

ВЛИЯНИЕ ДИАМАГНИТНОГО РАЗБАВЛЕНИЯ НА СПИНОВУЮ ДИНАМИКУ В МАНГАНИТАХ

В.А. Ацаркин¹, В.В. Демидов¹, Д.Г. Готовцев¹, Н.Е. Ногина^{1,2}

¹ Институт радиотехники и электроники РАН, 125009 Москва

² Norfolk State University, 700 Park Ave, Norfolk VA, 23504, USA

EFFECT OF DIAMAGNETIC DILUTION ON SPIN DYNAMICS IN MANGANITES

V. A. Atsarkin¹, V. V. Demidov¹, D. G. Gotovtsev¹, N. E. Noginova^{1,2}

¹ Institute of Radio Engineering and Electronics RAS, 125009 Moscow, Russia

² Norfolk State University, Norfolk, VA 23504, USA



*Volume 6, No. 1,
pages 1-10, 2004*

<http://mrsej.ksu.ru>

ВЛИЯНИЕ ДИАМАГНИТНОГО РАЗБАВЛЕНИЯ НА СПИНОВУЮ ДИНАМИКУ В МАНГАНИТАХ

В.А. Ацаркин¹, В.В. Демидов¹, Д.Г. Готовцев¹, Н.Е. Ногина^{1,2}

¹Институт радиотехники и электроники РАН, 125009 Москва

²Norfolk State University, 700 Park Ave, Norfolk VA, 23504, USA

В магниторазбавленных кристаллах $\text{LaMn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{O}_3$ исследованы спектры ЭПР ионов Mn (диапазон концентраций $0.02 \leq x \leq 1$), а также ЯМР и спин-решеточная релаксация ядер ^{69}Ga и ^{71}Ga (при $0 \leq x \leq 0.2$). Анализ спектров ЭПР позволил проследить за процессом обменного сужения, приводящим к образованию единой линии лоренцевой формы при $x \geq 0.2$. Подтвержден переход от антиферромагнитного к ферромагнитному типу спиновой упорядоченности 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 результат термоактивированного внутреннего движения с характерной энергией $E_a \sim 50$ мэВ. Исследование ядерной спин-решеточной релаксации галлия в диапазоне температур 190-390 К также свидетельствует о наличии в образцах внутреннего движения с тем же значением E_a . Обсуждается модель термоактивированных реориентаций электронных орбиталей ионов Mn^{3+} , подверженных эффекту Яна-Теллера.

EFFECT OF DIAMAGNETIC DILUTION ON SPIN DYNAMICS IN MANGANITES

V. A. Atsarkin¹, V. V. Demidov¹, D. G. Gotovtsev¹, N. E. Noginova^{1,2}

¹*Institute of Radio Engineering and Electronics RAS, 125009 Moscow, Russia*

²*Norfolk State University, Norfolk, VA 23504, USA*

In the magnetically diluted $\text{LaMn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{O}_3$ single crystals, the EPR spectra of the Mn ions (at $0.02 \leq x \leq 1$), as well as NMR and nuclear spin-lattice relaxation of ^{69}Ga and ^{71}Ga nuclei have been investigated. The analysis of the EPR spectra enabled one to follow the exchange narrowing effect to the point of appearance of a single Lorentzian line at $x \geq 0.2$. The transition from the antiferromagnetic to ferromagnetic type of spin ordering is confirmed under condition of the diamagnetic dilution with Ga, starting from $x = 0.8$. At $x = 0.1$, unusual broadening and splitting of the EPR spectrum are found upon cooling; this can be assigned to the effect of thermally activated internal motion with characteristic energy E_a of about 50 meV. The study of nuclear spin-lattice relaxation was performed in the temperature range of 190-390 K. The obtained data support the existence of the internal motion with the same value of E_a . This motion can be attributed to thermally activated re-orientations of the e_g electron orbitals of the Mn^{3+} ions subjected to the Jahn-Teller effect.

1. Введение

В последние годы широкий интерес привлекли легированные редкоземельные манганиты – вещества с общей формулой $\text{LaMn}_{1-y}\text{Me}_y\text{O}_3$, где Me – двухвалентный металл (Ca, Sr и т.д.), см., напр., обзоры [1-4]. Эти материалы, являющиеся примером систем с сильными электронными корреляциями, обладают рядом необычных магнитных и транспортных свойств, из которых наибольший интерес вызывает колоссальный магниторезистивный эффект (КМР). Природа эффекта обычно связывается с механизмом "двойного обмена", который сопровождается спин-зависимым движением делокализованных электронов между ионами Mn^{3+} и Mn^{4+} . Двойной обмен не исчерпывает, однако, всех особенностей поведения манганитов. Ионы Mn^{3+} (эффективный спин $S = 2$), составляющие основную решетку, подвержены 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). Поэтому перескок электрона с Mn^{3+} на Mn^{4+} означает не только смену заряда и спина, но и перестройку ближайшего окружения. Физическая картина этих явлений пока далека от полной ясности и вызывает оживленную дискуссию в литературе.

