

# Суперпарамагнитный резонанс однодоменных наночастиц $\text{LaSrMnO}_3$

В.Н. Криворучко, А.И. Марченко, А.А. Прохоров

Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины  
ул. Р. Люксембург, 72, г. Донецк, 83114, Украина  
E-mail: krivoruc@krivoruc.fti.ac.donetsk.ua

Статья поступила в редакцию 29 августа 2006 г.

Исследовано микроволновое поглощение ансамбля однодоменных наночастиц  $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$  в интервале температур 5–300 К. В области низких температур резонансные спектры демонстрируют типичное для суперпарамагнитного резонанса значительное увеличение ширины линии и смещение резонанса в область низких полей. С повышением температуры форма линии меняется и при  $T > T_B$  ( $T_B \sim 100$  К) наблюдается сужение резонансной кривой и выход на насыщение поля резонанса. Индивидуальная форма линии наночастицы описывается динамическими уравнениями Ландау–Лифшица с затуханием. Моделирование магнитной динамики системы основано на предположении о хаотическом распределении направления магнитных моментов и тепловых флуктуациях направления оси анизотропии частиц. Теория учитывает зависимость величины резонансного поля от ширины линии.

Досліджено мікрохвильове поглинання ансамблю однодоменних наночастинок  $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$  в інтервалі температур 5–300 К. В області низьких температур резонансні спектри демонструють типове для суперпарамагнітного резонансу значне збільшення ширини лінії та зміщення резонансу в область низьких полів. З підвищенням температури форма лінії змінюється і при  $T > T_B$  ( $T_B \sim 100$  К) спостерігається звуження резонансної кривої та вихід на насичення поля резонансу. Індивідуальна форма лінії наночастинок описується динамічеськими рівняннями Ландау–Ліфшица з згасанням. Моделювання магнітної динаміки системи базується на припущенні о хаотичному розподілу напрямку магнітних моментів та теплових флуктуаціях напрямку осі анізотропії частинок. Теорія бере до уваги залежність значення резонансного поля від ширини лінії.

PACS: 75.50.Tt Системы из малых частиц, нанокристаллические материалы;  
76.50.+g Ферромагнитный, антиферромагнитный и ферримагнитный резонансы,  
спин-волновой резонанс;  
75.75.+a Магнитные свойства наноструктур.

Ключевые слова: микроволновое поглощение, резонансные спектры, наночастицы.

## 1. Введение

Резонансные свойства ансамбля слабо взаимодействующих магнитных наночастиц являются в настоящее время предметом интенсивных экспериментальных и теоретических исследований (см., например, обзоры [1,2] и приведенные там ссылки). Интерес к системам такого типа обусловлен как потенциальными возможностями их применения в микроэлектронике, так и их необычными физическими свойствами, описание которых требует введения новых физических понятий. Частный, но чрезвычайно важный случай — ансамбль слабо взаимодействующих *однодомен-*

*ных* магнитных частиц. Исследования показывают, что хорошим физическим приближением такой системы является модель, приписывающая каждой частице единый магнитный момент или суперспин, типичные значения которого достигают несколько тысяч магнетонов Бора  $\mu_B$ . Направление суперспина отдельной частицы задается результирующим полем, которое включает как вклады, обусловленные анизотропией и размагничивающим полем самой частицы, так и взаимодействием с окружением. Считается, что при низких температурах направление намагниченности частицы «заморожено» (так называемый эффект блокировки) и, в общем случае, случайно распределено.

Кроме того, резонансная кривая отдельной частицы может быть достаточно широкой. В результате, при низких температурах, резонансная линия ансамбля наночастиц имеет большую ширину. С повышением температуры тепловые флуктуации направления магнитного момента частиц уменьшают относительную роль анизотропных вкладов из-за их усреднения по углам, и при достаточно высокой температуре,  $T > T_B$  (где  $T_B$  — характерная температура «блокировки»), наблюдается сужение резонансной кривой.

Согласно современным представлениям [1–7], особенности температурного поведения резонансных характеристик ансамбля идеальных суперпарамагнитных частиц обусловлены тем обстоятельством, будут ли тепловые флуктуации достаточно сильными, чтобы можно было пренебречь взаимодействием суперспина частицы с окружением, либо нет. В первом случае резонансная кривая системы однодоменных частиц фактически есть аддитивная сумма резонансных кривых отдельных частиц с соответствующим фактором температурного усреднения (сужения). В обратном пределе (низкие температуры) значения резонансного поля и ширины линии системы определяются более сложными «коллективными» свойствами частиц. Естественно, с температурой меняются и резонансные характеристики отдельных частиц, что значительно усложняет описание магнитной динамики реальных систем. Кроме того, как уже отмечалось, важной особенностью магнитной динамики суперпарамагнитной системы является и то обстоятельство, что при низких температурах ширина резонансной кривой может быть сравнима с величиной резонансного поля. Это означает, что при суперпарамагнитном резонансе условия стандартного приближения «узкой резонансной линии» (см., например, [8]) не выполнены, и последовательное описание магнитной динамики системы возможно только в рамках общих моделей [4–7].

