

Спин-волновые резонансы в мультиферроиках $\text{Eu}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Mn}_2\text{O}_5$ и EuMn_2O_5

Е. И. Головенчиц, В. А. Санина¹⁾, В. Г. Залесский

Физико-технический институт им. Иоффе РАН, 194021 С.-Петербург, Россия

Поступила в редакцию 12 декабря 2011 г.

После переработки 24 февраля 2012 г.

Обнаружены спин-волновые резонансы в сверхрешетках, формирующихся за счет процессов фазового расслоения и самоорганизации носителей заряда в монокристаллах $\text{Eu}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Mn}_2\text{O}_5$. Резонансы наблюдались при температурах 5–80 К на частотах вблизи 30 ГГц. Оказалось, что подобные резонансы, имеющие на порядок меньшую интенсивность, наблюдаются и в EuMn_2O_5 . Последнее свидетельствует о процессах переноса заряда между ионами марганца разной валентности и в EuMn_2O_5 .

Введение. В [1, 2] были представлены результаты исследования диэлектрических, магнитных и структурных свойств мультиферроика – полупроводника $\text{Eu}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Mn}_2\text{O}_5$ (ЕСМО). Они сравнивались со свойствами EuMn_2O_5 (ЕМО). Симметрия ЕСМО и ЕМО при комнатной температуре одна и та же (пространственная группа $Pbma$), параметры ячейки их кристаллов близки [1]. Исследование теплоемкости ЕСМО показало, что при низких температурах здесь наблюдается та же серия фазовых переходов, что и в ЕМО. Это свидетельствует о том, что при таких температурах модифицированный легированием объем ЕСМО мал [1].

В RMn_2O_5 ионы расположены в слоях, перпендикулярных оси c кристалла [3]. Элементарная ячейка содержит ион Mn^{3+} и ион Mn^{4+} . Ион Mn^{4+} занимает положения $z = 1/4c$ и $1 - z = 3/4c$ в октаэдрическом кислородном окружении. Ионы Mn^{3+} находятся в позициях $z = 1/2c$ и имеют окружение в виде пятиугольной пирамиды. Ионы R^{3+} занимают положения $z = 0c$ [3]. В ЕСМО Ce^{4+} замещает Eu^{3+} , образуя избыточный электрон, который перезаряжает ионы марганца в соседних плоскостях, $z = 1/4c$ и $1 - z = 3/4c$. В этих плоскостях появляются носители заряда и ферромагнитные пары $\text{Mn}^{3+}-\text{Mn}^{4+}$ (ФП). Легирование идет по схеме $\text{Eu}^{3+} = \text{Ce}^{4+} + e$, $\text{Mn}^{4+} + e \leftrightarrow \text{Mn}^{3+}$.

В результате фазового расслоения, характерного для манганитов [4, 5], носители заряда и ФП образуют проводящие ферромагнитные области внутри слоев, перпендикулярных оси c . Эти области выстраиваются друг напротив друга вдоль оси c , формируя 1D-сверхрешетки. Такой характер фазового расслоения в ЕСМО, обусловленный слоистой структурой ЕМО, был зафиксирован в прецизионных рентгенов-

ских дифракционных исследованиях [1, 2]. При комнатной температуре период сверхструктуры вдоль оси c составляет $\approx 700-900 \text{ \AA}$ [1, 2]. Мы полагаем, что размер сверхрешеток при низких температурах не превышает этих величин. Таким образом, при низких температурах ЕСМО содержит набор 1D проводящих ферромагнитных сверхрешеток малого размера, расположенных далеко друг от друга в диэлектрической антиферромагнитной матрице. Самоорганизация носителей заряда формирует в каждой из сверхрешеток динамически равновесное состояние с балансом сил притяжения (двойной обмен и взаимодействие Яна–Теллера) и отталкивания (кулоновское взаимодействие) носителей заряда [1, 2]. Отметим, что возможность 2D-характера фазового расслоения была продемонстрирована и в электронных системах на основе электростатического подхода [6, 7].

