

Изучение спиновой динамики системы $(\text{La}_{1-y}\text{Pr}_y)_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ методом ЭПР

© С.В. Гуденко, А.Ю. Якубовский, О.Ю. Горбенко*, А.Р. Кауль*

Российский научный центр „Курчатовский институт“,
123182 Москва, Россия

* Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
119899 Москва, Россия

E-mail: gudenko@imp.kiae.ru

(Поступила в Редакцию 23 марта 2004 г.)

Изучен ЭПР ионов Mn системы $(\text{La}_{1-y}\text{Pr}_y)_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ в широких диапазонах температур ($4 < T < 600$ К) и концентраций Pr ($0 \leq y \leq 1$), а также при изотопическом замещении кислорода ^{16}O на ^{18}O . При понижении температуры для всех составов идентифицированы переходы в магнитоупорядоченное состояние. Построены магнитные фазовые диаграммы для систем с разными изотопами кислорода. Они включают в себя парамагнитные, ферромагнитные и антиферромагнитные области. В парамагнитной области при температурах, не слишком близких к температурам фазовых переходов, ширина линии от ионов Mn $\Delta H_{pp}(T)$ связана с магнитной восприимчивостью $\chi(T)$ соотношением $\Delta H_{pp}(T) = [\chi_0/\chi(T)]\Delta H_{pp}(\infty) + \Delta H_0$, где $\Delta H_{pp}(\infty)$ — ширина обменно суженной линии в высокотемпературном приближении; $\chi_0 \propto 1/T$ — восприимчивость невзаимодействующих ионов; ΔH_0 — остаточная ширина, обусловленная пористостью образца, а также разбросом резонансных полей в неориентированных частицах порошкового образца. Анализ данных по $\Delta H_{pp}(\infty)$, ΔH_0 и $\chi(T)$ позволил оценить величины симметричного и антисимметричного обменных взаимодействий ионов Mn и некубической компоненты кристаллического поля ионов кислорода. В пределах погрешности эксперимента эти параметры не зависят от изотопа кислорода.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (проект № 02-02-16357), INTAS (проект № 01-2008), CRDF (проект RP2-2355-MO-02).

1. Введение

Интенсивное изучение в последнее время перовскитных манганитов с общей формулой $\text{A}_{1-x}\text{A}'_x\text{MnO}_3$, где $\text{A} = \text{La}, \text{Pr}$ или другой редкоземельный элемент, $\text{A}' = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$, связано с наблюдением в них эффекта колоссального магнетосопротивления [1–3]. Эти соединения демонстрируют тесную связь между транспортными, магнитными и структурными свойствами. Уровень допирования двухвалентными катионами A' определяет соотношение между количеством ионов Mn^{3+} и Mn^{4+} , а средний ионный радиус катионов $\langle r_A \rangle$ — степень отклонения структуры от идеального кубического перовскита.

В соединении $(\text{La}_{1-y}\text{Pr}_y)_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ уровень допирования остается постоянным при изменении концентрации Pr (y) от 0 до 1 и соответствующем уменьшении среднего ионного радиуса катиона $\langle r_A \rangle$ от 1.21 до 1.18 Å. При этом происходит существенное изменение низкотемпературного фазового состояния: при $0 < y < 0.6$ — это ферромагнитный (FM) металл, при $0.6 \leq y \leq 0.8$ — неоднородная смесь ферро- и антиферромагнитных (AFM) и соответственно проводящих и диэлектрических областей, при $0.8 < y \leq 1.0$ — диэлектрик со скошенной антиферромагнитной структурой (SAFM). В области $0.6 \leq y \leq 0.8$ материал оказывается очень чувствительным к различным физическим воздействиям, в частности металлическое состояние может переходить в диэлектрическое даже при столь слабом возмущении, как изотопическое замещение кислорода ^{16}O на ^{18}O [4]. Свойства магнитоупорядоченных фаз

в этой области составов подробно изучены в [5,6] методом дифракции нейтронов. В данной работе предпринята попытка изучения магнитных свойств системы $(\text{La}_{1-y}\text{Pr}_y)_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ методом ЭПР.

Как показано в [7], источником сигнала ЭПР в манганитах являются все имеющиеся в образце ионы марганца: Mn^{3+} и Mn^{4+} . Они связаны довольно сильным обменным взаимодействием, так что реализуются условия узкого фононного горла и соответственно наблюдается одна общая обменно суженная линия. В пренебрежении спин-решеточной релаксацией зависимость ее ширины от температуры описывается выражением [8]

$$\Delta H_{pp}(T) = \frac{\chi_0(T)}{\chi(T)} \cdot \Delta H_{pp}(\infty). \quad (1)$$

Здесь $\Delta H_{pp}(T)$ — ширина линии (расстояние по полю между пиками производной кривой поглощения) при температуре T ; $\chi_0(T) \propto 1/T$ — магнитная восприимчивость невзаимодействующих спинов; $\chi(T)$ — экспериментально наблюдаемая восприимчивость; $\Delta H_{pp}(\infty)$ — ширина обменно суженной линии в высокотемпературном пределе, когда большинство собственных значений гамильтониана изотропного обменного взаимодействия между спинами Mn

$$H_{ex} = - \sum_{i < j} J_{ij} \mathbf{S}_i \mathbf{S}_j \quad (2)$$

много меньше $k_B T$ (k_B — постоянная Больцмана). Ширина линии $\Delta H_{pp}(\infty)$ определяется известным соот-

ношением [9]

$$\Delta H_{pp}(\infty) \simeq \left(\frac{\hbar}{g\mu_B} \right) \frac{\alpha M_2}{\omega_{ex}}, \quad (3)$$

где M_2 — второй момент линии, $\omega_{ex} \simeq J/\hbar$ — характерная обменная частота, μ_B — магнетон Бора, g — фактор магнитного расщепления, \hbar — постоянная Планка, α — безразмерная константа порядка единицы, ее конкретное значение может несколько различаться в разных теориях обменного сужения.

