

НОВЫЕ НИЗКОЧАСТОТНЫЕ МАГНИТНЫЕ ВОЗБУЖДЕНИЯ В МОНОКРИСТАЛЛАХ LaMnO_3

А. М. Балбашов

*Московский энергетический институт
111250, Москва, Россия*

*М. К. Губкин, В. В. Киреев, О. К. Мельников, Т. М. Перекалина,
С. В. Пушко, Л. Е. Свистов*, А. Я. Шапиро*

*Институт кристаллографии им. А. В. Шубникова Российской академии наук
117333, Москва, Россия*

Поступила в редакцию 5 августа 1999 г.

Исследован магнитный резонанс в диапазоне СВЧ антиферромагнитного $\text{LaMnO}_{3-\delta}$ с составом близким к стехиометрическому. Выращены монокристаллы $\text{LaMnO}_{3-\delta}$ и изготовлена серия образцов с малым избытком и недостатком кислорода. Для всех образцов серии обнаружена остаточная намагниченность. Минимальное значение остаточного магнитного момента в полученной серии образцов составляло 2.5% от максимально возможного ($4\mu_B$ на каждый ион Mn). В экспериментах, проведенных на всех образцах серии, а также на специально приготовленных керамических образцах такого же состава, обнаружена линия поглощения, угловые и частотные зависимости которой не могут быть объяснены в рамках предложенной ранее [10] модели двухподрешеточного антиферромагнетика с магнитной анизотропией типа «легкая ось» ($\parallel b$) со скомом магнитных подрешеток, обусловленным взаимодействием Дзялошинского—Мория. Высказывается предположение, что в эксперименте наблюдаются низкочастотные возбуждения в системе ферромагнитных капель, обнаруженной в работе [12].

PACS: 75.50.Ee, 76.50.+g

1. ВВЕДЕНИЕ

Одним из быстроразвивающихся разделов физики твердого тела является исследование свойств материалов, содержащих ионы с переменной валентностью. Повышенный интерес к этим объектам связан, прежде всего, с открытием в них высокотемпературной сверхпроводимости, а также явления гигантского магнитосопротивления. Одним из таких соединений является LaMnO_3 , магнитные и проводящие свойства которого существенно зависят от наличия в нем четырехвалентных ионов марганца. Наличие четырехвалентного иона марганца обычно достигается либо замещением лантана двухвалентными ионами, например Ca и Sr, либо избыточным содержанием кислорода. Исследованию магнитных

систем на основе LaMnO_3 посвящены многочисленные публикации (см., например, [2, 3, 5]).

В настоящей работе исследовались магнитные свойства LaMnO_3 методом магнитного резонанса. Ион марганца в матрице LaMnO_3 имеет $3d^4$ -конфигурацию, в которой три электрона занимают нижние t_{2g} -орбитали, а один — верхнюю e_g -орбиталь. Благодаря наполовину заполненной внешней орбитали LaMnO_3 является антиферромагнитным изолятором моттовского типа.

Согласно нейтронографическим данным [11], кристаллическая структура LaMnO_3 является орторомбической с $Pbnm$ -симметрией. Ниже температуры антиферромагнитного перехода $T_N \approx 140$ К соединение LaMnO_3 становится антиферромагнитным со слоистой структурой типа A: ферромагнитные ab -плоскости упорядочиваются антиферромагнитно. В отсутствие магнитного поля

*E-mail: svistov@kapitza.ras.ru

вектор антиферромагнетизма направлен вдоль оси b . Кристаллы LaMnO_3 состоят из двойников, причем в процессе роста реализуются все 6 возможных для данной структуры типов двойников [11].

Магнитные свойства $\text{LaMnO}_{3-\delta}$ существенно связаны с отклонением от стехиометрии по кислороду или, другими словами, с количеством ионов Mn^{4+} . Согласно первым работам, результаты которых вошли в [6], при соблюдении стехиометрии ($\delta = 0$) LaMnO_3 — антиферромагнетик. При отклонении от стехиометрии появляется слабый ферромагнитный момент, который обычно связывается со скосом магнитных подрешеток. Появление магнитного момента обычно объясняется взаимодействием магнитных подрешеток и носителей заряда. Такое объяснение было предложено в работах Зенера [4] и Де Жена [3].

