

08,04

Парамагнитный резонанс монокристаллов $\text{LaGaO}_3 : \text{Mn}$, выращенных методом бестигельной зонной плавки

© В.А. Важенин¹, А.П. Потапов¹, М.Ю. Артёмов¹, М.А. Салосин², А.В. Фокин¹,
И.Ф. Гильмутдинов², И.Р. Мухамедшин²

¹ Институт естественных наук Уральского федерального университета,
Екатеринбург, Россия

² Институт физики Казанского федерального университета,
Казань, Россия

E-mail: vladimir.vazhenin@urfu.ru

(Поступила в Редакцию 14 июля 2015 г.)

Исследован ЭПР-спектр легированных марганцем монокристаллов галлата лантана, выращенных методом бестигельной зонной плавки с оптическим нагревом. Обнаружено, что в отличие от кристаллов, выращенных методом Чохральского, в этих кристаллах ЭПР-центров марганца не наблюдается даже после высокотемпературного отжига на воздухе. В ромбоэдрической фазе проведено сравнение характеристик спектров центров Fe^{3+} и Gd^{3+} , наблюдаемых в кристаллах, полученных разными методами, определены недиагональные параметры четвертого ранга тригональных центров Fe^{3+} .

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России для Уральского федерального университета и по программе повышения конкурентоспособности Казанского федерального университета с использованием оборудования Федерального центра коллективного пользования физико-химических исследований веществ и материалов. ЭПР-измерения проведены на оборудовании Центра коллективного пользования „Современные нанотехнологии“ Уральского федерального университета.

1. Интерес к твердым растворам $\text{LaGaO}_3\text{--LaMnO}_3$ со структурой искаженного перовскита связан с тем, что галлат лантана, содержащий ионы группы железа, перспективен как материал для твердооксидных топливных элементов, мембран для отделения кислорода, твердоэлектролитных кислородных насосов и сенсоров, а манганит лантана является исходным соединением для создания материалов с колоссальным магниторезистивным эффектом.

В работах [1–4] методами электронного парамагнитного (ЭПР) и ядерного магнитного (ЯМР) резонансов в кристаллах твердых растворов $\text{LaMnO}_3\text{--LaGaO}_3$, выращенных методом Чохральского, прослежена эволюция указанных спектров под влиянием изменений в обменных взаимодействиях ионов марганца, обнаружено внутреннее термоактивированное движение, связанное с упорядочением ян-теллеровских конфигураций. С целью получения подробных данных о природе и концентрации парамагнитных центров авторами [5–8] предприняты исследования парамагнитного резонанса монокристаллов слаболегированного марганцем галлата лантана, выращенных по той же технологии. В ромбоэдрической и орторомбической фазах $\text{LaGa}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ детектированы центры Gd^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} и Mn^{4+} , определены параметры их тонкой структуры. Также сделан вывод, что ионы гадолиния, хрома и железа присутствуют в кристаллах как неконтролируемые примеси, а ионы марганца в зарядовом состоянии ($4+$) — результат нестехиометрии по кислороду. Обнаружено, что увеличение в кристалле концентрации марганца приводит к появлению интенсив-

ного спектра центров Mn^{2+} и уменьшению количества изолированных ионов Mn^{4+} .

Настоящая работа посвящена детальному исследованию парамагнитного резонанса легированных марганцем кристаллов галлата лантана, выращенных методом бестигельной зонной плавки с оптическим нагревом [9], и сравнению полученных данных с результатами [5–8].

2. Методом бестигельной зонной плавки (БЗПМ) кристаллы легированного марганцем (2 mol.%) галлата лантана выращены в Казанском федеральном университете на ростовой установке FZ-T-4000-N-VII-VPO-PC производства Crystal Systems Corp. (Япония). Для роста кристаллов использовались спрессованные цилиндрические поликристаллические заготовки $\text{LaGaO}_3 : \text{Mn}$, полученные твердофазным синтезом. Для синтеза использовались ОСЧ оксиды La_2O_3 , Ga_2O_3 и Mn_2O_3 . В связи с высокой летучестью галлия использовался 2% избыток Ga_2O_3 . Твердофазный синтез проходил при температуре 1150°C в течение 17 h в воздушной атмосфере. С целью равномерного распределения примеси марганца по объему шихта 3 раза перетиралась в агатовой ступке и процесс синтеза повторялся. Синтезированный порошок гидростатически спрессовывался под давлением 250 bar в цилиндрическую заготовку, которая затем отжигалась 12 h на воздухе при температуре 1450°C .