В работах [8,10] показано, что для соединений с немагнитными ионами А и А' величина второго момента M_2 определяется в основном антисимметричным обменным взаимодействием Дзялошинского–Мория

$$H_{DM} = \sum_{i < j} D_{DMij} [\mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_j] \quad (4)$$

и некубической компонентой кристаллического поля, возникающей при деформации кислородных октаэдров, окружающих ионы Mn. Анализ экспериментальных данных по $\Delta H_{pp}(\infty)$ позволил оценить параметры этих взаимодействий и их зависимость от температуры и состава исследуемых систем.

В настоящей работе проведены измерения ЭПР на двух сериях порошковых образцов состава $(La_{1-y}Pr_y)_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ с природным (^{16}O) и обогащенным по ^{18}O кислородным составом и $y = 0.0, 0.25, 0.5, 0.6, 0.7, 0.75, 1.0$ (далее будет использовано обозначение LPCM-100y-16(18)). При температурах, не слишком близких к температурам фазовых переходов, экспериментально наблюдаемая зависимость ширины линии от температуры для порошковых образцов с $0 \leq y \leq 1$ связана с магнитной восприимчивостью $\chi(T)$, полученной интегрированием спектра, несколько модифицированным соотношением (1)

$$\Delta H_{pp}(T) = \frac{\chi_0}{\chi(T)} \Delta H_{pp}(\infty) + \Delta H_0. \quad (5)$$

Были получены зависимости величин $\Delta H_{pp}(\infty)$ и ΔH_0 от y и изотопического кислородного состава и оценены параметры, определяющие эти величины. По характерным изменениям спектров ЭПР и магнитной восприимчивости $\chi(T)$ определены температуры переходов в ферромагнитное (T_{FM}) и антиферромагнитное (T_{AFM}) состояния и построена магнитная фазовая диаграмма системы.

2. Образцы и методика измерений

2.1. Синтез образцов. Образцы состава $(La_{1-y}Pr_y)_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ с содержанием Pr $y = 0.0, 0.25, 0.5, 0.6, 0.7, 0.75, 1.0$ были приготовлены в виде порошка с применением так называемого „бумажного синтеза“.

Водный раствор смеси нитратов La, Pr, Ca и Mn, взятых в необходимых соотношениях, наносился на беззольные бумажные фильтры, которые после сушки при $120^\circ C$ подвергались сжиганию. Получившийся при этом оксидный продукт прокаливался при $700^\circ C$ на воздухе в течение двух часов. Затем порошок спрессовывался в таблетки, которые отжигались на воздухе при $1200^\circ C$ в течение 12 часов.

Для ЭПР экспериментов таблетки размалывались в порошок с характерным размером гранул в несколько μm . Процесс обогащения составов изотопами кислорода проводился при $950^\circ C$ при давлении кислорода 1 atm. Одновременно отжигались два образца одинакового состава: один в атмосфере ^{16}O (с обогащением 99.7%), другой в атмосфере ^{18}O (с обогащением 93%). Платиновые тигли с порошками помещались в кварцевые трубки, установленные в печи параллельно друг другу. Каждая трубка являлась частью замкнутого контура, в одном циркулировал кислород ^{16}O , в другом — ^{18}O . Образцы отжигались в течение 48 часов при температуре $950^\circ C$, а затем медленно охлаждались до комнатной температуры. Содержание ^{18}O в образцах оценивалось по изменению их веса после изотопного обогащения и во всех случаях было не ниже 80%. Образцы с $y = 0.75$ были проверены на стехиометрию по кислороду при помощи методов дифракции нейтронов (на порошке) и иодометрического титрования. Разница в содержании кислорода в образцах с разными изотопами не превышала 0.002.

Методом дифракции рентгеновских лучей проверялась однофазность образцов всех составов. Этим же методом было показано, что все образцы имеют орторомбическую кристаллическую структуру $Pnma$ (№ 62). Параметры элементарной ячейки в этой пространственной группе связаны с параметром кубического перовскита $a_c \approx 3.8 \text{ \AA}$ соотношениями $a \approx c \approx \sqrt{2}a_c$, $b \approx 2a_c$.

Структурные, транспортные и магнитоструктурные исследования образцов изучаемой системы выполнены в работах [5,6,11]. Во всем диапазоне температур (4.2–300 K) и содержания Pr ($y = 0-1$) степень орторомбичности, характеризующая относительным отклонением параметров решетки a, c и $b/\sqrt{2}$ друг от друга, не превышала 0.5–0.6%. Наибольшее отклонение наблюдалось для составов с $y \geq 0.75$. Помимо неравенства параметров ячейки отличие кристаллической структуры от решетки идеального перовскита состоит в том, что угол связи Mn–O–Mn вследствие подворотов октаэдров кислорода становится отличным от 180° . Так, величина среднего валентного угла при комнатной температуре для образцов с $y = 0$ составляет $\varphi = 160.1^\circ$ и линейно уменьшается с ростом содержания Pr до $\varphi = 156.5^\circ$ при $y = 1.0$. При комнатной температуре кислородные октаэдры являются почти регулярными, т. е. все три независимые длины связей Mn–O1 (вдоль оси b), Mn–O21 и Mn–O22 (в плоскости $a-c$) мало отличаются друг от друга. При понижении температуры и приближении к области фазовых переходов возникают ян-теллеровские

искажения решетки. Для образцов с $y \geq 0.5$ значение параметра

$$\sigma_{JT} = \sqrt{\frac{\sum_i [(Mn-O)_i - \langle Mn-O \rangle]^2}{3}} \quad (6)$$

достигает заметных величин порядка 10^{-2} \AA . Заметим также, что в парамагнитной области отличие в структурах данных для образцов с разными изотопами кислорода не превышало ошибки измерений.