Динамически равновесные сверхрешетки подобны. Однако, как показали исследования магнитных свойств ЕСМО [2], их состояния отличаются в различных магнитных полях. В полях, больших поля метамагнитного перехода ($\approx 21.5 \text{ кЭ}$), сверхрешетки состоят из однородных ферромагнитных слоев и содержат 2D электронный газ свободных носителей. В таких сверхрешетках наблюдались осцилляции де Гааза–ван Альфена [1, 2]. В полях, меньших поля метамагнитного перехода, в сверхрешетках наряду с ФП сохраняются антиферромагнитные спины ионов марганца, а носители заряда могут смещаться лишь между ФП. Такие сверхрешетки, как показали результаты данного исследования, содержат набор разных слоев, состояния которых скоррелированы.

Основной задачей данной работы являлись поиск и изучение методом магниторезонансной спектроскопии спин-волновых возбуждений в слоях сверхрешеток ЕСМО и сопоставление полученных результатов с данными для ЕМО. Оказалось, что в обоих крис-

¹⁾ e-mail: sanina@mail.ioffe.ru

таллах наблюдается подобный набор резонансов, отличающихся лишь их интенсивностью.

Спин-волновые возбуждения в тонких магнитных пленках изучались в течение последних десятилетий (см., например, [8]). В последние годы активно исследуются зонные структуры магнитных возбуждений в искусственно изготовленных магнитных средах с периодически модулированными магнитными свойствами, называемых магнитными кристаллами (МК) [9–13]. Отметим, что исходные параметры, размеры и структура слоев искусственных МК известны *a priori*, что позволяет рассчитать их спин-волновые спектры. В изучаемых нами сверхрешетках, формируемых за счет процессов самоорганизации в объеме монокристалла, такие параметры не известны. Требуется добавочные исследования для их определения. По существу, решается обратная задача: анализируя полученные спин-волновые спектры и данные работ [1, 2], мы пытаемся определить свойства сверхрешеток.

Отметим также, что, как и во всех периодических структурах, спектр элементарных возбуждений сверхрешетки с периодом $\pi/d \ll \pi/a$ (где a – период кристаллической решетки) должен расщепляться на большое число (d/a) мелких минизон, вблизи краев которых возникают щели [11, 13, 14].

Эксперимент. Измерения проводились на спектрометре магнитного резонанса с малой магнитной модуляцией в схеме на проход. Криостат с оптическими окнами располагался в квазиоптическом тракте СВЧ, формирующем плоский фронт волны вблизи образца. Постоянное магнитное поле \mathbf{H} было перпендикулярно переменному магнитному полю \mathbf{h} и волновому вектору \mathbf{k} . Сигнал усиливался Lock-in amplifier SR530. Монокристаллы были выращены методом спонтанной кристаллизации. Образцы имели различную форму и размеры. Исследовались как специально приготовленные тонкие пластинки, так и прямоугольные пирамиды естественно ограненных кристаллов (объемом в несколько мм^3). Полученные результаты не зависели от формы образцов, а их размер влиял лишь на интенсивность сигналов. Последнее, а также наблюдение одиночных узких резонансных линий свидетельствуют об отсутствии размерных эффектов и об однородности распределения плоского фронта волны вблизи образца.

Для формирования динамически равновесных сверхрешеток *as grown* ЕСМО кристаллы необходимо было подвергнуть процедуре последовательных циклических изменений их состояния в магнитном поле. Один цикл состоял из нарастания и снижения

поля в диапазоне 0–18 кЭ. На вставке к рис. 1 показаны результаты такого циклирования при $T = 5$ К. В

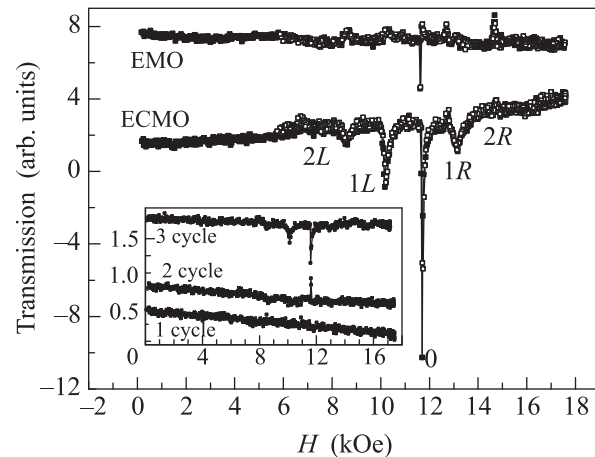


Рис. 1. Линии поглощения ЕСМО и ЕМО при изменении магнитного поля $\mathbf{H} \parallel \mathbf{c}$ на частоте $F = 33.2$ ГГц ($T = 5$ К). Залитые точки соответствуют увеличению поля, открытые – уменьшению. Наборы ЛП для ЕСМО и ЕМО приведены в одном масштабе, но смещены по оси y . На вставке – те же кривые для ЕСМО, демонстрирующие установление динамически равновесного состояния при циклировании магнитного поля