Рост кристаллов осуществлялся со скоростью 2 mm/h в кислородной атмосфере при давлении 5 ат с использованием для нагрева четырех галогенных ламп мощностью по 1 kW. Скорости вращения верхней и нижней поликристаллических заготовок составляли 20 rpm.

Размолотые в порошок монокристаллы были исследованы на дифрактометре D2 Phaser (Bruker). Экспериментальные положения рефлексов совпали с расчетными для галлата лантана, отсутствие дополнительных пиков говорит об отсутствии в кристаллах каких-либо нежелательных фаз.

Методом Чохральского (ЧМ) монокристаллы LaGaO_3 с примесью марганца (концентрация диоксида марганца в шихте 0,5, 2 и 5 mol.%, чистота используемых химикатов не хуже 99,99%) выращены в слабо окислительной атмосфере Г.Б. Лутцем в Университете Норфолка (Вирджиния, США).

Исследования методом ЭПР проводились на спектрометре трехсантиметрового диапазона EMX Plus фирмы Bruker в диапазоне температур 300–480 К с помощью автоматического гониометра.

Экспериментами по рассеянию рентгеновских лучей [10–11] и нейтронов [12–14] на порошковых образцах и монокристаллах LaGaO_3 было установлено существование при 420–430 К структурного перехода первого рода между ромбоэдрической и орторомбической фазами $P_{bnm}(D_{2h}^{16}) \leftrightarrow R\bar{3}c(D_{3d}^6)$, имеющими структуру искаженного перовскита. Указанный переход в монокристаллах галлата лантана, слаболегированного марганцем и содержащего неконтролируемые примеси гадолиния и железа, был зарегистрирован и методом парамагнитного резонанса [8]. В обеих упомянутых фазах, предполагая наличие кубической (хотя бы виртуальной) фазы, должны существовать сегнетоэластические домены, которые в литературе часто называют двойниками. В ромбоэдрической фазе имеются четыре типа доменов, углы между осями C_3 которых составляют 70,5 или 109,5° [5].

3. Окраска кристаллов (ЧМ), выращенных и легированных марганцем с концентрацией 0,5, 2, 5 mol.%, меняется от красной к темно-коричневой и, наконец, к черной. Кристаллы (БЗПМ), выращенные с примесью 2 mol.% марганца, оказались коричневыми и одинакового цвета по длине.

В этих образцах в отличие от кристаллов (ЧМ) доминирует ЭПР-спектр Fe^{3+} (ширина сигналов примерно в 1,5 раза больше), тогда как центры Gd^{3+} и Cr^{3+} крайне слабые (рис. 1). Однако главное отличие заключается в том, что полностью отсутствуют спектры двух- и четырехзарядного марганца (см. рис. 1), которые в кристаллах (ЧМ) были самыми интенсивными.

Учитывая условия выращивания кристаллов (БЗПМ) можно предположить, что этот факт обусловлен окислением марганца до более высоких степеней, детектирование парамагнитного резонанса которых при комнатной температуре затруднительно. Отжиг образцов в воздухе сначала при 540°C (5 h), а затем при 1000°C (12 h) не привел к сколько-нибудь заметным изменениям спектра.

Еще одной особенностью кристаллов (БЗПМ) является более выраженная, чем в образцах (ЧМ), полидоменность. Об этом свидетельствует заметно большая интенсивность на рис. 1 сигналов Fe^{3+} с $\theta = 70,5^\circ$ (13,

