

СПИНОВАЯ ДИНАМИКА И ВНУТРЕННЕЕ ДВИЖЕНИЕ В МАГНИТОРАЗБАВЛЕННЫХ МАНГАНИТАХ ПО ДАННЫМ ЭПР

В. А. Ацаркин^{a,}, В. В. Демидов^a, Д. Г. Готовцев^a,
Н. Е. Ногоинова^{a,b}, Д. Байток^{b,**}, Р. Бах^{b,**}*

^a *Институт радиотехники и электроники Российской академии наук
125009, Москва, Россия*

^b *Norfolk State University
23504, Norfolk VA, USA*

Поступила в редакцию 12 января 2004 г.

Исследованы спектры ЭПР в серии монокристаллических образцов галлатов-манганитов лантана $\text{LaGa}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ в широком интервале температур (20–300 К) и концентраций марганца ($0.02 \leq x \leq 1$). Прослежена эволюция спектров под влиянием обменных взаимодействий ионов Mn^{3+} , приводящих к образованию единой линии лоренцевской формы при концентрациях $x \geq 0.2$. Подтвержден переход от антиферромагнитного к ферромагнитному типу спинового упорядочения при диамагнитном разбавлении манганита галлием, начиная с $x = 0.8$. При $x = 0.1$ обнаружено аномальное уширение и расщепление спектра ЭПР при охлаждении, что интерпретируется как проявление термоактивированного внутреннего движения с характерной энергией около 50 мэВ. Результаты сопоставляются с данными по ядерной спин-решеточной релаксации галлия; обсуждается модель термоактивированных реориентаций электронных орбиталей ионов Mn^{3+} , подверженных эффекту Яна–Теллера.

PACS: 76.30.-v, 75.20.-g, 75.40.-s

1. ВВЕДЕНИЕ

В последние годы широкий интерес привлекли редкоземельные манганиты — вещества с общей формулой $\text{La}_{1-y}\text{Me}_y\text{MnO}_3$, где $\text{Me} = \text{Ca}, \text{Sr}, \dots$ (см., например, обзоры [1–4]). Эти материалы, обладающие структурой перовскита, демонстрируют исключительно богатую фазовую диаграмму и обладают рядом уникальных магнитных и транспортных свойств, из которых наибольший интерес вызывает так называемый колоссальный магниторезистивный (КМР) эффект. Природа эффекта обычно связывается с механизмом двойного обмена, который сопровождается перескоком электрона между ионами Mn^{3+} и Mn^{4+} , в результате чего они обмениваются зарядовыми состояниями. Такие перескоки более вероятны при параллельной ориентации взаимодействующих спинов, что качественно объясняет КМР-эффект; его максимум наблюдается вблизи точки ферромагнитного упорядочения (T_C), совпа-

дающей с переходом диэлектрик–металл. Механизм двойного обмена не исчерпывает, однако, всех особенностей поведения манганитов. Ионы Mn^{3+} , составляющие основную решетку, имеют конфигурацию d^4 , которой соответствует целочисленный эффективный спин $S = 2$. При этом орбитальное состояние внешнего электрона (e_g) подвержено эффекту Яна–Теллера: октаэдр ближайших ионов кислорода искажается вдоль одной из осей в соответствии с выбором орбитали $d_{3x^2-r^2}$ либо $d_{3y^2-r^2}$ в кристаллографической плоскости ab . Ион Mn^{4+} (конфигурация d^3 , $S = 3/2$), напротив, имеет замороженный орбитальный момент и не подвержен эффекту Яна–Теллера. Перескок электрона с иона Mn^{3+} на Mn^{4+} означает поэтому не только смену заряда и спина, но и перестройку ближайшего окружения с образованием объекта, который принято называть малым ян-теллеровским поляроном. Физическая картина этих явлений пока далека от полной ясности и вызывает оживленные дискуссии в литературе.

*E-mail: atsarkin@mail.cplire.ru

**D. Bitok, R. Bah

При исследовании проблем, связанных с КМР-манганитами, полезно сосредоточиться на свойствах «материнского» соединения LaMnO_3 , содержащего только трехзарядные ионы марганца. Это вещество не переходит в металлическое состояние, а магнитное упорядочение, возникающее при температуре ниже $T_N = 140$ К, представляет собой антиферромагнетик с чередованием ферромагнитных плоскостей ab с противоположно направленными намагниченностями. Установлено (см., например, [5, 6]), что в широком диапазоне температур вплоть до $T_{JT} = 750$ К ян-теллеровские искажения кристаллического поля для соседних ионов Mn^{3+} в плоскости ab кристаллов LaMnO_3 оказываются коррелированными, а их внешние орбитали — взаимно перпендикулярными, т.е. направленными по x и y в шахматном порядке. При $T < T_{JT}$ этот орбитальный порядок является жестким, т.е. соответствующим кооперативному статическому эффекту Яна–Теллера. С повышением температуры до $T > T_{JT}$ происходит фазовый переход в более симметричное состояние, при котором орбитали весьма быстро и непрерывно реориентируются; теперь речь идет о кооперативном динамическом эффекте Яна–Теллера. Переход от статического орбитального упорядочения к динамическому режиму проявляется, в частности, в значительном уменьшении ширины линии ЭПР [7–9].

Примечательно, что при добавлении в LaMnO_3 каких-либо примесей (не только двухвалентных щелочноземельных ионов, но и диамагнитных трехвалентных ионов типа Ga^{3+} , не влияющих на зарядовое состояние марганца) статическое орбитальное упорядочение становится менее устойчивым, что проявляется, в частности, в резком понижении температуры T_{JT} [10–15]. Предполагается, что это обусловлено нарушением строгой периодичности кристаллической решетки из-за замещения основных ее компонентов «чужими» атомами, что в конечном счете приводит к переходу порядок–беспорядок. При этом предлагаются альтернативные механизмы обменного взаимодействия между ионами марганца: 1) вибронно-зависящий суперобмен в условиях коррелированных реориентаций взаимно перпендикулярных e_g -орбиталей [10, 11]; 2) двойной обмен за счет реального перескока электрона в паре $\text{Mn}^{2+}\text{--Mn}^{4+}$, образующейся из пары $\text{Mn}^{3+}\text{--Mn}^{3+}$ при реакции диспропорционирования [15]. В обоих случаях предсказывается ферромагнитный знак обменного взаимодействия. Ответ на возникающие здесь

вопросы должно дать экспериментальное изучение изоморфных твердых растворов $\text{LaMnO}_3\text{--LaGaO}_3$. Такие исследования, проводимые во всем диапазоне замещений Mn--Ga , позволят проследить за эволюцией спинового обмена и орбитальных корреляций от их возникновения на уровне элементарных процессов до того момента, когда они приобретают коллективный характер и дают картину, наблюдаемую в LaMnO_3 и КМР-материалах.