первом цикле наблюдался лишь anomalно сильный шум. Во втором цикле начинала проявляться наиболее интенсивная линия поглощения (ЛП). В третьем цикле наблюдалось пять ЛП, которые приведены и на основном рисунке. Во всех последующих циклах эти ЛП воспроизводились. Отметим, что далее на всех рисунках будут представлены ЛП для сверхрешеток в динамически равновесном состоянии. Ранее в [1, 2] при изучении магнитных свойств ЕСМО было показано, что при последовательном циклировании магнитного поля при $T = 5$ К состояние кристалла изменялось и только в третьем цикле возникало равновесное состояние. Показанный на рис. 1 набор из пяти ЛП ЕСМО мы связываем с откликом от различных слоев сверхрешеток. Как видно, линии расположены в меньших и больших магнитных полях относительно центральной, интенсивной и узкой нуль-линии (ее ширина (приборная) ≈ 10 – 20 Э). Положение и ширина этой линии точно соответствуют ферромагнитному резонансу на монокристалльном шарики из иттриево-железного граната. Линии в меньших (левые линии, L) и больших (правые линии, R) полях от линии 0 имеют значительно меньшую интенсивность и большую ширину. Как видно из рис. 1, набор из пяти ЛП при близких значениях

магнитных полей наблюдается и в ЕМО. Однако интенсивность линий в ЕМО на порядок слабее.

Как показано на рис. 2, и при ориентации поля $\mathbf{H} \parallel a$ в ЕСМО также наблюдается набор из пяти

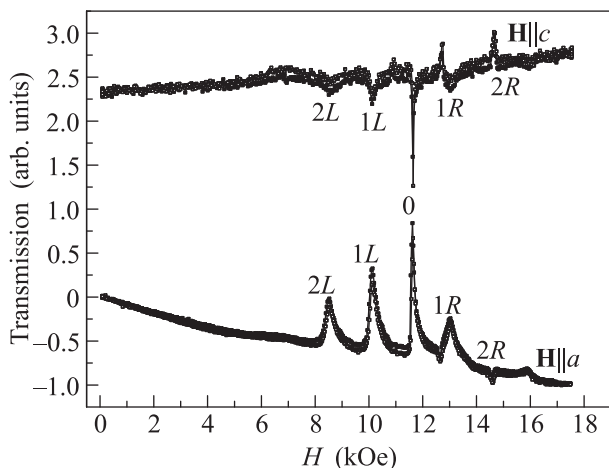


Рис. 2. Сравнение ЛП ЕСМО для $\mathbf{H} \parallel c$ и $\mathbf{H} \parallel a$ на частоте 33.2 ГГц ($T = 5$ К)

ЛП при тех же значениях магнитных полей, что и при $\mathbf{H} \parallel c$.

Линии поглощения являются интенсивными в узком частотном диапазоне, 32 ± 2 ГГц (рис. 3.) Их ин-

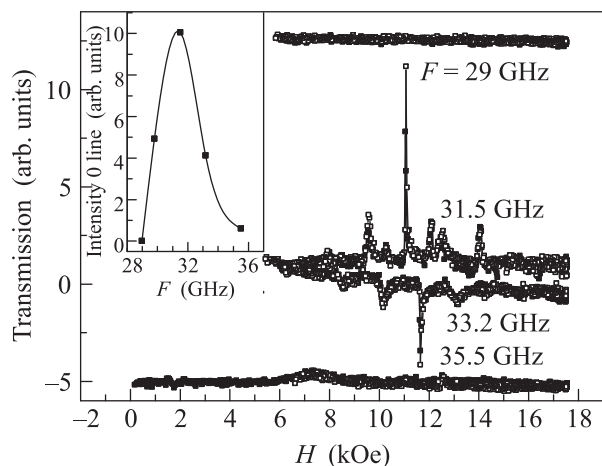


Рис. 3. Линии поглощения ЕСМО при 5 К и $\mathbf{H} \parallel c$ для ряда частот, указанных около кривых. На вставке – зависимость интенсивности линии 0 от частоты

тенсивность падает к краям этого диапазона. Это свидетельствует о том, что при $T = 5$ К наблюдаются спин-волновые возбуждения в пределах первой мини-зоны Бриллюэна, ширина которой составляет порядка 4 ГГц.

