

Аномальное замедление продольной спиновой релаксации вблизи антиферромагнитного фазового перехода в манганите LaMnO_3

В. А. Ацаркин, В. В. Демидов, А. М. Балбашов[†]

Институт радиотехники и электроники РАН, 125009 Москва, Россия

[†]Московский энергетический институт, 105835 Москва, Россия

Поступила в редакцию 6 октября 2004 г.

Обнаружено, что вместо ожидаемого критического ускорения продольной спиновой релаксации вблизи температуры Нееля в стехиометрических образцах LaMnO_3 имеет место резкое замедление релаксации, подобное наблюдавшемуся ранее в легированных манганитах с ферромагнитным упорядочением.

PACS: 75.40.–s, 75.47.–m, 76.30.–v

Широкий интерес к редкоземельным манганитам обусловлен их необычными магнитными и транспортными свойствами (в частности, гигантским магниторезистивным эффектом) и богатой фазовой диаграммой, включающей переходы диэлектрик–металл и различные типы спинового, орбитального и зарядового упорядочения (см., например, обзоры [1–3]). Физическая природа этих особенностей выяснена пока далеко не полностью. В частности, предметом острых дискуссий остается вопрос о механизме фазовых переходов в манганитах и, в частности, возможной роли микроскопического фазового расслоения с образованием металлических ферромагнитных капель (“ферронов”) [2, 4]. Существенную информацию о магнитных свойствах и спиновой динамике на микроскопическом уровне дают исследования спектров электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), см., например, [5–10]. Кроме данных о времени T_2 поперечной спиновой релаксации, извлекаемого из ширины линии ЭПР, весьма информативными могут быть и измерения времени T_1 продольной спиновой релаксации, скорость которой, как известно [11], пропорциональна спектральной плотности $J(\omega_0)$ флуктуаций локальных полей на частоте ЭПР, ω_0 . Измерения времени T_1 в манганитах стали возможными благодаря применению модуляционной методики с детектированием продольной компоненты спиновой намагниченности; эта техника была предложена еще в 60-х г.г. [12], а в последние годы модифицирована [13, 14] для измерения очень быстрых релаксационных процессов со скоростями $T_1^{-1} \sim 10^{-9}–10^{-10}$ с.

Выполненные с помощью этой методики измерения температурной зависимости T_1 в парамагнитной фазе легированных манганитов составов $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($0.1 \leq x \leq 0.33$) [15–17] и $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ ($x = 0.4$) [18] показали, что

с приближением к температуре ферромагнитного перехода (T_C) вместо предсказываемого теорией [19] критического ускорения релаксации происходит ее замедление. Отсутствие критического ускорения релаксации вблизи T_C наблюдалось и в некоторых ферритах [20, 21]. В попытке дать этому явлению физическое объяснение в работах [15–18] указывалось на возможную роль поляризации суперпарамагнитных кластеров или ферромагнитных капель в присутствии постоянного магнитного поля $B_0 \sim 3$ кГс, необходимого для наблюдения ЭПР (возможность подавления критического ускорения релаксации внешним магнитным полем теоретически рассматривалась в [22]). Однако окончательная интерпретация указанной аномалии в настоящее время отсутствует. Подчеркнем, что во всех описанных до сих пор случаях речь шла об отсутствии критического ускорения релаксации в материалах с ферромагнитным типом упорядочения.

Целью данной работы явилось исследование температурной зависимости T_1 вблизи фазового перехода в “базовом” (не легированном) манганите LaMnO_3 , который, как известно, при охлаждении переходит из парамагнитного в антиферромагнитное состояние [1–3]. Тем самым предстояло выяснить, является ли аномальное замедление продольной спиновой релаксации исключительным свойством ферромагнитного фазового перехода или оно характерно для всех манганитов, включая антиферромагнитные.

Монокристаллы LaMnO_3 были выращены методом зонной плавки; детали методики описаны в [23]. Однофазность синтезированных кристаллов контролировалась рентгеноструктурным анализом, однако его точности недостаточно для обнаружения малых (порядка процента) отклонений от стехиометрии. Как известно [24], подобные отклонения, ха-

рактируемые формулой $(\text{LaMn})_{1-\delta}\text{O}_3$, приводят к появлению ионов Mn^{4+} (дырок), что способствует дополнительному обменному взаимодействию ферромагнитного знака. Опыт показывает (см., например, [25]), что чувствительным индикатором указанных отклонений может служить сужение широкой лоренцевой линии ЭПР, типичной для LaMnO_3 , либо появление на ее фоне более узкой компоненты, быстро нарастающей с охлаждением вплоть до T_N . Поэтому из большого числа монокристаллов с номинальной формулой LaMnO_3 , выращенных в различных технологических условиях (с вариацией содержания кислорода в среде выращивания, скорости изменения температуры и т.д.), были отобраны два образца, в которых эти эффекты отсутствовали. Все результаты, изложенные ниже, получены на этих образцах, спектры и скорости релаксации в которых оказались идентичными.

