

# ЛОКАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА МИКРОСКОПИЧЕСКОГО ФАЗОВОГО РАССЛОЕНИЯ В МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНКАХ $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ПО ДАННЫМ ЭЛЕКТРОННОГО СПИНОВОГО РЕЗОНАНСА

*A. O. Бадрутдинов, Е. М. Зарубежнова, Ю. И. Таланов\*, Г. Б. Тейтельбаум*

*Казанский физико-технический институт им. Е. К. Завойского Российской академии наук  
420029, Казань, Россия*

## Г. Якоб

*Институт физики университета Гутенберга  
D-55099, Майнц, Германия*

Проведены исследования электронного спинового резонанса в пленках мanganита  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  при  $x = 0.5$ , в которых наиболее ярко выражено фазовое расслоение. Зафиксированы различные типы расслоения фаз в  $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ : при температурах выше точки Кюри — это ферромагнитные области, существующие в парамагнитной фазе, а при температурах ниже температуры Нееля имеет место сосуществование антиферромагнитных и ферромагнитных микрообластей. В области температур между  $T_C$  и  $T_N$  обнаружены два типа ферромагнитных доменов с различной ориентацией намагниченности.

PACS: 75.30.Kz, 75.50.Dd, 75.70.-i

## 1. ВВЕДЕНИЕ

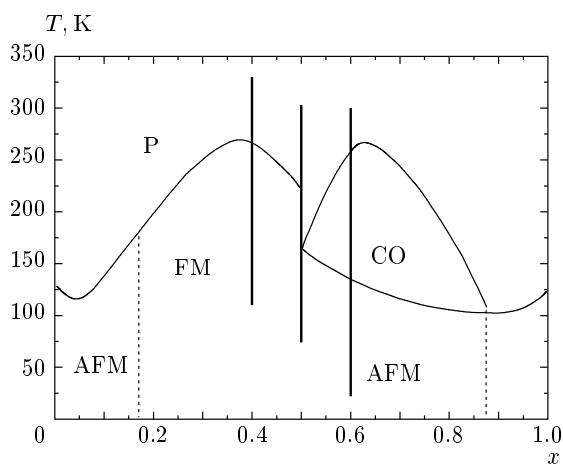
Одним из характерных свойств мanganитов является тенденция к фазовому расслоению. Существенно, что области, занимаемые различными фазами, имеют микроскопические размеры, поэтому для их исследования целесообразно привлекать локальные методы, такие как ЭПР и ЯМР. Многочисленные работы, выполненные с помощью этих методов, позволили получить много полезной информации. В частности, магниторезонансные исследования позволили обнаружить и изучить особенности расслоения фаз в мanganитах состава  $\text{R}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ , где  $\text{R} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Pr}, \text{Sm}$ ,  $\text{A} = \text{Sr}, \text{Ca}$ , а  $x$  меняется от 0 до 1 (см., например, [1–8]). Однако зачастую выводы, сделанные авторами разных работ, противоречат друг другу. Причина расхождений может заключаться как в различиях химического состава и физических свойств [9] (в частности, размеров образцов и их фрагментов [10]), так и в чрезвычайно большой ширине перекрывающихся резонансных линий, затрудняющей правильную интерпретацию спектров

магнитного резонанса. Чаще всего такая ситуация возникает в тех случаях, когда исследуются образцы в виде порошка или керамики [5, 7].

Наиболее адекватная информация о соединении может быть получена в условиях, когда исследуемые образцы представляют собой монокристаллы. Однако в этом случае эксперименты осложнены вследствие неоднородностей возбуждающего радиочастотного поля, обусловленных конечной глубиной проникновения поля в проводящие среды, каковыми являются ферромагнитные мanganиты. Поэтому наиболее перспективными объектами для исследования являются образцы в виде тонких монокристаллических пленок, для которых проблемы, обусловленные наличием скин-слоя, отсутствуют. Основной целью настоящего исследования является анализ локального фазового расслоения и свойств существующих фаз в монокристаллических пленках  $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ .

Мanganиты с равным содержанием редкоземельных и щелочноземельных ионов давно привлекают к себе внимание, так как на фазовой диаграмме  $x-T$  они находятся на границе нескольких фаз (рис. 1).