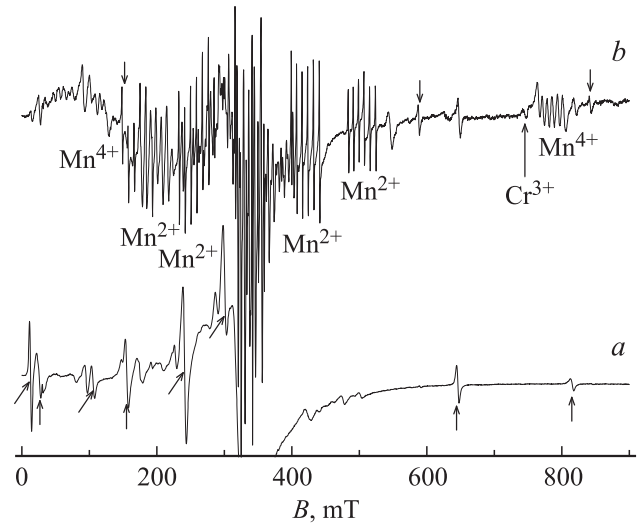


Рис. 1. ЭПР-спектр (первая производная спектра поглощения) галлата лантана с примесью 2% Mn в ромбоэдрической фазе при $\mathbf{B} \parallel C_3$, где \mathbf{B} — индукция магнитного поля. (a) — образец, выращенный методом зонной плавки, (b) — методом Чохральского. Верхние стрелки — переходы центров Gd^{3+} в домене с $C_3 \parallel B$, нижние стрелки — переходы ионов Fe^{3+} в домене с $C_3 \parallel B$, наклонные стрелки — переходы ионов Fe^{3+} в доменах с $\theta = 70,5^\circ$.

105, 240 и 301 mT), обусловленных парамагнитными центрами в альтернативных доменах ромбоэдрической фазы. Кроме того, в результате измерений полярной угловой зависимости положений переходов центров железа (рис. 2) были детектированы сигналы от двух доменов, оси C_3 которых приблизительно лежат в одной плоскости.

В одном из исследованных образцов (БЗПМ) обнаружено наличие двух кристаллических блоков, оси C_3 которых развернуты на $\approx 9^\circ$. Это хорошо видно на угловой зависимости центров Fe^{3+} (см. рис. 2), аналогичные зависимости наблюдаются и для центров Gd^{3+} . Следует отметить, что эти блоки замечены только в одном домене.

Измерения, проведенные на образцах (БЗПМ) в орторомбической фазе, показали адекватность параметров спинового гамильтониана триклинных центров Fe^{3+} , полученных в [7].

4. В работе [5] параметры спинового гамильтониана центров Fe^{3+} (образцы ЧМ), локализованных в позиции галлия и имеющих в высокотемпературной фазе симметрию S_6 , были определены используя результаты измерений спектров лишь в параллельной ($\mathbf{B} \parallel \mathbf{z} \parallel C_3$) и перпендикулярной ($\mathbf{B} \perp C_3$) ориентациях ($g_{\parallel} = 2,002$, $g_{\perp} = 2,004$, $b_{20} = 3664$ MHz, $b_{40} = -273$ MHz, $|b_{43}| = 7450$ MHz, $T = 438$ K). Оценка величины недиагонального параметра b_{43} стала возможной благодаря наличию при $\mathbf{B} \parallel C_3$ запрещенного, но интенсивного перехода, наблюдаемого в поле 238 mT вблизи расталкивания состояний $+1/2$ и $-5/2$. Из двух