При исследовании проблем, связанных с КМР-манганитами, полезно сосредоточиться на свойствах базового соединения LaMnO_3 , содержащего только трехзарядные ионы марганца. Это вещество не переходит в металлическое состояние, а магнитное упорядочение, возникающее ниже $T_N = 140$ К, представляет собой антиферромагнетик с чередованием ферромагнитных плоскостей (ab) с противоположно направленными намагниченностями. Установлено (см., напр., [5,6]), что в широком диапазоне температур вплоть до $T_T = 750$ К янтеллеровские орбитали и соответствующие искажения решетки для соседних ионов Mn^{3+} в плоскости (ab) кристаллов LaMnO_3 взаимно перпендикулярны, т.е. вытянуты вдоль осей x и y в шахматном порядке. При $T < T_T$ этот орбитальный порядок соответствует кооперативному статическому эффекту Яна-Теллера. С повышением температуры до $T > T_T$ происходит фазовый переход в более симметричное состояние, отвечающее динамическому кооперативному эффекту Яна-Теллера. Этот переход 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 ведет к понижению T_T [10-15]. При этом обменное взаимодействие между ионами марганца приобретает ферромагнитный характер. Ответ на возникающие здесь вопросы может дать изучение изоморфных твердых растворов $\text{LaMnO}_3 - \text{LaGaO}_3$. Это позволит 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 $\text{LaMnO}_3 - \text{LaGaO}_3$ на интегральном уровне изучались в работах [10-17]. Информацию о локальной спиновой динамике можно получить методами магнитного резонанса и спиновой релаксации, что и составило цель данной работы.

2. Экспериментальная методика

Опыты проводились на серии монокристаллических образцов состава $\text{LaMn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{O}_3$ в диапазоне концентраций марганца $0 \leq x \leq 1$. Кристаллы с $x \leq 0.2$ выращены по методу Чохральского [16], 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 $Pbnt$ типа O' ($c/\sqrt{2} < a, b$) при $x \geq 50\%$ и O^* ($a, b \sim c/\sqrt{2}$) при меньших концентрациях Mn. Эволюция постоянных решетки a , b и c с изменением x соответствует литературным данным [11,13].

Спектры ЭПР изучались в ИРЭ РАН (Москва) на спектрометре ER-200 фирмы Bruker (рабочая частота 9.6 ГГц). Использовалась модуляция внешнего магнитного поля B_0 с частотой 100 кГц; при этом синхронный детектор регистрировал сигнал производной ЭПР-поглощения по магнитному полю. Температурные зависимости в диапазоне 4.2 - 300 К снимались с помощью криогенной системы Oxford (точность установки температуры ± 1 К). Интенсивность ЭПР-поглощения (χ_{EPR}) определялась двойным интегрированием этого сигнала либо аппроксимирующей его функции. Для абсолютной калибровки использовался стандарт MgO:Mn.

Эксперименты по ЯМР и спин-решеточной релаксации ядер и выполнены в Университете Норфолка на импульсном ЯМР спектрометре с магнитным полем 7 Тл в температурном диапазоне 190-380 К. Основные исследования проведены на ядрах ^{69}Ga и ^{71}Ga (рабочие частоты 72 МГц и 91.5 МГц, соответственно), некоторые измерения сделаны также на ^{139}La (42.1 МГц). Минимальная длительность $\pi/2$ -импульса составляла 1.5 мкс, что позволяло возбуждать и наблюдать (после фурье-преобразования спада свободной индукции) квадрупольно расщепленный спектр ядер Ga. Время спин-решеточной релаксации ядер (T_{1n}) измерялась методом насыщения-восстановления, время поперечной спин-спиновой релаксации (T_{2n}) – по затуханию спинового эха.

3. Результаты и обсуждение

А. ЭПР

На рис. 1 показан ряд спектров ЭПР, полученных при комнатной температуре на образцах с различными концентрациями Mn (показаны у кривых). Видно, что при $x = 0.02$ спектр состоит из огромного числа относительно

узких линий; они сильно перекрываются и резко анизотропны. Эта картина обусловлена тонкой и сверхтонкой структурой ионов Mn^{3+} ($S = 2$), Mn^{4+} ($S = 3/2$), Mn^{2+} ($S = 5/2$) и, возможно, Mn^{5+} ($S = 1$), каждый из которых в структуре перовскита дает 4 магнитно-неэквивалентных комплекса. Количественная расшифровка этого спектра представляется нереальной. С ростом x спектр постепенно упрощается, причем в центре (при $g \sim 2$) появляется и растет линия лоренцевой формы. При $x \geq 0.2$ она становится доминирующей, а ее интегральная интенсивность (χ_{EPR}) примерно соответствует полной концентрации парамагнитных ионов в образце.