В последнее время действенность этой модели для $\text{LaMnO}_{3-\delta}$ с малым отклонением от стехиометрии по кислороду подверглась сомнению. Во-первых, согласно работе [9] слабый ферромагнитный момент остается и в образцах с $\delta=0$. Во-вторых, появилось несколько теоретических работ [7, 8], в которых показано, что при малом значении δ однородный скос подрешеток не должен реализовываться, а энергетически предпочтительнее расслоение образца на области с разными значениями ферромагнитного момента.

О магнитном расслоении сообщалось в экспериментальных работах [12, 13]. Согласно экспериментам по рассеянию нейтронов [12], диаметр области с большим магнитным моментом составляет $\approx 18 \text{ \AA}$, а различие магнитного момента внутри этих областей и в массе кристалла составляет $0.6\mu_B$.

В настоящей работе исследовался электронный спиновый резонанс $\text{LaMnO}_{3-\delta}$ с малым отклонением от стехиометрического состава в СВЧ-диапазоне при температурах ниже T_N .

2. ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКА

В настоящей работе исследовались образцы $\text{LaMnO}_{3-\delta}$, выращенные методом зонной плавки. Исходные поликристаллические стержни были изготовлены по обычной твердофазной методике с использованием реактивов La_2O_3 и Mn_2O_3 . Учитывая склонность La_2O_3 к поглощению воды и углекислого газа из воздуха, исходное вещество прокаливало при температуре 900°C . Контроль массовых потерь (4.25%) осуществлялся термogravиметрическим методом. Исходные вещества в

требуемой пропорции измельчались и перемешивались в шаровой мельнице. Шихта отжигалась при температуре 1200°C в течение 10 ч. Полученный спек измельчался в агатовой ступке, затем прессовался в 12-ти миллиметровые стержни. В качестве связки добавлялся поливиниловый спирт в количестве 3-4 капель на 100 г вещества. Стержни отжигались при температуре 1400°C в течение 20 ч. В качестве нагревателя для зонной плавки использовалась ксеноновая лампа мощностью 3000 Вт, лучи которой фокусировались двумя эллипсоидными зеркалами. Скорость роста составляла 8 мм/ч. Полученные таким методом образцы диаметром 0.5 см и длиной 2 см исследовались методами порошкового рентгеноструктурного анализа и рентгеновской топографии. На рисунке 1 приведена характерная топограмма среза образца, на которой видно множество двойниковых границ. Используя данные нейтронографической работы [11], полагаем, что в кристалле присутствуют все 6 типов двойников, возможных для структуры $\text{LaMnO}_{3-\delta}$. Характерный размер двойника составляет $\delta \approx 0.01$ мм.

Полученные данные позволяют утверждать, что в исследованных образцах объем двойников, оси b которых коллинеарны, примерно на порядок превышает объем двойников других ориентаций. В дальнейшем будем указывать ориентацию статического магнитного поля относительно оси b двойников с преобладающей в образце ориентацией.

В работе мы стремились исследовать составы, возможно более близкие к стехиометрическим. Для оценки содержания кислорода были использованы данные работы [14], в которой исследовалась зависимость параметров решетки от стехиометрического состава. Такой метод позволяет определить δ с точностью ± 0.03 . Отметим, что с указанной точностью образцы, полученные в процессе роста, были стехиометричны. Кристаллы разрезались на пластины толщиной ≈ 1 мм и отжигались как в атмосфере кислорода (1300°C , 250 ч), так и азота (700°C , 48 ч). Варьируя условия отжига, мы получили серию из пяти образцов с почти одинаковыми параметрами кристаллической решетки ($a = 5.535$ нм; $b = 5.736$ нм; $c = 7.707 \pm 0.003$ нм). Об изменении кислородного состава в результате отжига можно было судить по изменению остаточного магнитного момента образца. Магнитный момент образца измерялся с помощью вибрационного магнитометра при температуре жидкого азота. Величина остаточного магнитного момента возрастала при насыщении и при обеднении кислородом образца LaMnO_3 . Образ-

3. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

На рисунке 2 приведены записи проходящей через резонатор СВЧ-мощности с частотой 36 ГГц в зависимости от магнитного поля при разных значениях температуры. В области температур близких к T_N линия электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) резко уменьшается по интенсивности и расщепляется сначала на две, а при снижении температуры на три линии. Резонансное поле каждой из линий при понижении температуры уменьшается. В области низких температур поглощение наблюдается в широкой области полей, меньших чем поле ЭПР (H_0). При температурах меньше 15 К (измерения проводились до 1.7 К) интенсивность и форма записи проходящей СВЧ-мощности не менялись. Данные, представленные на рис. 2, получены на образцах с составом наиболее близким к стехиометрическому. Статическое поле H направлено в плоскости, перпендикулярной оси b . Записи, проведенные на других частотах, были похожи на приведенные на рисунке. Отметим, что на всех исследованных частотах, так же как на рис. 2, в области температур меньших 15 К поглощение СВЧ-мощности наблюдалось во всей области полей $0 < H < H_0$.

Рис. 1. Рентгеновская топограмма пластинки кристалла LaMnO_3 , вырезанной перпендикулярно оси роста, соответствующей направлению [101]

цы с минимальным значением остаточного магнитного момента классифицировались нами, как наиболее близкие по составу к стехиометрическому. Минимальное значение остаточного магнитного момента в полученной серии образцов составляло 2.5% от максимально возможного ($4\mu_B$ на каждый ион Mn). Кривые намагничивания в малых полях имели гистерезис. Наличие остаточного магнитного момента для всех образцов серии находится в согласии с работой [9], выполненной на керамических образцах.

Электронный спиновый резонанс исследовался на СВЧ-спектрометре проходного типа. Образец размером $1 \times 1 \times 0.5$ мм³ помещался в прямоугольный резонатор, в котором возбуждались разные моды в диапазоне частот 18–78 ГГц. Конструкция позволяла вращать образец в процессе эксперимента. Магнитное поле от 0 до 40 кЭ создавалось сверхпроводящим соленоидом. Измерительная ячейка помещалась в вакуумную рубашку, что позволяло проводить измерения в диапазоне температур 1.2–200 К.

На рисунке 3 приведены записи линий поглощения для трех образцов разного состава при $T = 4.2$ К, $\nu = 36$ ГГц, $H \perp b$. Первый образец (a) имеет состав наиболее близкий к стехиометрическому. Остаточный магнитный момент второго образца составлял $\approx 5\%$. Состав третьего образца $\text{LaMnO}_{3+0.04}$ (рис. 3, кривая b) сильно отличался от стехиометрического, и поэтому его можно было определить измерением параметров кристаллической решетки. Видно, что для образцов с заметным отклонением от стехиометрии по кислороду смещение линии поглощения в область меньших полей при $T < T_N$ также наблюдалось, расщепление же линий пропадало, возможно, вследствие их уширения.

На рисунке 4 приведены зависимости резонансных полей от температуры. Обращает на себя внимание плавное уменьшение резонансных полей, происходящее в широком диапазоне температур $T < T_N$. Помимо температурно-зависящих линий поглощения присутствует одна линия поглощения, положение которой почти не зависит от температуры и соответствует положению линии электронного парамагнитного резонанса при $T > T_N$.

На рисунке 5 приведены данные измерений резонансных полей, полученные при разных значениях частоты. По оси x отложено значение резонанс-