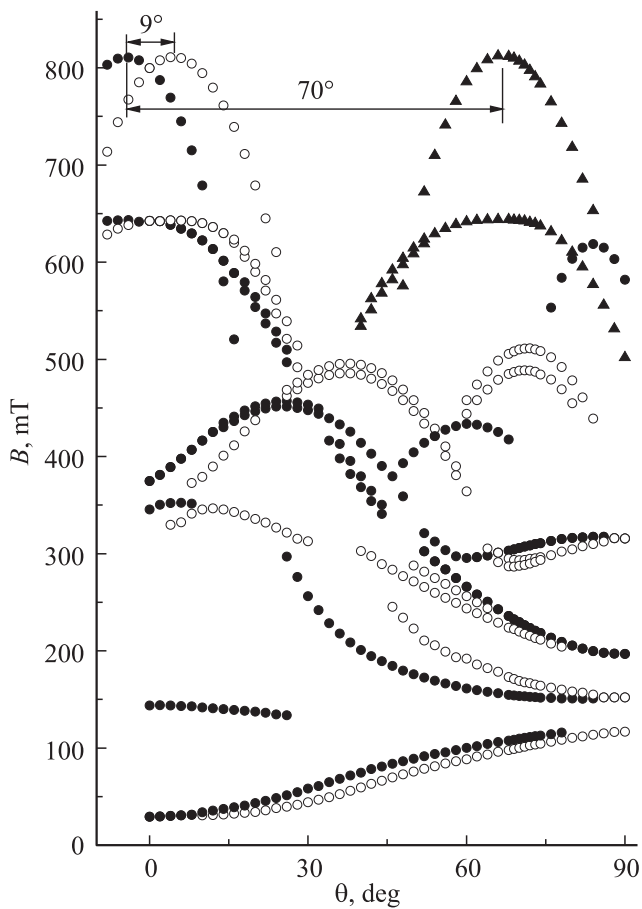


Рис. 2. Ориентационное поведение переходов центров Fe^{3+} в образце (БЗПМ) в ромбоэдрической фазе приблизительно в плоскости C_3-C_3 двух доменов. Расщепление сигналов при произвольных углах θ обусловлено наличием двух магнитно неэквивалентных центров. Положения сигналов в блоках, оси C_3 которых развернуты на $\approx 9^\circ$, представлены черными и белыми точками соответственно, треугольниками — положения переходов во втором домене.

ориентаций ($\mathbf{B} \parallel C_3, \mathbf{B} \perp C_3$) были получены и параметры тонкой структуры ионов Gd^{3+} , замещающих ионы лантана в позиции с симметрией D_3 .

В системе координат $\mathbf{z} \parallel C_3$ при произвольной ориентации осей x, y спиновый гамильтониан Fe^{3+} имеет вид [15]

$$H = g\beta(\mathbf{BS}) + 1/3b_{20}O_{20} + 1/60[b_{40}O_{40} + b_{43}O_{43} + c_{43}\Omega_{43}], \quad (1)$$

где g — g -тензор, β — магнетон Бора, \mathbf{S} — спиновый оператор, b_{nm}, c_{nm} — параметры тонкой структуры, O_{nm}, Ω_{nm} — косинусоидальные и синусоидальные спиновые операторы Стивенса. Вращением системы координат вокруг \mathbf{z} один из параметров b_{43} или c_{43} можно обратить в ноль [16], при этом величина $|b_{43}| = (b_{43}^2 + c_{43}^2)^{1/2}$ сохраняется.

В структуре галлата лантана имеется две позиции Ga^{3+} , связанные отражением, в связи с чем в магнитном резонансе наблюдается два магнитно неэквивалентных (МНЭ) центра Fe^{3+} , обуславливающие в произвольной ориентации магнитного поля дублетное расщепление сигналов тонкой структуры (рис. 2).

Полагая, вслед за авторами [17–18], что спиновые гамильтонианы МНЭ-центров отличаются лишь знаками b_{43} и c_{43} , была сделана попытка описания ориентационного поведения сигналов. Оказалось, что угловую зависимость положений ЭПР-сигналов Fe^{3+} двух блоков (рис. 2), допуская, что они отличаются как полярными, так и азимутальными углами, гамильтонианом (1) описать нельзя. Мы предположили, что такой результат обусловлен изменением при измерении полярной зависимости, приведенной на рис. 2, азимутального угла φ . Это предположение обусловлено тем фактом, что исследуемая плоскость не содержала оси C_3 двух блоков и альтернативного домена.

Поэтому было предпринято измерение полярной угловой зависимости спектров Gd^{3+} (рис. 3) и Fe^{3+}