При понижении температуры образцы всех составов переходят в магнитоупорядоченное состояние, вид которого зависит как от содержания Pr, так и от изотопного замещения [5,6]. При $y \leq 0.5$ — это коллинеарные FM структуры с магнитным моментом, лежащим в плоскости $a-c$ в направлении c , и в насыщении, равном $3.40 \mu_B$ на один ион Mn. При $y \geq 0.6$ наблюдаются существенные отличия для образцов с разными изотопами кислорода. Для образцов с изотопом ^{16}O в диапазоне $0.6 \leq y \leq 0.8$ наблюдаются два последовательных перехода: сначала в коллинеарное AFM состояние с псевдо-СЕ (pseudo-charge exchange) структурой, а затем в неоднородное состояние с фазовым расслоением на AFM и FM домены. При $y > 0.8$ ниже второго перехода наблюдается однородная SAFM-структура. Для образцов с ^{18}O неоднородное состояние с фазовым расслоением на AFM и FM домены наблюдается в узком диапазоне концентраций $0.5 \leq y < 0.6$, а при $y \geq 0.6$ второй переход не наблюдается, т.е. магнитная структура остается коллинеарным антиферромагнетиком.

2.2. Методика измерений. Запись спектров осуществлялась на ЭПР спектрометре Bruker ESP-300, оснащенный проточным гелиевым криостатом Oxford Instruments. Измерения проводились на частоте $\nu \cong 9.4 \text{ GHz}$ в диапазоне температур от 4 до 600 K. Обычно регистрировалась производная сигнала поглощения. Для проведения экспериментов образцы в виде порошка в количестве 0.5–3 mg помещались в кварцевые ампулы. При исследованиях в области фазовых переходов и в магнитоупорядоченных фазах порошок фиксировался в ампулах расплавленным парафином.

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

3.1. Парамагнитная область. На рис. 1 приведены температурные зависимости ширины линии $\Delta H_{pp}(T)$ для образцов разного состава. Каждая кривая имеет минимум при некоторой температуре T_{\min} . С ростом y величина T_{\min} уменьшается более чем в 2 раза, при этом скорость роста ширины линии от температуры на линейном участке во столько же раз увеличивается. На рис. 2 представлены данные по величине резонансных полей H_r . В области температур, где наблюдается линейный рост ширины линии, ее положение слабо зависит от температуры и соответствует величине $g = 1.99 \pm 0.01$. Несколько больший

относительный разброс резонансных полей обусловлен изменением резонансной частоты от образца к образцу и при изменении температуры.

Форма линии в этой области температур независимо от состава и изотопного замещения хорошо описывается лоренцевой кривой. Отношение пиков второй производной было близко к 4. Лишь при понижении температуры ниже T_{\min} для образцов с $y \leq 0.5$ это отношение уменьшалось до 3–3.5. (Напомним, что для гауссовой кривой это отношение равно 2.24, для лоренцевой — 4.00). Для образцов с высоким содержанием Pr ($y \geq 0.6$) при понижении температуры ниже T_{\min} наблюдалось уменьшение резонансного поля на 10–15%, при этом форма линии изменялась не очень сильно, оставаясь симметричной и близкой к лоренцевой.

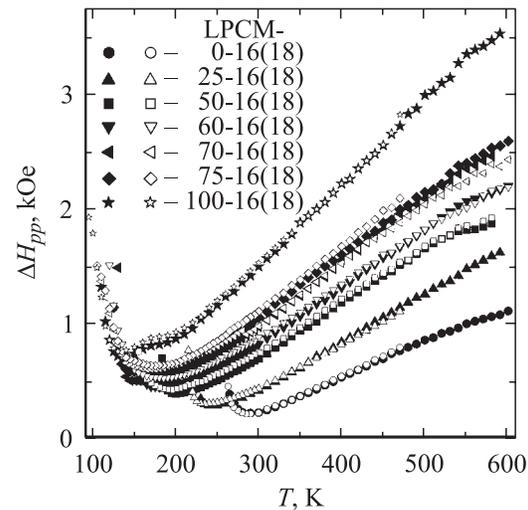


Рис. 1. Зависимость ширины линии ЭПР ΔH_{pp} от температуры на частоте $\nu \cong 9.4 \text{ GHz}$ для образцов состава $(La_{1-y}Pr_y)_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ с изотопами кислорода ^{16}O и ^{18}O (LPCM-100y-16(18)). Темные значки соответствуют образцам с кислородом ^{16}O , светлые — с кислородом ^{18}O .

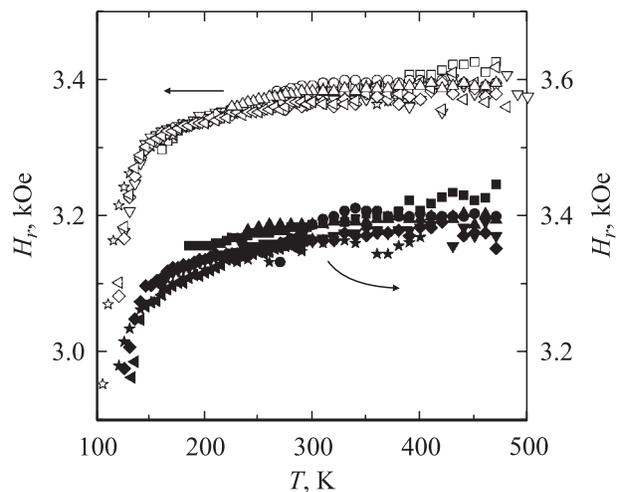


Рис. 2. Зависимость величины резонансного поля H_r от температуры на частоте $\nu \cong 9.4 \text{ GHz}$ для образцов состава $(La_{1-y}Pr_y)_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$. Обозначения те же, что на рис. 1.

На рис. 3 и 4 приведены данные по магнитной восприимчивости χ (в расчете на один ион Mn), полученные двойным интегрированием измеренных спектров. Следует отметить, что надежную информацию при двойном интегрировании спектров можно извлечь лишь для не очень широких линий, когда диапазон интегрирования (в наших экспериментах он составлял 8–10 кОе) существенно больше ширины линии ΔH_{pp} . Для уменьшения погрешности при интегрировании линий, ширина которых превышала 0.5–1.0 кОе, результаты корректировались в предположении лоренцевой формы линии не только в области интегрирования, но и за ее пределами. При температурах $T \geq 300$ –350 К в области незначительных ян-теллеровских деформаций данные по восприимчивости неплохо описываются законом Кюри–Вейсса

$$\chi(T) = \frac{C}{T - \Theta_0} \quad (7)$$

с константой

$$C = \frac{S(S+1)g^2\mu_B^2}{3k_B}. \quad (8)$$

Для эффективного значения величины $S(S+1)$, входящей в выражение (8), мы выбрали среднее по составу значение

$$S(S+1) = 0.3S_4(S_4+1) + 0.7S_3(S_3+1) = 5.325,$$

где, как известно, для ионов Mn^{4+} $S_4 = 3/2$, для ионов Mn^{3+} $S_3 = 2$. Температура Кюри–Вейсса Θ_0 уменьшается с ростом содержания Pr от $\Theta_0 \cong 320$ К при $y = 0$ до $\Theta_0 \cong 260$ К при $y = 1$.

