

МИКРОСКОПИЧЕСКОЕ ФАЗОВОЕ РАССЛОЕНИЕ В МОНОКРИСТАЛЛЕ $\text{La}_{0.9}\text{MnO}_3$ ПО ДАННЫМ ЯМР ^{139}La , ^{55}Mn И МАГНИТНОЙ ВОСПРИИМЧИВОСТИ

К.Н.Михалев¹⁾, С.А.Лекомцев, А.П.Герашенко, В.Е.Архипов, А.В.Королев,
Я.М.Муковский⁺, А.А.Арсенов⁺

Институт физики металлов Уральского отделения РАН
620219 Екатеринбург, Россия

⁺Московский государственный институт стали и сплавов
117936 Москва, Россия

Поступила в редакцию 13 октября 2000 г.

В монокристалле $\text{La}_{0.9}\text{MnO}_3$ измерена магнитная восприимчивость и записаны спектры ЯМР ^{139}La и ^{55}Mn . Полученные данные свидетельствуют о том, что в исследуемом манганите с существенной концентрацией катионных вакансий большую часть объема образца занимают области с антиферромагнитным упорядочением А-типа ($T_N = 140\text{ K}$) и направлением магнитных моментов вдоль оси b ; в то же время вблизи вакансий образуются кластеры со скошенной магнитной подрешеткой и ферромагнитным взаимодействием между магнитными моментами. Распределение заряда в этих кластерах существенно отличается от антиферромагнитных областей. Обсуждается их магнитное состояние и относительная концентрация.

PACS: 72.20.-i, 75.30.-m, 78.30.-j

Манганиты интенсивно изучаются в последнее время, так как благодаря эффекту гигантского магнитосопротивления являются перспективными материалами в микроэлектронике, в то же время они демонстрируют целый спектр физических явлений, обусловленных тесной взаимосвязью между орбитальными, зарядовыми и спиновыми степенями свободы [1, 2].

Исходное соединение LaMnO_3 – это диэлектрик и антиферромагнетик А-типа с температурой Нееля $T_N = 140\text{ K}$ [3]. Это соединение можно перевести в металлическое состояние путем гетеровалентного замещения лантана двухвалентными щелочноземельными ионами (Ca, Sr, Ba,...) или в процессе синтеза за счет увеличения количества вакансий в катионной подрешетке.

Существуют две основные модели, претендующие на объяснение микроскопических особенностей манганитов. Одна из них предложена Де Женом [4] и предсказывает для LaMnO_3 и слабо допированных манганитов однородную скошенную (canted) магнитную подрешетку. Другая, предложенная в ранней работе Воллана и Кехнера [3] и развитая в последнее время Нагаевым [1], заключается в сосуществовании ферромагнитной и антиферромагнитной фаз в виде ферромагнитных капель в антиферромагнитной матрице. Эта модель инициирует особый интерес у исследователей к магнитному и зарядовому состояниям микрообластей вблизи катионных вакансий или внедренных двухвалентных ионов, где очевидным образом должна существовать смесь ионов марганца с зарядами $3+$ и $4+$.

Наиболее эффективные локальные методы исследования магнитного состояния – это магнитная нейтронография и ЯМР. Однако в нейтронографии из-за принци-

¹⁾ e-mail: mikhalev@imp.uran.ru

альных ограничений установить магнитное состояние микрообластей с линейным размером $d < 100 \text{ \AA}$ не представляется возможным, а в ЯМР неоднородное уширение линии, малые времена спин-спиновой релаксации (см., например [5–8]), а также качество поликристаллических образцов сильно затрудняют анализ результатов. Данных ЯМР на монокристаллическом LaMnO_3 к настоящему времени не имеется. В то же время такие ядра, как ^{139}La ($I = 7/2$) и ^{55}Mn ($I = 5/2$), обладая квадрупольным моментом через взаимодействие с градиентом электрического поля, позволяют исследовать и локальное зарядовое распределение.

В настоящей работе мы исследуем методом ЯМР монокристалл $\text{La}_{0.9}\text{MnO}_3$, где концентрация предполагаемых ферромагнитных микрообластей близка к порогу перколяции [9].

Монокристалл $\text{La}_{0.9}\text{MnO}_3$ был получен методом плавающей зоны с радиационным нагревом. Вес исходных компонентов выбран с учетом особенности технологии получения кристаллов, с реальным составом, близким к LaMnO_3 . Структурный анализ и ориентация монокристалла проведены на автоматизированном рентгеновском дифрактометре типа ДРОН, оборудованном вакуумной камерой для температурных исследований с использованием монохроматизированного K_α -излучения Cr .