Магнитные, структурные и проводящие свойства системы $\text{LaMnO}_3\text{--LaGaO}_3$ изучались в работах [10–17], однако при этом использовались интегральные методики. Информацию о спиновой динамике на локальном (атомном) уровне можно получить методами ЯМР и ЭПР. Недавно опубликованы результаты исследования ЯМР и ядерной спиновой релаксации ядер ^{69}Ga , ^{71}Ga и ^{139}La в монокристаллах $\text{LaGa}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.2$) [18]; они указывают на существование в этих материалах термоактивированных внутренних движений с энергией активации около 50 мэВ, что связывается с реориентациями ян-теллеровских искажений в кластерах либо запиннированных центрах Mn^{3+} . В предлагаемой работе кристаллы $\text{LaGa}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ исследованы методом ЭПР. Как будет показано ниже, полученные данные согласуются с результатами ЯМР-исследований и, кроме того, дополняют их новой информацией о формировании и эволюции обменно-связанной спиновой системы манганитов.

2. МЕТОДИКА И РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Опыты проводились на серии монокристаллических образцов состава $\text{LaMn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{O}_3$ с концентрациями $0 < x \leq 1$. Кристаллы с $x \leq 0.2$ выращены по методу Чохральского (см. [16, 18]), а с более высокими концентрациями — зонной плавкой. Концентрация всюду указана для шихты. Данные рентгеноструктурного анализа подтвердили однофазность всех исследованных образцов; они соответствуют известной для данного материала орторомбической структуре $Pbnm$ типа O' ($c/\sqrt{2} < a, b$) при $x \geq 0.5$ и O^* ($a, b \sim c/\sqrt{2}$) при меньших концентрациях марганца. Эволюция постоянных решетки a , b и c с изменением x соответствует литературным данным [11, 13], что подтверждает правильность определения концентрации марганца в кристаллах.

Спектры ЭПР регистрировались на стандартном спектрометре ER-200 фирмы Bruker в диапазоне длин волн 3.2 см. Использовалась магнитная модуляция на частоте 100 кГц с последующим синхронным детектированием. Записанные спектры соответ-

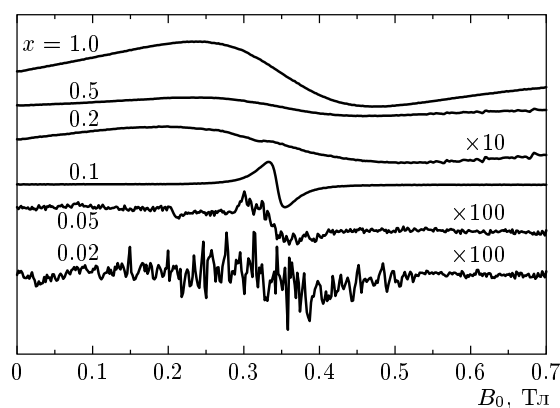


Рис. 1. Спектры ЭПР (производные сигналов поглощения в произвольных единицах) в кристаллах $\text{LaGa}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ при комнатной температуре. Концентрации марганца указаны у кривых

ствуют производным резонансного поглощения во внешнему магнитному полю. Температурный режим (20–300 К) обеспечивался с точностью до 1 К криогенной системой Oxford Instruments. Подгонка экспериментальных сигналов аналитическими формулами проводилась с помощью стандартной программы MicroCal Origin.

На рис. 1 показан ряд спектров ЭПР, полученных при комнатной температуре на образцах с возрастающей концентрацией марганца. Видно, что при малых концентрациях ($x = 0.02$) спектр состоит из огромного числа относительно узких и частично перекрывающихся линий, положение которых сильно анизотропно (не следует думать, что это шумовая дорожка: отношение сигнала к шуму здесь достаточно велико). Количественная расшифровка этого спектра представляется нереальной. Столь сложный спектр ЭПР обусловлен тем обстоятельством, что при малых значениях x марганец может входить в решетку перовскита в различных зарядовых состояниях. Кроме изоморфно замещающих галлий ионов Mn^{3+} ($S = 2$), здесь, по-видимому, присутствуют также ионы Mn^{4+} ($S = 3/2$), Mn^{2+} ($S = 5/2$) и Mn^{5+} ($S = 1$), что подтверждается данными оптической спектроскопии [19]. Спектры ЭПР каждого из этих ионов обладают соответствующей тонкой структурой. Кроме того, в элементарной ячейке перовскита имеются четыре позиции, различающиеся направлениями главных осей спинового гамильтониана. И, наконец, число спектральных линий возрастает еще в шесть раз за счет сверхтонкой структуры, возникающей в результате взаимодействия с ядрами ^{55}Mn (ядерный спин $I = 5/2$). В итоге образуются сотни

линий, представленных на рис. 1 ($x = 0.02$).

С ростом концентрации марганца спектр постепенно упрощается. Узкие компоненты уширяются и частично сливаются, а в центре тяжести спектра появляется и растет характерная линия приблизительно лоренцевской формы. Затем эта линия становится доминирующей, и при $x \geq 0.2$ ее площадь, полученная двойным интегрированием наблюдаемого спектра, приблизительно соответствует номинальной концентрации парамагнитных ионов в образце.

Температурные зависимости спектров ЭПР в образцах с концентрациями марганца $x \geq 0.1$ показаны на рис. 2, 3. При достаточно высоких температурах эти спектры хорошо аппроксимируются одной либо двумя перекрывающимися линиями лоренцевской формы. Резкое ослабление интенсивности ЭПР-поглощения в LaMnO_3 ($x = 1$) при $T < 140$ К связано с антиферромагнитным фазовым переходом. Сдвиг и искажение линий при охлаждении ниже 140 К для образцов с $x = 0.8$ и ниже 85 К для образцов с $x = 0.5$, свидетельствуют о возникновении при этих температурах ферромагнитного порядка, что согласуется с данными магнитных измерений [11, 13]. Явные признаки магнитного упорядочения при $x = 0.2$ в исследованном температурном диапазоне на рис. 2 не обнаруживаются, однако рост ширины линии при охлаждении ниже 50 К (см. также ниже рис. 4) указывает на возникновение ближнего порядка.