Из рис. 1–3 также видно, что при $T = 5$ К L - и R -линии могут иметь различные фазы. При этом

L -линии имеют общую фазу с основной 0-линией, а часть R -линий имеет противоположную фазу или расщеплено на два близких по полю пика с противоположными фазами (см. рис. 3, $F = 31.5$ ГГц). Последнее, скорее всего, обусловлено расталкиванием двух вырожденных ЛП.

На рис. 4 для ряда ЛП ЕСМО приведены зависимости частоты от магнитного поля. При их постро-

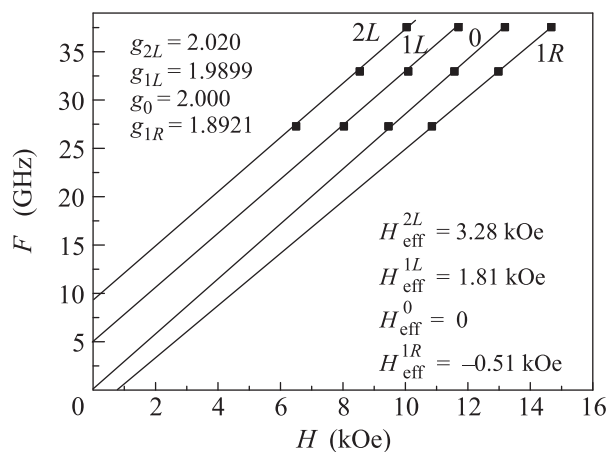


Рис. 4. Зависимость резонансной частоты от магнитного поля $\mathbf{H} \parallel a$ ($T = 5$ К)

нии учитывались лишь одиночные ЛП, наиболее четкие при $\mathbf{H} \parallel a$ (рис. 2). Эти зависимости линейны и могут быть представлены в виде $\omega_n = \gamma_n(H_0 + H_{\text{eff}}^n)$, где γ_n – значения гиромагнитного отношения для отдельных линий n , H_{eff}^n – внутреннее эффективное поле, приводящее к образованию щели на зависимости $\omega_n(H)$. Видно, что наклоны $\omega_n(H)$ для линий 0, 1L и 2L близки и соответствуют g -фактору ≈ 2.00 . Для линии 1R g_{1R} заметно меньше 2.00. Центральная линия 0 не имеет щели ($H_{\text{eff}}^0 = 0$). Левые линии имеют положительную щель. Для правых линий щель отрицательна.

В интервале температур 5–90 К сдвига резонансных полей ЛП на фиксированной частоте не наблюдается (см. рис. 5). Это свидетельствует о неизменности структуры сверхрешетки в данном температурном интервале. Однако имеется температурная зависимость интенсивности линий (см. вставку к рис. 5). Максимумы интенсивности наблюдаются в точках фазовых переходов ЕМО (вблизи 20 и 40 К). При $T > 90$ К интенсивность линий падает до нуля, что говорит об исчезновении при этой температуре сверхрешеток с низкотемпературной структурой. Отметим, что ЛП с “отрицательной” фазой наблюдаются только при $T < 10$ К (рис. 5).

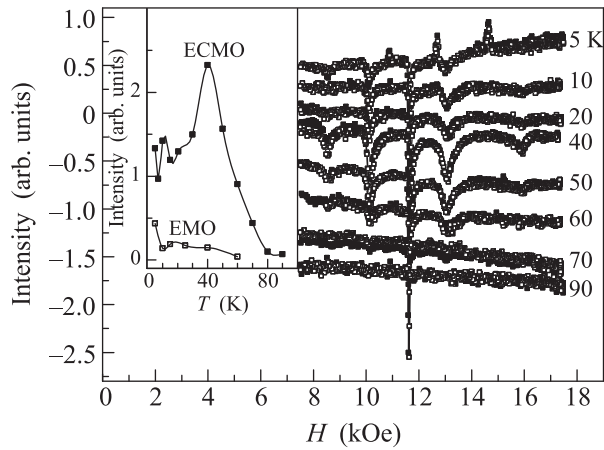


Рис. 5. Набор ЛП ЕСМО на частоте 33.2 ГГц в поле $\mathbf{H} \parallel c$ для ряда температур, указанных около кривых. На вставке – зависимость интенсивности линии 0 от температуры для ЕСМО и ЕМО

Обсуждение экспериментальных данных.