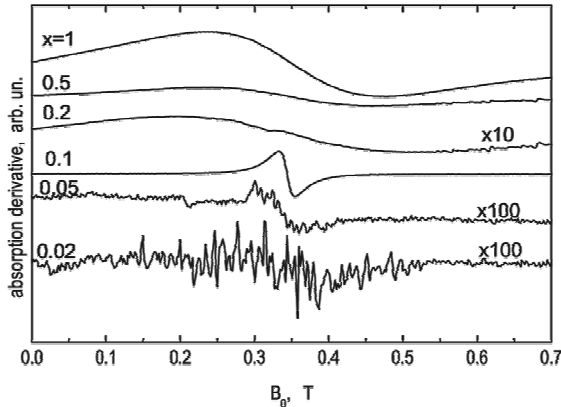


Рис. 1. Спектры ЭПР кристаллов $LaGa_{1-x}Mn_xO_3$ при комнатной температуре. Концентрации марганца (x) указаны у кривых

Температурные зависимости спектров ЭПР в образцах с концентрациями марганца $x \geq 0.2$ показаны на рис. 2. При достаточно высоких температурах эти спектры хорошо аппроксимируются одной либо двумя перекрывающимися линиями лоренцевой формы. Резкое ослабление сигнала в $LaMnO_3$ ($x = 1$) при $T < 140$ К связано с антиферромагнитным фазовым переходом. Сдвиг и искажение линий, возникающие при охлаждении ниже 140 К ($x = 0.8$) и 85 К ($x = 0.5$) свидетельствуют о возникновении при этих температурах ферромагнитного порядка, что согласуется с данными магнитных измерений [11,13]. Отметим, что в обоих случаях зависимости $\chi_{EPR}(T)$ (на рисунках не показаны) в высокотемпературной области выходят на закон Кюри-Вейсса с положительными (ферромагнитными) значениями характерной температуры $\theta \sim 110$ К. Явных признаков магнитного упорядочения при $x = 0.2$ в исследованном температурном диапазоне не обнаруживается, однако положительная кривизна функции $\chi_{EPR}^{-1}(T)$ и рост ширины линии при охлаждении ниже 50 К указывают на присутствие суперпарамагнитных кластеров.

Очевидно, что наблюдаемая эволюция спектра с ростом концентрации Mn объясняется обменным сужением. Этот эффект хорошо известен в концентрированных парамагнетиках и, в частности, наблюдался в $LaMnO_3$ [18,7,8,19]. Показано, что ширина обменно-суженной линии ЭПР в этом случае хорошо описывается формулой [20,18]

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

где J – энергия обменного взаимодействия (с учетом всех соседей парамагнитного центра), M_2^0 – второй спектральный момент в отсутствие обмена, а множитель

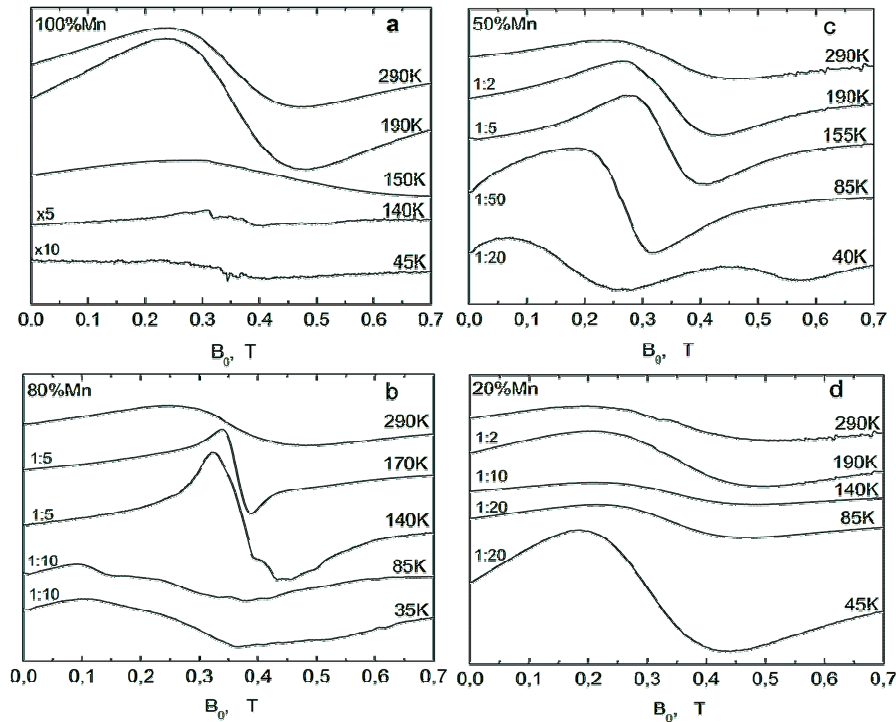


Рис. 2. Спектры ЭПР (производные сигналов поглощения в произвольных единицах) в кристаллах $LaGa_{1-x}Mn_xO_3$ с концентрациями $x = 1$ (a); 0.8 (b); 0.5 (c) и 0.2 (d) при различных температурах (указаны у кривых)

$$f(T) = \frac{C}{T\chi(T)}, \quad (2)$$

введенный Хьюбером [20], учитывает относительно слабую монотонную температурную зависимость, наблюдаемую вдали от критических точек и определяемую отклонением магнитной восприимчивости материала $\chi(T)$ от закона Кюри. Формула (1) справедлива при условии $J \gg (M_2^0)^{1/2}$. Как показано в работах Б.И. Кочелаева, И. Дейзенхофера и др. [7,8] (см. также [19,20]), для концентрированных манганитов основной вклад в M_2^0 дает тонкая структура одночастичного спектра ЭПР иона Mn^{3+} , описываемая спин-гамильтонианом ромбической симметрии, а также (в меньшей степени) анизотропная часть обменного взаимодействия Дзялошинского-Мория. Осевые и ромбические параметры спин-гамильтониана D и E для концентрированного манганита, полученные из сравнения экспериментальных данных с формулой (1), имеют порядок 20 Гц [7,8,19].