Используя экспериментальные данные по $\chi(T)$ и $\Delta H_{pp}(T)$, можно при помощи соотношений (1) получить значения $\Delta H_{pp}(\infty)$, знание которых позволяет сделать заключение о возможных вкладах в ширину линии (оценить величину второго момента M_2 и основные параметры, определяющие его). Соотношение (1), как уже указывалось, получено в пренебрежении спин-решеточной релаксацией. Не учитывались также возможные механизмы уширения, связанные с неоднородностью образца, разбросом резонансных полей для порошковых образцов вследствие появления полей размагничивания и из-за наличия некубической компоненты кристаллического поля. Как правило, эти механизмы приводят к вкладам в ширину линии, пропорциональным намагниченности, и при высоких температурах ими можно пренебречь. Однако при понижении температуры и приближении к области фазовых переходов влияние этих механизмов может стать заметным. Неудивительно поэтому, что хорошего соответствия при описании экспериментальной ширины линии $\Delta H_{pp}(T)$ через восприимчивость $\chi(T)$ удалось достигнуть, лишь введя в правую часть формулы (1) дополнительный член, учитывающий влияние не зависящих или слабо зависящих от температуры механизмов уширения — остаточную ширину линии ΔH_0 (формула (5)).

Примеры сравнения экспериментальных зависимостей ширины линии с полученными в результате пересчета

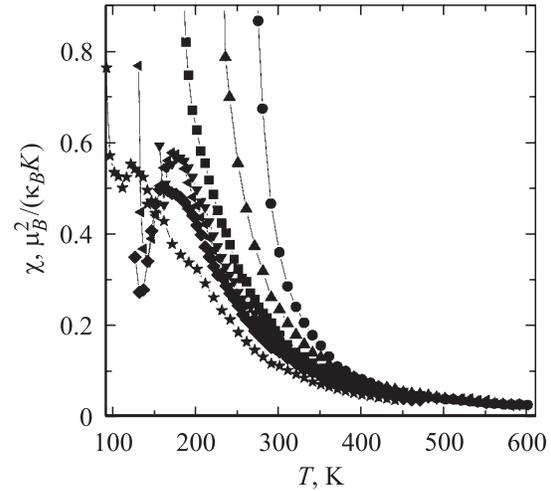


Рис. 3. Зависимость величины магнитной восприимчивости, приходящейся на один ион Mn, от температуры для образцов состава $(La_{1-y}Pr_y)_{0.7}Ca_{0.3}Mn^{16}O_3$. Обозначения те же, что на рис. 1.

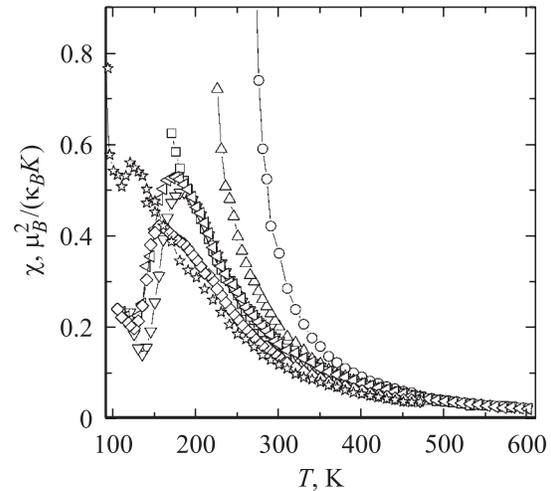


Рис. 4. Зависимость величины магнитной восприимчивости, приходящейся на один ион Mn, от температуры для образцов состава $(La_{1-y}Pr_y)_{0.7}Ca_{0.3}Mn^{18}O_3$. Обозначения те же, что на рис. 1.

из восприимчивости по формуле (5) приведены на рис. 5. Для образцов с невысоким содержанием Pr кривые практически совпадают. С ростом содержания Pr область хорошего соответствия кривых сужается, но даже для $y = 1.0$ остается интервал порядка 200 К, в котором соответствие еще вполне удовлетворительное и возможно определение искомых параметров. Заметим, что это сравнение корректно при достаточно высоких температурах, когда сама величина $\Delta H_{pp}(\infty)$ может считаться температурно независимой, что, как и в (7), верно в области незначительных ян-теллеровских деформаций. Что касается ΔH_0 , то получаемые таким образом значения характеризуют в основном лишь область вблизи $T \approx T_{min}$, где $\Delta H_{pp}(T) \approx \Delta H_0$, т.е. там, где ΔH_0 вносит основной вклад в ширину линии.

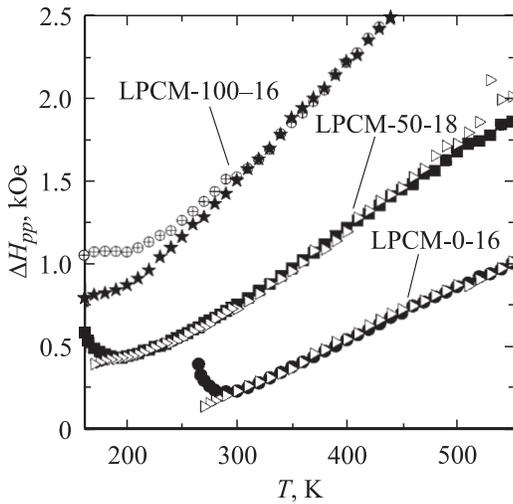


Рис. 5. Сравнение экспериментальной зависимости ширины линии ΔH_{pp} (темные значки) и функции (5) (светлые значки) для образцов: LPCM-0-16, LPCM-50-18, LPCM-100-16.