В данной работе приведены результаты исследований температурного поведения резонансных свойств ансамбля однодоменных наночастиц  $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$  (LSMO) в интервале температур 5–300 К. Соединение LSMO — типичный представитель материалов с колоссальным магниторезистивным эффектом [9] и высокой спиновой поляризацией носителей заряда на поверхности Ферми. Такого типа материалы, так называемые половинные металлические ферромагнетики (half-metallic ferromagnets), необходимы для развития нового направления твердотельной микроэлектроники — спинтроники. В связи с возможностью использования манганитов в качестве «источников»/«приемников» поляризованного по спину тока возникают требования как на получение максимальной спиновой поляризации носителей заряда в них,

так и на сохранение этих свойств при переходе к нанометровым размерам образца.

Первые исследования магниторезонансных свойств наночастиц  $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$  с размером 50–200 нм были выполнены в работах [10,11]. Однако частицы такого размера являются еще многодоменными и, естественно, их магнитная динамика отличается от динамики суперпарамагнитной системы. В настоящем сообщении впервые, насколько это известно авторам, исследовано высокочастотное поглощение в условиях электронного суперпарамагнитного резонанса ансамбля однодоменных частиц LSMO размером  $\approx 12$  нм. Установлено, что в области низких температур резонансные спектры демонстрируют типичное для суперпарамагнитного резонанса значительное увеличение ширины линии и смещение резонанса в область низких полей. С повышением температуры характер температурных зависимостей поля магнитного резонанса и ширины линии меняется. При достаточно высоких температурах наблюдается сужение резонансной кривой и выход на насыщение резонансного поля. Теоретический формализм, учитывающий сопоставимость ширины линии с величиной резонансного поля, позволил адекватно описать форму линии магнитного резонанса в широком диапазоне температур и восстановить значения магнитных и геометрических параметров системы. Результаты исследований показывают, что частицы  $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$  размером  $\approx 12$  нм все еще сохраняют свои уникальные физические свойства.

## 2. Образцы и экспериментальные результаты

Порошок  $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$  с размером отдельных частиц  $\approx 12$  нм был получен методом совместного осаждения по технологии, разработанной в ДонФТИ НАНУ [12]. Рентгеноструктурный анализ показал однофазность состава и перовскитовую структуру частиц LSMO [11].

Согласно измерениям коэрцитивности [13,14], однодоменными являются частицы LSMO с размерами менее 20–30 нм. Выполненные ранее исследования [11,15] магнитных свойств нанопорошков LSMO с различным размером частиц, полученных по технологии [12], подтвердили, что наночастицы размером 12 нм являются однодоменными. А именно: сравнительный анализ спектров ядерного магнитного резонанса (ЯМР) на ядрах  $^{55}\text{Mn}$  для частиц двух размеров — относительно большого размера (50–200 нм, образцы NP1) и малого (12 нм, образцы NP2) — показал, что отличительной особенностью спектров ЯМР малых частиц является сильное уменьшение (более чем в 40 раз) интенсивности сигнала. Это уменьшение сигнала не коррелирует с изменением объема ферромагнитной фазы частицы, которая, по данным магнито-

статических измерений намагниченности, уменьшалась примерно в 3 раза. Учитывая специфику ЯМР в ферромагнетиках, кажущееся аномальное уменьшение интенсивности линии порошка LSMO с размером отдельных частиц  $\approx 12$  нм объясняется тем, что этот порошок содержит в основном однодоменные частицы [11].

Упомянутое выше уменьшение (в 3 раза) намагниченности насыщения образца частиц (12 нм) по сравнению с частицами относительно большого размера отражает одну из особенностей наноразмерных частиц манганитов, важную при моделировании спектров резонансного поглощения. А именно: в манганитах, из-за специфики двойного обмена, приповерхностный слой не является ферромагнитным, а испытывает большое спиновое разупорядочение (см., например, [13,16]). С уменьшением размера частицы влияние приповерхностных слоев усиливается. В исследованиях [11,15] подтверждением того, что намагниченность обусловлена в основном ядром частицы, было совпадение температуры начала перехода парамагнетик—ферромагнетик образцов NP1 и NP2 с  $T_C = 360$  К поликристалла этого же состава. Сделанные по результатам ЯМР исследований [11,15] оценки дают для образцов NP2 толщину поверхностного дефектного слоя  $\approx 2$  нм. Это очень близко к значению  $(1,5 \pm 0,1)$  нм, найденному в работе [16] для нанопорошков  $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{MnO}_3$  различных размеров, полученных разломом массивных монокристаллов. Для наночастиц  $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$ , полученных измельчением поликристаллов, в [13] была выведена эмпирическая экспоненциальная зависимость, связывающая толщину поверхностного слоя с размером частицы. Согласно этой зависимости, для частиц  $\approx 12$  нм толщина немагнитного слоя составляет 1,5 нм, что тоже хорошо согласуется с оценками [11,15].

Для последующих исследований порошок LSMO смешивали с воском при температуре  $\sim 80^\circ\text{C}$  и формировали в образцы сферической формы (диаметром  $\sim 2\text{--}3$  мм). Резонансные измерения проводили с помощью стандартного спектрометра ЭПР X-диапазона на частоте  $\omega/2\pi = 9,244$  ГГц в температурном интервале 5–300 К.