\*E-mail: talanov@kfti.knc.ru



**Рис. 1.** Фазовая диаграмма соединения  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  (из работы [11]). Жирными линиями показаны исследованные в нашей работе концентрации и диапазоны температур

Кроме того, они испытывают несколько фазовых переходов при изменении температуры. В зависимости от внешних условий, а также от температурной и магнитной предыстории могут возникнуть состояния, в которых существуют две фазы. Такое многообразие состояний и переходов между ними приводит к неоднозначной интерпретации результатов исследований и разным выводам. Например, исследования порошковых образцов  $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$  с помощью ЯМР  $^{139}\text{La}$  и  $^{55}\text{Mn}$  привели авторов работы [2] к выводу о существовании ферромагнитной и антиферромагнитной фаз при температурах  $T < T_N$ . В то же время изучение таких же образцов этого соединения с помощью ЭПР [5] позволило сделать заключение об образовании ферромагнитных включений в парамагнитной матрице.

В наших исследованиях мы применили метод электронного спинового резонанса (ЭСР) для исследования обозначенных выше проблем в тонких (200 нм) пленках  $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ . Использование тонких пленок позволило нам исключить из рассмотрения как влияние гранулярности, так и скин-эффект. Для проведения сравнительного анализа и улучшения понимания происходящих процессов мы изучили также пленки с близким к 50 % содержанием кальция,  $x = 0.4$  и  $x = 0.6$ .

## 2. ОБРАЗЦЫ

Монокристаллические пленки  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  были приготовлены методами магнетронного

распыления и молекуллярно-лучевой эпитаксии с последующим отжигом в кислороде для полного заполнения кислородной подрешетки. Пленки напылялись на монокристаллические подложки из  $\text{MgO}$  и  $\text{LaAlO}_3$ , вырезанные по кристаллографической плоскости (100). Пленки мanganита на подложке  $\text{MgO}$  обладают лучшими кристаллографическими характеристиками, однако паразитные сигналы ЭПР от примеси марганца в этой подложке сильно затрудняют наблюдение и интерпретацию резонансных сигналов в полях от 3100 до 3700 Гц. Поэтому часть исследований проведена на пленках, напыленных на подложку  $\text{LaAlO}_3$ , которые обладают значительно меньшими паразитными сигналами и позволяют исследовать магнитный резонанс в пленках  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  в более широких диапазонах магнитных полей и температур.

Исследования рентгеновской дифракции показали наличие кристаллической структуры с искаженной кубической ячейкой размером  $2a_0 \times 2a_0 \times 2a_0$  с  $a_0 = 3.85$  Å и эпитаксиальным ростом в направлении оси  $c$ . Угловой разброс осей  $a$ ,  $b$  и  $c$  составлял соответственно  $1^\circ$  и  $0.6^\circ$ . Сканирующая электронная и силовая микроскопии показали однородность состава и малую шероховатость поверхности.

Нами проведены исследования магнитного резонанса в пленках  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  с концентрацией кальция вблизи  $x = 0.5$ . Основное внимание удалено соединению  $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ , в котором наиболее ярко выражено фазовое расслоение. Для сравнения и анализа результатов приведены спектры и параметры для  $x = 0.4$  и  $x = 0.6$ . На фазовой диаграмме (рис. 1) исследованные концентрации и диапазоны температур отмечены жирными линиями.

## 3. СПЕКТРЫ ЭСР

Спектры ЭСР регистрировались с помощью модуляционного ЭПР-спектрометра Bruker BER-418s, работающего на частотах от 9.2 до 9.7 ГГц. Постоянное магнитное поле разворачивалось от 60 (остаточное поле магнита) до 8500 Гц и было промодулировано с частотой 100 кГц амплитудой до 10 Гц.

Температура образца изменялась в диапазоне от 20 до 350 К с помощью гелиевого или азотного газового проточного криостата. Для измерения температуры использовалась термопара Cu–Cu:Fe.