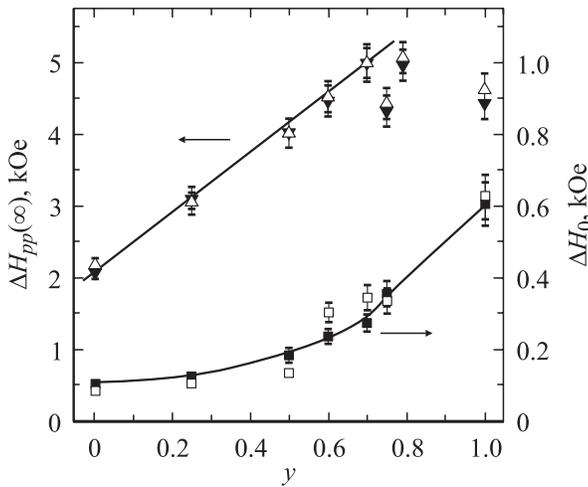


Рис. 6. Зависимость параметров формулы (5) $\Delta H_{pp}(\infty)$ и ΔH_0 от концентрации Pr y . Темные значки соответствуют образцам с кислородом ^{16}O , светлые — с кислородом ^{18}O . Линии проведены для наглядности.

На рис. 6 приведены полученные в результате такого сравнения зависимостей $\Delta H_{pp}(T)$ и $\chi(T)$ значения параметров $\Delta H_{pp}(\infty)$ и ΔH_0 как функции от содержания Pr. Видно, что $\Delta H_{pp}(\infty)$ на порядок и более превышает ΔH_0 . В интервале $0 \leq y \leq 0.7$ $\Delta H_{pp}(\infty)$ растет практически линейно, увеличиваясь при $y = 0.7$ почти в 2.5 раза. Затем рост прекращается и наблюдается даже некоторый спад. Что касается остаточной ширины линии ΔH_0 , то здесь можно отметить довольно резкий рост лишь в области $y > 0.7$, как раз там, где прекращается рост величины $\Delta H_{pp}(\infty)$. Зависимость от изотопного замещения кислорода довольно слабая: в пределах ошибки измерений значения полученных параметров совпадают.

Рассмотрим возможные механизмы уширения, определяющие величину ΔH_0 . Как показано в [12,13], вклад

в ширину линии, обусловленный появлением полей размагничивания, может быть оценен по формуле

$$\Delta H_{0M} \approx 4\pi\chi H_r \rho / V_{Mn}, \quad (9)$$

где $V_{Mn} \cong a_c^3 \cong 57 \text{ \AA}^3$ — объем, приходящийся на один ион Mn; ρ — пористость образца, т.е. относительная доля объема всех пор и прочих немагнитных включений. Уширение линии при понижении температуры ниже T_{min} , сопровождаемое отклонением ее формы от лоренцевой кривой, означает, что вклад от первого члена в правой части (5) уже не является доминирующим. Как видно из рис. 1, 3 и 4, значение $\chi(T_{min}) \approx (0.4-0.6)\mu_B^2 (k_B K)^{-1}$ и слабо зависит от состава. Для величины пористости из анализа спектров ферромагнитного резонанса (ФМР) получено значение $\rho \approx 0.3-0.4$. Подстановка этих значений в (9) дает $\Delta H_{0M}(T_{min}) \approx 100-150 \text{ Oe}$. Из рис. 6 видно, что для образцов с $0 \leq y \leq 0.5$ ΔH_0 принимает примерно те же значения, т.е. уже при T_{min} ΔH_{0M} вносит основной вклад в величину ΔH_0 . Видно также, что этого вклада явно недостаточно в случае образцов с $y > 0.7$.

Помимо изменения ширины линии вследствие возникновения второго момента наличие некубической компоненты кристаллического поля приводит, как показано в [14,15], к зависимости величины резонансного поля от его ориентации относительно кристаллографических осей кристалла. В орторомбической O' фазе деформация октаэдров кислорода обусловлена в основном эффектом Яна-Теллера. При орбитальном упорядочении появляются макроскопические области с выделенными направлениями деформаций, в которых дополнительный член в спин-гамильтониане может быть записан в виде [8]

$$H_{CF} = -D \sum_{i=1}^{N/2} S_{x(i)}^2 - D \sum_{j=1}^{N/2} S_{z(j)}^2. \quad (10)$$

Отклонение от строгой кубической структуры характеризуется здесь наличием последовательности октаэдров (i, j) , вытянутых попеременно вдоль осей c и a ; индексы i и j относятся к ионам Mn, находящимся в этих октаэдрах, N — число ионов Mn, D — параметр кристаллического поля. Используя результаты работ [14,15], нетрудно оценить величину разброса резонансных полей для взаимодействия вида (10) и хаотического распределения направлений кристаллографических осей частиц в порошковом образце

$$\Delta H_r \approx \frac{\chi H_r D}{g^2 \mu_B^2}. \quad (11)$$

Для характерных значений параметра поля [10] $D/k_B \approx 0.5-1 \text{ K}$ разброс резонансных полей в зависимости от ориентации при $T \approx T_{min}$ составит в соответствии с (11) $\Delta H_r \approx 150-300 \text{ Oe}$ и превысит ΔH_{0M} . В случае изначально не очень широких линий для неориентированного порошкового образца это приведет к дополнительному вкладу в ширину линии того же

порядка. Этот вклад не связан с величиной обменных взаимодействий и зависит лишь от параметров кристаллического поля. Рост ΔH_0 в области $y > 0.7$ свидетельствует, по-видимому, о появлении заметных некубических искажений в этих образцах. Это коррелирует и с ростом параметра Яна–Теллера (6) в этой области концентраций. Величина параметра D/k_B , судя по величине остаточной ширины линии $\Delta H_0 \approx 300\text{--}600$ Ое, может достигать здесь значений порядка 1–2 К.