На рис. 1 показан спектр парамагнитного резонанса (первая производная поглощаемой мощности) как функция приложенного поля при различных температурах. Запись спектра ЭПР проводили с шагом по температуре  $\sim 10$  К; на рисунке приведены результаты в области некоторых «характерных» температур (см. ниже). Найденные экспериментальные зависимости резонансного поля  $B_{\text{res}}$  (поля максимума поглощаемой мощности) и ширины линии поглощения  $\Delta_{\text{res}}$  (измеренной как расстояние между экстремальными значениями поля у производной линии поглощения) от тем-

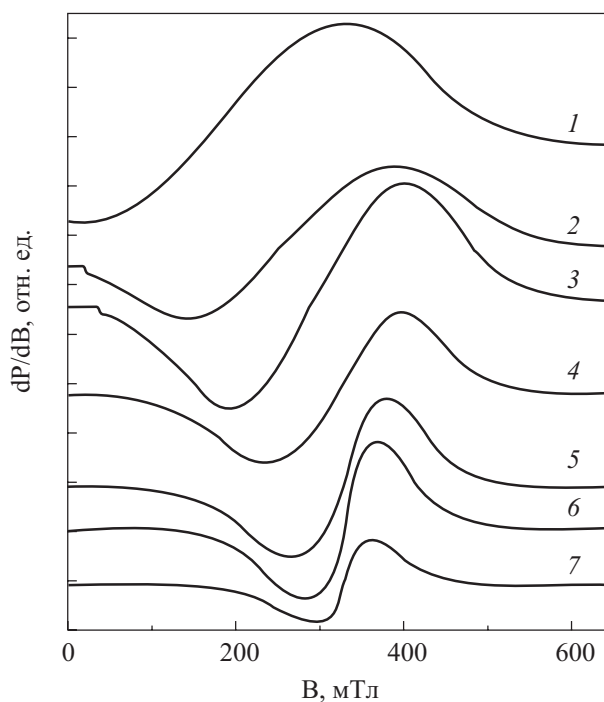


Рис. 1. Спектр электронного парамагнитного резонанса слабо взаимодействующих наночастиц  $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$  на частоте 9,244 ГГц при  $T$ , К: 5 (1), 61 (2), 112 (3), 170 (4), 232 (5), 271 (6), 295 (7).

пературы приведены на рис. 2. Как видно на рис. 1 и 2, при понижении температуры с 300 К до 5 К происходит значительное увеличение ширины линии и смещение частоты резонанса в область низких полей. Такое

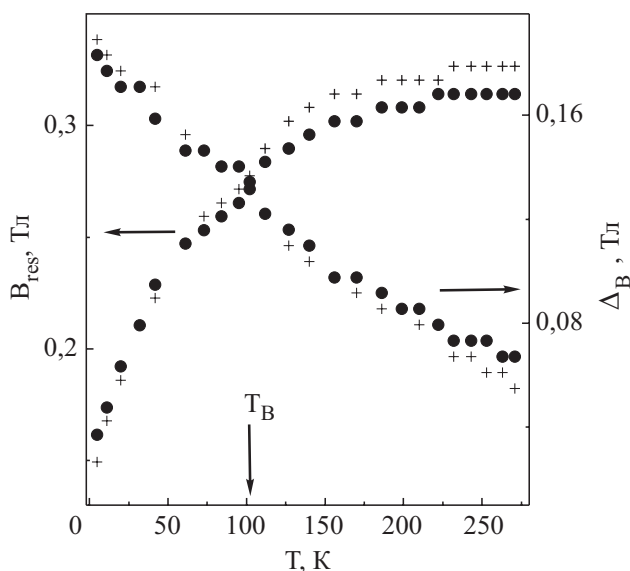


Рис. 2. Температурная зависимость резонансного поля  $B_{\text{res}}$  и ширины резонансной линии отдельной частицы  $\Delta_B$  системы наночастиц  $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ ; теория (+), эксперимент (●).

поведение спектра является характерным признаком суперпарамагнитного резонанса и ранее наблюдалось на частицах Ni [17,18], ультрадисперсных частицах Mn–Zn феррита [19], FeOОН [20], γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и других наноразмерных частицах [4–7,21].

Здесь следует отметить, что суперпарамагнитные свойства частицы, в определенном смысле, зависят от характерного времени наблюдения. Точнее, ферромагнитная частица будет проявлять свойства суперпарамагнетизма, если время изменения направления намагничивания частицы из-за тепловых флуктуаций  $t$  сопоставимо или меньше характерного времени измерения  $t_m$ . Оценить характерное время инверсии намагниченности однодоменной частицы объемом  $V$  и энергией анизотропии  $E_a$  можно из соотношения Нееля–Брауна [3]:

$$\tau = \tau_0 \exp(E_a V / k_B T), \quad (1)$$

где  $k_B$  — постоянная Больцмана, а типичные значения  $\tau_0$  лежат в интервале  $10^{-13}$ – $10^{-10}$  с. Из выражения (1) температура блокировки может быть оценена как

$$T_B \approx E_a V / k_B \ln(\tau_m / \tau_0). \quad (2)$$

Температура блокировки для системы частиц LSMO на частоте наблюдения оценивалась нами по изменению формы кривой  $B_{\text{res}}(T)$ . Как это видно на рис. 1, в интервале температур 60–130 К происходит существенное асимметричное уширение резонансной линии. Исходя из этого, мы оценили значение  $T_B \approx 100$ –110 К.