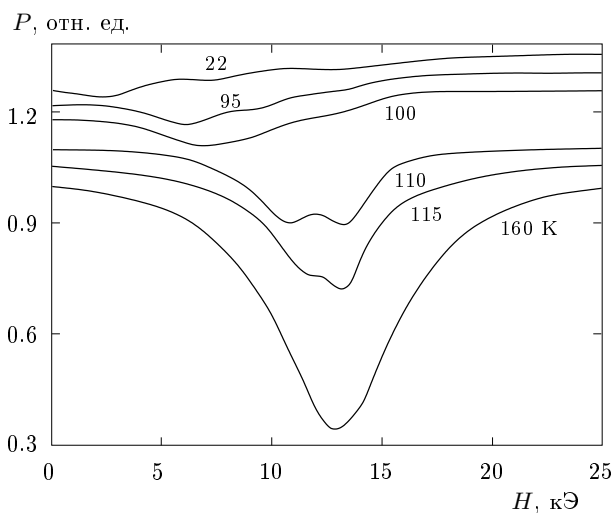


Рис. 2. Характерные записи проходящей через резонатор СВЧ-мощности с частотой 36 ГГц в зависимости от магнитного поля при разных значениях температуры для образцов с составом наиболее близким к стехиометрическому. В области температур близких к T_N линия резко уменьшается по интенсивности и расщепляется сначала на две, а при еще меньших температурах — на три линии. В области низких температур поглощение наблюдается в широкой области полей, меньших чем поле ЭПР. Статическое поле H направлено в плоскости перпендикулярной преимущественному направлению оси b

ного поля, а по y — частота, на которой проводилось измерение ($H \perp b$, $T = 4.2$ К). На рисунке видно, что поле каждого резонанса зависит линейно от частоты, угол наклона соответствует g -фактору равному 2, величина щели Δ зависит от температуры ($\nu = \gamma H + \Delta$ — сплошные линии на рис. 5). Аналогичные линейные зависимости получены на всех образцах серии.

На рисунке 6 приведена зависимость резонансного поля от угла между H и b . Анизотропии в ac -плоскости не наблюдалось ($T=4.2$ К, $\nu=54.2$ ГГц).

4. ОБСУЖДЕНИЕ

Ранее антиферромагнитный резонанс (АФМР) исследовался в субмиллиметровой области частот [10]. Результаты исследования интерпретировались авторами этой работы в рамках модели двухподрешеточного антиферромагнетика с магнитной анизотропией типа «легкая ось» ($\parallel b$) со скосом магнитных подрешеток, обусловленным взаимодействием Дзялошинского—Мория. В обозначениях,

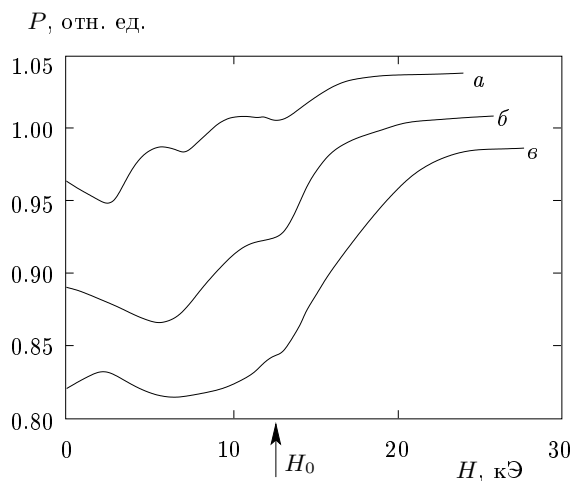


Рис. 3. Записи линий поглощения для трех образцов разного состава при $T = 4.2$ К, $\nu = 36$ ГГц, $H \perp b$; H_0 — поле ЭПР, измеренное при $T > T_N$. а) Запись, соответствующая образцу, состав которого наиболее близок к стехиометрическому. Его остаточный магнитный момент составлял 2.5% от максимально возможного; б) запись, соответствующая образцу, остаточный магнитный момент которого составлял $\approx 5\%$; в) запись, соответствующая $\text{LaMnO}_{3+0.04}$. Состав определен по параметрам кристаллической решетки и данным работы [14]