Исходя из наблюдаемой картины ЛП ЕСМО динамически равновесную сверхрешетку можно представить в виде периодических изотропных ферромагнитных слоев. Закон дисперсии спиновых волн для набора таких мультислоев имеет вид [8]

$$\omega^2 = (\omega_H + \eta k^2)(\omega_H + \eta k^2 + \omega_M \sin^2 \theta_k). \quad (1)$$

Здесь $\omega_H = 4\pi\gamma H$, $\omega_M = 4\pi\gamma M_0$, η – константа неоднородного обмена, θ_k – угол между \mathbf{k} и \mathbf{H} , M_0 – намагниченность насыщения. В случае поперечного намагничивания ($\theta_k = 0$), а также при любом намагничивании при выполнении условия $\omega_H \gg \omega_M$ (что характерно для нашей ситуации) закон дисперсии спиновых волн принимает вид [8]

$$\omega = \omega_H + \eta k^2. \quad (2)$$

Необходимо учесть обменные граничные условия, обусловленные закреплением спинов на границах слоев. Параметр закрепления $\xi = 2K_S/(qM_0)^2$ характеризует отношение энергии поверхностной анизотропии (K_S) к энергии неоднородного обмена $(qM_0)^2$. Параметры закрепления на противоположных поверхностях слоев (ξ_1 и ξ_2) определяют волновой вектор \mathbf{k} спиновых волн в слое толщиной d [8]:

$$\coth kd = \frac{k^2 - \xi_1 \xi_2}{k(\xi_1 + \xi_2)}. \quad (3)$$

Изучение магнитных свойств ЕСМО [2] показало, что сверхрешетки представляют собой изолированные ферромагнитные кластеры, а динамическое

равновесие обеспечивается непрерывными прыжками носителей между их слоями. Такие прыжки возможны только при ферромагнитной ориентации спинов ионов марганца в соседних слоях. В результате на внутренних границах слоев сверхрешеток должно выполняться условие $\xi_1 = \xi_2 = 0$. В этом случае из (3) следует, что в сверхрешетке возбуждается набор спиновых волн с векторами $k_n = (n-1)\frac{\pi}{d}$, где $n = 1, 3, 5, \dots$. Основной моде с $n = 1$ соответствует однородное спиновое колебание с $k = 0$. Высшие моды с $n = 3, 5, \dots$ (стоячие спиновые волны с $k \neq 0$) должны возбуждаться в меньших по отношению к основной моде магнитных полях из-за вклада неоднородного обмена.

Отметим, что в искусственных ферромагнитных мультислоях обычно не выполняется условие $\xi_1 = \xi_2 = 0$ и наиболее интенсивной является мода наименьшего порядка (с $k \neq 0$). Моды более высокого порядка расположены в уменьшающихся магнитных полях. В больших по отношению к основной моде магнитных полях могут возбуждаться лишь поверхностные моды, обычно расположенные близко к основной моде (см., например, [15]).

В нашем случае поверхностные моды обусловлены жестким закреплением спинов вблизи наружных границ сверхрешетки с “антиферромагнитным” кристаллом. При этом вблизи этих границ формируется неоднородное внутреннее поле, изменяющее величину волнового вектора \mathbf{k} спиновых волн. На границах сверхрешетки возникает замкнутая поверхность поворота, на которой \mathbf{k} проходит через нуль и изменяет знак с положительного (внутри сверхрешетки) на отрицательный (снаружи сверхрешетки). Поверхность поворота ограничивает потенциальную яму, внутри которой могут распространяться спиновые волны, а снаружи эти волны экспоненциально затухают [8, 16, 17]. При этом вдоль поверхности поворота распространяется поверхностная спиновая волна с $\mathbf{k} = 0$. Таким образом, во всех слоях изучаемых нами сверхрешеток и на ограничивающих их поверхностях поворота возникают спин-волновые возбуждения с $k = 0$. При этом в таких сверхрешетках практически отсутствуют диссипативные процессы, обусловленные рассеянием на различных неоднородностях, неизбежно существующих на реальных поверхностях раздела сред искусственных сверхрешеток. Это обуславливает узость наблюдаемых нами ЛП.