Измерения проводились в диапазоне длин волн 3.2 см (X-диапазон). Спектры ЭПР регистрировались на стандартном спектрометре ER-200 фирмы Bruker. Время продольной релаксации измерялось в том же частотном диапазоне на оригинальной установке, описанной в [13,14]. Модуляция СВЧ мощности и синхронное детектирование продольной компоненты намагниченности проводились на частоте 1.6 МГц. Использовался “амплитудный” вариант метода, при котором синфазная компонента продольного отклика, обусловленного слабым насыщением ЭПР, сопоставлялась с ненасыщенным сигналом ЭПР-поглощения, зарегистрированным в тех же условиях. В качестве эталона использовалось соединение Y_2BaCuO_5 , которое характеризуется временем $T_1 = 10^{-9}$ с, не зависящим от температуры в исследованном в данной работе диапазоне 140–300 К [14]. В связи с особенностями используемого коаксиального СВЧ резонатора (см. [14]) исследуемые монокристаллы LaMnO_3 измельчались в порошок, который смешивался с порошком Y_2BaCuO_5 , заливался парафином и равномерно загружался в тороидальный контейнер.

На рис.1 показаны типичные записи спектров ЭПР при различных температурах. При $T > 145$ К спектр состоит из единственной линии приблизительно лоренцевой формы, ширина которой проходит через неглубокий минимум вблизи 180 К и резко возрастает при дальнейшем охлаждении. Вблизи 145 К происходит скачкообразное ослабление – практически, исчезновение – линии ЭПР, что соответствует антиферромагнитному фазовому переходу. Все эти особенности согласуются с литературными данными [8, 26].

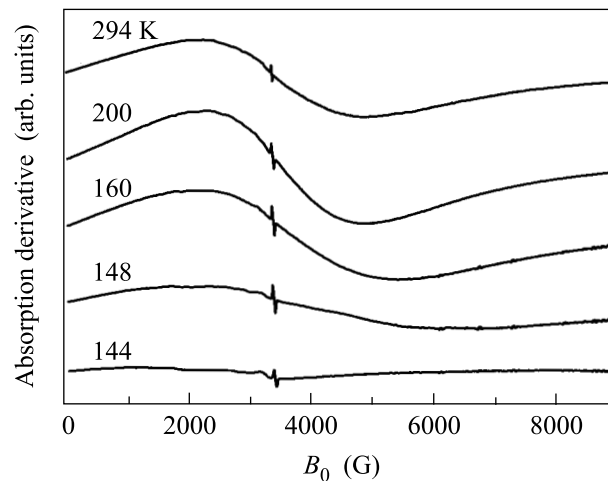


Рис.1. Спектры ЭПР в LaMnO_3 при различных температурах. Узкая линия вблизи 3400 Гс принадлежит реперу

На рис.2 приведена температурная зависимость интегральной интенсивности ЭПР-поглощения, то есть магнитной восприимчивости χ_{EPR} , полученной

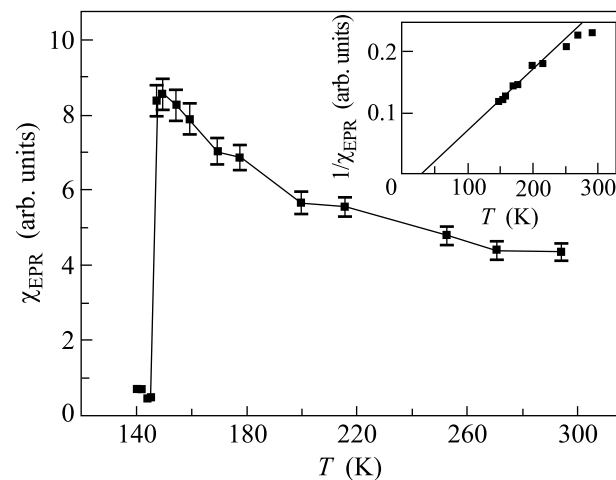


Рис.2. Температурная зависимость магнитной восприимчивости, полученной двойным интегрированием спектров ЭПР (ломаная линия проведена по экспериментальным точкам). На вставке: температурная зависимость обратной восприимчивости выше T_N ; прямая линия соответствует закону Кюри–Вейсса

путем двойного интегрирования спектров рис.1. Показанная на вставке зависимость $1/\chi_{\text{EPR}}(T)$ демонстрирует приблизительное следование закону Кюри–Вейсса с параметром $\theta \cong 30$ К. Ферромагнитный знак температуры Кюри–Вейсса не противоречит антиферромагнитному упорядочению с чередованием противоположно поляризованных ферромагнитных плоскостей и соответствует тому факту, что

сумма ферромагнитных обменных интегралов $4J_{ac}$ от четырех соседей в кристаллографической плоскости ac превышает соответствующую сумму $2J_b$ антиферромагнитных интегралов от двух соседей в смежных плоскостях [26].