**Образец  $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ .** На рис. 2 показаны характерные спектры для параллельной и перпендикулярной ориентаций плоскости образца LCM05 (пленка  $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$  на подложке  $\text{MgO}$ ) относи-

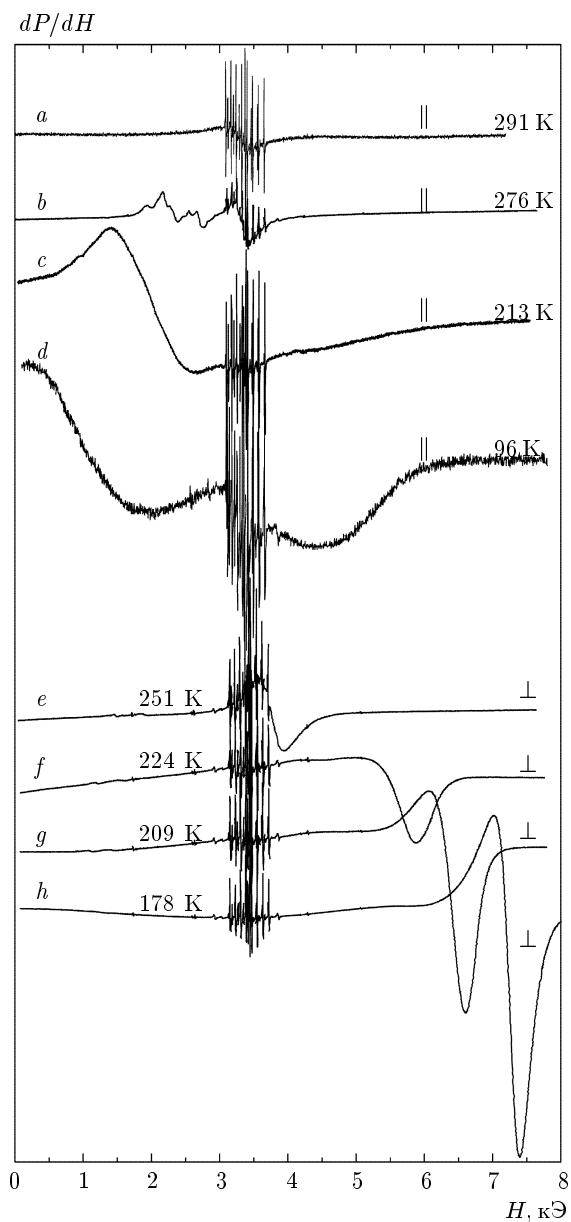


Рис. 2. Спектры ЭСР пленки  $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$  на подложке  $\text{MgO}$ , полученные при разных температурах при параллельной и перпендикулярной ориентациях

тельно поля, полученные при разных температурах. На всех спектрах в области полей от 3100 до 3700 Э обнаруживается группа, состоящая из большого числа узких линий. Она представляет собой спектр ЭПР примесей подложки. Этот факт был установлен путем регистрации спектра ЭПР подложки  $\text{MgO}$  без напыленной пленки манганита. Количество сигналов в этом спектре, их положение и ширина не зависят ни от ориентации, ни от темпе-

ратуры. Паразитные линии затрудняют наблюдение полезных сигналов в данной области. Однако они служат репером при наблюдении за смещением полезных (относящихся к пленке  $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ ) сигналов ЭСР.

И при перпендикулярной, и при параллельной ориентации при температурах выше 260 К в той же области полей, что и паразитный спектр, наблюдается сигнал ЭПР, параметры которого (резонансное поле  $H_R = 3345$  Э и ширина линии  $\delta H_{pp} = 380$  Э) слабо зависят от температуры и ориентации (спектр a на рис. 2). Такое поведение сигнала свидетельствует о том, что ионы марганца находятся в парамагнитной фазе вещества.

При понижении температуры заметное изменение параметров сигнала ионов Mn в  $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$  начинается уже при  $T \leq 260$  К. (Отметим, что температура Кюри  $T_C$  определенная по измерениям намагниченности этого соединения в малых полях, составляет 225 К [12].) При более высоких значениях температуры (до  $T \approx 280$  К) при параллельной ориентации от «парамагнитного сигнала» отделяются слабые резонансные линии, которые с понижением температуры быстро смещаются к области более низких полей (спектр b на рис. 2). Температурные зависимости резонансного поля для наиболее интенсивного из этих сигналов представлены на рис. 3 черными кружками.