В магнитно-разбавленных кристаллах количественное описание обменного сужения оказывается гораздо сложнее, поскольку вместо единого для всех ионов Mn значения J возникает широкое распределение величин J_{ij} . Как показали Б.И. Кочелаев с сотрудниками [21], в этом случае нельзя пользоваться простыми процедурами усреднения. Фактически действию обмена подвержены только те парамагнитные центры, которые оказались в составе кластеров из ближайших соседей, а остальные ионы должны демонстрировать обычный дипольно-уширенный спектр. Вопрос о том, сколько ионов Mn должен содержать обменный кластер, чтобы его спектр приблизился к единичной линии лоренцевой формы, остается открытым. Можно предположить, что настоящее обменное сужение имеет место лишь в бесконечном (перколяционном) кластере, возникающем (для простой кубической решетки) при $x_c = 31\%$ [22]. Как видно из рис. 1, 2, в наших образцах переход к обменно-суженной линии наблюдается при $x = 20\%$, что несколько ниже x_c .

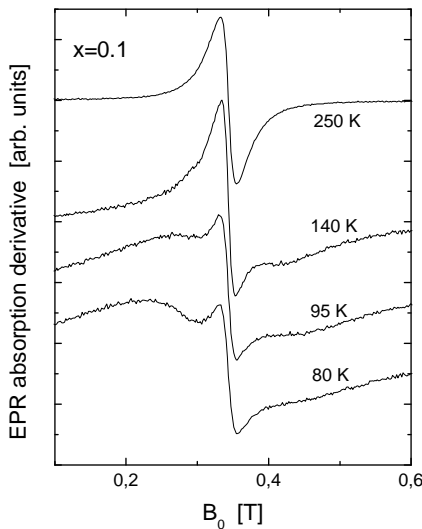


Рис. 3. Спектры ЭПР в $LaGa_{0.9}Mn_{0.1}O_3$ при различных температурах

Вдали от критических температур в образцах с концентрациями $x \geq 0.2$ наблюдается слабое монотонное уширение линий ЭПР с нагреванием, что качественно согласуется с формулами (1), (2) и данными по концентрированным манганитам [7-9,18,23,24]. С ростом диамагнитного разбавления эта зависимость несколько ослабевает. Резкое уширение, наблюдаемое в $LaMnO_3$ при подходе к температуре Нееля, соответствует литературным данным [18,7-9] и типично для критического поведения [7,8]. Некоторый рост ширины линии вблизи температур ферромагнитных переходов при $x = 0.8$ и 0.5 также может быть сопоставлен с аналогичным эффектом в концентрированных манганитах [18,24], однако в последнем случае, как показано в работах [25-28], уширение линии ЭПР вблизи T_c не связано с критическим ускорением релаксации, а носит неоднородный характер.

Обсудим теперь спектр ЭПР в образце с концентрацией $x = 0.1$. Как видно из рис. 1, при высоких температурах здесь наблюдается одиночная линия вблизи $g = 2$, ширина которой значительно меньше, чем при более высоких концентрациях. Заметим, что площадь этой линии соответствует лишь одной десятой от содержания Mn в образце, т.е. концентрации около 1%. При охлаждении ниже 200 К форма линии видоизменяется (рис. 3): происходит ее расщепление на две компоненты, А и В, причем ширина линии В резко возрастает с дальнейшим понижением температуры.

Наблюдаемое уширение линии В при охлаждении (другими словами, термоактивированное сужение спектра ЭПР) можно объяснить влиянием неких внутренних движений, приводящих к усреднению тонкой структуры за счет эффективного уменьшения одной или обеих констант спин-гамильтониана, D и E . Если характерные скорости этих движений превышают J/\hbar , их усредняющее действие должно проявиться раньше, чем влияние обмена. В таком случае в формуле (1) вместо M_2^0 надо подставить редуцированное движением значение $M_2^* < M_2^0$, которое уменьшается с ростом температуры, что и приводит к сужению линии.

Мы полагаем, что природа обсуждаемого внутреннего движения может быть связана с реориентацией янтеллеровских орбиталей ионов Mn^{3+} , входящих в состав обменных кластеров. В концентрированном $LaMnO_3$ такая реориентация возможна лишь при достижении критической температуры T_T и носит характер кооперативного фазового перехода, который сопровождается резким сужением линии ЭПР за счет редукиции параметров D и E в условиях динамического эффекта Яна-Теллера [7-9,29]. При перенесении этой идеи на магниторазбавленную систему следует учесть, что в ограниченных кластерах перескоки (реориентации) орбиталей через барьер E_a , разделяющей возможные конфигурации, возможны при любой температуре, а вместо фазового перехода здесь ожидается закон Аррениуса с энергией активации E_a .