Магнитные измерения были проведены на магнитометре MPMS-5XL (Quantum Design).

Спектры ЯМР были записаны на импульсном фазокогерентном ЯМР спектрометре с квадратурной системой регистрации сигнала методом интегрирования спинового эха в каждой точке по частоте в нулевом внешнем поле при $T = 4.2 \text{ K}$ (^{55}Mn) и в поле 9.123 Тл в диапазоне температур $85\text{--}340 \text{ K}$ (^{139}La).

Температурная зависимость магнитной восприимчивости представлена на рис.1. Эта величина растет при понижении температуры по закону Кюри – Вейсса, прохо-

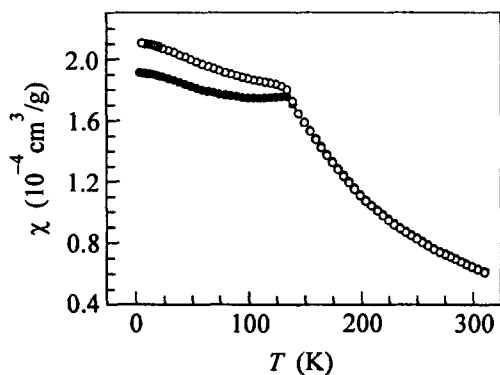


Рис.1. Температурная зависимость статической магнитной восприимчивости χ в монокристалле $\text{La}_{0.9}\text{MnO}_3$ в магнитном поле 5 Тл : \circ – $\mathbf{H}_0 \parallel \mathbf{c}$; \bullet – $\mathbf{H}_0 \parallel \mathbf{b}$

дит через максимум в точке Нееля $T_N = 140 \text{ K}$, далее появляется ориентационная зависимость. Для направления поля вдоль предполагаемого направления магнитных моментов в исходном манганите ($\mathbf{H}_0 \parallel \mathbf{b}$) значения восприимчивости (χ_{\parallel}) меньше, чем для перпендикулярного направления (χ_{\perp}), однако температурная зависимость величин χ_{\perp} и χ_{\parallel} ниже точки Нееля отличается от поведения, характерного для антиферромагнетика [см., например, 10]. По этим данным можно предположить как наличие скошенной магнитной подрешетки, так и смесь антиферромагнитной и ферромагнитной фаз с преимущественным преобладанием антиферромагнитной фазы. В

этом случае следует ожидать одну линию в спектре ЯМР ^{55}Mn с различной ориентационной зависимостью или две линии.

Действительно, на рис.2 мы видим спектры ЯМР ^{55}Mn , записанные в двух ориентациях переменного поля \mathbf{H}_1 относительно кристаллографической оси \mathbf{b} . Каждый

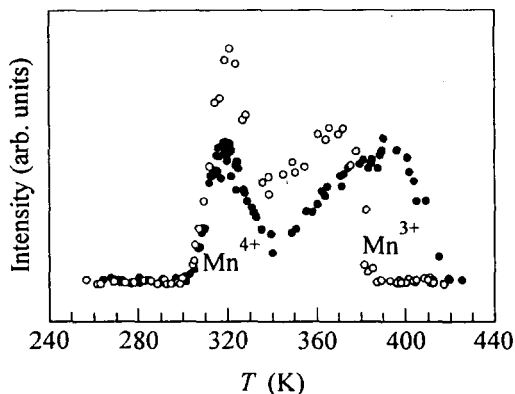


Рис.2. Спектры ^{55}Mn , полученные в нулевом внешнем поле в упорядоченном состоянии ($T = 4.2\text{ K}$) для ориентаций переменного радиочастотного поля относительно кристаллографических осей монокристалла $\text{La}_{0.9}\text{MnO}_3$; $\bullet - \mathbf{H}_1 \perp \mathbf{b}$, $\circ - \mathbf{H}_1 \perp \mathbf{c}$

из спектров состоит по крайней мере из двух линий, причем интенсивности этих линий существенно зависят от ориентации образца. К настоящему времени установлено [11–14], что сигнал от ионов Mn^{3+} в манганитах виден в области частот 360–400 МГц в спектре ЯМР ^{55}Mn , а от ионов Mn^{4+} – в области частот 300–330 МГц. Частотную область, лежащую между этими участками связывают с двойным обменом, то есть это сигнал от части образца, где подвижность дырок высока и время жизни дырки на выделенном атоме марганца меньше обратной величины частоты ЯМР. В ориентации $\mathbf{H}_1 \perp \mathbf{b}$, когда мы создаем условия для регистрации сигнала от Mn^{3+} , мы тем не менее видим и линию, соответствующую Mn^{4+} , и небольшую часть спектральной плотности в области двойного обмена. При смене ориентации резко уменьшается интенсивность линии от Mn^{3+} и, наоборот, возрастает от Mn^{4+} . Данная ориентационная зависимость спектра свидетельствует о том, что часть магнитных моментов на марганце направлена вдоль оси \mathbf{b} (не менее 50%), что соответствует антиферромагнитно упорядоченным ионам трехвалентного марганца; другая часть направлена под углом к оси \mathbf{b} (около 60°) и образована (судя по области частот) ионами Mn^{4+} . Наконец, существуют еще и области двойного обмена в исследуемом манганите (очевидно, на границе раздела) с магнитными моментами, направление которых составляет с осью \mathbf{b} еще больший угол.