При  $T < 260$  К основной сигнал смещается: в область меньших значений поля при параллельной ориентации и в область больших значений поля при перпендикулярной ориентации, в полном соответствии с уравнениями ферромагнитного резонанса для тонких пленок [13]. В последнем случае смещение происходит особенно быстро. При  $T = 170$  К резонансное поле сигнала достигает 8000 Э, а ширина 350 Э (рис. 2, кривая h). При дальнейшем понижении температуры сигнал уходит за пределы доступных нам полей.

При этом при параллельной ориентации сигнал смещается от 3345 до приблизительно 1000 Э (рис. 2, кривая c) и уширяется до 1500 Э. При более низких температурах сигнал смещается слабее. Этот «ферромагнитный сигнал» остается в поле наблюдения (не уходит за пределы этого диапазона и не исчезает) вплоть до самых низких исследованных температур,  $T \approx 20$  К. При  $T \leq 160$  К вместе с этим сигналом обнаруживается еще один, такой же широкий, наблюдаемый при больших значениях поля (рис. 2, кривая d). Его смещение с понижением температуры напоминает поведение сигнала ферромагнитного резонанса (ФМР), но положение (при значениях поля

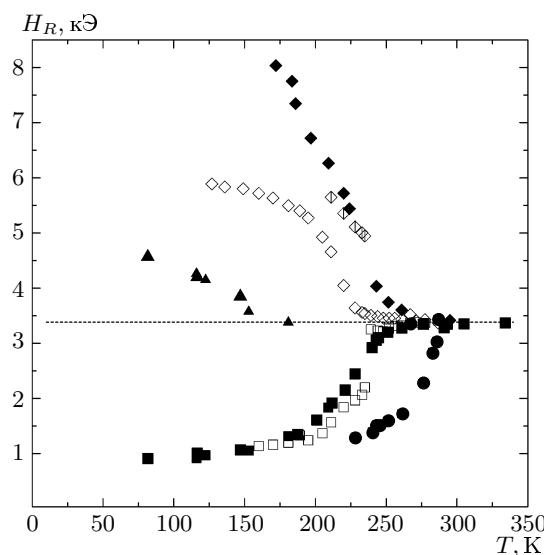


Рис. 3. Температурные зависимости резонансных полей сигналов ЭСР образцов  $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$  (белые значки) и  $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$  (черные значки) при двух ориентациях: параллельной (квадраты, кружки и треугольники) и перпендикулярной (ромбы)

больших, чем  $H_R$  «парамагнитного сигнала») и направление смещения (в область больших значений поля при параллельной ориентации!) не согласуются с уравнениями Киттеля [13] (см. уравнения (1) и (2) ниже).

Температурные зависимости резонансных полей перечисленных выше сигналов ЭСР пленки  $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$  для двух ориентаций показаны на рис. 3.

В спектрах ЭСР образца LCM05L пленки  $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$  на подложке  $\text{LaAlO}_3$  обнаруживаются те же сигналы (и с тем же поведением), кроме паразитных сигналов примесей подложки. Это заметно облегчает наблюдение сигналов ЭПР. Однако при низких температурах сигналы ЭСР ионов марганца в пленке  $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$  на этой подложке значительно шире таковых на подложке  $\text{MgO}$  (что, по-видимому, связано с худшей эпитаксией). При  $T \leq 160$  К они сильно перекрываются друг с другом. Это затрудняет наблюдение за смещением сигналов и анализ их поведения. Однако отсутствие дополнительных сигналов при температуре около 200 К позволило исследовать угловую зависимость одиночной линии ФМР. Эта зависимость приведена на рис. 4 и обсуждается ниже.

**Образец  $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$ .** Вид спектра ЭСР

пленки с содержанием кальция  $x = 0.4$  и его поведение в окрестностях температуры Кюри (по измерениям намагниченности  $T_C = 260$  К [12]) в основном совпадают с таковыми, наблюдаемыми для LCM05. Отличия обнаруживаются при значительном понижении температуры и заключаются в следующем: а) парамагнитный сигнал ( $H_R = 3345$  Э) не уменьшается и не исчезает, а также не меняет своего положения при различных направлениях поля, наоборот, его интенсивность возрастает, и он уширяется; б) отсутствует второй сигнал, изменяющий свое положение с изменением температуры, аналогично сигналу ФМР.