Проанализируем теперь более детально величину $\Delta H_{pp}(\infty)$ (см. формулу (3)). Оценку величины константы симметричного обменного взаимодействия J , определяющей обменную частоту $\omega_{ex} \simeq J/\hbar$, можно провести, используя экспериментальные данные для температуры Кюри–Вейсса Θ_0 . При учете взаимодействия лишь с ближайшими соседями (и в пренебрежении различием величин этого взаимодействия для разных соседей $J_{ij} \simeq J$) величина J определяется соотношением [16]

$$J = \frac{3k_B\Theta_0}{zS(S+1)}, \quad (12)$$

где $z = 6$ — число ближайших соседей для ионов Mn. Изменению Θ_0 от 320 до 260 К соответствует изменение J/k_B от $\simeq 30$ до $\simeq 24$ К, т.е. усредненное значение константы симметричного обмена падает при изменении y от 0 до 1 примерно на 25%.

В работе [8] получены выражения для вторых моментов M_{2DM} и M_{2CF} , обусловленных антисимметричным обменным взаимодействием Дзялошинского–Мория (4) и одноионной анизотропией с гамильтонианом взаимодействия (10), в предположении изотропного обменного взаимодействия между спинами Mn (2), пригодные для кристаллической структуры P_{nma} . В пренебрежении различием между компонентами $|D_{DMij}| \approx D_{DM}$ [17] для гомогенных порошков они приводятся к виду

$$\hbar^2 M_{2DM} = \frac{32}{9} S(S+1) D_{DM}^2, \quad (13)$$

$$\hbar^2 M_{2CF} = \frac{8}{15} \left[S(S+1) - \frac{3}{4} \right] D^2. \quad (14)$$

Как следует из (13) и (14), относительный вклад во второй момент слагаемого M_{2CF} составляет долю порядка $0.1D^2/D_{DM}^2$. Как будет показано далее, величина $D_{DM}/k_B \approx 1$ К. С другой стороны, для образцов с $y \leq 0.7$ в областях температур, в которых для определения $\Delta H_{pp}(\infty)$ проводилось сравнение экспериментальных данных по $\Delta H_{pp}(T)$ и $\chi(T)$, орторомбические искажения довольно малы, так что здесь, кроме того, $D \ll D_{DM}$. Лишь для образцов с высоким содержанием Pr $y \geq 0.75$ величина D/k_B в области сравнения экспериментальных данных по $\Delta H_{pp}(T)$ и $\chi(T)$ может достигать по нашим предварительным оценкам из остаточной ширины линии значений порядка 1–2 К. Но даже в этом случае относительный вклад M_{2CF} остается малым. При $D \ll D_{DM}$ значение коэффициента α в формуле (3) приблизительно равно 0.5, причем с ростом

отношения D/D_{DM} величина α лишь немного уменьшается [8]. Это позволяет сделать оценку D_{DM} в области не очень высоких концентраций Pr. Например, для $y = 0$ $D_{DM}/k_B \simeq 0.95 \pm 0.1$ К. Для разных изотопов кислорода различие не превышает ошибки измерений. Близкие значения для этой величины $D_{DM}/k_B \approx 0.8$ К были получены в работах [8,10] для систем $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ и $\text{LaMnO}_{3+\delta}$, причем зависимость от состава и температуры в обоих случаях была очень слабой.

Как следует из результатов работы [18], изменение D_{DM} с ростом концентрации Pr должно быть связано в основном с уменьшением среднего валентного угла φ , причем $D_{DM} \propto \sin 2\varphi(y)$. При изменении y от 0 до 1 и соответствующем изменении среднего валентного угла от 160.1° до 156.5° увеличение D_{DM}^2 , согласно этому соотношению, не превысит 25–30%. Таким образом, в соответствии с формулой (3) изменения параметров D , D_{DM} и J с ростом содержания Pr могут привести к росту величины $\Delta H_{pp}(\infty)$ не более чем в 1.5–1.6 раза, что явно недостаточно для обоснования экспериментально наблюдаемого роста почти в 2.5 раза (рис. 6).

Здесь, по-видимому, необходим учет еще каких-то факторов, сильно влияющих на ширину линии. Обращает на себя внимание примерно линейный рост величины $\Delta H_{pp}(\infty)$ от концентрации Pr (по крайней мере, в области $y \leq 0.7$). Ионы Pr^{3+} обладают магнитным моментом, и следовательно, определенную роль могут играть возникающее в этом случае косвенное обменное взаимодействие и связанная с ним дополнительная релаксация.

3.2. Область магнитного упорядочения

3.2.1. Наблюдение FM перехода. Для образцов с $y \leq 0.5$ при понижении температуры ниже T_{\min} наблюдается довольно резкий рост величины магнитной восприимчивости (рис. 3 и 4). Величина χH_r , соответствующая магнитному моменту, приходящемуся на один ион Mn, достигает здесь значений $(1\text{--}2)\mu_B$, сравнимых с магнитным моментом насыщения μ_0 . (Напомним, что теоретическое значение момента насыщения при температуре, стремящейся к нулю, $\mu_0 = g(0.7S_3 + 0.3S_4) = 3.7\mu_B$, а экспериментально полученное в [6] — $3.4\mu_B$). С учетом результатов работы [6] можно сделать заключение о переходе образцов в FM состоянии. За температуру перехода T_{FM} мы приняли температуру, при которой наблюдение линии ЭПР становится уже невозможным вследствие ее расширения. При этом в спектре поглощения появлялась новая линия, характерная для сигнала ФМР порошкового образца [19].

Влияние изотопического замещения в области $y \leq 0.5$ в основном сказывается на температурах фазовых переходов, его влияние на характер эволюции спектров практически отсутствует.