Температурные зависимости времен продольной и поперечной релаксаций показаны на рис.3. Приведенные значения T_2^* определялись из ширины

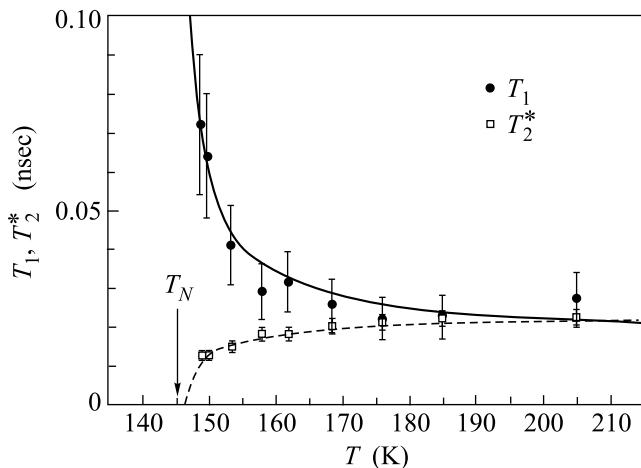


Рис.3. Температурные зависимости времен продольной (T_1) и поперечной (T_2^*) релаксаций в парамагнитной фазе LaMnO_3 . Сплошная кривая – подгонка по формуле (1), см. текст. Пунктирная кривая проведена по экспериментальным точкам для наглядности

линии ЭПР в соответствии с формулой

$$(T_2^*)^{-1} = (\sqrt{3}/2)\Delta B_{pp},$$

где ΔB_{pp} – ширина линии ЭПР между пиками производной (звездочка над обозначением T_2 указывает на возможный вклад неоднородного уширения).

Как видно из рис.3, при достаточно высоких температурах значения T_1 и T_2^* приблизительно совпадают, что естественно для ситуации сильного обменного сужения (предел быстрых движений [11]). Однако с приближением к T_N время T_1 начинает возрастать, тогда как T_2^* , напротив, сокращается. Подгонка температурной зависимости продольной релаксации законом

$$T_1 \propto (T/T_N - 1)^{-\alpha} \quad (1)$$

дает критический индекс $\alpha = 0.5$, см. сплошную кривую на рис.3.

Таким образом, поведение продольной релаксации вблизи антиферромагнитного фазового перехода в LaMnO_3 оказалось качественно таким же, как и для легированных манганитов, испытывающих ферромагнитное упорядочение [15–18], включая значение критического индекса [15].

Попытки объяснить этот неожиданный результат в рамках тех же гипотез, которые использовались в ферромагнитном случае, требуют существенных дополнений. Приходится допустить возникновение ферромагнитных (или хотя бы ферромагнитно коррелированных) кластеров в чистом LaMnO_3 , решетка которого не содержит ионов Mn^{4+} (дырок). Это представляется возможным, если предположить, что ферромагнитные корреляции в плоскостях ac возникают при охлаждении несколько раньше, чем антиферромагнитные корреляции между соседними плоскостями. Заметим, что при использованной методике основной вклад в измеряемый продольный отклик дают те спины, которые легче насыщаются, то есть имеют более длинное время T_1 . Такие спины, видимо, входят в состав ферромагнитно коррелированных областей в плоскостях ac , которые образуются и увеличиваются непосредственно перед наступлением антиферромагнитного упорядочения между соседними плоскостями. Как известно, конкуренция между ферро- и антиферромагнитным упорядочениями типична для манганитов и проявляется, в частности, в подавлении антиферромагнетизма даже при легировании базового материала изоморфными диамагнитными примесями (например, Ga) [27]. Отметим, что возможный механизм исчезновения критического ускорения релаксации в системах с конкурирующими ферро- и антиферромагнитными взаимодействиями был теоретически рассмотрен в работах [28, 29]. Тем не менее, нельзя исключить, что в очень близкой окрестности T_N критическое ускорение релаксации все-таки возникает, однако резкое уширение и практическое исчезновение линии ЭПР уже не позволяют зарегистрировать продольный отклик и измерить T_1 .

