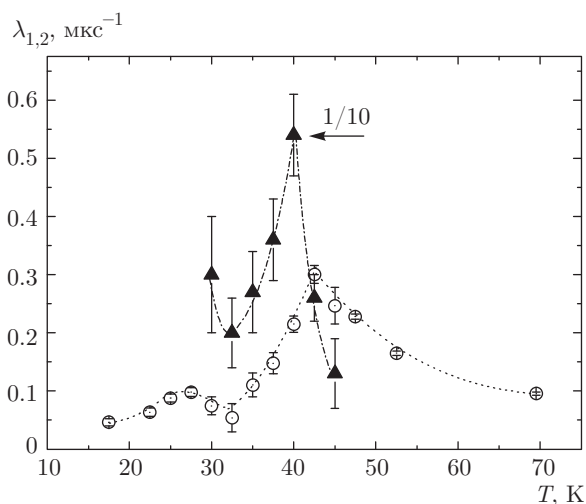


Рис. 5. Эффект расслоения образца ЕСМО по скоростям релаксации поляризации мюонов в режиме измерения RUN2; светлые точки — медленно релаксирующая компонента ( $\lambda_1$ ), треугольники — быстро релаксирующая компонента (отложена величина  $\lambda_2/10$ )

восприятия временные спектры были просуммированы по 10 каналам (около 50 нс/канал). На рис. 5 видно, что скорость релаксации  $\lambda_2$  на порядок больше скорости релаксации  $\lambda_1$ .

Какова доля мюонов, остановившихся в областях образца со столь быстрой динамикой за время наблюдения, показано на рис. 6. Полная остаточная асимметрия для RUN2 в области 25–45 К равна  $3a_{s1}/a_0 + a_{s2}/a_0$ .

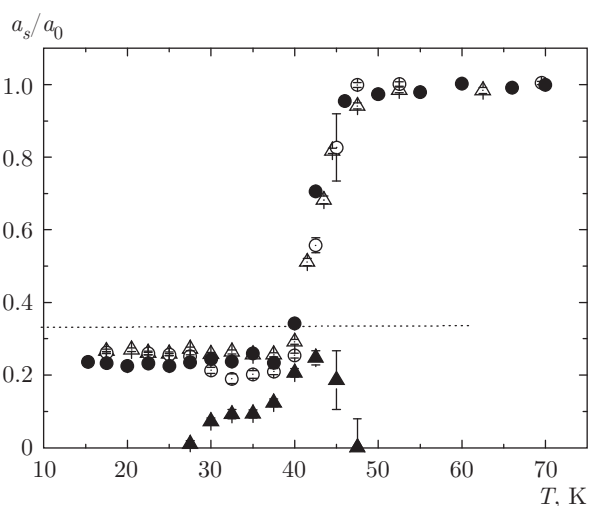


Рис. 6. Температурные зависимости нормированной остаточной асимметрии для образца ЕСМО; RUN1 — светлые треугольники; RUN3 — темные точки; RUN2 — светлые точки — медленно релаксирующая компонента, темные треугольники — быстро релаксирующая компонента; пунктирной линией отмечен уровень  $a_s/a_0 = 1/3$

Ниже температуры Нееля,  $T_N = 42.5$  К, в основном объеме легированного кристалла наблюдаются те же аномалии намагниченности, которые соответствуют серии низкотемпературных магнитных фазовых переходов, наблюдаемых в ЕМО [9]. При понижении температуры в диапазоне температур 35–42.5 К устанавливается дальний магнитный порядок с несоизмерной фазой. В интервале температур 22–35 К образец переходит в состояние с соразмерной фазой. По этой причине возникновение наблюдаемой быстрой динамики в интервале температур 25–45 К в ЕСМО не обусловлено изменением сверхтонкого взаимодействия в исходной антиферромагнитной матрице, а связано с изменением состояния ферромагнитных пар  $\text{Mn}^{3+}-\text{Mn}^{4+}$  в областях фазового расслоения. Необходимо отметить, что в легированном кристалле в этом интервале температур имеются области фазового расслоения, объем которых хотя и значительно меньше объема исходного кристалла, но значительно больше, чем такой объем в ЕМО. Как отмечалось выше, согласно [10, 11] в ЕСМО при температурах ниже 35 К области фазового расслоения имеют вид 1D-сверхрешеток с чередующимися проводящими ферромагнитными и диэлектрическими слоями. Ферромагнитные проводящие слои представляют собой слои с электронным 2D-газом, в которых при температурах  $T < 30-35$  К наблюдались осцилляции де Гааза-ван Альфена [8, 9]. Об-