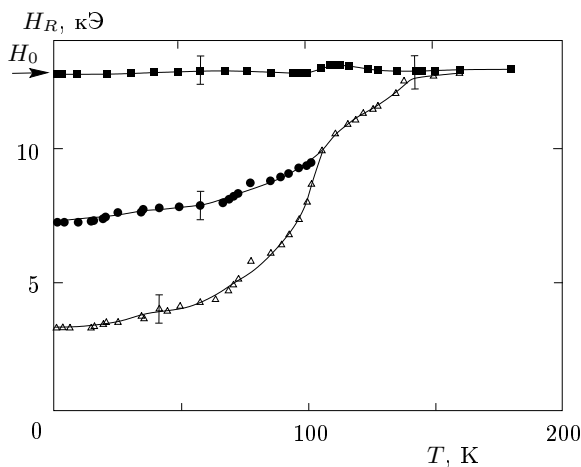


Рис. 4. Зависимости резонансных полей от температуры для образцов, состав которых наиболее близок к стехиометрическому; $\nu = 36$ ГГц, $H \perp b$, H_0 — поле ЭПР, измеренное при $T > T_N$

взятых в монографии Турова [1], значения магнитных констант ($T \ll T_N$), полученных авторами этой работы из спектра АФМР, следующие: $H_e = 33.9$ Тл, $H_a = 5.3$ Тл, $H_D = 0.2$ Тл. Сильная одноосная анизотропия обуславливает наличие большой щели в спектре АФМР, означающей, что

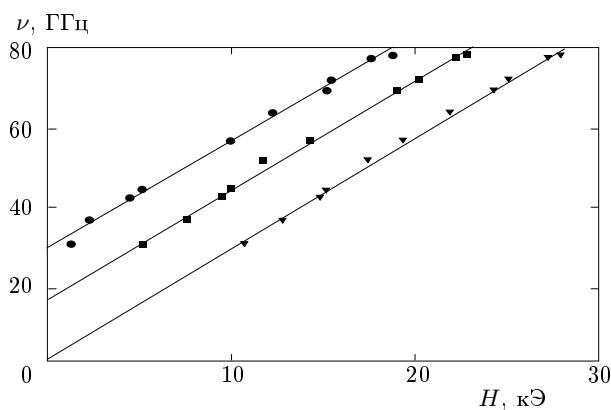


Рис. 5. Частотные зависимости резонансных полей, полученные на образцах, состав которых наиболее близок к стехиометрическому; $H \perp b$, $T = 4.2$ К

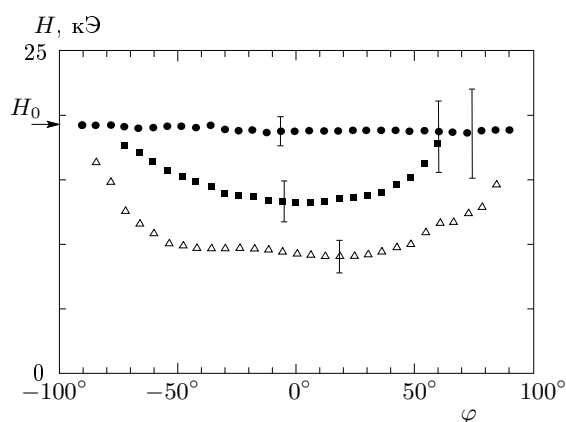


Рис. 6. Зависимости резонансных полей от угла между H и b ; $T = 4.2$ К, $\nu = 54.2$ ГГц

в области частот 10–100 ГГц и малых, по сравнению со спин-флопом, полей, $H \ll H_c \approx 20$ Тл, не следует ожидать появления линий АФМР. Наличие большой энергетической щели в спектре магнитных возбуждений подтверждается также экспериментами по рассеянию нейтронов [11].

Таким образом, наблюдаемые в настоящей работе низкочастотные линии поглощения, по-видимому, не являются антиферромагнитным резонансом LaMnO_3 .

Отметим, что в работе [10] приведена запись на частоте 135 ГГц. Помимо поглощения, соответствующего антиферромагнитному резонансу, на ней присутствует линия, положение которой хорошо согласуется с экстраполяцией частотной зависимости, полученной в настоящей работе (рис. 4). Низкочастотная линия поглощения наблюдалась нами также на керамических образцах LaMnO_3 , синтезиро-

ванных по стандартной твердофазной методике. Таким образом, наблюдаемая низкочастотная линия поглощения присутствует в образцах, полученных разными методами.