**Образец  $\text{La}_{0.4}\text{Ca}_{0.6}\text{MnO}_3$ .** Спектры ЭСР пленки  $\text{La}_{0.4}\text{Ca}_{0.6}\text{MnO}_3$  на подложке  $\text{MgO}$  (образец LCM06) кардинально отличаются от рассмотренных выше спектров образцов LCM05 и LCM04. Почти во всех спектрах LCM06 нет никаких сигналов, кроме паразитных. Только при самой низкой температуре, около 20 К, в спектре появляется очень слабая и широкая линия, интенсивность которой настолько мала, что не позволяет определить ни параметры сигнала, ни его изменение с температурой.

#### 4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

**Случай  $T > T_C$ .** Наблюдение за спектрами ЭСР (рис. 2) показало, что система магнитных моментов ионов марганца ведет себя как парамагнитная система только при температурах, значительно превышающих температуру Кюри, определенную по измерениям намагниченности в слабых полях [12]. Для соединения  $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$   $T_C = 260$  К, а для  $x = 0.5$   $T_C = 225$  К. В образце LCM05 значительное смещение резонансной линии, свидетельствующее о начале перехода из парамагнитного состояния в ферромагнитное (PM  $\rightarrow$  FM), обнаруживается при температуре на 30 К выше. Кроме того, при еще более высоких температурах (от 290 К и выше) наблюдаются сравнительно слабые сигналы, которые с понижением  $T$  быстро смещаются в область меньших значений поля (при параллельной ориентации), что указывает на принадлежность образца к ферромагнитной фазе (рис. 2, спектр b). Об обнаружении признаков ферромагнитного упорядочения в парамагнитной области фазовой диаграммы мanganитов уже сообщалось ранее [1, 5, 8, 14–16]. Наши результаты служат еще одним подтверждением неустойчивости парамагнитной фазы выше температуры Кюри. Приложение магнитного поля величиной несколько тысяч эрстед может привести к образованию ферромагнитных

включений в парамагнитной матрице. Такое сосуществование фаз обсуждается в некоторых теоретических работах, в частности, в работе [17]. Размер обнаруженных нами ферромагнитных включений достаточно большой ( $> 100$  нм), иначе они проявляли бы свойства суперпарамагнитных частиц [18].

Высокая по сравнению с  $T_C$  температура начинала перехода всей массы образца в ферромагнитное состояние (260 К) тоже может быть обусловлена наличием магнитного поля. Другое возможное объяснение расхождения наших результатов с данными работы [12] заключается в том, что фазовая диаграмма  $x-T$  мanganитов не является универсальной (см., например, [9, 10]). Поэтому фазовые переходы могут происходить при разных температурах в образцах различной толщины или с разными размерами зерен. Не исключено также влияние подложки на магнитные свойства тонких пленок.

**Случай  $T_N < T < T_C$ .** Спектр ЭСР пленки LCM05 в области температур между переходами PM  $\rightarrow$  FM и FM  $\rightarrow$  AFM (AFM — антиферромагнитное состояние с упорядочением зарядов) представляет собой одиночную линию (рис. 2, кривые  $c, e-h$ ), которая при понижении температуры смещается в область более низких полей при параллельной ориентации и в область более высоких полей при перпендикулярной ориентации, постепенно выходя на насыщение (рис. 3). Поведение этих сигналов однозначно связано с ферромагнитным упорядочением ионов марганца. Их положение на шкале магнитного поля описывается простыми формулами Кителя [13]:

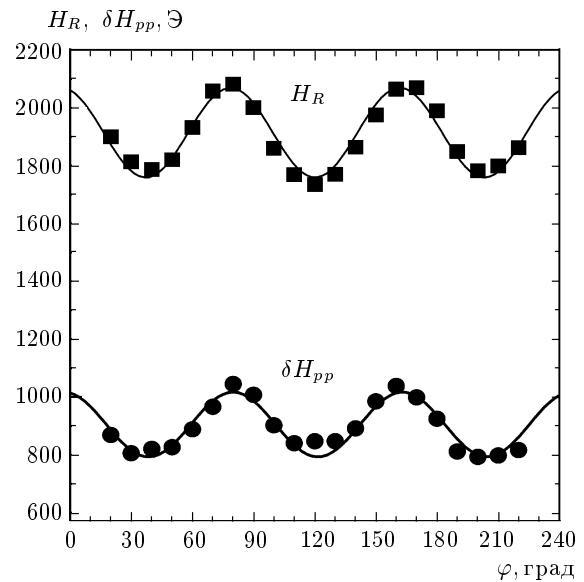
$$\omega_0 = \gamma(H - 4\pi M) \quad (1)$$