Соответствующая обработка температурной зависимости ширины линии В при $x = 0.1$ показана на рис. 4. Мы полагали, что вклад в ширину линии дают быстрые флуктуации внутреннего поля со среднеквадратичной амплитудой ω и временем корреляции

$$\tau_e = \tau_e^0 \exp\left(\frac{E_a}{kT}\right), \quad (3)$$

а также аддитивный температурно независимый член Δ_0 , учитывающий неоднородное уширение. Пользуясь стандартной теорией сужения спектров магнитного резонанса внутренним движением [30], можно записать

$$\gamma_e \Delta = \left[(\Omega_L^2 \tau_e)^{-1} + (\gamma_e \Delta_\infty)^{-1} \right]^{-1} + \gamma_e \Delta_0 \quad (4)$$

где γ_e – электронное гиромагнитное отношение; Ω_L^2 – средний квадрат амплитуды флуктуирующего локального поля на наблюдаемых парамагнитных центрах; Δ_∞ – ширина линии в статическом пределе (этот член устраняет расходимость при $\tau_e \rightarrow \infty$). Подгонка экспериментальных данных формулами (3), (4) при значениях параметров $E_a/k = 550$ К; $\Delta_0 = 27$ мТ; $\Delta_\infty = 160$ мТ; $\tau_e^0 \Omega_L^2 = 5 \cdot 10^5$ с⁻¹ показана на рис. 4 сплошной линией. Хотя значительное число подгоночных параметров, а также ограниченный диапазон изменения ширины линии не позволяют делать однозначных количественных выводов, на качественном уровне согласие с предложенной моделью представляется вполне разумным.

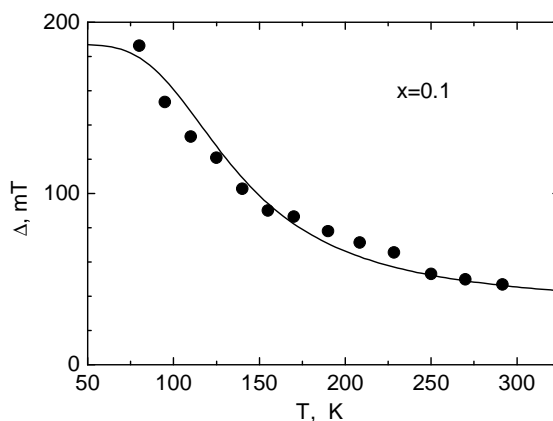


Рис. 4. Температурная зависимость ширины линии "B" в образце $LaGa_{1-x}Mn_xO_3$ ($x = 0.1$). Точки – эксперимент, кривая – расчет по формулам (3), (4) с параметрами, указанными в тексте.

Б. ЯМР

Другим методом исследования внутренних движений является измерение времени T_{1n} спин-решеточной релаксации ядер основной решетки кристалла. Как известно [30], скорость этой релаксации пропорциональна спектральной плотности $J(\omega_n)$ флуктуаций внутренних полей, вызывающих релаксационные переходы в ядерной спиновой системе, на частоте ЯМР $\omega_n = \gamma_n B_0$. В простейшем случае экспоненциального коррелятора с временем корреляции τ_c она определяется формулой:

$$T_{1n}^{-1} = \omega_L^2 \frac{\tau_c}{1 + \omega_n^2 \tau_c^2} \quad (5)$$

где ω_L^2 – средний квадрат амплитуды флуктуаций, – частота ЯМР. Таким образом, исследуя температурную зависимость T_{1n} , можно получить информацию о времени корреляции внутренних движений.

Основные ЯМР-параметры ядер, на которых проводились измерения, таковы: ^{69}Ga : спин $I = 3/2$; $^{69}\gamma_n/2\pi = 0.102$ Гц/Тл; природная распространенность $^{69}P = 60\%$; электрический квадрупольный момент (в единицах заряда электрона) $^{69}Q = 0.168 \times 10^{-28}$ м²; ^{71}Ga : $I = 3/2$; $^{71}\gamma_n/2\pi = 0.13$ Гц/Тл; $^{71}P = 40\%$; $^{71}Q = 0.106 \times 10^{-28}$ м².

Отметим, что изотоп ^{71}Ga имеет больший магнитный момент, а изотоп ^{69}Ga – больший электрический квадрупольный момент. Это обстоятельство оказалось весьма полезным при определении механизмов релаксации из сравнения данных для двух изотопов.

Тот факт, что оба изотопа Ga обладают ядерными спинами 3/2 и значительными электрическими квадрупольными моментами, несколько усложняет методику и интерпретацию результатов. Приходится иметь дело с четырехуровневыми спиновыми системами, демонстрирующими квадрупольно расщепленные спектры ЯМР: к центральному переходу $\pm 1/2$ добавляются два сателлита, $(3/2, 1/2)$ и $(-1/2, -3/2)$. Хорошо известно, что в таком случае кинетика восстановления сигналов ЯМР после импульсного насыщения состоит, в общем, из трех компонент с характерными скоростями $W_i = R_i W_0$, которые находятся из решения секулярного уравнения для населенностей. Здесь $i = 1, 2, 3$, а через W_0 обозначена самая медленная из скоростей (она соответствует релаксации суммарной продольной намагниченности образца). Значения W_0 и R_i зависят от механизма спин-решеточной релаксации в данном материале. Относительные амплитуды A_i этих компонент определяются, кроме того, условиями насыщения и выбором линии ЯМР, которая регистрируется в эксперименте. В наших опытах насыщался и регистрировался только центральный переход спектра. Можно показать, что в этом случае основной (не менее 90%) вклад в кривую восстановления дает только

одна компонента, причем при квадрупольном механизме релаксации она соответствует коэффициенту $R_1 = 1$, а при магнитном дипольном механизме – коэффициенту $R_3 = 6$.