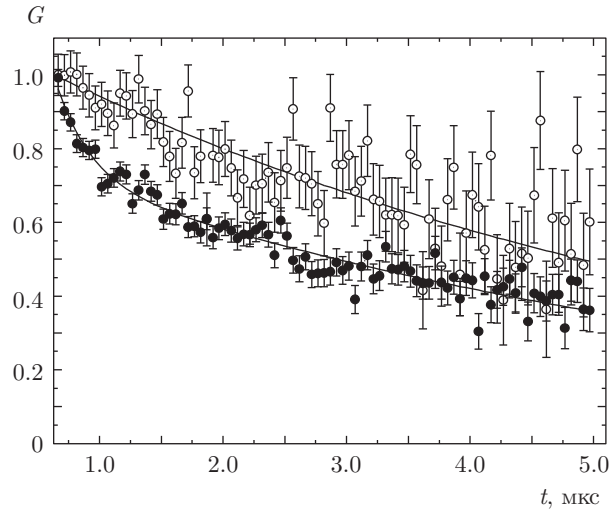


Рис. 7. Функции релаксации  $G_d(t)$  при температуре  $T = 37.5$  К в режимах RUN1 (светлые точки) и RUN2 (темные точки)

ласти быстрой релаксации можно отнести к слоям с электронным 2D-газом. Действительно, высокая концентрация свободных электронов в таких слоях должна способствовать усиленной релаксации мюонов за счет многократных быстрых перезарядок:  $\mu^+ + e^- \rightarrow \text{Mu} \rightarrow \mu^+ + e^- \rightarrow \text{Mu}$ . При этом значительно увеличивается и деполяризация спинов мюонов за счет рассеяния электронов от мюония на свободных носителях [15]. Подобный эффект в ЕМО должен быть значительно слабее.

Существенную разницу в температурном поведении параметров функции релаксации для образца ЕСМО в диапазоне 25–40 К в режимах RUN1 (RUN3) и RUN2 следует связывать с тем, как происходил процесс охлаждения (нагрева) образца: в режимах RUN1 и RUN3 точка фазового перехода при температуре  $T_N = 42.5$  К проходила медленно, в то время как в режиме RUN2 она была пройдена быстро. Как следствие, имеет место заметное различие функций релаксации  $G(t)$  в области температур 25–45 К (рис. 7).

Необратимый характер изменения намагниченности в ЕСМО при изменении температуры и магнитного поля наблюдался и в работе [9]. Согласно [8, 9], при  $T > 180\text{--}200$  К в ЕСМО возникает 1D-сверхструктура чередующихся слоев исходного парамагнитного диэлектрического кристалла и проводящих ферромагнитных слоев, которые занимают весь объем образца. В результате при быстром охлаждении образца от комнатной температуры в областях фазового расслоения при низких темпера-

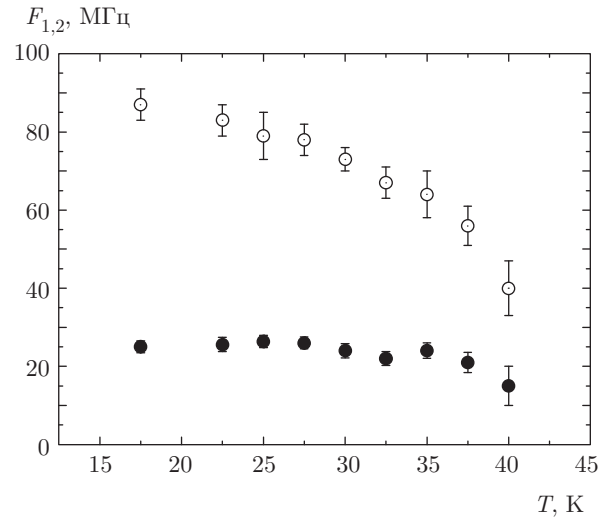


Рис. 8. Температурная зависимость двух наблюдаемых частот прецессии спина мюона для образца ЕСМО, измеренная в режиме RUN2 ( $F_1$  — темные точки,  $F_2$  — светлые точки)