Весьма интересны спектры ЭПР в образцах с концентрацией $x = 0.1$. Как видно из рис. 1 и 3а, при $T \geq 250$ К здесь наблюдается одиночная линия вблизи значения g -фактора, равного двум (обозначим ее A), ширина которой значительно меньше, чем при более высоких концентрациях магнитных ионов. При охлаждении ниже 250 К появляется и быстро нарастает вторая линия (B); ее ширина резко увеличивается с понижением температуры. Сравнение образцов с $x = 0.1$, вырезанных из разных частей исходного монокристалла, а также из разных кристаллов, выращенных в номинально одинаковых условиях, показало, что формы спектров ЭПР и их температурные зависимости в различных образцах несколько отличаются друг от друга, ср. рис. 3а и 3б. Отжиг образцов на воздухе при температуре 800–900 °С в течение 1–2 ч приводит к заметному уширению и ослаблению «узкой» линии A . Тем не менее главные характерные особенности — уширение и/или последующее расщепление спектров при охлаждении — воспроизводятся на всех исследованных образцах с $x = 0.1$.

При интерпретации этих данных (см. ниже,

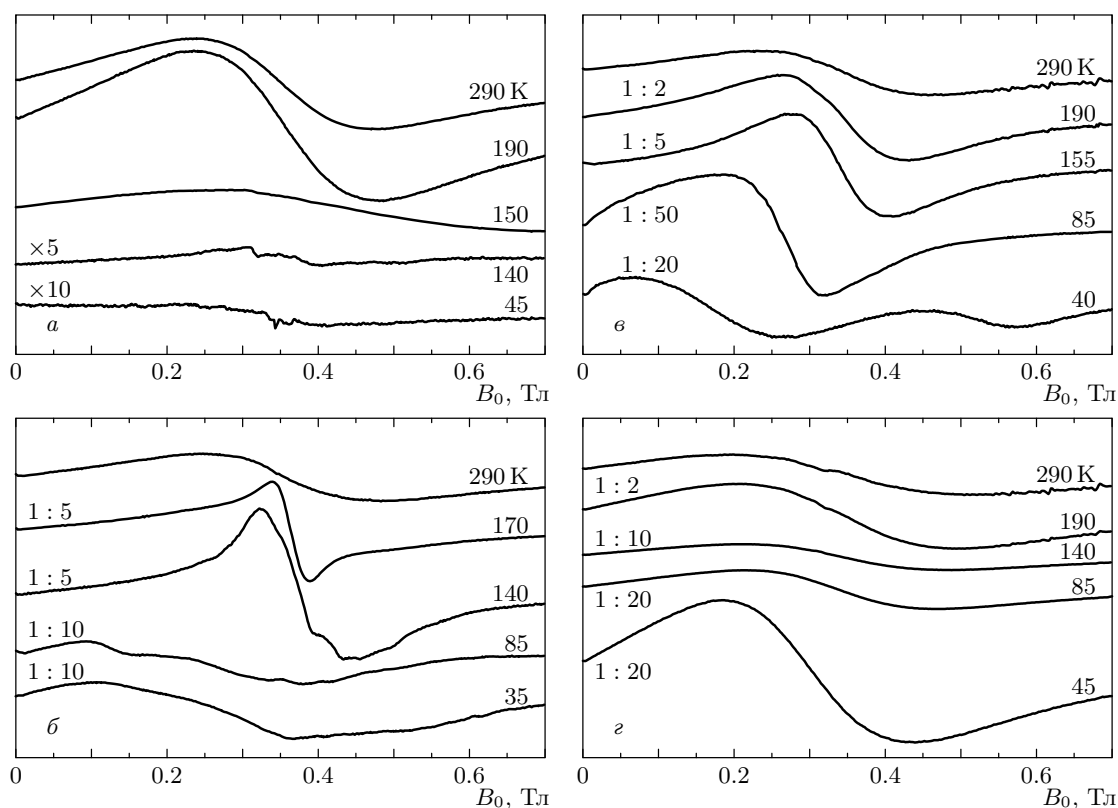


Рис. 2. Спектры ЭПР в кристаллах $\text{LaGa}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ с концентрациями $x = 1.0$ (а); 0.8 (б); 0.5 (в), 0.2 (г) при различных температурах

разд. 3) возникает гипотеза о возможном влиянии ионов Mn^{4+} , которые могут образоваться при синтезе монокристаллов за счет небольшой нестехиометрии по кислороду (дефицит одного иона O^{2-} приводит к перезарядке двух ионов Mn^{3+} в Mn^{4+}). Для проверки этого предположения был изготовлен и исследован легированный стронцием образец состава $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_3$, в котором концентрация четырехзарядного марганца фиксирована и, судя по номинальной формуле, составляет 0.1. Температурная зависимость спектра ЭПР в этом образце иллюстрирует рис. 3в.

На рис. 4 и 5 показаны температурные зависимости полуширин Δ соответственно лоренцевских линий ЭПР для $x \geq 0.2$ и линии B в одном из образцов с $x = 0.1$. Слабое монотонное уширение линий в высокотемпературной области, характерное для концентраций $x \geq 0.2$ (рис. 4), качественно согласуется с данными для концентрированных манганитов [7–9, 20–22], хотя с ростом диамагнитного разбавления эта зависимость несколько ослабевает. Резкое уширение, наблюдаемое в LaMnO_3 при подходе к температуре Нееля, соответствует литературным

данным [7–9, 21] и типично для критического поведения [7, 8]. Некоторый рост ширины линии вблизи температур ферромагнитных переходов при $x = 0.8$ и $x = 0.5$ также может быть сопоставлен с аналогичным эффектом в концентрированных манганитах [21, 22], однако в последнем случае, как показано в работах [23–26], уширение линии ЭПР вблизи T_C не связано с критическим ускорением релаксации, а носит неоднородный характер. Что же касается образца с $x = 0.1$ (рис. 5), то существенное и монотонное уширение спектра с охлаждением, наблюдаемое здесь в широком диапазоне температур, совершенно нетипично для исследованных до сих пор манганитов.