Другое существенное обстоятельство, которое необходимо учитывать при измерениях спин-решеточной релаксации, связано с влиянием ядерной спиновой диффузии [31]. Если флуктуирующие локальные поля, вызывающие ядерную релаксацию, создаются спиновыми магнитными моментами парамагнитных центров (в нашем случае – ионов Mn^{3+}), то величина ω_L^2 в формуле (5) должна сильно (как r_{ij}^{-6}) зависеть от расстояния r_{ij} между данным ядром и ближайшим к нему парамагнитным ионом. Если ядерная спиновая диффузия достаточно эффективна, она усредняет эту зависимость, и наблюдаемая релаксация практически экспоненциальна (точнее, состоит из нескольких экспоненциальных компонент, см. выше). В противном случае кинетика каждой из компонент имеет вид "растянутой экспоненты" [32],

$$S_i(t) = A_i \exp\left(-\sqrt{\frac{t}{T_{1i}}}\right) \quad (6)$$

Здесь $T_{1i}^{-1} = R_i T_{1n}^{-1}$, а T_{1n}^{-1} определяется в нашем случае формулой (5) при значении локального поля [32,33]

$$\omega_L^2 = \frac{6.4\pi^3}{9} n_s^2 S(S+1) \hbar^2 \gamma_e^2 \gamma_n^2 \quad (7)$$

где n_s – концентрация парамагнитных центров.

Измерения показали, что хорошо разрешенная квадрупольная структура спектра ЯМР для обоих изотопов Ga наблюдается лишь в чистом галлате $LaGaO_3$ и при низких концентрациях Mn, $x = 0.005$. Из угловой зависимости этой структуры были определены квадрупольная частота ${}^{71}V_Q = 1.28$ МГц и параметр асимметрии $\eta = 0.27$. С повышением концентрации Mn полуширина центрального перехода растет от 1.2 кГц ($x = 0; 0.005$) до 25-30 кГц ($x = 0.2$). Сателлиты уширяются еще сильнее и при $x > 0.02$ становятся недоступными для наблюдения. Это уширение является неоднородным; как показал анализ, в него дают вклад как искажения градиента электрического поля, обусловленные частичным замещением Ga на Mn, так и статическая компонента дипольного магнитного поля от ионов Mn^{3+} , поляризованных в поле $B_0 = 7$ Тл. Последнее обстоятельство подтверждается температурной зависимостью ширины линии ЯМР.

Однородная часть уширения, оцененная по скорости затухания спинового эха, возрастает от 0.3-0.5 кГц при малых концентрациях Mn до нескольких кГц при $x = 0.1-0.2$. В последнем случае она также зависит от температуры и, как показывает анализ, в основном определяется относительно медленными флуктуациями дипольного магнитного поля от парамагнитных центров. Более подробные данные изложены в работе [34].

Основное внимание было уделено механизму ядерной спин-решеточной релаксации. При малых концентрациях парамагнитных центров ($x = 0$ и 0.005) кинетика восстановления намагниченности во всем исследованном температурном диапазоне была одноэкспоненциальной, причем отношение ${}^{71}T_{1n} / {}^{69}T_{1n}$ составляло 1.85. Хотя эта величина несколько меньше, чем $({}^{69}Q / {}^{71}Q)^2 = 2.5$, преобладание квадрупольного механизма релаксации при малых концентрациях Mn не вызывает сомнений. Температурная зависимость скорости релаксации ($\sim T^{-2.4}$) также удовлетворительно согласуется с квадрупольным механизмом для комбинационных спин-фононных процессов.

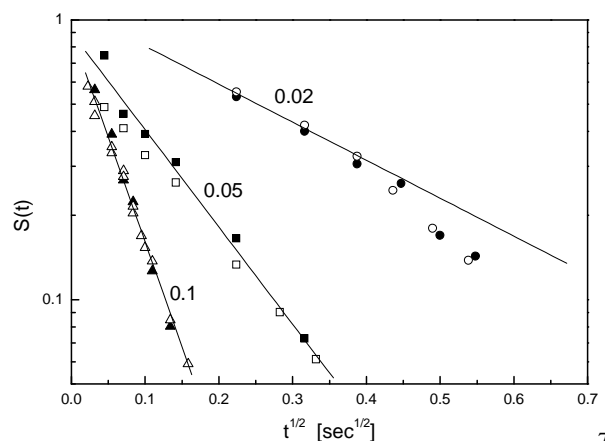
Наиболее существенные результаты получены на образцах с концентрациями $x \geq 0.02$. В этом случае (за исключением наиболее концентрированного из исследованных образцов, $x = 0.2$) кинетика релаксации была близка к "растянутой экспоненте" (6), см. рис. 5. Как видно из рисунка, скорости релаксации на всех концентрированных образцах оказались одинаковыми для обоих изотопов, ${}^{69}Ga$ и ${}^{71}Ga$. Это сразу позволяет исключить из рассмотрения квадрупольный механизм релаксации и сосредоточиться на магнитном механизме, обусловленном флуктуациями дипольных локальных полей, создаваемых электронными спинами ионов Mn^{3+} . При этом независимость T_{1n} от ядерного магнитного момента изотопа однозначно указывает, согласно формулам (5), (7), на реализацию предела "медленных движений",

$$\omega_n \tau_c \gg 1 \quad (8)$$

поскольку только в этом случае величина γ_n^2 , входящая как в множитель ω_L^2 , так и в величину ω_n^2 в знаменателе (5), сокращается и не влияет на результат.