3.2.2. Наблюдение AFM перехода. Для образцов с $y \geq 0.6$ расширение линии ЭПР при температурах ниже T_{\min} не сопровождается резким ростом восприимчивости. Напротив, рост ее при некоторой температуре

прекращается и затем начинается падение, а на зависимости $\chi(T)$ появляется характерный максимум (рис. 3 и 4). Форма линии при этом изменяется не очень сильно и остается примерно лоренцевой. Величина резонансного поля H_r начинает уменьшаться (рис. 2), для образцов с $y = 1$ это уменьшение достигает 300–400 Ое. Такое поведение спектров вполне объяснимо, если предположить, что часть образца переходит в AFM состояние, которое не вносит вклада в сигнал поглощения (как правило, в силу наличия щели $\Delta E_g \gg h\nu$ в спектре резонансных мод [20]), и наблюдаемый сигнал ЭПР обусловлен областями образца, оставшимися в парамагнитном (PM) состоянии. Уменьшение резонансного поля свидетельствует, по-видимому, о том, что эти области вытянуты вдоль поля. Например, для областей эллипсоидальной формы с размагничивающими факторами $N_z \ll N_x, N_y$ уменьшение резонансного поля вдоль оси z составит [21]

$$\delta H_r \approx -(2\pi - 3N_z/2)\chi H_r/V_{Mn} \approx -2\pi\chi H_r/V_{Mn}.$$

В районе перехода $\chi \approx 0.4-0.6 \mu_B^2 (k_B K)^{-1}$ и для оценки уменьшения величины резонансного поля получим $\delta H_r \approx -(150-200)$ Ое, причем при понижении температуры и росте восприимчивости внутри PM областей сдвиг линии должен увеличиваться.

За точку AFM перехода принималась температура, при которой вследствие появления AFM фазы прекращается рост восприимчивости, т.е. температура, соответствующая максимуму на кривой $\chi(T)$.

При дальнейшем понижении температуры опять начинается рост восприимчивости, форма линии при этом уже не остается лоренцевой. Как и при более низких концентрациях Pr, линия ЭПР исчезает и появляется сигнал ФМР. Однако в отличие от области более низких концентраций Pr величина χH_r здесь существенно меньше. Только для образца LPCM-60-16 она достигает заметной величины $\approx 0.7 \mu_B$, для остальных образцов не превосходя значений $\approx 0.2-0.3 \mu_B$, что соответствует доле образца, переходящей в FM фазу, порядка 10–20%.

3.2.3. Фазовая диаграмма. На рис. 7 приведены данные по температурам фазовых переходов в FM состояние — T_{FM} , в AFM состояние — T_{AFM} , вертикальные прямые проведены для концентраций Pr, при которых происходит резкое уменьшение доли FM фазы.

Вид полученной фазовой диаграммы в основном согласуется с данными по нейтронографическому исследованию этих систем [6]. Наблюдаются монотонное уменьшение T_{FM} с ростом содержания Pr и усиление влияния изотопного замещения кислорода: для $y = 0.5$ разница ${}^{16}T_{FM} - {}^{18}T_{FM}$ составляет ≈ 16 К. Согласно данным [6], для области $y \geq 0.6$ в образцах с изотопом ${}^{18}O$ ниже T_{AFM} магнитных фазовых переходов нет, FM компонента отсутствует и AFM структура остается всегда коллинеарной. Однако величина полного упорядоченного магнитного момента этой фазы оказывается примерно на 25% меньше, чем при более низких концентрациях Pr.

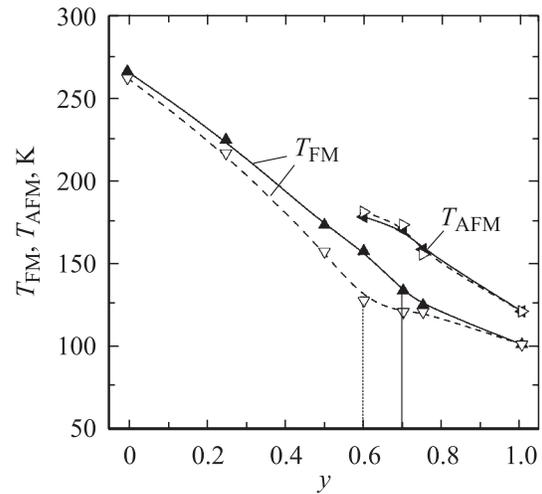


Рис. 7. Магнитная фазовая диаграмма системы $(La_{1-y}Pr_y)_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$. T_{FM} — температура ферромагнитного упорядочения, T_{AFM} — температура антиферромагнитного упорядочения. Темные значки соответствуют образцам с кислородом ${}^{16}O$, светлые — с кислородом ${}^{18}O$. Линии проведены для наглядности. Вертикальные прямые соответствуют концентрациям Pr, при которых происходит резкое уменьшение доли FM фазы.

Кроме того, на дифракционных спектрах обнаружены довольно интенсивные дополнительные пики, происхождение которых пока не ясно. Это указывает на возможное появление еще одной фазы, обуславливающей наличие сигнала резонансного поглощения. По нашим оценкам, доля этой фазы может составлять 10–20%, что вполне согласуется со скачком в величине магнитного момента AFM фазы. Такова же наиболее вероятная причина появления сигнала ФМР и в образце LPCM-100-16, где также наблюдается переход в коллинеарное AFM состояние с уменьшенным магнитным моментом. Согласно данным работы [6], при дальнейшем понижении температуры в этом образце наблюдается второй переход в однородное состояние скошенного антиферромагнетика. При этом величина FM компоненты магнитного момента довольно велика: $\mu_{CAF} \approx 2.15 \mu_B$. В наших экспериментах при понижении температуры эволюция спектров ЭПР, а затем и спектров ФМР для образцов LPCM-100-16 и LPCM-100-18 практически одинакова, что подтверждает предположение об отсутствии вклада в сигнал поглощения от AFM фазы даже при наличии существенного скаса магнитных подрешеток.

Не совсем ясной остается причина довольно низкого значения упорядоченного момента FM фазы в неоднородном состоянии для образцов LPCM-60-16 и особенно LPCM-75-16, хотя сам факт перехода в FM состояние и величина температуры перехода T_{FM} хорошо согласуются с данными нейтронографических исследований [6].

Из рис. 7 видно также, что T_{AFM} монотонно уменьшается с ростом y и в пределах ошибки не зависит от изотопного замещения кислорода.

4. Заключение

Изучен ЭПР ионов Mn в системе $(La_{1-y}Pr_y)_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ в широких диапазонах температур ($4 < T < 600$ К) и концентраций ($0 \leq y \leq 1$), а также при изотопическом замещении кислорода ^{16}O на ^{18}O . При понижении температуры для всех составов идентифицированы переходы в магнитоупорядоченное состояние. Построены магнитные фазовые диаграммы для систем с разными изотопами кислорода. Они включают в себя парамагнитные, ферромагнитные и антиферромагнитные области.