турах сохраняется большая проводимость в сравнении с медленным охлаждением. Это и приводит к увеличению скорости релаксации поляризации мюонов. Отметим, что режим изменения температуры в [8, 9] соответствовал режиму RUN2.

Перейдем к рассмотрению статической части  $G$ -функции. Частота прецессии спина мюона  $\Omega_i = 2\pi F_i$  пропорциональна среднему внутреннему магнитному полю  $B_i = \Omega_i/\gamma$  в месте локализации мюона (здесь  $\gamma = 13.5544$  кГц/Гс — гиромагнитное отношение для мюона). На рис. 8 приведена зависимость двух наблюдаемых частот прецессии мюона  $F_1$  и  $F_2$  от температуры для режима RUN2 для ЕСМО. Частота  $F_1$  не зависит от температуры в пределах ошибок вплоть до  $T = 35$  К. Частота  $F_2$  увеличивается с понижением температуры по закону Кюри – Вейса  $F_2 \sim (1 - T/T_N)^\beta$ ,  $T_N = 42.5$  К со степенным коэффициентом  $\beta = 0.29 \pm 0.02$ , который заметно отличается от аналогичного параметра  $\beta = 0.39 \pm 0.01$ , определенного в работе [12] для образца ЕМО и характерного для гейзенберговских антиферромагнетиков. В интервале температур 30–40 К доли частот  $F_1$  и  $F_2$  и их дисперсии примерно равны, т. е.  $a_1/a_0 \approx a_2/a_0$  и  $\Delta_1 \approx \Delta_2$ . Но при температурах ниже 30 К вклады  $a_1$  и  $a_2$  и соответствующие дисперсии  $\Delta_1$  и  $\Delta_2$  заметно различаются (рис. 9 и 10).

Частота  $F_2$  относится к основной антиферромагнитной матрице ЕСМО. Существенное отличие коэффициента  $\beta$  в ЕСМО от аналогичного в ЕМО [12] свидетельствует о различии в температурном пове-

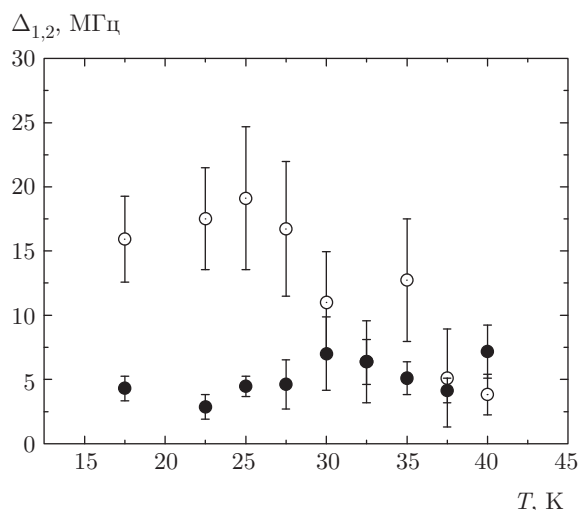


Рис. 9. Температурная зависимость дисперсий наблюдаемых двух частот прецессии спина мюона для образца ЕСМО, измеренная в режиме RUN2:  $\Delta_1$  — темные точки,  $\Delta_2$  — светлые точки