Для дополнительной проверки при $x = 0.05$ были проведены измерения спин-решеточной релаксации на ядрах ${}^{139}La$ ($I = 7/2$; ${}^{139}\gamma_n/2\pi = 0.605$ Гц/Тл), обладающих значительно меньшим магнитным моментом по сравнению с обоими изотопами Ga. Полученные данные, обработанные с учетом многоуровневой системы $I = 7/2$,

Рис. 5. Кинетика спин-решеточной релаксации ядер ${}^{69}Ga$ (черные значки) и ${}^{71}Ga$ (светлые значки) при $T = 300$ К и различных концентрациях Mn (значения x показаны у кривых). Прямые линии соответствуют "растянутой экспоненте", см. (6).



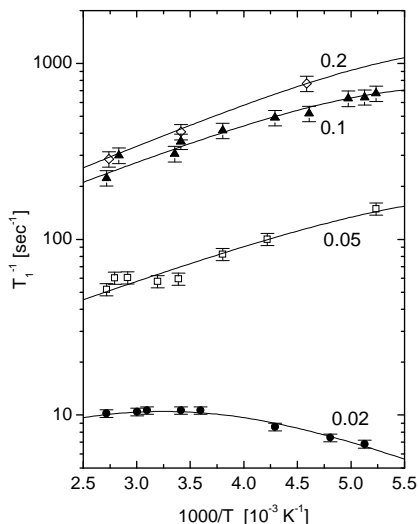


Рис. 6. Температурные зависимости скорости ядерной спин-решеточной релаксации галлия при концентрациях марганца $x = 0.02-0.2$ (указаны у кривых). Сплошные кривые – расчет по формулам (3), (10) с параметрами, приведенными в Табл. I.

также подтвердили выполнение условия "медленных движений" (8).

Температурные зависимости скоростей ядерной спин-решеточной релаксации галлия при различных концентрациях Mn показаны на рис. 6. Видно, что при $x = 0.02$ имеет место немонотонная зависимость с максимумом около $T = 300$ К, а в более концентрированных образцах наблюдается приблизительно экспоненциальный рост T_{1n}^{-1} с охлаждением. Подобные зависимости неоднократно наблюдались в ядерных спиновых системах с термоактивированным внутренним движением (см., напр., [30]), однако замедление релаксации при повышении температуры обычно ассоциировалось с пределом "быстрых движений",

$$\omega_n \tau_c \ll 1,$$

а максимум на кривой $T_{1n}^{-1}(T)$ – с условием $\omega_n \tau_c = 1$. И то, и другое не согласуется со сделанным выше выводом о справедливости неравенства (8).

Предположим теперь, что в качестве времени корреляции τ_c в формулах (5) и (8) выступает время электронной спин-решеточной релаксации T_{1e} ионов Mn^{3+} . Примем, далее, что причиной электронной релаксации является некое внутреннее движение с новым, значительно более коротким временем корреляции τ_e , которое подчиняется закону Аррениуса с энергией активации E_a , см. формулу (3), использованную при обсуждении данных ЭПР. В этом случае величина T_{1e}^{-1} определяется формулой, аналогичной (5), но с заменой τ_c на τ_e , а частоты ЯМР, $\omega_n \sim 5 \times 10^8$ с⁻¹, – на частоту ЭПР, $\omega_e \sim 10^{12}$ с⁻¹. Тогда, учитывая условие (8) и соотношение (5), имеем:

$$T_{1n}^{-1} = \left(\frac{\omega_L^2}{\omega_n^2} \right) \frac{\Omega_L^2 \tau_e}{1 + (\omega_e \tau_e)^2} \quad (10)$$

где Ω_L^2 играет роль среднего квадрата амплитуды флуктуирующего локального поля, индуцирующего релаксацию электронных спинов.

Результаты подгонки экспериментальных зависимостей $T_{1n}^{-1}(T)$ формулой (10) показаны на рис. 6 сплошными линиями. При подгонке учитывалось, что наблюдаемая на центральном переходе скорость релаксации, в соответствии со сказанным выше, равна $6 T_{1n}^{-1}$. Набор параметров, обеспечивших наилучшее согласие с экспериментом, приведен в Табл. I.