### 3. Теоретический формализм

Как показывает детальный анализ, выполненный в [5], адекватное описание формы линии магнитного резонанса ансамбля слабо взаимодействующих магнитных наночастиц можно получить, используя для описания динамики отдельной частицы уравнение Ландау–Лифшица с затуханием в форме Ландау–Лифшица:

$$\dot{\mathbf{M}} = \gamma \cdot \mathbf{M} \times \mathbf{B} - \frac{\lambda}{|M|^2} \mathbf{M} \times (\mathbf{M} \times \mathbf{B}), \quad (3)$$

где  $\mathbf{B}$  — эффективное поле, действующее на магнитный момент частицы  $\mathbf{M}$ ,  $\gamma$  — гиромагнитное отношение,  $\lambda > 0$  — коэффициент затухания. Линеаризованное решение уравнения (3) позволяет найти диагональную компоненту тензора высокочастотной магнитной восприимчивости. Мнимая часть этой компоненты имеет вид

$$\chi''_{11} = \frac{MB_0^2 \Delta_B [(B_0^2 + \Delta_B^2) B^2 + B_0^4]}{[B_0^2 (B - B_0)^2 + \Delta_B^2 B^2][B_0^2 (B + B_0)^2 + \Delta_B^2 B^2]}. \quad (4)$$

Здесь  $B_0 = \omega / \gamma$  — резонансное поле,  $\omega$  — частота резонанса,  $\Delta_B = \lambda B_0 / \gamma M$  — приведенный коэффициент затухания, характеризующий ширину линии спектра одной частицы. Отметим, что выражение (4) включает отклик как на резонансную (правополяризованную), так и на антирезонансную (левополяризованную) составляющие переменного поля. Кроме того, в (4) не предполагается, что ширина резонансной кривой является узкой.

Как обычно, эффективное поле, которое действует на однодоменную частицу, определяется как первая производная плотности свободной энергии по направлению вектора равновесной намагниченности:  $\mathbf{B} = -\partial E / \partial \mathbf{M}$ . Плотность свободной энергии  $E$  частицы имеет вид

$$E = -\mathbf{M} \cdot \mathbf{B}_{\text{app}} + E_a(K_1) + E_d. \quad (5)$$

Здесь первое слагаемое представляет собой энергию Зеемана во внешнем постоянном магнитном поле  $\mathbf{B}_{\text{app}}$ ; второе слагаемое описывает энергию магнитной анизотропии ( $K_1$  — постоянная анизотропии); третье слагаемое отвечает энергии размагничивающего поля. В случае, когда энергия Зеемана много больше энергий магнитной анизотропии и размагничивания (именно этот предел и рассматривается ниже), эффективное поле, действующее на магнитный момент частицы вдоль направления внешнего постоянного поля, равно:

$$B = B_{\text{app}} + B_a + B_d, \quad (6)$$

где  $B_a$  — поле анизотропии,  $B_d$  — размагничивающее поле. Поскольку поле анизотропии и размагничивающее поле зависят от направления магнитного момента частицы, это приводит к появлению угловой зависимости резонансного спектра. В то же время, при конечных температурах, направление намагниченности отдельной наночастицы испытывает тепловые флуктуации, т.е. для малых частиц поля  $B_a$  и  $B_d$  должны быть соответствующим образом усреднены. Мы исходим из естественного предположения о хаотическом распределении направления магнитного момента и осей анизотропии отдельной частицы и их тепловых флуктуациях (так называемая «the random anisotropy model» (RAM), см., например, [22,23]).

Для частиц с кубической симметрией решетки усредненное по тепловым флуктуациям направления кристаллических осей поле анизотропии найдено в [22,7]. В приближении  $B_{\text{app}} \gg (B_a, B_d)$  имеем:

$$B_a = \frac{2K_1}{M} G(x) [1,25(\sin^2 2\theta + \sin^4 \theta \cdot \sin^2 2\varphi) - 1], \quad (7)$$

где суперпарамагнитный усредняющий коэффициент равен:

$$G(x) = \frac{1}{L(x)} - \frac{10}{x} + \frac{35}{L(x)x^2} - \frac{105}{x^3}, \quad (8)$$

$L(x) = \text{cth}(x) - 1/x$  — функция Ланжевена,  $x = = MVB / (k_B T)$  и  $V$  — объем частицы.

Аналогичная процедура для термически усредненного размагничивающего поля эллипсоида вращения (предполагается, что все частицы имеют одинаковую эллипсоидальную форму) дает:

$$B_d = \frac{\mu_0 M}{2} L(x) (N_{\parallel} - N_{\perp}) (3 \cos^2 \theta - 1), \quad (9)$$

$N_{\parallel}$  и  $N_{\perp}$  — размагничивающие факторы в направлениях параллельном и перпендикулярном главной оси эллипсоида.

Как показано в работе [5], необходимо также учесть усреднение параметра  $\Delta_B$ , характеризующего в уравнении (4) ширину линии. Такое усреднение описывается соотношением

$$\Delta_B(T) = \Delta_{B0} L(x), \quad (10)$$

где  $\Delta_{B0}$  — ширина ЭПР линии при  $T = 0$  К.

Отметим, что именно на этапе усреднения по тепловым флуктуациям полей  $B_a$ ,  $B_d$  и параметра  $\Delta_B$  «заложено» различное поведение резонансных характеристик системы при «низких» и «высоких» температурах и наличие характерной температуры  $T_B$ , разделяющей эти области.