Исследовалась также зависимость ширины линии ЭПР от ориентации внешнего магнитного поля B_0 относительно кристаллических осей. В концентрированном LaMnO_3 анизотропия величины Δ достигает 40% (см. также [27]), однако для $x = 0.8$ уменьшается примерно вдвое, а при разбавлении до $x = 0.2$ практически исчезает.

Интенсивность ЭПР-поглощения (пропорциональная магнитной восприимчивости χ_{EPR})

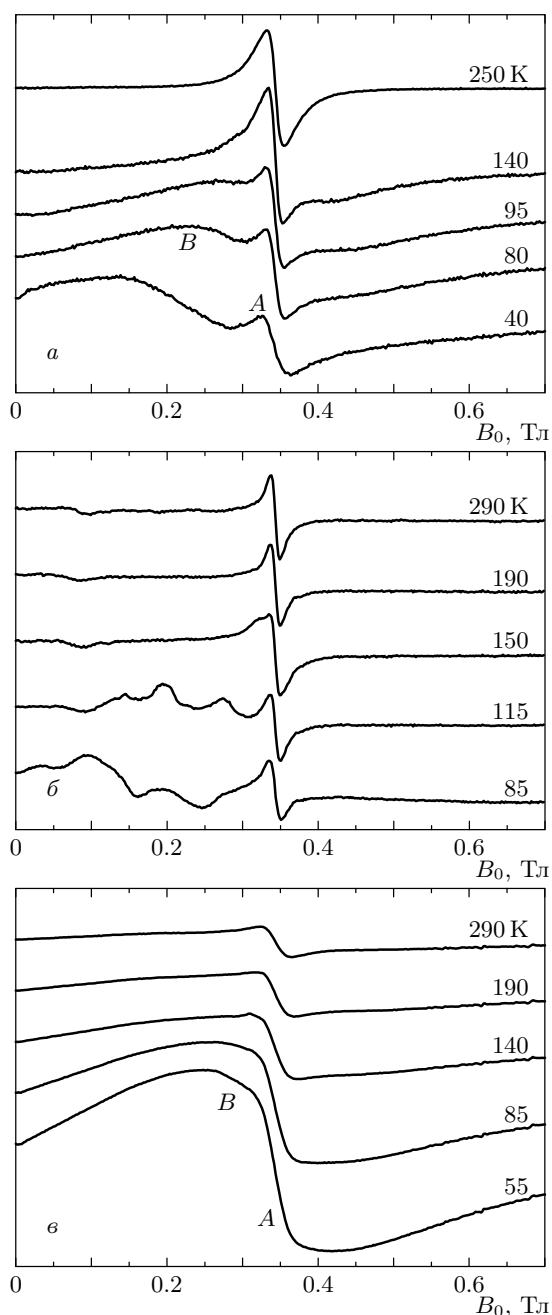


Рис. 3. Спектры ЭПР (производные сигналов поглощения в произвольных единицах) в двух различных образцах $\text{LaGa}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ с $x = 0.1$ (а, б) и в образце с $x = 0.2$ и с добавлением 10 % стронция (в) при различных температурах

определялась численным двойным интегрированием спектров либо аналитической обработкой подгоночных лоренцианов. Эти данные были прокалиброваны с помощью эталонного образца $\text{MgO} : \text{Mn}$. Температурные зависимости $\chi_{EPR}^{-1}(T)$

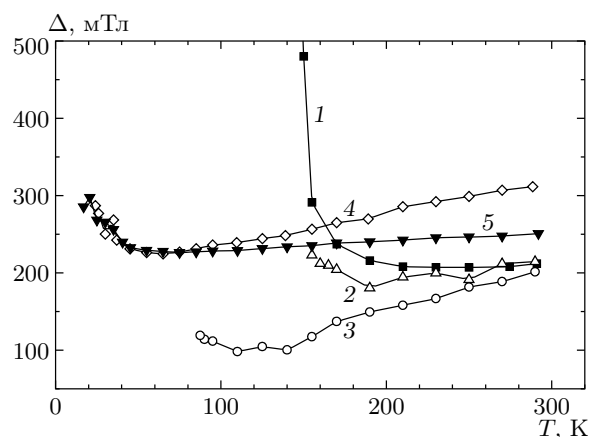


Рис. 4. Температурные зависимости ширины линии ЭПР в кристаллах $\text{LaGa}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ при различных концентрациях: 1 — $x = 1.0$; 2 — $x = 0.8$; 3 — $x = 0.5$; 4 — $x = 0.2$; 5 — $x = 0.2$, добавлено 10 % стронция. Линии проведены по экспериментальным точкам

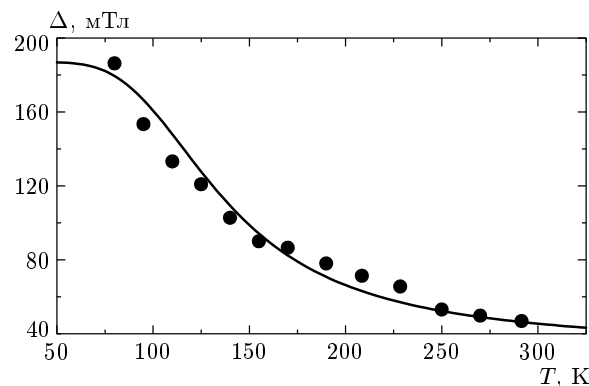


Рис. 5. Температурная зависимость ширины линии B в образце $\text{LaGa}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ ($x = 0.1$). Точки — эксперимент, кривая — расчет по формулам (3), (4) с параметрами, указанными в тексте

приведены на рис. 6а, а на рис. 6б в растянутом по температуре масштабе показаны зависимости $\chi_{EPR}(T)$ для $x \geq 0.2$ в области магнитных фазовых переходов. Прямые линии, аппроксимирующие на рис. 6а ход обратной восприимчивости в высокотемпературном пределе, соответствуют закону Кюри-Вейсса

$$\chi_{EPR} = \frac{C}{T - \Theta},$$

где C — парамагнитная константа Кюри и Θ — температура Кюри-Вейсса, соответствующая точкам пересечения прямых на рис. 6а с осью абсцисс. Используя измеренные значения восприимчивости и закон Кюри-Вейсса, можно оценить число парамаг-

нитных ионов Mn^{3+} , дающих вклад в наблюдаемый спектр ЭПР. Соответствующий расчет показал, что для образцов с $x \geq 0.2$ это число с относительной точностью $\pm 10\%$ соответствует номинальной концентрации марганца, тогда как для образцов $x = 0.1$ оно на порядок меньше номинала.