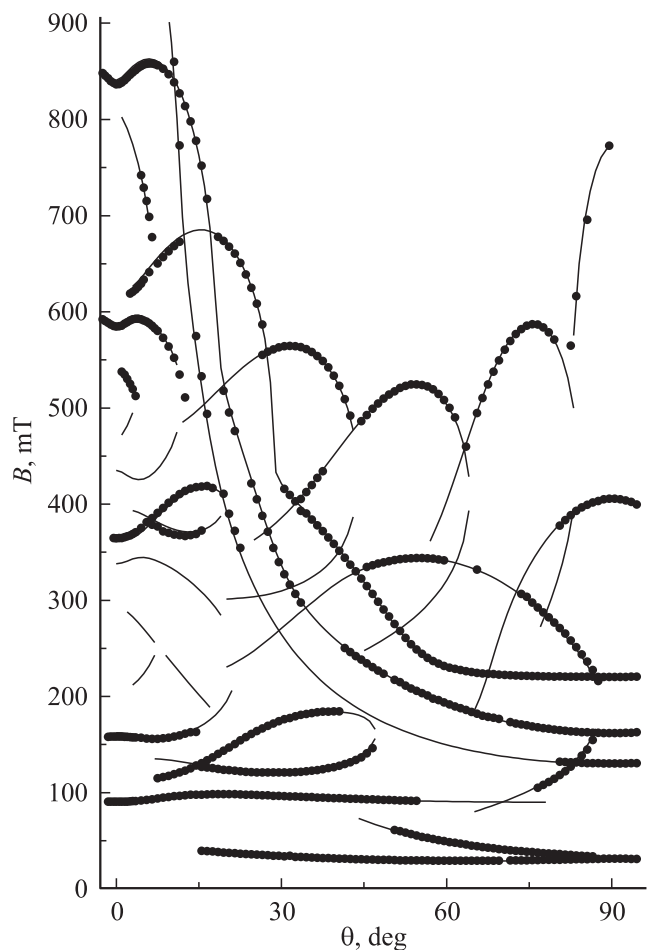


Рис. 3. Полярная угловая зависимость положений переходов тригональных центров Gd^{3+} в ромбоэдрической фазе (образец ЧМ), точки — эксперимент, кривые — расчет с параметрами спинового гамильтониана [5].

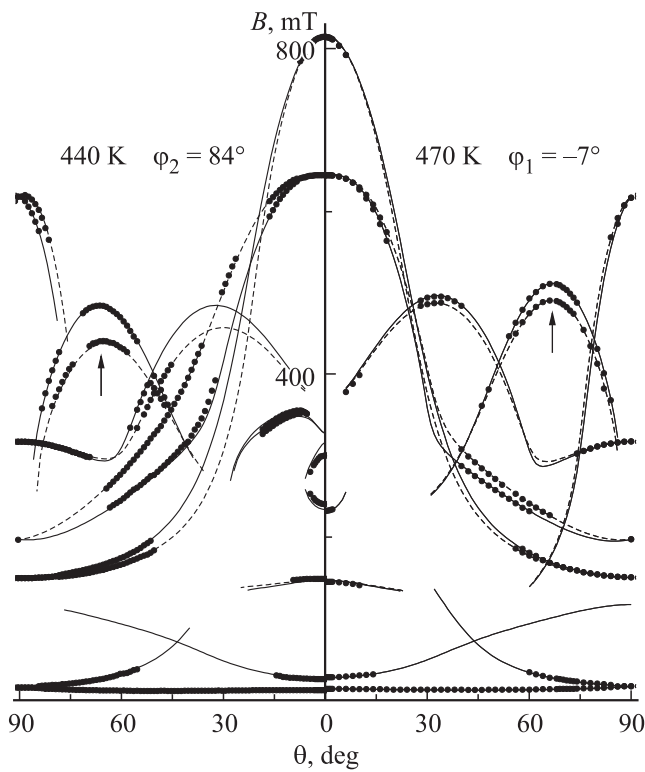


Рис. 4. Полярные угловые зависимости положений переходов тригональных центров Fe^{3+} ромбоэдрической фазы (образец ЧМ) в двух ортогональных плоскостях. Точки — эксперимент при 440 и 470 К, сплошные и штриховые кривые — расчет с параметрами (2) для двух МНЭ-центров при указанных углах φ . Стрелками помечены переходы между уровнями энергии $4 \leftrightarrow 5$ (нумерация снизу).

(рис. 4) на образце (ЧМ) в двух ортогональных плоскостях, обеспечивая постоянство угла φ . На указанных (рис. 3,4) и следующих рисунках расчетные кривые отображены только при тех значениях углов и полей, где вероятности соответствующих переходов меньше максимальных не более, чем в 10 раз. Отсутствие экспериментальных точек на кривых — как правило, результат перекрытия исследуемых сигналов с интенсивными переходами других центров.