для перпендикулярной ориентации и

$$\omega_0 = \gamma[H(H + 4\pi M)]^{1/2} \quad (2)$$

для параллельной ориентации. Здесь  $\omega_0$  — резонансная частота,  $\gamma$  — гиromагнитное отношение ( $\gamma = g\mu_B/\hbar$ ,  $g$  — фактор спектроскопического расщепления,  $\mu_B$  — магнетон Бора),  $H$  — внешнее постоянное поле,  $M$  — намагниченность образца. Применив формулы (1) и (2) к нашим данным (рис. 3), можно получить следующие оценки для величины намагниченности: при температуре ниже 150 К она составляет приблизительно 700 Э при параллельной ориентации и более 400 Э при перпендикулярной.

Факт отсутствия иных, кроме ФМР, сигналов находится в противоречии с результатами авторов работы [5], которые, изучая с помощью ЭСР порошкообразный  $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ , обнаружили в этой области температур два сигнала. Эти сигналы авторы работы [5] отнесли на счет существующих PM- и



**Рис. 4.** Угловые зависимости резонансного поля и ширины сигнала ФМР пленки  $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$  при параллельной ориентации плоскости в магнитном поле и вращении вокруг нормали,  $T = 199$  К. Сплошными кривыми показаны результаты расчетов, сделанных по формулам (3) и (4) со значениями параметров, которые приведены в тексте

FM-фаз. В наших пленках с  $x = 0.5$  не обнаруживалось заметного количества парамагнитной фазы, сравнимого по объему с FM-фазой. Можно уверенно считать состояние пленки в этой области однофазным.

Чтобы изучить подробнее однофазное FM-состояние пленки LCM05, мы исследовали угловые зависимости параметров сигнала ФМР при вращении образца вокруг нормали к поверхности пленки и приложении внешнего поля параллельно ей при  $T = 199$  К (рис. 4). Угловая зависимость резонансного поля описывается функцией

$$H = H_0 + H_a \cos(2\pi\varphi/b + c) \quad (3)$$

со следующими параметрами: средняя величина резонансного поля  $H_0 = 1914$  Э, поле анизотропии  $H_a = 155$  Э, угловой период  $b = 83^\circ$ , смещение  $c = -0.33$ . Изменение ширины линии в зависимости от угла можно описать выражением

$$\delta H = \delta H_0 + \delta H_a \cos(2\pi\varphi/b + c) \quad (4)$$

с параметрами  $\delta H_0 = 905$  Э,  $\delta H_a = 112$  Э,  $b = 83^\circ$ ,  $c = -0.23$ . Функции (3) и (4) показаны на рис. 4 сплошными кривыми. Как видно из графиков угловых зависимостей и с учетом значения параметра  $b$ ,

величина резонансного поля линии ферромагнитного резонанса и ее ширина имеют 90-градусную анизотропию при вращении поля в базисной плоскости. Оценки поля анизотропии, сделанные по двум зависимостям, составляют соответственно 155 и 112 Э.

В работе [19] приведены результаты исследования угловой зависимости ширины сигнала ЭПР образца  $\text{La}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{MnO}_3$  при температуре 200 К. Период угловой зависимости в их образце был равен  $180^\circ$ , что обусловлено особенностями кристаллической структуры данного соединения. Причины же возникновения 90-градусной анизотропии в нашем случае имеют магнитную основу и могут быть следующими: а) наличие в плоскости пленки магнитной анизотропии четвертого порядка; б) наличие двух типов одноосных доменов, развернутых на  $90^\circ$  относительно друг друга. Более вероятным объяснением нам представляется вторая причина. Вескими аргументами в ее пользу являются результаты исследования соединения  $\text{La}_{0.48}\text{Ca}_{0.52}\text{MnO}_3$  методом просвечивающей электронной микроскопии, которые обнаружили в нем при  $T = 90$  К наличие взаимно перпендикулярных ферромагнитных доменов размером порядка 1 мкм [20].