3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ И ВЫВОДЫ

Эффект обменного сужения спектра ЭПР хорошо изучен в концентрированных парамагнетиках и, в частности, в манганитах, включая $LaMnO_3$ [7, 8, 21, 27]. Показано, что ширина обменно-суженной линии ЭПР в этом случае хорошо описывается формулой [21, 28]

$$\Delta = \frac{M_2^0}{J} f(T), \quad (1)$$

где J — обменный интеграл (с учетом всех соседей данного парамагнитного центра), M_2^0 — второй спектральный момент, возникающий за счет одночастичного спинового гамильтониана и анизотропных спин-спиновых взаимодействий, а множитель $f(T)$ учитывает относительно слабую монотонную температурную зависимость, определяемую отклонением магнитной восприимчивости $\chi(T)$ материала от закона Кюри [21]. Напомним, что формула (1) справедлива при условии $J \gg \sqrt{M_2^0}$. Как показано в работах [7, 8, 21, 27], для концентрированных манганитов основной вклад в величину M_2^0 дает тонкая структура одночастичного спектра ЭПР иона Mn^{3+} , описываемая спиновым гамильтонианом

$$\hat{H} = \gamma B_0 \hat{S}_z + D \hat{S}_z^2 + E (\hat{S}_x^2 - \hat{S}_y^2), \quad (2)$$

а также (в меньшей степени) анизотропная часть обменного взаимодействия Дзялошинского–Мория. Осевой и ромбический параметры, D и E , оценивались в работах [7, 8, 27]; они сравнимы по величине и имеют порядок 20 ГГц, так что полный размах тонкой структуры (с учетом $S = 2$) должен был бы составлять около 100 ГГц (3–4 Тл в единицах магнитного поля). Ширина линии ЭПР при $x = 1$ (см. рис. 1, 2) значительно меньше, что как раз и обусловлено формулой (1).

В магнитно-разбавленных кристаллах количественное описание обменного сужения спектра ЭПР оказывается гораздо сложнее. Здесь вместо единого для всех ионов марганца значения J имеется широкий разброс значений J_{ij} , обусловленный хаотическим распределением парамагнитных центров. Те из них, которые оказались в составе кластеров, т. е. имеют одного или несколько близких соседей, в той или

иной мере участвуют в обменном взаимодействии, а остальные должны демонстрировать одночастичный спектр.

Вопрос о том, сколько парамагнитных центров должно входить в состав обменного кластера, чтобы его спектр приблизился к многочастичному пределу — одиночной линии лоренцевской формы, — остается открытым. Хорошо известно, что спектры обменных пар, триад и т. д., вплоть до «молекулярных магнитов», содержащих группы Fe_8 и Mn_{12} , не описываются одной лоренцевской линией, а, напротив, весьма сложны и анизотропны (см., например, [29]). Вместе с тем показано [30], что уже спектры пяти- и шестичленных кластеров в своей центральной части (т. е. вблизи $g = 2$) могут, с известной погрешностью, напоминать лоренцевскую линию. Можно предположить, что настоящее обменное сужение имеет место лишь в бесконечном (перколяционном) кластере, возникающем для простой кубической решетки при $x = 0.31$ [31]. Как видно из рис. 1, в наших образцах окончательный переход к обменно-суженной линии, характерной для концентрированных систем, наблюдается уже при $x = 0.2$, что несколько ниже перколяционного значения. Это может служить свидетельством существенной роли обменных взаимодействий не только в ближайшей, но и в следующей координационной сфере. Напомним, что значения обменных интегралов для ближайших соседей в $LaMnO_3$ составляют $J_{ab}/k = 6.6$ К в плоскости ab (ферромагнитный суперобмен) и $J_c/k = -4.4$ К в направлении оси c (антиферромагнитный суперобмен), где k — постоянная Больцмана [9]. Надежных данных по обменным интегралам для следующих соседей в манганитах нам найти не удалось. Пользуясь литературными данными по обменным парам в близком по структуре соединении $LaAlO_3 : Cr^{3+}$ [32], можно считать, что в следующей координационной сфере обменное взаимодействие ослабевает примерно на порядок. Нельзя также исключить возможность неравномерного распределения ионов Mn^{3+} по объему, в результате чего условие перколяции реализуется в части образца.

Данные по температурным зависимостям магнитной восприимчивости χ_{EPR} , показанные на рис. 6, позволяют проследить за изменением типа преобладающего магнитного упорядочения при уменьшении концентрации марганца. Видно, что для всех образцов значения температуры Кюри–Вейсса Θ положительны, что соответствует ферромагнитному знаку обменных взаимодействий. В то же время относительно малое значение $\Theta \approx 50$ К для чистого $LaMnO_3$ ($x = 1$), согла-

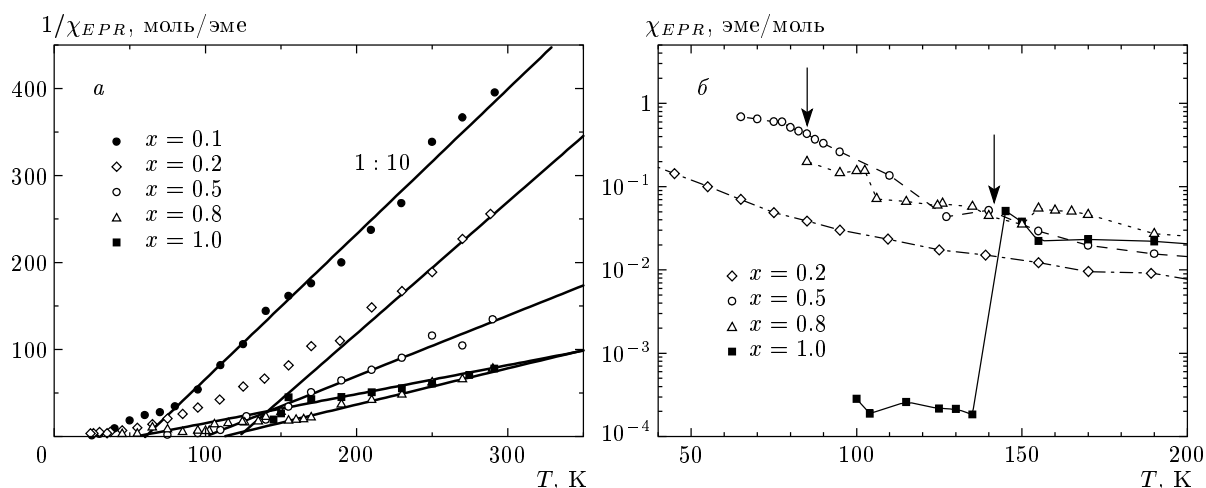


Рис. 6. Температурные зависимости магнитной восприимчивости, измеренной по интенсивности ЭПР-поглощения, в кристаллах $\text{LaGa}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ с различными концентрациями марганца: *a* — подгонка обратных восприимчивостей законом Кюри–Вейсса (прямые линии); данные для $x = 0.1$ приведены в масштабе 1 : 10; *б* — область магнитных переходов (указанных стрелками); линии проведены по экспериментальным точкам