На рис. 3 видно, что нетривиальное ориентационное поведение сигналов центров Gd^{3+} , магнитная кратность которых равна единице, достаточно хорошо описывается параметрами [5]. Однако ориентационное поведение спектра Fe^{3+} , а именно сильную зависимость среднего значения положений дублетных сигналов от угла φ (рис. 4), в рамках сделанных предположений описать не удалось.

В связи с этим для объяснения наблюдаемых эффектов была рассмотрена возможность учета недиагональных компонент $g_{xy} = -g_{yx}$, разрешенных симметрией для данных центров [19,20], а также допущения сильной анизотропии g -тензора в плоскости xu . Указанные слабые спиновые гамильтонианы в принципе приводят

к зависимости центра тяжести положений дублетных сигналов от угла φ , но требуют нереальных значений g_x , g_y и g_{xy} .

В то же время детальное рассмотрение структуры галлата лантана в ромбоэдрической фазе показало, что две позиции Ga^{3+} переходят друг в друга поворотом на 180 вокруг оси **a** (или **b**) гексагональной системы координат либо отражением в плоскости $\perp \mathbf{a}$ (или **b**). Такая трансформация центров Fe^{3+} , локализованных в позициях ионов галлия, в системе координат $z \parallel C_3, y \parallel \mathbf{a}$ ведет к изменению в спиновом гамильтониане только знака параметра c_{43} . В системе координат $z \parallel C_3, x \parallel \mathbf{a}$ указанные МНЭ-центры будут иметь противоположные знаки лишь у параметра b_{43} . В прочих системах координат, повернутых вокруг **z**, связь между спиновыми гамильтонианами МНЭ-центров более сложная. Следует отметить, что для центров симметрии S_6 нет никаких оснований предполагать, что в системах координат ($z \parallel C_3, x \parallel \mathbf{a}$ или $z \parallel C_3, y \parallel \mathbf{a}$) какой-то параметр из b_{43}, c_{43} обращается в ноль.

В результате оптимизации параметров тонкой структуры с использованием двух полярных угловых зависимостей, измеренных в ортогональных плоскостях и приведенных на рис. 4, для недиагональных параметров четвертого ранга двух МНЭ-центров были получены следующие значения

$$b_{43}(1) = 7013 \text{ MHz}, \quad c_{43}(1) = 2604 \text{ MHz},$$

$$b_{43}(2) = 4771 \text{ MHz}, \quad c_{43}(2) = -5761 \text{ MHz}. \quad (2)$$

Расчетная азимутальная зависимость с параметрами (2) отличается от приведенной на рис. 5 только сдвигом

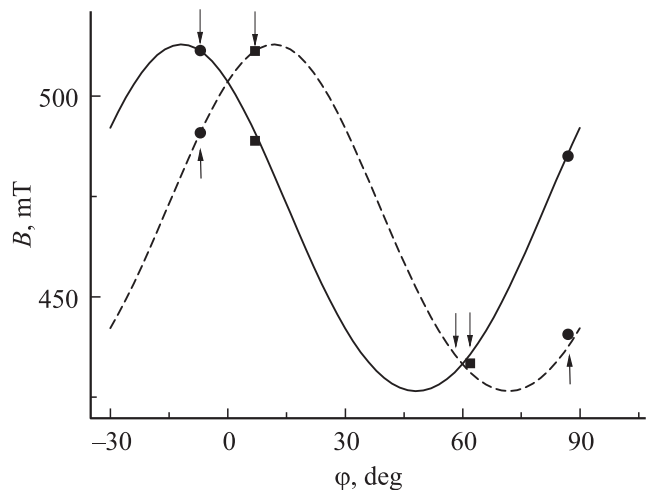


Рис. 5. Расчетная азимутальная зависимость положений переходов $4 \leftrightarrow 5$ МНЭ-центров при $\theta = 66^\circ$ (см. рис. 4) с параметрами (2), штриховая кривая — $c_{43} > 0$, сплошная — $c_{43} < 0$. Нижними стрелками отмечены азимутальные углы, при которых проведены измерения на образце (ЧМ), верхними — углы, реализовавшиеся в блоках образца (БЗПМ), точки — экспериментальные положения сигналов данного перехода.