Следуя [4–7], форму линии спектра магнитного резонанса системы произвольно ориентированных однодоменных наночастиц будем описывать выражением

$$I(B_{\text{app}}) = \int_{\varphi} \int_{\theta} \int_D F[B, B_0, D, \theta, \varphi, \Delta_B] f_V(D) \sin \theta \, d\theta d\varphi. \quad (11)$$

Здесь  $F[B, B_0, D, \theta, \varphi, \Delta_B]$  — форма линии одной наночастицы диаметра  $D$ ;  $\theta, \varphi$  — углы между направлением эффективного поля  $\mathbf{B}$ , действующего на частицу, и ее кристаллографическими осями. Предполагается, что эти оси совпадают с осями эллипса частицы. Вид резонансной линии поглощения отдельной частицы,  $F[B, B_0, D, \theta, \varphi, \Delta_B]$ , определяется производной по полю мнимой части тензора высокочастотной восприимчивости — выражением (4). Разброс частиц по диаметру  $D$  обычно описывается логарифмическим распределением:

$$f_V(D) = \frac{\exp(-\sigma^2/2)}{\sqrt{2\pi\sigma} D_{Vm}} \exp\left(-\frac{1}{2\sigma^2} \ln^2\left(\frac{D}{D_{Vm}}\right)\right), \quad (12)$$

где  $D_{Vm}$  — диаметр, соответствующий максимуму функции  $f_V(D)$ , а  $\sigma$  характеризует отклонение  $\ln(D/D_{Vm})$ .

Алгоритм численных вычислений состоял в следующем. Подставляя выражения для  $B_a$  (7) и  $B_d$  (9) в соотношение (6), находили явное выражение для эффективного поля, действующего на частицу. При этом, учитывая условия  $B_{\text{app}} \gg (B_a, B_d)$ , в формулах (7)–(9) эффективное поле было заменено на  $B_{\text{app}}$ ; т.е. самосогласование по полю  $\mathbf{B}$  не проводилось. Интегрирование в формуле (11) производили численно с точностью не менее 1%. В качестве минимизируемой была выбрана функция  $\sum_i (I(B_{\text{app}})_i - I_{\text{exp}i})^2$ , где под  $i$  пони-

мается суммирование по всем измеренным в эксперименте значениям поля  $(B_{\text{app}})_i$  и производной поглощения  $I_{\text{exp}i}$ . Расчет параметров  $M_0, s, N_{\parallel} - N_{\perp}, K_1$ , производился методом «спуска по координатам». Ввиду многопараметричности задачи выбор интервала возможных значений параметров определяли физическими соображениями и существующими литературными данными (см. раздел 4). Поскольку  $D_{Vm}$  не является независимым параметром (в чем легко убедиться, произведя замену  $\alpha = \sqrt[3]{MD_{Vm}}$  во всех выражениях, содержащих объем частицы), его значение было определено независимо из микроструктурного анализа. В дальнейшем этот параметр оставался фиксированным. В результате, используя выражения (4)–(12), численно удается восстановить форму линии магнитного резонанса ансамбля наночастиц как функцию внешнего поля  $B_{\text{app}}$  и температуры при различных значениях магнитных и геометрических параметров отдельной частицы.

#### 4. Обсуждение результатов

На рис. 2–5 представлены результаты компьютерного моделирования резонансных свойств ансамбля однодоменных частиц LSMO. Наилучшее согласие с экспериментом было достигнуто при следующих значениях параметров системы:  $D_{Vm} = 12,5$  нм,  $M_0 \approx 501$  кА/м ( $\approx 75$  ед. СГСМ/г),  $\sigma = 0,003$ ,  $N_{\parallel} - N_{\perp} \approx 0$ ,  $K_1 = 1600$  Дж/м<sup>3</sup> ( $1,6 \cdot 10^4$  эрг/см<sup>3</sup>). Предполагалось также, что  $B_0 = 0,33$  Тл, что соответствует гиромангнитному отношению свободного электрона ( $g = 2$ ). Температурное поведение намагниченности отдельной частицы описывалось функцией Ланжевена с намагниченностью насыщения  $M_0$ . Температурная зависимость параметра  $\Delta_{B0}$  представлена на графике рис. 3; явный вид  $\Delta_{B0}(T)$  не задавался, а был восстановлен в процессе фитирования. Отметим малое значение параметра  $s$ , что отвечает высокой монодисперсности исследуемых частиц. Восстановленные нами значения параметров  $M_0$  и  $K_1$  удовлетворительно согласуются с существующими литературными данными как для объемных/пленочных [24], так и для наноструктурированных образцов [10,13,14] данного состава. (Во избежание недоразумений отметим, что приведенное в работе [14] значение намагниченности,