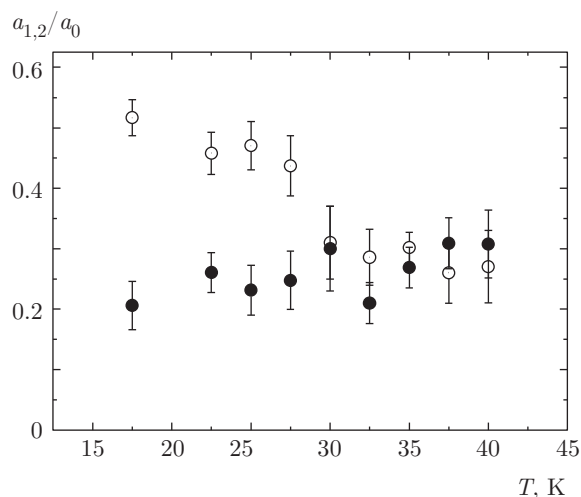


Рис. 10. Парциальные амплитуды частот прецессии спина мюона для образца ЕСМО, измеренные в режиме RUN2:  $a_1/a_0$  — темные точки,  $a_2/a_0$  — светлые точки

дении их магнитных подсистем. Легирование образца приводит к тому, что антиферромагнитное упорядочение исходной матрицы в ЕСМО оказывается сильнее фрустрировано по сравнению с ЕМО. Это обстоятельство приводит к различию критических индексов для частот прецессии спинов мюона для основной матрицы ЕСМО и ЕМО. Частота  $F_1$  относится к областям фазового расслоения, содержащим ферромагнитные пары ионов  $\text{Mn}^{3+}$ – $\text{Mn}^{4+}$  и перезаряжающие их  $e_g$ -электроны. Заметное различие

для частот  $F_1$  и  $F_2$  при температурах ниже 30 К вкладов  $a_1$  и  $a_2$  и соответствующих дисперсий  $\Delta_1$  и  $\Delta_2$  (рис. 9 и 10) мы относим к изменению состояния областей фазового состояния вблизи  $T = 30$  К. Действительно, при приближении к  $T = 30$  К интенсивности ферромагнитных резонансов от слоев 1D-сверхрешеток в легированном кристалле резко убывали [10, 12], а также изменялся знак магнитосопротивления [9]. Это связывалось с изменением концентрации носителей заряда в слоях сверхрешеток при изменении характера преобладающей проводимости от туннельной к прыжковой. Усиление прыжковой проводимости из слоев 1D-сверхрешеток приводит к изменению их структуры и росту проводимости в слоях с максимальными барьерами на их границах. В этой связи становится понятным, почему именно в диапазоне температур 25–40 К наблюдаются области в образце ЕСМО, приводящие к усиленной релаксации и деполяризации мюонов (рис. 3–6).

#### 4. ВЫВОДЫ

Проведено сравнительное изучение релаксации поляризации мюонов в керамических образцах ЕМО и ЕСМО. Оказалось, что легирование образца приводит к незначительному сдвигу температуры магнитного фазового перехода ( $T_N = 45$  К для ЕМО и  $T_N = 42.5$  К для ЕСМО).

В образце ЕСМО наблюдаются две частоты прецессии магнитного момента мюона во внутреннем магнитном поле. Температурная зависимость высокой частоты, относящейся к основной антиферромагнитной матрице, следует закону Кюри–Вейса с показателем  $\beta = 0.29 \pm 0.02$ , отличным от значения  $\beta = 0.39$ , характерного для 3D-магнетиков гейзенберговского типа (наблюдавшегося ранее в образце ЕМО). Это является следствием легирования образца, приводящего к усилению фрустрации его структуры. Не зависящая от температуры низкая частота относится к ограниченным областям фазового расслоения (1D-сверхрешеток), динамически равновесное состояние которых формируется балансом сильных взаимодействий (двойной обмен, янтеллеровское взаимодействие и кулоновское отталкивание) и практически не зависит от температуры при  $T < 30$ – $35$  К. Изменение этой частоты при  $T > 30$ – $35$  К инициируется изменением характера преобладающей проводимости (от туннельной к прыжковой), что приводит к изменению структуры областей фазового расслоения.