сущееся с результатами статических магнитных измерений [9], несомненно указывает на конкуренцию ферромагнитного взаимодействия в плоскостях ab и антиферромагнитного взаимодействия между соседними плоскостями. Эта конкуренция отчетливо проявляется и в поведении величины χ_{EPR} при подходе к температуре Нееля со стороны парамагнитной фазы, см. рис. 6б. Видно, что начавшееся резкое возрастание восприимчивости, сигнализирующее о ферромагнитных корреляциях в плоскостях ab , сменяется затем резким уменьшением и практически исчезновением резонансного поглощения вследствие перехода в антиферромагнитную фазу. Ничего подобного не происходит в образцах с частичным замещением марганца на галлий: уже при $x = 0.8$ величина χ_{EPR} в окрестности магнитного перехода ($T_C \approx 140$ К) монотонно возрастает, что характерно для ферромагнитного упорядочения, наблюдавшегося ранее в подобных образцах статическими методами [11, 13]. Заметим, что при $x = 0.8$ в данном температурном диапазоне все еще сохраняются статическое орбитальное упорядочение в плоскостях ab и соответствующая ему орторомбическая структура O' [11, 13, 15].

Характерный для ферромагнитного упорядочения рост величины χ_{EPR} наблюдается на рис. 6б и для образца с $x = 0.5$, для которого температура T_C , судя по искажению и сдвигу линии ЭПР (рис. 2), составляет около 85 К. При еще более низкой концентрации марганца, $x = 0.2$, явных признаков маг-

нитного перехода в исследованном температурном диапазоне не наблюдается, однако существенное отклонение от закона Кюри–Вейсса при $T < 200$ К (см. рис. 6а) свидетельствует о значительной суперпарамагнитной кластеризации.

Обсудим теперь спектр ЭПР в образце с концентрацией $x = 0.1$. Как видно из рис. 1, при комнатной температуре ширина линии в этом образце значительно меньше, чем при более высоких концентрациях магнитных ионов. Это выглядит парадоксально: действительно, можно было бы ожидать, что с уменьшением концентрации от 0.2 до 0.1 величина M_2^0 , обусловленная одночастичным гамильтонианом (2), не изменится, тогда как обменное взаимодействие может только ослабнуть, что в соответствии с формулой (1) должно привести к уширению, а не сужению спектра ЭПР.

Для обсуждения этих данных важна температурная зависимость спектра ЭПР при $x = 0.1$ (см. рис. 3а, б и 5). Поскольку изотропное обменное взаимодействие от температуры не зависит, наблюдаемое уширение и/или расщепление линии ЭПР при понижении температуры (т. е., другими словами, исчезновение структуры и сужение спектра с нагреванием) можно объяснить только наличием в данной системе термоактивированных внутренних движений. Какова бы ни была их природа (соответствующие гипотезы будут обсуждаться ниже), эти движения должны усреднять тонкую структуру спектра ЭПР иона Mn^{3+} за счет эффективного уменьше-

ния одной или обеих констант спинового гамильтониана (D и E). Если при данной концентрации марганца характерные скорости движений превышают некое эффективное значение $\langle J \rangle$, их усредняющее действие проявится раньше, чем влияние обмена. В таком случае в формуле (1) вместо M_2^0 следует подставить частично усредненное значение $M_2^* < M_2^0$, которое будет уменьшаться с ростом температуры.

Ключ к гипотезе о физической природе этого эффекта дают недавно опубликованные данные о сужении спектра ЭПР в LaMnO_3 при нагревании до температур $T > T_{JT}$ [7–9]. Оказалось, что в качестве внутреннего движения, усредняющего анизотропную часть спинового гамильтониана, могут выступать быстрые реориентации ян-теллеровских конфигураций при переходе от фазы жесткого орбитального упорядочения к динамическому кооперативному эффекту Яна–Теллера.

Приложение этой идеи к магнитно-разбавленному случаю ($x = 0.1$) требует определенной модификации. Ясно, что при малых концентрациях (в частности, ниже порога перколяции для обменных взаимодействий) речь может идти лишь об ограниченных обменных кластерах, в которых понятие многочастичного фазового перехода не имеет смысла. Однако взаимно перпендикулярное расположение ян-теллеровских искажений (и орбиталей) в обменном кластере может оказаться энергетически выгодным и в этом случае [10, 11]. При очень низких температурах здесь следует ожидать статического эффекта — своего рода локального орбитального упорядочения [33]. По мере приближения тепловой энергии kT к высоте барьера, разделяющего конкурирующие ориентации орбиталей, становятся возможными термоактивированные реориентации, которые при достаточно высоких температурах обгоняют скорость обмена. Это ведет к эффективному сокращению констант тонкой структуры и, как результат, к уменьшению ширины обменно-суженной линии ЭПР.