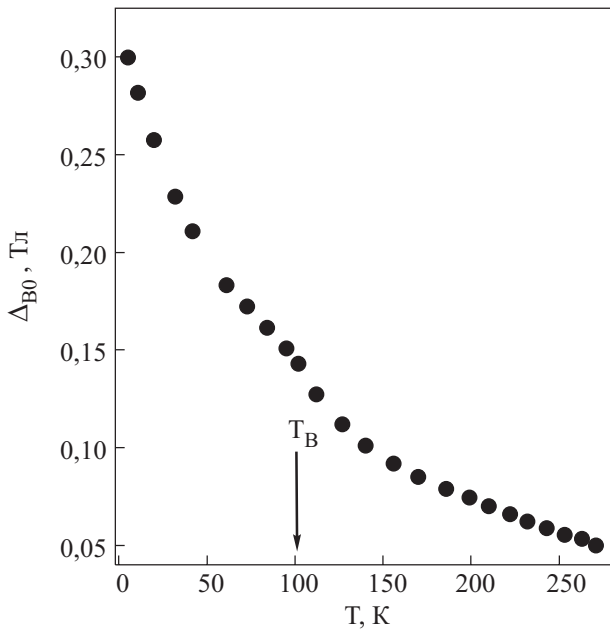


Рис. 3. Температурные зависимости ширины резонансной линии отдельной частицы  $\Delta B_0$ .

~ 90 ед. СГСМ/г, близко к полученному нами. В то же время найденное значение константы анизотропии,  $8 \cdot 10^5$  эрг/см<sup>3</sup>, на порядок больше. Последнее, по-видимому, связано с тем обстоятельством, что исследованные частицы  $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$  ( $\approx 20$  нм) были помещены в нанотрубки.)

Полученные теоретические зависимости (символ +) резонансных параметров ансамбля частиц: положения максимума кривой  $I(B_{\text{ap}})$ ,  $B_{\text{res}}(T)$  и расстояния между экстремальными значениями поля для производной линии поглощения  $I(B_{\text{ap}})$ ,  $\Delta_{\text{res}}(T)$ , показаны на рис. 2 вместе с экспериментальными данными (символ ●). Видно, что теория хорошо воспроизводит основные экспериментальные характеристики. Зависимость параметра  $\Delta B_0$  от температуры указывает на то, что ширина резонансной линии отдельной частицы ведет себя более сложным образом, чем соотношение (10), получаемое в РМ приближении. В частности, как это видно на рис. 3, коэффициент затухания растет с уменьшением температуры; при этом ниже температуры блокировки рост затухания усиливается, что связано с возрастанием влияния взаимодействия между частицами.

На рис. 4 приведены результаты моделирования спектра электронного парамагнитного резонанса слабо взаимодействующих однодоменных частиц с указанными выше параметрами во всем исследуемом диапазоне температур. Отметим, что теоретические кривые на рис. 4 нормированы. Поскольку ширина линии растет с понижением температуры, это приводит к кажущемуся уменьшению интенсивности поглощения сигнала с уменьшением температуры (это про-

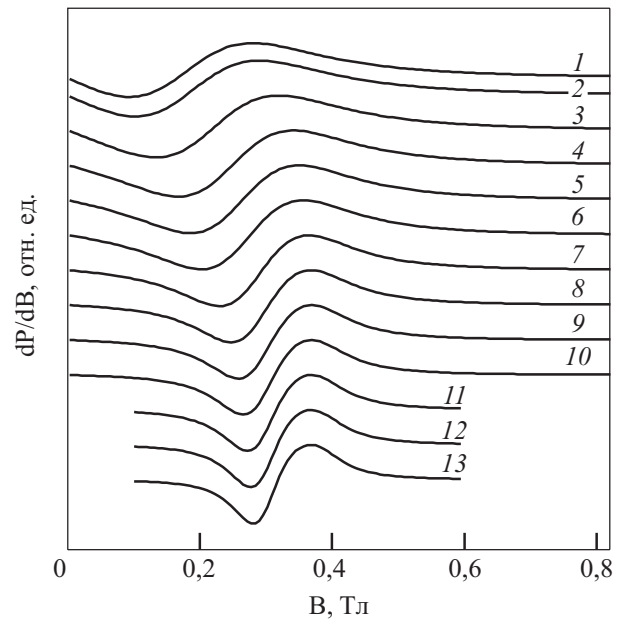


Рис. 4. Теоретические зависимости спектра электронного парамагнитного резонанса ансамбля слабо взаимодействующих однодоменных частиц при  $T$ , К: 5 (1), 11 (2), 32 (3), 61 (4), 84 (5), 102 (6), 127 (7), 156 (8), 186 (9), 210 (10), 232 (11), 253 (12) и 271 (13) соответственно. Параметры модельных расчетов приведены в тексте.

тиворечит результатам на рис. 1). Масштабирование теоретических зависимостей снимает указанное противоречие, что и показано на рис. 5. Во время эксперимента мощность подаваемого сигнала не была постоянной (менялась с температурой), так что в общем случае масштабный коэффициент зависит от температуры измерения. Сравнение результатов на рис. 1 и 4 (на рис. 4 следует сравнивать группу резонансных кривых при «высоких» 271–232 К, «средних» 102–61 К и «низких» 32–5 К температурах) показывает, что теория правильно отражает основные особенности суперпарамагнитного резонанса: значительное увеличение ширины линии и смещение ее в область низких полей. Как видно на рис. 4, при  $T \ll 100$  К ( $\approx T_B$ ), резонансная линия асимметрична и ее ширина превышает значение резонансного поля. Действительно, из выражения (4) следует, что резонансное поле — поле максимума поглощения  $\partial \chi''_{11} / \partial B = 0$  — определяется соотношением

$$B_{\text{res}} = \frac{B_0^2}{B_0^2 + \Delta_B^2} [2B_0(B_0^2 + \Delta_B^2)^{1/2} - (B_0^2 + \Delta_B^2)]^{1/2}. \quad (13)$$