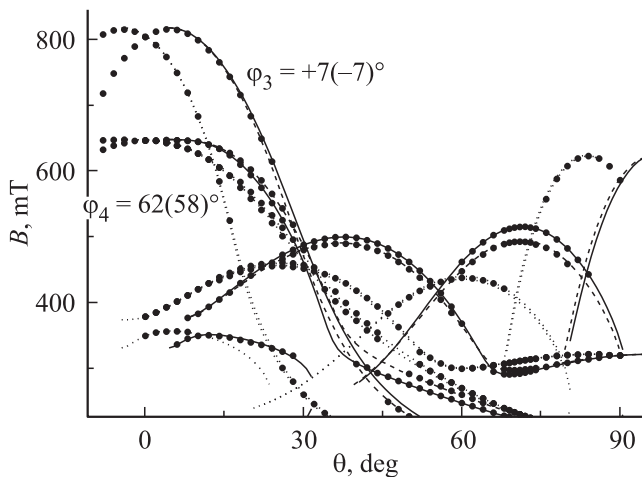


Рис. 6. Ориентационное поведение переходов тригональных центров Fe^{3+} в двух блоках кристалла (образец БЗПМ, ромбоэдрическая фаза), точки — эксперимент, кривые — расчет с параметрами (3), сплошная и штриховая кривые соответствуют расчетам с разными знаками c_{43} для блока с $\varphi = 7(-7)^\circ$, пунктирные — для второго блока с малым расщеплением за счет $\pm c_{43}$.

по углу φ на 5° . После перехода в систему координат $z \parallel C_3$, $y \parallel a$ при $T = 470$ К путем поворота на 5° получают следующие величины параметров тригональных центров Fe^{3+}

$$g = 2.002(3), \quad b_{20} = 3620(5) \text{ MHz}, \quad b_{40} = -270(5) \text{ MHz}$$

$$b_{43} = 6100(30) \text{ MHz}, \quad c_{43} = \pm 4330(30) \text{ MHz},$$

$$|b_{43}| = 7480 \text{ MHz}. \quad (3)$$

Наилучшее описание экспериментальных зависимостей на рис. 4 реализуется при $\varphi_1 = -7^\circ$ и $\varphi_2 = 84^\circ$, т.е. плоскости, в которых проводились измерения, были действительно практически ортогональными.

Качество описания параметрами (3) спинового гамильтониана (1) экспериментального ориентационного поведения положений сигналов двух блоков на образце (БЗПМ) показано на рис. 6, согласно зависимостям рис. 5 измерения проведены при $\varphi_3 = +7(-7)^\circ$ и $\varphi_4 = 62(58)^\circ$ (сделать выбор из приведенных вариантов углов в наших экспериментах невозможно). Следовательно, наблюдаемые кристаллические блоки в образце (БЗПМ) имеют не только разворот осей C_3 на угол $\approx 9^\circ$, но и демонстрируют ≈ 60 -ный поворот в плоскости $\perp C_3$. Как видно, полученные параметры хорошо согласуются с величинами, определенными в [5], тем более что измерения проведены при различных температурах.

Следует отметить, что азимутальные зависимости, аналогичные приведенным на рис. 5, наблюдались авторами [21,22] для МНЭ-центров Fe^{3+} , локализованных в позициях алюминия или галлия с симметрией S_4 и S_6 , в монокристаллах гранатов (YGaG , YAlG , LuAlG ,

LuGaG , пространственная группа $Ia\bar{3}d(O_h^{10})$), а также в работах [17,23] для центров Fe^{3+} и Mn^{2+} , занимающих позицию кальция (S_6) в кальците (пространственная группа $R\bar{3}c(D_{3d}^6)$). В работах [21, 22] тригональные параметры спинового гамильтониана были получены в системах координат, определенных для каждого из МНЭ-центров и повернутых вокруг C_3 относительно кристаллической оси в противоположных направлениях. Авторами [17,23] сделана оценка лишь тригонального параметра c_{43} , имеющего разные знаки у двух МНЭ-центров, тогда как приведенные в [17] спектры указывают на наличие $b_{43} \neq 0$.