Таким образом, на примере нелегированного LaMnO_3 в данной работе обнаружено отсутствие критического ускорения продольной спиновой релаксации в системах с антиферромагнитным фазовым переходом. Наблюдавшееся при этом возрастание времени T_1 связывается с образованием ферромагнитно-коррелированных областей, предшествующим антиферромагнитному упорядочению. Для более полного выяснения природы наблюдавшегося эффекта требуются дальнейшие экспериментальные и теоретические исследования.

Работа поддержана грантом Российского фонда фундаментальных исследований # 02-02-16219 и Программой фундаментальных исследований Отделения физических наук РАН “Спин-зависимые эффекты в твердых телах и спинтроника”.

1. J. M. D. Coey, M. Viret, and S. Von Molnar, *Adv. Phys.* **48**, 167 (1999).
2. E. L. Nagaev, *Phys. Rep.* **346**, 387 (2001).
3. E. Dagotto, J. Hotta, and A. Moreo, *Phys. Rep.* **344**, 1 (2001).
4. М. Ю. Каран, К. И. Кугель, *УФН* **171**, 577 (2001).
5. A. Shengelaya, G. Zhao, H. Keller, and R. A. Muller, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 5296 (1996)
6. M. T. Causa, M. Tovar, A. Caneiro et al., *Phys. Rev.* **B58**, 3233 (1998).
7. J. Deisenhofer, B. I. Kochelaev, E. Shilova et al., *Phys. Rev.* **B68**, 214427 (2003).
8. D. L. Huber, G. Alejandro, A. Caneiro et al., *Phys. Rev.* **B60**, 12155 (1999).
9. A. I. Shames, E. Rozenberg, G. Gorodetsky, and Ya. M. Mukovski, *Phys. Rev.* **B68**, 174402 (2003).
10. G. Alejandro, M. C. G. Passeggi, D. Vega et al., *Phys. Rev.* **B68**, 414429 (2003).
11. Ч. Сликтер, *Основы теории магнитного резонанса*, М.: Мир, 1981, гл. 5.
12. J. Pesca, *Ann. Phys. (Paris)* **10**, 389 (1965).
13. V. A. Atsarkin, V. V. Demidov, and G. A. Vasneva, *Phys. Rev.* **B52**, 1290 (1995).
14. В. А. Ацаркин, Г. А. Васнева, В. В. Демидов, *ЖЭТФ* **108**, 927 (1995).
15. V. A. Atsarkin, V. V. Demidov, G. A. Vasneva, and K. Conder. *Phys. Rev.* **B63**, 092405 (2001).
16. V. A. Atsarkin, V. V. Demidov, G. A. Vasneva, and D. G. Gotovtsev, *Appl. Magn. Reson* **21**, 147 (2001).
17. V. A. Atsarkin, V. V. Demidov, F. Simon et al., *J. Magn. Magn. Mater.* **258–259**, 256 (2003).
18. F. Simon, V. A. Atsarkin, V. V. Demidov et al., *Phys. Rev.* **B67**, 224433 (2003).
19. D. L. Huber, *J. Phys. Chem. Solids* **32**, 2145 (1971); *Phys. Rev.* **B6**, 3180 (1972).
20. V. N. Berzhanskii and V. I. Ivanov, *Phys. Stat. Sol. (b)* **151**, 259 (1989).
21. I. Laulicht, J. T. Suss, and J. Barak, *J. Appl. Phys.* **70**, 2251 (1991).
22. А. В. Лазуга, С. В. Малеев, Б. П. Топерверг, *ЖЭТФ* **81**, 2095 (1981).
23. А. А. Мухин, В. Ю. Иванов, В. Д. Травкин и др., *Письма в ЖЭТФ* **68**, 331 (1998).
24. Q. Huang, A. Santoro, J. W. Lynn et al., *Phys. Rev.* **B55**, 14987 (1977).
25. S. B. Oseroff, M. Torikachvili, J. Singley et al., *Phys. Rev.* **B53**, 6521 (1996).
26. M. T. Causa, G. Alejandro, R. Zysler et al., *J. Magn. Magn. Mater.* **196–197**, 506 (1999).
27. J. Blasco, J. Garcia, J. Campo et al., *Phys. Rev.* **B66**, 174431 (2002).
28. С. В. Малеев, *Письма в ЖЭТФ* **26**, 523 (1977).
29. V. N. Berzhanskii and V. I. Ivanov, *Phys. Stat. Sol. (b)* **151**, 259 (1989).