Как следует из (13),  $B_{\text{res}}$  заметно убывает с увеличением параметра  $\Delta_B$ . В результате при сопоставимых значениях ширины линии и поля резонанса зависимостью поля максимума регистрируемой кривой от ширины линии нельзя пренебречь. (Влияние ширины линии на сдвиг резонансной кривой при суперпара-

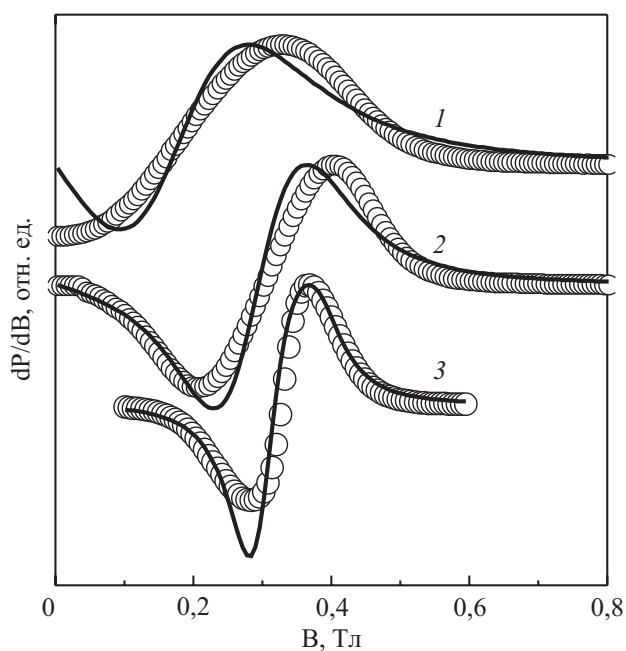


Рис. 5. Детальная структура спектра электронного парамагнитного резонанса при  $T$ , К: 5 (1), 127 (2) и 271 (3); теория (—), эксперимент (O). Параметры модели приведены в тексте.

магнитном резонансе детально обсуждается в методической работе [5].)

На рис. 5 показана детальная структура формы линии магнитного резонанса: наблюдаемой экспериментально (точки) и восстановленной теоретически (сплошная линия) при низких (5 К), средних (127 К) и высоких (271 К) температурах. В целом, теория хорошо воспроизводит не только качественно, но и количественно экспериментальные зависимости, хотя имеются и отличия, например, в абсолютном значении максимума и минимума кривых. Наибольшие расхождения наблюдаются в результатах для низких температур и слабых полей. Это обстоятельство не должно быть удивительным, так как в данной области параметров нарушается приближение  $B_{\text{app}} \gg (B_a, B_d)$ . С другой стороны, довольно удовлетворительное согласие результатов в области низких температур, полученных в приближении RAM, указывает, что в рассматриваемом нами ансамбле наночастиц взаимодействие между частицами (например, магнитодипольного типа) достаточно ослаблено. Мы связываем это с упоминавшимся выше обстоятельством, что поверхностный слой частицы находится в состоянии спинового стекла и эффективно экранирует взаимодействие между частицами. Вместе с тем, выполненный нами анализ показывает, что корреляции между наночастицами в ансамбле существуют. Учет этого обстоятельства требует отдельного исследования. Следует также отметить, что в области нулевых

значений магнитного поля в микроволновом поглощении манганитов могут проявляться особенности, обусловленные их магниторезистивными свойствами [25], которые в нашем подходе тоже не учитываются.

## 5. Заключение

В работе выполнены исследования микроволновых свойств ансамбля однодоменных частиц  $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$  размером  $\approx 12$  нм. Установлено, что в области низких температур, резонансные спектры демонстрируют типичное для суперпарамагнитного резонанса поведение: увеличение ширины линии и смещение резонанса в область низких полей. С повышением температуры характер температурных зависимостей поля магнитного резонанса и ширины линии меняется. Выше температуры блокировки,  $T_B \sim 100$  К, наблюдается сужение резонансной кривой и выход на насыщение резонансного поля.

Теоретическое описание системы основано на уравнениях Ландау–Лифшица с учетом таких особенностей резонанса как сопоставимость ширины линии с величиной резонансного поля и произвольное распределение направлений осей магнитной анизотропии и размагничивающего поля частиц. Форма линии спектра магнитного резонанса системы произвольно ориентированных однодоменных частиц с логарифмическим распределением частиц по размерам восстановлена усреднением формы линии спектра одной частицы. Модель позволила адекватно описать резонансные свойства системы в широком диапазоне температур и восстановить значения магнитных и геометрических параметров системы. Результаты исследований показывают, что частицы  $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$  размером  $\sim 10$  нм все еще сохраняют свои уникальные физические свойства.

Авторы выражают благодарность Е.Т. Константиновой и И.А. Даниленко за любезное предоставление нанопорошков  $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ . Мы также благодарны А.Д. Прохорову за помощь в проведении эксперимента. Авторы искренне признательны С.М. Рябченко за чтение рукописи и полезные критические замечания.