5. В ромбоэдрической фазе кристаллов $\text{LaGa}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$, выращенных методом бестигельной зонной плавки с оптическим нагревом, проведены ЭПР-исследования центров Fe^{3+} и Gd^{3+} . Обнаружены спектры, обусловленные парамагнитными ионами, находящимися в различных сегнетоэластических доменах, а также кристаллических блоках. В отличие от кристаллов, выращенных методом Чохральского, в этих кристаллах ЭПР-спектров марганца не наблюдается даже после высокотемпературного отжига на воздухе. Обнаружено, что наблюдаемые спектры идентичны спектрам, исследованным в кристаллах, выращенных методом Чохральского. Детальное исследование ориентационного поведения спектров позволило уточнить диагональные параметры спинового гамильтониана, а также определить недиагональные параметры четвертого ранга тригональных центров Fe^{3+} , локализованных в двух трансляционно-неэквивалентных позициях домена.

Список литературы

- [1] N. Noginova, G. B. Loutts, E. S. Gillman, V. A. Atsarkin, A.A. Verevkin. Phys. Rev. B **63**, 174 414 (2001).
- [2] В.А. Ацаркин, В.В. Демидов, Д.Г. Готовцев, Н.Е. Ногинова, Д. Байтоқ, Р. Бах. ЖЭТФ **126**, 229 (2004).
- [3] N. Noginova, E. Arthur, T. Weaver, G.B. Loutts, V.A. Atsarkin, D.G. Gotovtsev. Phys. Rev. B **69**, 024 406 (2004).
- [4] N. Noginova, R. Bah, D. Bitok, V.A. Atsarkin, V.V. Demidov, S.V. Gudenko. J. Phys.: Condens. Matter **17**, 1259 (2005).
- [5] В.А. Важенин, А.П. Потапов, В.Б. Гусева, М.Ю. Артёмов. ФТТ **51**, 869 (2009).
- [6] В.А. Важенин, А.П. Потапов, В.Б. Гусева, М.Ю. Артёмов. ФТТ **52**, 480 (2010).
- [7] В.А. Важенин, А.П. Потапов, М.Ю. Артёмов, В.Б. Гусева. ФТТ **52**, 1732 (2010).
- [8] В.А. Важенин, В.Б. Гусева, А.В. Фокин, А.П. Потапов, М.Ю. Артёмов. ФТТ **53**, 721 (2011).
- [9] C. Kooy, H.J.M. Couwenberg. Philips Techn. Rundschau **23**, 143 (1961/62).
- [10] S.B. Ubizskii, L.O. Vasylechko, D.I. Savytskii, A.O. Matkovskii, I.M. Syvorotka. Supercond. Sci. Technol. **7**, 766 772 (1994).
- [11] M.L. Sanjuan, V.M. Orera, R.I. Merino, J. Blasco. J. Phys.: Condens. Matter **10**, 11 687 (1998).
- [12] W. Marti, P. Fischer, F. Altorfer, H.J. Scheel, M. Tadin. J. Phys.: Condens. Matter **6**, 127 (1994).

- [13] W. Marti, P. Fischer, J. Schefer, F. Kubel. *Z. Kristallogr.* **211**, 891 (1996).
- [14] C.J. Howard, V.J. Kennedy. *J. Phys.: Condens. Matter* **11**, 3229 (1999).
- [15] С.А. Альтшулер, Б.М. Козырев. Электронный парамагнитный резонанс. М., Наука, 1972. С. 120.
- [16] М.Л. Мейльман, М.И. Самойлович. Введение в спектроскопию ЭПР-активированных монокристаллов. М., Атомиздат, 1977. С. 81.
- [17] L.M. Matarrese, C. Kikuchi. *J. Chem. Phys.* **33**, 601 (1960).
- [18] Ю.А. Шерстков, В.И. Черепанов, В.А. Важенин, К.М. Золотарева, Е.Л. Румянцев. *Изв. АН СССР. Сер. физ.* **39**, 710 (1975).
- [19] F.K. Kneubuhl. *Helv. Phys. Acta* **35**, 259 (1962).
- [20] Г.И. Маловичко, В.Г. Грачев, С.Н. Лукин. *ФТТ* **28**, 991 (1986).
- [21] S. Geshwind. *Phys. Rev.* **121**, 363 (1961).
- [22] L. Rimai, T. Kushida. *Phys. Rev.* **143**, 161 (1966).
- [23] S. A. Marshall, A. R. Reinberg. *Phys. Rev.* **132**, 134 (1963).