Напомним, что в L - и в R -слоях моды с $k = 0$ возбуждаются в отличных от нуля и имеющих разные знаки полей $H_{\text{eff}}^{L,R}$, а в 0-слое $H_{\text{eff}}^0 = 0$. Это обуславливает расположение L и R ЛП с разных сторон относительно 0-линии. Видимо, высшие моды с $k \neq 0$

имеют значительно меньшую интенсивность и большую ширину линий и не наблюдаются на фоне однородных мод.

Различие в величинах эффективных полей $H_{\text{eff}}^{L,0,R}$ в соответствующих слоях сверхрешеток может быть обусловлено разными соотношениями ионов Mn^{4+} и Mn^{3+} и концентрациями носителей заряда. При этом имеется определенный набор таких слоев, воспроизводящийся во всех исследованных нами кристаллах (5 образцов). Та же ситуация наблюдалась и при изучении слоистой сверхструктуры в ЕСМО методом прецизионной рентгеновской дифракции [2].

Сверхрешетка представляет собой полупроводниковую гетероструктуру из слоев L , 0 и R . При этом акцепторными и донорными примесями являются ионы Mn^{4+} и Mn^{3+} , соответственно. Наблюдаемую картину ЛП можно понять, если принять, что в 0 -слоях имеется одинаковое число ионов Mn^{3+} и Mn^{4+} , т.е. они представляют собой полностью компенсированный полупроводник. В этих слоях реализуется диэлектрическое состояние в условиях зарядового упорядочения. Слои L и R являются частично компенсированными полупроводниками: в первых преобладают ионы Mn^{4+} , а во вторых – ионы Mn^{3+} . При этом ионы Mn^{3+} являются Ян–Теллеровскими и приводят к искажению решетки в R -слоях. Поэтому R -слоям соответствуют более глубокие потенциальные ямы с большей концентрацией носителей и отрицательный знак H_{eff}^R . Уменьшение g_R по сравнению с 2.00 также указывает на заметное влияние носителей заряда на R -линии. Слоям L соответствуют менее глубокие ямы с меньшей концентрацией носителей. При этом H_{eff}^L положительно. Динамическое равновесие и условие зарядовой нейтральности сверхрешетки в целом требуют корреляций между состояниями всех слоев.

Рост интенсивности ЛП вблизи фазовых переходов ЕМО объясняется увеличением мягкости “антиферромагнитной” подсистемы. Это приводит к росту числа ФП в слоях сверхрешетки во внешнем поле и, соответственно, к росту интенсивности ЛП (рис. 5).

Рассмотрим теперь, почему при $T < 10$ К ряд R -линий имеет “отрицательную” фазу и наблюдается их расщепление. В L - и 0 -слоях при всех температурах возбуждаются резонансы спинов ионов ФП, ориентированных по магнитному полю. В результате такие ЛП имеют “положительную” фазу сигнала. В R -слоях наряду с резонансами спинов ионов, возникающими при всех температурах, при низких температурах могут возбуждаться также электронно-спиновые резонансы на спинах свободных электронов в тех же эффективных полях $H_0 + H_{\text{eff}}^R$. При этом часть R -

линий может представлять собой смешанные коллективные возбуждения спинов свободных электронов и магнитных ионов. Такие возбуждения наблюдались и ранее (см., например, [18]). При орбитальном движении электронов их спины ориентированы против поля. В результате электронно-спиновые резонансы характеризуются “отрицательными” ЛП. Отметим, что согласно [1, 2] диамагнетизм в ЕСМО возникает при $H > 10$ – 12 кЭ, т.е. может проявляться на правых линиях.