Таблица I. Параметры подгонки температурных зависимостей T_{1n} (рис. 6) формулами (3), (10)

x	E_a/k , К	ω_L/γ_n , Э	τ_{e0} , 10^{-14} с	Ω_L , 10^{10} с
0.02	550	9	13.5	2.0
0.05	500	22	3.0	2.5
0.1	550	46	3.0	2.5
0.2	580	59	2.0	2.5

Обсудим вкратце данные Табл. I. Подчеркнем прежде всего близость значений E_a , полученных для различных концентраций Mn, а также совпадение этой величины с оценкой энергии активации по данным ЭПР (раздел 3А). Далее, отметим, что использованные при подгонке значения амплитуды флуктуаций Ω_L по порядку величины согласуются с параметрами D и E спинового гамильтониана ионов Mn^{3+} [7,8,19,29]. Наконец, следующая из Табл. I квадратичная концентрационная зависимость ω_L согласуется с формулой (7). При этом значения n_s , полученные из сопоставления (7) с данными таблицы, оказываются в 5-10 раз ниже, чем номинальная концентрация Mn в образцах. Этот вывод согласуется с данными ЭПР для $x = 0.1$, где наблюдалось термоактивированное сужение линии. Таким образом, в термоактивированном движении, определяющем скорость ядерной релаксации Ga, участвуют далеко не все присутствующие в образцах ионы Mn^{3+} . Это представляется вполне разумным, если принять высказанное в разделе 3А предположение о том, что внутреннее движение обусловлено термоактивированными реориентациями ян-теллеровских конфигураций в кластерах, состоящих из нескольких ионов Mn^{3+} . Естественно, что в такие кластеры попадает лишь небольшая часть всех парамагнитных ионов, однако скорость реориентаций в них оказывается наиболее эффективной для спиновой релаксации. Отметим, что, кроме кластеров, источником потенциальных барьеров для ян-теллеровских реориентаций могут служить различные структурные дефекты, играющие роль центров пиннинга.

4. Заключение

Таким образом, проведенное в данной работе исследование спектров ЭПР в серии магниторазбавленных образцов манганитов-галлатов лантана, как и выполненные на тех же материалах измерения ядерной спин-решеточной релаксации галлия, дает основания говорить о существовании в этих материалах внутреннего термоактивированного

движения с энергией активации порядка 50 мэВ. Полученная оценка энергии активации 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 значительно ниже номинальной энергии ян-теллеровского расщепления состояния e_g . Он возникает за счет квадратичных вибронных взаимодействий с учетом ангармоничности и соответствует "обходной" траектории вокруг пика потенциальной энергии [36,37].

Термоактивированные реориентации ян-теллеровских искажений можно рассматривать как переходной этап от жесткого статического орбитального упорядочения 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]. 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. Очевидно, что 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, В.С. Вихнина и Ф.С. Джебарава – за полезные обсуждения. Работа поддержана грантом РФФИ 02-02-16219, Программой фундаментальных исследований РАН "Спин-зависимые эффекты в твердых телах и спинтроника" и грантом NSF CREST Project HRD-9805059.

Литература

1. J.M.D. Coey, M. Viret, 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. Каган, К.И. Кугель, УФН **171**, 577 (2001).
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. Magnet. Mat. **136-137**, 506 (1999).
10. J.B. Goodenough, A. Wold, R.J. Arnott, 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, 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. D.L. Huber, G. Alejandro, A. Caneiro, et al., Phys. Rev. B **60**, 12155 (1999).
19. J. Deisenhofer, M.V. Eremin, D.V. Zakharov, et al., Phys. Rev. B **65**, 104440 (2002).
20. P.W. Anderson, P.R. Weiss, Rev. Mod. Phys. **25**, 269 (1953).
21. Е.С. Гринберг, Б.И. Кочелаев, Г.Г. Халиуллин, ФТТ **23**, 397 (1981).
22. N. Jan, D. Stauffer, Intern. J. Mod. Phys. C **9**, 341 (1998).
23. M.T. Causa, M. Tovar, A. Caneiro, et al., Phys. Rev. B **58**, 3233 (1998).
24. V.A. Ivanshin, J. Deisenhofer, H.-A. Krug von Nidda, et al., Phys. Rev. B **61**, 6213 (2000).
25. F. Rivadulla, M.A. Lopez-Quintela, L.E. Hueso, et al., Phys. Rev. B **60**, 11922-11925 (1999).
26. V.A. Atsarkin, V.V. Demidov, G.A. Vasneva, K. Conder, Phys. Rev. B **63**, 092405 (2001).
27. V.A. Atsarkin, V.V. Demidov, F. Simon, et al., J. Magn. Magnet. Mat. **258-259**, 256 (2003).
28. V.A. Atsarkin, V.V. Demidov, G.A. Vasneva, D.G. Gotovtsev, Appl. Magn. Reson. **21**, 147 (2001).
29. G. Alejandro, M.C.G. Passeggi, D. Vega, et al., Phys. Rev. B **68**, 214429 (2003).
30. Ч. Сликтер, *Основы теории магнитного резонанса* (перевод с англ.), Мир, М. (1981), гл. 5.
31. Г.Р. Хуцишвили, УФН **87**, 211 (1965); **96**, 441 (1968).
32. И.В. Александров, *Теория магнитной релаксации*, Наука, М., 1975), гл. 7.
33. Ф.С. Джебарава, Ж.-Ф. Жакино, С.В. Степанов, Ядерная физика **65**, 2113 (2002).
34. N. Noginova, E. Arthur, T. Weaver, et al., Phys. Rev. B **69**, 024406 (2004).
35. U. Opik, M.H.L. Pryce, Proc. Roy. Soc. A **238**, 425 (1957).
36. А. Абрагам, Б. Блини, *Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов* (перевод с англ.), Мир, Москва (1973), т.2, с.256.
37. В.С. Вихнин, частное сообщение.