На рис. 5 сделана попытка подогнать температурный ход ширины линии Δ в одном из образцов с $x = 0.1$ законом Аррениуса с некоторой энергией активации E_a . Мы полагали, что вклад в ширину линии дают быстрые флуктуации внутреннего поля со среднеквадратичной амплитудой ω_L и временем корреляции

$$\tau_e = \tau_e^0 \exp(E_a/kT), \quad (3)$$

а также аддитивный температурно-независимый член Δ_0 , учитывающий неоднородное уширение. Пользуясь стандартной теорией сужения спектров

магнитного резонанса внутренним движением [34],

$$\gamma_e \Delta = \left(\frac{1}{\omega_L^2 \tau_e} + \frac{1}{\gamma_e \Delta_\infty} \right)^{-1} + \gamma_e \Delta_0, \quad (4)$$

где γ_e — гиромагнитное отношение, а Δ_∞ — ширина линии в статическом пределе (этот член устраняет расходимость при $\tau_e \rightarrow \infty$). Подгонка экспериментальных данных формулой (4) при значениях параметров $E_a/k = 550$ К, $\Delta_0 = 27$ мТл, $\Delta_\infty = 160$ мТл, $\tau_e^0 \omega_L^2 = 5 \cdot 10^5$ с⁻¹ показана на рис. 5 сплошной линией. Хотя значительное число подгоночных параметров, а также ограниченный диапазон изменения ширины линии на рис. 5 не позволяют делать однозначных количественных выводов, на качественном уровне согласие с предложенной моделью представляется вполне разумным. Подчеркнем, что принятое при подгонке значение E_a было независимо получено на тех же образцах из анализа температурных зависимостей скорости ядерной спин-решеточной релаксации изотопов ⁶⁹Ga и ⁷¹Ga [18].

Полученная оценка энергии активации (около 50 мэВ) по порядку величины согласуется с минимальной высотой потенциального барьера, характерной для реориентаций тетрагональных ян-теллеровских конфигураций в гидратных комплексах меди [35, 36]. Отметим, что этот барьер возникает за счет квадратичных вибронных взаимодействий с учетом ангармоничности и соответствует «обходному» движению вокруг пика потенциальной энергии [36]; он значительно ниже номинальной энергии ян-теллеровского расщепления e_g -состояния (на это обстоятельство авторам указал В. С. Вихнин).

В качестве альтернативной гипотезы о природе внутренних движений в наших образцах можно рассмотреть термоактивированные прыжки малых ян-теллеровских поляронов, связанные с перезарядкой $\text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{4+}$. Хотя дырки (ионы Mn^{4+}) при изготовлении кристаллов $\text{LaGa}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ специально не вводились, нельзя полностью исключить их присутствие за счет небольшого нарушения стехиометрии по кислороду (см., например, [21]) либо реакции диспропорционирования [15]. Отметим, что термоактивированная электропроводность, обнаруженная ранее в тех же образцах, была успешно интерпретирована в рамках поляронной модели [16], однако соответствующие энергии активации составляли около 0.5 эВ, что на порядок выше найденного в данной работе значения E_a . Заметим также, что прыжковое движение малых поляронов должно приводить, согласно теоретическим оценкам [37], к ускорению спин-решеточной релаксации и, соответствен-

но, уширению, а не сужению линии ЭПР с повышением температуры.

Для дополнительной проверки роли малых поляронов полезно сравнить спектры ЭПР при $x = 0.1$ с данными для образца $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_3$, в котором заведомо присутствует не менее 10% ионов Mn^{4+} (дырок). Как видно из рис. 3а, в, в обоих случаях проявляются две спектральные компоненты, более узкая (А) и более широкая (В). Однако, в отличие от образцов $\text{LaGa}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_3$, спектр ЭПР в образце со стронцием не уширяется (и даже несколько сужается) при охлаждении. Естественным объяснением «дублетного» спектра в образце со стронцием является наличие пространственно-разделенных областей с разной силой обменного взаимодействия. В областях, обогащенных дырками (ионами Mn^{4+}), действует мощный механизм двойного обмена, уменьшающий ширину линии ЭПР до значений 20–30 мТл, характерных для оптимально легированных КМР-материалов. Отметим, что подобные локальные «капли» обнаружены и в концентрированных манганитах [33]. В бедных дырками областях действует лишь суперобмен между ионами Mn^{3+} и ширина линии близка к наблюдаемой в образцах $\text{LaGa}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ при $x \geq 0.2$. Таким образом, контрольный эксперимент с добавлением стронция показал, что внутреннее движение, обнаруженное в образцах $\text{LaGa}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$, вряд ли можно объяснить наличием ионов Mn^{4+} и связанных с ними малых поляронов.

Ферромагнитный знак обменного взаимодействия, подтвержденный нашими данными, согласуется с моделью коррелированного квазистатического режима эффекта Яна–Теллера в кластерах Mn^{3+} [10, 11]. Полная теория магнитного резонанса и релаксации в подобных объектах пока отсутствует. Можно лишь подчеркнуть, что многообразие возможных кластерных образований в разбавленной системе делает маловероятным существование какого-либо одного четко определенного значения E_a , так что полученные оценки относятся скорее к некому усредненному параметру. Об этом говорит, в частности, и тот факт, что вклад в наблюдаемую линию при $x = 0.1$ дают далеко не все ионы марганца, имеющиеся в образце (см. выше, разд. 2). Можно также предположить, что потенциальные барьеры для термоактивированных реориентаций e_g -орбиталей создаются с участием дефектов структуры, играющих роль центров пиннинга [18]. Характерен разброс данных для разных образцов с номинально одинаковым составом $x = 0.1$ (рис. 3а, б). Очевидно, конкретная картина кластеризации

ионов марганца весьма чувствительна к условиям выращивания кристалла, в частности, к скорости охлаждения, что подтверждается и описанным в разд. 2 влиянием дополнительного отжига образцов на спектр ЭПР.

В заключение кратко обсудим температурные и концентрационные зависимости ширины линии ЭПР в образцах с $x \geq 0.2$ (см. рис. 4), где обменное сужение охватывает практически все ионы марганца. В свете сказанного ясно, что наблюдаемые здесь значения Δ обусловлены балансом двух противоположных тенденций. С одной стороны, с ростом x увеличивается среднее значение обменного интеграла $\langle J \rangle$, т. е. знаменатель формулы (1). С другой стороны, возрастает степень орбитального упорядочения, что ведет к увеличению констант D и E , определяющих числитель той же формулы. Анализ наших данных (рис. 4) показывает, что для $x \geq 0.5$ температурная зависимость ширины линии (вдали от T_C и T_N) хорошо согласуется с «законом Хьюбера», $\Delta \propto (\chi T)^{-1}$ [21], наблюдавшимся в концентрированных КМР-манганитах. Однако при $x = 0.2$ зависимость $\Delta(T)$ становится гораздо слабее, что отчасти можно связать с активационным уменьшением величины M_2^* при нагревании. Кроме того, диамагнитное разбавление ведет к дополнительному вкладу температурно-независимого неоднородного уширения за счет разориентации главных осей спинового гамильтониана ионов Mn^{3+} . Этот эффект наглядно проявляется в отмеченном в разд. 2 резком ослаблении анизотропии ширины линии ЭПР с уменьшением x .