**Случай  $T < T_N$ .** Согласно многочисленным исследованиям, при достаточно низких температурах ( $T < 200$  К) манганит  $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$  переходит в антиферромагнитное состояние с зарядовым упорядочением (AFM-фаза или CO-фаза). По данным измерений намагниченности [12] такой переход происходит при  $T_N = 190$  К. Ниже этой температуры, при  $T \leq 180$  К, спектр ЭСР образца LCM05 в параллельном поле претерпевает значительные изменения, а именно, в нем появляется второй сигнал (спектр  $d$  на рис. 2). Изначально его положение совпадает с положением парамагнитного сигнала при высоких температурах. По мере понижения температуры новый сигнал постепенно смещается в высокие поля, при 80 К его резонансное поле достигает 4500 Э. На рис. 3 температурная зависимость положения этого сигнала показана черными треугольниками.

На вопрос о принадлежности данного сигнала к какой-либо фазе невозможно дать однозначный ответ. По всей видимости, он не связан с ферромагнитной фазой, так как сигнал от FM-фазы существует в спектрах помимо него и стандартным образом следует за изменением намагниченности с температурой. Отнести второй сигнал к парамагнитной фазе тоже нельзя из-за слишком большого смещения ( $> 1000$  Э) от положения сигнала ЭПР ( $H_R^{PM} = 3345$  Э). Факт появления этой резонансной линии при переходе FM  $\rightarrow$  AFM дает основание

для предположения о связи этого сигнала с антиферромагнитной фазой. Однако хорошо известно, что в исследуемой области полей сигнал от AFM-фазы (т. е. сигнал антиферромагнитного резонанса) должен наблюдаться на частотах порядка сотен гига герц. Большое зависящее от температуры смещение резонансной линии является признаком ферромагнитного резонанса. Поэтому можно предположить, что наблюдаемый нами дополнительный сигнал обусловлен слабым ферромагнитным моментом, возникающим из-за скоса антиферромагнитных подрешеток под действием магнитного поля. Остается пока неясным, почему при понижении температуры данный сигнал смещается в высокие поля. Ведь если он является сигналом ФМР, то при параллельной ориентации он должен смещаться в низкие поля.

Отметим еще один существенный момент. Основной сигнал ФМР (черные квадраты на рис. 3) наблюдается во всем диапазоне температур  $T < T_C$  и не исчезает при переходе FM  $\rightarrow$  AFM. Это означает, что ферромагнитная фаза существует с антиферромагнитной вплоть до самых низких температур. Возможно, что причиной этого существования является наличие магнитного поля, как это было отмечено в работах [12, 21]. Наше наблюдение хорошо согласуется с результатами исследований  $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$  методами ядерного магнитного резонанса [2, 3] и электронной микроскопии [9].

Приведенные выше рассуждения и предположения вполне согласуются с результатами исследования ЭСР пленок с иным содержанием кальция,  $x = 0.4$  и  $x = 0.6$ . Образец  $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$  в соответствии с фазовой диаграммой (рис. 1) остается ферромагнитным во всем диапазоне температур  $T < T_C = 260$  К. В его резонансном спектре нет второго сигнала, проявляющего свойства линии ФМР, но есть дополнительный сигнал с резонансным полем ЭПР. В данном случае можно говорить о сосуществовании FM- и PM-фаз.

Полное отсутствие каких-либо сигналов в спектре ЭСР от ионов марганца в пленке  $\text{La}_{0.4}\text{Ca}_{0.6}\text{MnO}_3$  ниже  $T_N$  свидетельствует о его однородном антиферромагнитном (зарядово-упорядоченном) состоянии без какого бы то ни было расслоения фаз.