Спектр ЯМР ^{55}Mn в ориентации $\mathbf{H}_1 \perp \mathbf{b}$ очень близок к спектру, полученному для поликристаллического $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{MnO}_3$ [13]. Следовательно, мы создали за счет катионных вакансий в исследуемом монокристалле ту же самую концентрацию дырок. Однако $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{MnO}_3$ – ферромагнетик с металлической проводимостью и точкой Кюри $T_C \sim 240\text{ K}$, а наш монокристалл – диэлектрик и антиферромагнетик [9]. Вполне логично предположить, что в исследуемом исходном манганите подвижность дырок существенно меньше, и это связано с тем, что катионные вакансии в данном случае играют роль эффективных центров локализации.

Характерные спектры ЯМР ^{139}La представлены на рис.3 (вставка). В обеих ориентациях четко видны две линии: более интенсивная линия A , относительная интенсивность $\sim 75\%$, с меньшим сдвигом и большей квадрупольной частотой

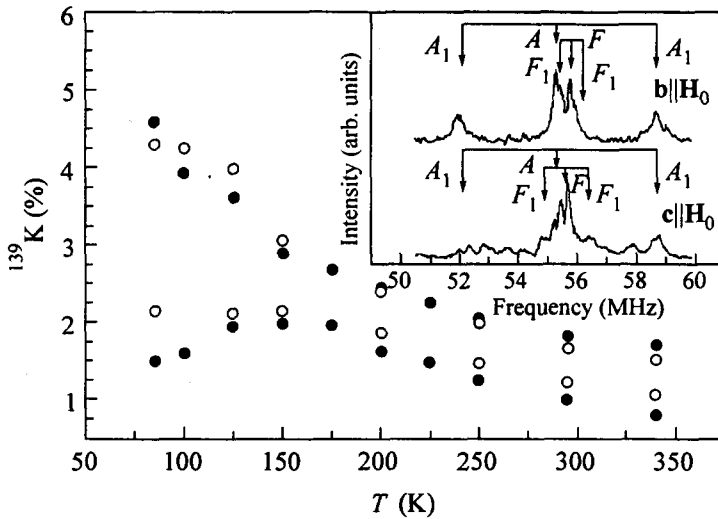


Рис.3. Температурная зависимость сдвига (К) ЯМР ^{139}La в $\text{La}_{0.9}\text{MnO}_3$ во внешнем магнитном поле $H_0 = 9.123$ Тл для ориентаций H_0 относительно кристаллографической оси b монокристалла: $\circ - H_0 \perp b$, $\bullet - H_0 \parallel b$. На вставке представлены характерные спектры ЯМР ^{139}La в $\text{La}_{0.9}\text{MnO}_3$ ($T = 340$ К) A, F - положения максимумов линий центрального перехода ($1/2 \leftrightarrow -1/2$), относящихся соответственно к антиферромагнитным и ферромагнитным областям; A_1, F_1 - так называемые спутные линии (первая пара - переходы $+3/2 \leftrightarrow +1/2$)

$\nu_Q = 3.4(3)$ МГц (расстояние между квадрупольными спутниками) и менее интенсивная линия F с меньшей квадрупольной частотой $\nu_Q = 0.7(4)$ МГц. Температурная зависимость сдвигов линий K представлена на рис.3. В наиболее простом виде сдвиг ЯМР ^{139}La можно представить следующим образом:

$$K^{A,F} = (1/\mu_B)H_{hf}\chi_L^{A,F}(T); \quad (1)$$

здесь μ_B - магнетон Бора, H_{hf} - сверхтонкое поле на лантане, $\chi_L^{A,F}$ - локальные восприимчивости в различных микрообластях образца, к которым относятся линии A и F . Разумно предположить, что сверхтонкие поля от температуры не зависят, а вся температурная зависимость сдвига определяется поведением локальной восприимчивости. В этом случае температурная зависимость сдвига линии A ведет себя как восприимчивость для классического антиферромагнетика [10]: в парамагнитной области температурные зависимости локальных восприимчивостей для ориентаций внешнего магнитного поля H_0 параллельно оси b ($\chi_{\parallel L}^A$) и перпендикулярно оси b ($\chi_{\perp L}^A$) ведут себя одинаково, эти величины возрастают с понижением температуры до точки Нееля $T_N \sim 140$ К, в упорядоченном состоянии их поведение различно: $\chi_{\perp L}^A$ не меняется при понижении температуры, а $\chi_{\parallel L}^A$ уменьшается. В таком случае линия A относится к областям с антиферромагнитным порядком (Mn^{3+}) и направлением магнитных моментов в упорядоченном состоянии вдоль оси b . Это подтверждает и большее значение квадрупольной частоты и величина параметра асимметрии градиента электрического поля $\eta = 0.94$ (3). Оба эти значения близки к ранее полученным для исходного LaMnO_3 [8] и удовлетворительно согласуются с рассчитанными в модели точечных зарядов.

Следует отметить наличие небольшой анизотропии сдвига в парамагнитной области, которая, возможно, связана с существованием ближнего магнитного порядка в антиферромагнитной матрице. Это вполне допустимо, учитывая ранее доказанное существование орбитального порядка в исходном манганите [15].

Сдвиг линии F растет с понижением температуры по закону Кюри – Вейса до 85 К. Только в перпендикулярной ориентации имеется тенденция к выходу на насыщение в области низких температур. Судя по большей величине сдвига и по менее крутой температурной зависимости (константа в законе Кюри меньше, меньше и эффективный магнитный момент), эта линия в спектре относится к микрообластям с ферромагнитным упорядочением, образующимся вблизи вакансий в катионной под решетке. Однако величина обменного взаимодействия должна быть меньше, чем в антиферромагнитной матрице, так как температура Кюри во всяком случае меньше 85 К.

В заключение приходим к следующим выводам.

1. Исследуемый образец состоит из антиферромагнитной матрицы (относительный объем 75%) и ферромагнитных микрообластей со скошенной магнитной решеткой и углом наклона магнитных моментов к оси $b \sim 60^\circ$.

2. Распределение заряда в ферромагнитных кластерах существенно отличается (по данным градиента электрического поля на лантане) от антиферромагнитной матрицы и не описывается в модели точечных зарядов. Это может быть связано либо с локальным нарушением точечной симметрии решетки в ферромагнитных кластерах вблизи дефектов, либо с аномальной дырочной динамикой в этих областях.

3. Наличие небольшой анизотропии сдвига линии ЯМР ^{139}La в антиферромагнитной матрице свидетельствует о существовании ближнего магнитного порядка в парамагнитной области, возможно, связанного с орбитальным упорядочением в исходном манганите.

Авторы искренне признательны С.В.Верховскому и А.П.Танкееву за обсуждение работы и полезные замечания. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты # 99-02-16975 и # 99-02-16280).

-
1. Э.Л.Нагаев, УФН **166**, 833 (1996).
 2. A.Urushibara, Y.Morimoto, T.Arima et al., Phys. Rev. **B51**, 14103 (1995).
 3. E.O.Wollan and W.C.Koehler, Phys. Rev. **100**, 545 (1955).
 4. P.-G.De Gennes, Phys. Rev. **118**, 141 (1960).
 5. G.Matsumoto, J. of Phys. Soc. of Japan **29**, 615 (1970).
 6. G.Allodi, R.De Renzi, G.Guidi et al., Phys. Rev. **B56**, 6036 (1997).
 7. G.Allodi, R.De Renzi, and G.Guidi, Phys. Rev. **B57**, 1024 (1988).
 8. K.Kumagai, A.Iwai, Y.Tomioka et al., Phys. Rev. **B59**, 97 (1999).
 9. Н.Н.Ложкарева, Ю.П.Сухоруков, Э.А.Нейфельд и др., ЖЭТФ **117**, 440 (2000).
 10. А.А.Бердышев, *Введение в квантовую теорию магнетизма*, Екатеринбург, Наука, 1992.
 11. A.Anane, C.Dupas, K.Le Dang et al., J. Phys.: Condensed Matter **7**, 7015 (1995).
 12. P.G.Papavassilion, M.Fardis, M.Belesi et al., Phys. Rev. Lett. **84**, 761 (2000).
 13. Cr.Kapusta, R.C.Riedi, W.Kocemba et al., J. of Appl. Phys. **87**, 7121 (2000).
 14. K.E.Sakaie, C.P.Slichter, P.Lin et al., Phys. Rev. **B59**, 9382 (1999).
 15. J.-S.Zhou and J.B.Goodenough, Phys. Rev. **B60**, R15002 (1999).