Таким образом, проведенное в данной работе исследование спектров ЭПР в серии магнито-разбавленных образцов манганитов-галлатов лантана, как и выполненное ранее изучение ЯМР и ядерной спиновой релаксации [18], дает основание говорить о существовании в этих материалах внутреннего термоактивированного движения с энергией активации порядка 50 мэВ. Это движение можно рассматривать как переходный этап от жесткого статического орбитального упорядочения ян-теллеровских e_g -орбиталей к динамическому беспорядку. Ферромагнитный знак обменного взаимодействия, свойственный данному явлению, согласуется с теоретической моделью вибронно-зависящего суперобмена в условиях коррелированных реориентаций орбиталей [10, 11]. Вместе с тем, для исчерпывающего количественного анализа предложенной модели необходимы дальнейшие исследования, включающие как различные экспериментальные методы, так и последовательное теоретическое рассмотрение

спиновых эффектов в условиях термоактивированного ян-теллеровского движения.

Авторы благодарят Г. Б. Лутца (G. B. Loutts, Norfolk State University, USA) за предоставление образцов для исследования, а также В. С. Вихнина и Ф. С. Джебарава за полезные обсуждения. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 02-02-16219), Программы фундаментальных исследований РАН «Спин-зависимые эффекты в твердых телах и спинтроника» и NSF CREST (project HRD-9805059).

ЛИТЕРАТУРА

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. К. И. Кугель, Д. И. Хомский, *УФН* **136**, 621 (1982).
5. Q. Huang, A. Santoro, J. W. Lynn et al., *Phys. Rev. B* **55**, 14987 (1997).
6. T. Chatterji, B. Ouladdiaf, P. Mandal et al., *Phys. Rev. B* **66**, 054403 (2002).
7. B. I. Kochelaev, E. Shilova, J. Deisenhofer et al., *Mod. Phys. Lett. B* **17**, 459 (2003).
8. J. Deisenhofer, B. I. Kochelaev, E. Shilova et al., *Phys. Rev. B* **68**, 214427 (2003).
9. M. T. Causa, G. Alejandro, R. Zysler et al., *J. Magn. Magn. Mat.* **136–137**, 506 (1999).
10. J. B. Goodenough, A. Wold, R. J. Arnett, and N. Menyuk, *Phys. Rev.* **124**, 373 (1961).
11. J.-S. Zhou, H. Q. Yin, and J. B. Goodenough, *Phys. Rev. B* **63**, 184423 (2001).
12. A. I. Coldea, S. J. Blundell, I. M. Marshall et al., *Phys. Rev. B* **65**, 054402 (2001).
13. J. Blasco, J. Garcia, J. Campo et al., *Phys. Rev. B* **66**, 174431 (2002).
14. S. Hébert, C. Martin, A. Maignan et al., *Phys. Rev. B* **65**, 104420 (2002).
15. J.-S. Zhou and J. B. Goodenough, *Phys. Rev. B* **68**, 144406 (2003).
16. N. Noginova, G. B. Loutts, E. S. Gillman et al., *Phys. Rev. B* **63**, 174414 (2001).
17. S. M. Yusuf, M. Sahana, K. Dörr et al., *Phys. Rev. B* **66**, 064414 (2002).
18. N. Noginova, E. Arthur, T. Weaver et al., *Phys. Rev. B* **69**, 024406 (2004).
19. M. A. Noginov, N. Noginova, G. B. Loutts, and R. R. Rakhimov, in *Magnetoresistive Oxides and Related Materials. MRS Symposium Proceedings*, ed. by M. S. Rzchowski, M. Kawasaki, A. J. Millis, S. von Monlar, and M. Rajewari, MRS, Warrendale, Pennsylvania (2000), Vol. 602, p. 107.
20. M. T. Causa, M. Tovar, A. Caneiro et al., *Phys. Rev. B* **58**, 3233 (1998).
21. D. L. Huber, G. Alejandro, A. Caneiro et al., *Phys. Rev. B* **60**, 12155 (1999).
22. V. A. Ivashin, J. Deisenhofer, H.-A. Krug von Nidda et al., *Phys. Rev. B* **61**, 6213 (2000).
23. F. Rivadulla, M. A. Lopez-Quintela, L. E. Hueso et al., *Phys. Rev. B* **60**, 11922 (1999).
24. V. A. Atsarkin, V. V. Demidov, G. A. Vasneva, and K. Conder, *Phys. Rev. B* **63**, 092405 (2001).
25. V. A. Atsarkin, V. V. Demidov, G. A. Vasneva, and D. G. Gotovtsev, *Appl. Magn. Reson.* **21**, 147 (2001).
26. V. A. Atsarkin, V. V. Demidov, F. Simon et al., *J. Magn. Magn. Mat.* **258–259**, 256 (2003).
27. J. Deisenhofer, M. V. Eremin, D. V. Zakharov et al., *Phys. Rev. B* **65**, 104440 (2002).
28. P. W. Anderson and P. R. Weiss, *Rev. Mod. Phys.* **25**, 269 (1953).
29. S. Hill, S. Maccagnano, K. Park et al., *Phys. Rev. B* **65**, 224410 (2002).
30. G. A. Korteweg and L. L. van Reijen, *J. Magn. Reson.* **44**, 159 (1981).
31. N. Jan and D. Stauffer, *Int. J. Mod. Phys. C* **9**, 341 (1998).
32. K. W. Blazey and G. Burns, *Helv. Phys. Acta* **37**, 638 (1964).
33. B. B. Van Aken, O. D. Jurchesku, A. Meetsma et al., *Phys. Rev. Lett.* **90**, 066403 (2003).
34. Ч. Сликтер, *Основы теории магнитного резонанса*, Мир, Москва (1981), гл. 5.
35. U. Opik and M. H. L. Pryce, *Proc. Roy. Soc. London A* **238**, 425 (1957).
36. А. Абрагам, Б. Блини, *Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов*, т. 2, Мир, Москва (1973), с. 256.
37. A. Shengelaya, G.-M. Zhao, H. Keller et al., *Phys. Rev. B* **61**, 5888 (2000).