1. P.E. Jönsson, *Adv. Chem. Phys.* **128**, 191 (2004).
2. O. Petravic, X. Chen, S. Bedanta, W. Kleemann, S. Sahoo, S. Cardoso, and P.P. Freitas, *J. Magn. Magn. Mater.* **300**, 192 (2006).
3. W.F. Brown, *Phys. Rev.* **B130**, 1677 (1963).
4. R. Berger, J. Kliava, J.-C. Bissey, and Baïetto, *J. Phys.: Condens. Matter* **10**, 8559 (1998).
5. R. Berger, J.-C. Bissey, and J. Kliava, *J. Phys.: Condens. Matter* **12**, 9347 (2000).
6. R. Berger, J. Kliava, and J.-C. Bissey, *J. Appl. Phys.* **87**, 7389 (2000).
7. R. Berger, J.-C. Bissey, J. Kliava, H. Daubric, and C. Estournes, *J. Magn. Magn. Mater.* **234**, 535 (2001).

8. А.Г. Гуревич, Г.А. Мелков, *Магнитные колебания и волны*, Физматлит, Москва (1994).
9. В.М. Локтев, Ю.Г. Погорелов, *ФНТ* **26**, 231 (2000).
10. O.V. Bondar, V.M. Kalita, A.F. Lozenko, D.L. Lyfar, S.M. Ryabchenko, P.O. Trosenko, and I.A. Danilenko, *Ukr. J. Phys.* **50**, 823 (2005).
11. V. Krivoruchko, T. Konstantinova, A. Mazur, A. Prokhorov, and V. Varyukhin, *J. Magn. Magn. Mater.* **300**, e122 (2006).
12. T.E. Konstantinova, I.A. Danilenko, N.P. Pilipenko, and G.V. Volkova, in: *Proceedings of the International Symposium Solid Oxide Fuel Cells VIII, 2003–07* (2003), p. 153.
13. S. Roy, I. Dubenko, D.D. Edoth, and N. Ali, *J. Appl. Phys.* **96**, 1202 (2004).
14. J. Curiale, R.D. Sánchez, and H.E. Troiani, *Appl. Phys. Lett.* **87**, 043113 (2005).
15. M.M. Savosta, V.N. Krivoruchko, I.A. Danilenko, V.Yu. Tarenkov, T.E. Konstantinova, V.A. Borodin, and V.N. Varyukhin, *Phys. Rev.* **B69**, 024413 (2004).
16. M. Bibes, L. Balcells, J. Fontcuberta, M. Wojcik, S. Naldowski, and E. Jedryka, *Appl. Phys. Lett.* **82**, 928 (2003).
17. V.K. Sharma and A. Baiker, *J. Chem. Phys.* **75**, 5596 (1981).
18. V.V. Pishko, S.L. Gnatchenko, V.V. Tsapenko, R.H. Kodama, and S.A. Makhlof, *J. Appl. Phys.* **93**, 7382 (2003).
19. K. Nagata and A. Ishihara, *J. Magn. Magn. Mater.* **104–107**, 1571 (1992).
20. M. Ibrahim, G. Edwards, M.S. Seehra, B. Ganguly, and G.P. Huffman, *J. Appl. Phys.* **75**, 5873 (1994).
21. Yu.A. Koksharov, D.A. Pankratov, S.P. Gubin, I.D. Kossobudsky, M. Beltran, Y. Khodorkovsky, and A.M. Tishin, *J. Appl. Phys.* **89**, 2293 (2001).
22. R.S. de Biasi and T.C. Devezas, *J. Appl. Phys.* **49**, 2466 (1978).
23. W.C. Nunes, L.M. Socolovsky, J.C. Denardin, F. Cebolada, A.L. Brandl, and M. Knobel, *Phys. Rev.* **B72**, 212413 (2005).
24. K. Steenbeck, T. Habisreuther, C. Dubourdieu, and J.P. Senateur, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 3361 (2002).
25. D.L. Lyfar', S.M. Ryabchenko, V.N. Krivoruchko, S.I. Khartsev, and A.M. Grishin, *Phys. Rev.* **B69**, 100409(R) (2004).

### Superparamagnetic resonance of single-domain nanoparticles of $\text{LaSrMnO}_3$

V.N. Krivoruchko, A.I. Marchenko, and A.A. Prokhorov

Microwave absorption of an assembly of single-domain nanoparticles of  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  has been investigated in temperature range 5–300 K. At low temperatures, the resonance spectra show a considerable increase of the line-width and an apparent shift of the resonance to lower magnetic field typical of the superparamagnetic resonance. With temperature increasing, the line shape changes and at  $T > T_B$  ( $T_B \sim 100$  K) the resonance line narrows and the resonance field approaches saturation. The individual line shape of a nanoparticle is derived from the Landau–Lifshitz dynamic equation with damping. Modeling of the system magnetic dynamics is based on the assumption of random orientation of particle magnetic moments and thermal fluctuations of anisotropic axes. The theory takes into account the fact that the actual resonance field depends on line-width.

PACS: 75.50.Tt Fine-particle systems; nanocrystalline materials;  
**76.50.+g** Ferromagnetic, antiferromagnetic, and ferrimagnetic resonances; spin-wave resonance;  
**75.75.+a** Magnetic properties of nanostructures.

Keywords: microwave absorption, resonance spectra, nanoparticles.