Интенсивности линий поглощения при $T < 15$ К не зависят от температуры. Этот факт позволяет утверждать, что наблюдаемые линии поглощения не связаны с электронным парамагнитным резонансом примесных магнитных ионов.

Возможно, наблюдаемые в настоящей работе линии поглощения связаны с низкочастотными возбуждениями в системе ферромагнитных капель, обнаруженной в работе [12]. К сожалению, теоретические исследования спектра магнитных возбуждений системы таких капель в антиферромагнитной матрице нам не известны. Можно ожидать, что спектр магнитных возбуждений таких капель будет походить на спектр объемного ферромагнетика. В области магнитных полей, существенно превышающих эффективное поле кристаллической анизотропии, частота ферромагнитного резонанса пропорциональна H [1] с коэффициентом пропорциональности, соответствующим g -фактору равному двум, что наблюдается в настоящих экспериментах. Можно ожидать, что неоднородное распределение магнитного момента по объему образца будет приводить к эффективному возбуждению неоднородных магнитных колебаний однородным магнитным СВЧ-полем. По-видимому, с возбуждением неоднородных колебаний связано поглощение СВЧ-мощности в области малых магнитных полей (рис. 2, 3). Наличие тонкой структуры на линии поглощения свидетельствует о наличии периодичности в распределении магнитного момента по объему образца, а щели в спектре каждой из двух ярко выраженных линий тонкой структуры (рис. 5) имеют обменную природу.

Обсуждаемая модель является рабочей гипотезой. На основании наших экспериментов нельзя однозначно утверждать, что наблюдаемые линии поглощения связаны с магнитными возбуждениями в системе ферромагнитных капель. Возможно, что эти линии поглощения связаны с магнитными возбуждениями от доменных стенок, возникающих, в частности, из-за наличия в кристалле двойников. Характер магнитной анизотропии вблизи стенки двойника может существенно отличаться от анизотропии в объеме кристалла и, соответственно, щель в спектре возбуждений может быть ниже, чем в объеме.

Представляется важным проведение исследования спектра ЭПР на монокристалле LaMnO_3 без двойников, получение которого является сложной,

но технически выполнимой задачей.

Авторы благодарят за полезные обсуждения Л. А. Прозорову и А. И. Смирнова.

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. А. Туров, *Физические свойства магнитоупорядоченных кристаллов*, Изд. АН СССР, Москва (1963), с. 61.
2. G. H. Jonker and J. H. van Santen, *Physica* **16**, 337 (1950).
3. P-G. de Jennes, *Phys. Rev.* **118**, 141 (1960).
4. C. Zener, *Phys. Rev.* **82**, 403 (1951).
5. S. Jin, T. H. Tiefel, M. McCormack, R. A. Fastnacht, R. Ramesh, and L. H. Chen, *Science* **264**, 413 (1994).
6. Д. Гуденаф, *Магнетизм и химическая связь*, Металлургия, Москва (1968), с. 182.
7. Э. Л. Нагаев, *УФН* **166**, 833 (1996).
8. M. Yu. Kagan, D. Khomskii, and M. Mostovoy, E-print archive, cond-mat/9804213 (1998).
9. G. Matsudo, *J. Phys. Soc. Jap.* **29**, 606 (1970).
10. S. Mitsudo, K. Hirano, H. Nogiri, M. Motokawa, K. Hirota, A. Nishizawa, N. Kaneko, and Y. Endoh, *J. Magn. Magn. Mater.* **177-181**, 877 (1998).
11. F. Moussa, M. Hennion, J. Rodriguez-Carvajal, and H. Moudden, *Phys. Rev. B* **54**, 15149 (1996).
12. M. Hennion, F. Moussa, G. Biotteau, J. Rodriguez-Carvajal, L. Pinsard, and A. Revcolevschi, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 1957 (1998).
13. G. Allodi, R. De Renzi, G. Guidi, F. Licci, and M. W. Pieper, *Phys. Rev. B* **56**, 6036 (1997).
14. A. K. Bogush, V. T. Pavlov, and L. V. Balyko, *Crystal Res. and Technol.* **18**, 589 (1983).