## 5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследование тонких пленок  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  с  $x = 0.4, 0.5, 0.6$ , проведенное методом электронного спинового резонанса, демонстрирует универсаль-

ную тенденцию этих соединений к фазовому расслоению. Во всех веществах, кроме  $\text{La}_{0.4}\text{Ca}_{0.6}\text{MnO}_3$ , обнаружено сосуществование разных магнитных фаз. Наибольшее разнообразие сосуществующих состояний удалось наблюдать в мanganите, в котором половина ионов лантана заменена кальцием. В нем при температурах значительно выше температуры Кюри наблюдаются сигналы ФМР, обусловленные наличием ферромагнитных капель, вкрапленных в парамагнитную среду. Ниже температуры перехода в антиферромагнитную фазу ( $T_N = 190$  К) также имеет место микромасштабное фазовое расслоение. Это подтверждается наличием резонансных сигналов от сосуществующих ферромагнитной и антиферромагнитной фаз. Нам удалось наблюдать низкочастотную (квазиферромагнитную) ветвь антиферромагнитного резонанса, что говорит о неколлинеарности антиферромагнитных подрешеток и о вероятном присутствии слабого ферромагнетизма, обусловленного взаимодействием Дзялошинского – Мориа. Анализ температурной зависимости резонансного спектра позволяет утверждать, что локальное сосуществование антиферромагнитной и ферромагнитной фаз сохраняется вплоть до температуры 20 К.

При исследовании угловой зависимости сигнала ФМР установлено, что величина резонансного поля линии ферромагнитного резонанса и ее ширина имеют 90-градусную анизотропию при вращении поля в базисной плоскости. Наиболее вероятной причиной возникновения такой анизотропии является наличие ферромагнитных доменов, развернутых друг относительно друга на  $90^\circ$ . Оценка поля анизотропии дает величину около 150 Э.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 07-02-01184-а).

## ЛИТЕРАТУРА

1. S. B. Oseroff, M. Torikachvili, J. Singley et al., Phys. Rev. B **53**, 6521 (1996).
2. G. Allodi, R. De Renzi, F. Licci et al., Phys. Rev. Lett. **81**, 4736 (1998).
3. Jonghoe Dho, Ilryong Kim, and Soonchil Lee, Phys. Rev. B **60**, 14545 (1999).
4. F. Dupont, F. Millange, S. de Brion et al., Phys. Rev. B **64**, 220403 (2001).
5. F. Rivadulla, M. Freita-Alvite, M. A. López-Quintela et al., J. Appl. Phys. **91**, 785 (2002).
6. A. I. Shames, E. Rozenberg, G. Gorodetsky et al., Phys. Rev. B **68**, 174402 (2003).
7. Janhavi P. Joshi, A. K. Sood, S. V. Bhat et al., E-print archives, cond-mat/0201336.
8. В. А. Апаркин, В. В. Демидов, ЖЭТФ **130**, 677 (2006).
9. J. C. Loudon, N. D. Mathur, and P. A. Midgley, Nature **420**, 797 (2002).
10. R. S. Freitas, L. Ghivelder, P. Levy, and F. Parisi, Phys. Rev. B **65**, 104403 (2002).
11. E. Dagotto, J. Burgoy, and A. Moreo, E-print archives, cond-mat/0209689.
12. P. Schiffer, A. P. Ramirez, W. Bao et al., Phys. Rev. Lett. **75**, 3336 (1995).
13. Ч. Китель, *Введение в физику твердого тела*, Наука, Москва (1978).
14. M. T. Causa, M. Tovar, A. Caneiro et al., Phys. Rev. B **58**, 3233 (1998).
15. J. Deisenhofer, D. Braak, H.-A. Krug von Nidda et al., Phys. Rev. Lett. **95**, 257202 (2005).
16. Н. И. Солин, ЖЭТФ **128**, 623 (2005).
17. К. И. Кугель, А. Л. Рахманов, А. О. Сбоячаков и др., ЖЭТФ **125**, 648 (2004).
18. Ю. И. Петров, Б. А. Русин, Ю. И. Федоров, ФММ **23**, 504 (1967).
19. V. A. Ivanshin, J. Deisenhofer, H.-A. Krug von Nidda et al., Phys. Rev. B **61**, 6213 (2000).
20. J. C. Loudon, S. Cox, N. D. Mathur, and P. A. Midgley, Phil. Mag. **85**, 999 (2005).
21. A. P. Ramirez, P. Schiffer, S.-W. Cheong et al., Phys. Rev. Lett. **76**, 3188 (1996).