Как отмечалось выше (см. рис. 1), набор из пяти ЛП меньшей интенсивности при тех же значениях магнитных полей, что и в ЕСМО, наблюдается также и в ЕМО. По-видимому, подобные сверхрешетки, но с меньшими концентрациями носителей и ФП формируются и в ЕМО. Действительно, имеется конечная вероятность того, что e_g -электроны ионов Mn^{3+} из слоев $z = 1/2c$ могут туннелировать к ионам Mn^{4+} в слоях $z = 1/4c$ и $1 - z = 3/4c$. В результате в слоях $z = 1/2c$ наряду с Mn^{3+} появляются ионы Mn^{4+} и возникают ФП. При этом процессы фазового расщепления могут формировать проводящие ферромагнитные области и сверхрешетки. Ясно, что различие между ЕМО и ЕСМО будет чисто количественным.

Видимо, процессы переноса заряда характерны для всех кристаллов RMn_2O_5 . Эти процессы приводят к корреляциям их зарядового и спинового упорядочения. Влияние этих процессов на свойства RMn_2O_5 отмечалось ранее при исследовании генерации 2-оптической гармонике в TbMn_2O_5 [19] и при изучении μSR в EuMn_2O_5 [20].

Таким образом, нами изучена низкочастотная спин-волновая динамика в мультиферроиках ЕСМО и ЕМО. Обнаружен набор линий спин-волновых возбуждений в пределах первой минизоны Бриллюэна. Это подтверждает наличие в ЕСМО и ЕМО периодических сверхструктур (сверхрешеток). Общим свойством всех слоев сверхрешеток является их ферромагнетизм, отсутствие закрепления спинов на границах слоев, что приводит к возникновению в этих слоях однородных спин-волновых возбуждений. Различие величин щелей для спиновых резонансов в слоях обусловлено разницей их зарядовых состояний, концентраций носителей и локальных искажений решетки.

Работа поддержана грантами РФФИ (# 11-02-00218) и Президиума РАН.

1. V. A. Sanina, E. I. Golovenchits, V. G. Zaleskii et al., Phys. Rev. B **80**, 224401 (2009).
2. V. A. Sanina, E. I. Golovenchits, V. G. Zaleskii, and M. P. Scheglov, J. Phys.: Cond. Matter **23**, 456003 (2011).

3. P. G. Radielli and L. C. Chapon, *J. Phys.: Cond. Matter* **20**, 434213 (2008).
4. Л. П. Горьков, *УФН* **168**, 665 (1998).
5. М. Ю. Каган, К. И. Кугель, *УФН* **171**, 577 (2001).
6. J. Lorenzana, C. Castellani, and C. Di Castro, *Europhys. Lett.* **57**, 704 (2002).
7. K. I. Kugel, A. L. Rakhmanov, A. O. Sboychakov et al., *Supercond. Sci. Technol.* **22**, 014007 (2009).
8. А. Г. Гуревич, Г. А. Мелков, *Магнитные колебания и волны*, М.: Физматлит, 1994.
9. V. V. Kruglyak, S. O. Demokritov, and D. Grundler, *J. Phys. D* **43**, 264001 (2010).
10. S. A. Nikitov, Ph. Tailhades, and C. S. Tsai, *J. Magn. Magn. Mater.* **236**, 320 (2001).
11. Ю. В. Гуляев, С. А. Никитов, Л. В. Животовский и др., *Письма в ЖЭТФ* **77**, 670 (2003).
12. A. V. Chumak, T. Neumann, A. A. Serga et al., *J. Phys. D* **42**, 205005 (2009).
13. S. Tacchi, F. Montoncello, M. Madami et al., *Phys. Rev. Lett.* **107**, 127204 (2011).
14. А. П. Силин, *УФН* **147**, 485 (1985).
15. Р. С. Исхаков, С. В. Столяр, М. В. Чижик, Л. А. Чеканова, *Письма в ЖЭТФ* **94**, 325 (2011).
16. E. Schlöman, *J. Appl. Phys.* **35**, 159 (1964).
17. J. R. Eshbach, *J. Appl. Phys.* **34**, 1298 (1963).
18. P. Barate, S. Cronenberger, M. Vladimirova et al., *Phys. Rev. B* **82**, 075306 (2010).
19. Th. Lottermoser, D. Meier, R. V. Pisarev, and M. Fiebig, *Phys. Rev. B* **80**, 100101(R) (2008).
20. С. И. Воробьев, Е. И. Головенчиц, В. П. Коптев и др., *Письма в ЖЭТФ*, **91**, 561 (2010).