В обоих образцах обнаружены близкие по величине (около 20 %) быстрые потери поляризации мюонов в области температур ниже температуры магнитного упорядочения  $T_N$ . Этот эффект обусловлен наличием ферромагнитных пар ионов ( $Mn^{3+}-Mn^{4+}$ ) и перезаряжающих их  $e_g$ -электронов как вдоль оси  $b$  в исходной антиферромагнитной матрице, так и в ограниченных областях фазового расслоения, занимающих при температурах ниже  $T_N$  малый объем образцов. При термализации мюонов вблизи таких пар ионов формируются ферромагнитные комплексы ( $Mn^{4+}+Mn^{4+}+Mu$ ), что приводит к потере поляризации мюонов. В ЕСМО легирование увеличивает объем, занятый областями фазового расслоения, но частично разрушает зарядовое упорядочение вдоль оси  $b$  в исходной антиферромагнитной матрице образца, что приводит к одинаковой потере поляризации изучаемых образцов.

Для ЕСМО обнаружено различие в температурном поведении релаксации поляризации мюонов при разных способах охлаждения и нагревания в интервале температур 25–45 К. Появление фазы с быстрой релаксацией при этих температурах наиболее явно проявляется в режиме быстрого охлаждения до температур ниже температуры магнитного упорядочения. Это обусловлено изменением состояния областей фазового расслоения (1D-сверхрешеток) при изменении преобладающего типа проводимости.

Работа сотрудников ФТИ им. А. Ф. Иоффе РАН выполнена при финансовой поддержке гранта Правительства РФ (проект № 14.В25.31.0025).

## ЛИТЕРАТУРА

1. N. Hur, S. Park, P. A. Sharma, J. S. Ahn, S. Guba and S.-W. Cheong, *Nature (London)* **429**, 392 (2004).
2. Y. Noda, H. Kimura, M. Fukunaga, S. Kobayashi, I. Kagomiya, and K. Kohn, *J. Phys.: Cond. Matt.* **20**, 434206 (2008).
3. P. G. Radaelli and L. C. Chapon. *J. Phys.: Cond. Matt.* **20**, 434213 (2008).
4. J. Van den Brink and D. I. Khomskii, *J. Phys.: Cond. Matt.* **20**, 434217 (2008).
5. V. Baledent, S. Chattopadhyay, P. Fertey, M. B. Le-petit, M. Greenblatt, B. Wanklyn, F. O. Saouma, J. I. Jang, and P. Foury-Leylekian, *Phys. Rev. Lett.* **114**, 117601 (2015).
6. Л. П. Горьков, *УФН* **168**, 665 (1998).
7. М. Ю. Каган, К. И. Кугель, *УФН* **171**, 577 (2001).
8. V. A. Sanina, E. I. Golovenchits, V. G. Zalesskii, S. G. Lushnikov, M. P. Scheglov, S. N. Gvasaliya, A. Savvinov, R. S. Katiyar, H. Kawaji, and T. Atake, *Phys. Rev. B* **80**, 224401 (2009).
9. V. A. Sanina, E. I. Golovenchits, V. G. Zalesskii, and M. P. Scheglov, *J. Phys.: Cond. Matt.* **23**, 456003 (2011).
10. Е. И. Головенчиц, В. А. Санина, В. Г. Залесский, *Письма в ЖЭТФ* **95**, 429 (2012).
11. V. A. Sanina, E. I. Golovenchits, and V. G. Zalesskii, *J. Phys.: Cond. Matt.* **24**, 346002 (2012).
12. С. И. Воробьев, Е. И. Головенчиц, В. П. Коптев, С. А. Котов, Е. Н. Комаров, В. А. Санина, Г. В. Щербаков, *Письма в ЖЭТФ* **91**, 561 (2010).
13. С. И. Воробьев, А. Л. Геталов, Е. И. Головенчиц, В. П. Коптев, С. А. Котов, Е. Н. Комаров, И. И. Павлова, В. А. Санина, Г. В. Щербаков, *ФТТ* **55**, 422 (2013).
14. С. Г. Барсов, С. И. Воробьев, В. П. Коптев, С. А. Котов, Г. В. Щербаков, *ПТЭ* **50**, 36 (2007).
15. В. П. Смилга, Ю. М. Белоусов, *Мюонный метод исследования вещества*, Наука, Москва (1991).