В парамагнитной области при температурах, не слишком близких к температурам фазовых переходов, для порошковых образцов наблюдается кривая поглощения лоренцевой формы, причем ширина линии $\Delta H_{pp}(T)$ связана с магнитной восприимчивостью $\chi(T)$, полученной интегрированием спектра, соотношением вида (5). Это соотношение получено в пренебрежении спин-решеточной релаксацией и при учете полей размагничивания и некубической компоненты кристаллического поля, обуславливающей дополнительное уширение вследствие разброса резонансных полей при хаотической ориентации кристаллографических осей частиц порошкового образца относительно внешнего поля. Из экспериментальных данных по $\chi(T)$ и $\Delta H_{pp}(T)$ получены значения величин $\Delta H_{pp}(\infty)$ и ΔH_0 . Анализ данных по $\Delta H_{pp}(\infty)$, ΔH_0 и $\chi(T)$ позволил оценить величины симметричного (J) и антисимметричного (D_{DM}) обменных взаимодействий ионов Mn между собой и некубической компоненты кристаллического поля ионов кислорода (D). В пределах погрешности эксперимента полученные значения не зависят от изотопа кислорода: J/k_B с ростом содержания Pr y от 0 до 1 практически монотонно падает в интервале 30–24 К; $D_{DM}(y=0)/k_B \cong 0.95$ К; $D(0 \leq y \leq 0.7)/k_B \ll 1$ К; $D(y \geq 0.75)/k_B$ может достигать 1–2 К.

Показано, что для объяснения экспериментально наблюдаемого роста $\Delta H_{pp}(\infty)$ в зависимости от концентрации Pr более чем 2.5 раза явно недостаточно учета изменений величин J , D и D_{DM} и необходимо привлечение других механизмов уширения. Линейная зависимость величины $\Delta H_{pp}(\infty)$ от концентрации Pr и наличие спина у ионов Pr^{3+} дают основание предполагать, что дополнительная релаксация может быть обусловлена обменным взаимодействием между ионами Mn и Pr.

Переход в ферромагнитное состояние идентифицирован по росту магнитной восприимчивости и по изменению спектра поглощения — исчезновению линии ЭПР и возникновению сигнала ФМР. При $y > 0.6$ доля ферромагнитной фазы не превышает 10–20%. Для этих составов переходу в FM состояние предшествует область AFM упорядочения. Переход в AFM состояние сопровождается заметным уменьшением восприимчивости при сохранении лоренцевой формы линии: сигнал поглощения здесь обусловлен лишь долей образца, остающейся в парамагнитном состоянии. С ростом концентрации Pr наблюдается монотонное уменьшение

температур магнитных фазовых переходов (как T_{FM} , так и T_{AFM}), при этом влияние изотопического замещения кислорода O^{16} на O^{18} максимально для T_{FM} при $y = 0.5–0.6$. Здесь величина ΔT_{FM} достигает значений $\approx -(15–20)$ К.

Авторы выражают благодарность Н.А. Бабушкиной и А.Н. Талденкову за помощь в изготовлении образцов, обсуждение результатов работы, ценные советы и замечания.

Список литературы

- [1] В.М. Локтев, Ю.Г. Погорелов. ФНТ **26**, 3, 231 (2000).
- [2] J.M.D. Coey, M. Viret, S. Molnar. *Advances in Phys.* **48**, 2, 167 (1999).
- [3] E.L. Nagaev. *Phys. Rep.* **346**, 387 (2001).
- [4] N.A. Babushkina, L.M. Belova, O.Yu. Gorbenco, A.R. Kaul, A.A. Bosak, V.I. Ozhogin, K.I. Kugel. *Nature (London)* **391**, 6663, 159 (1998).
- [5] A.M. Balagurov, V.Yu. Pomjakushin, D.V. Sheptyakov, V.L. Aksenov, N.A. Babushkina, L.M. Belova, A.H. Taldenkov, A.V. Inyushkin, P. Fischer, M. Gutmann, L. Keller, O.Yu. Gorbenco, A.R. Kaul. *Phys. Rev. B* **60**, 1, 383 (1999).
- [6] A.M. Balagurov, V.Yu. Pomjakushin, D.V. Sheptyakov, V.L. Aksenov, P. Fisher, L. Keller, O.Yu. Gorbenco, A.R. Kaul, N.A. Babushkina. *Phys. Rev. B* **64**, 024420 (2001).
- [7] M.T. Causa, M. Tovar, A. Caneiro, F. Prado, G. Ihañez, C.A. Ramos, A. Butera, A. Alascio, X. Obrados, S. Piñol, F. Rivadulla, C. Vázquez-Vázquez, M.A. Lypez-Quintela, J. Rivas, Y. Tokura, S.B. Oseroff. *Phys. Rev. B* **58**, 6, 3233 (1998).
- [8] D.L. Huber, G. Alejandro, A. Caneiro, M.T. Causa, F. Prado, M. Tovar, S.B. Oseroff. *Phys. Rev. B* **60**, 17, 12155 (1999).
- [9] А. Абрагам. Ядерный магнетизм. ИЛ, М. (1963). С. 402. [A. Abragam. *The Principles of Nuclear Magnetism*. Clarendon, Oxford, England (1961). P. 436].
- [10] M. Tovar, G. Alejandro, A. Butera, A. Caneiro, M.T. Causa, F. Prado, R.D. Sánchez. *Phys. Rev. B* **60**, 14, 10199 (1999).
- [11] A.M. Balagurov, V.Yu. Pomjakushin, D.V. Sheptyakov, V.L. Aksenov, N.A. Babushkina, L.M. Belova, O.Yu. Gorbenco, A.R. Kaul. *Eur. Phys. J. B* **19**, 215 (2001).
- [12] F. Rivadulla, M.A. Lopez-Quintela, L.E. Hueso, J. Rivas, M.T. Causa, C.A. Ramos, R.D. Sánchez, M. Tovar. *Phys. Rev. B* **60**, 17, 11922 (1999).
- [13] M. Sparks. *J. Appl. Phys.* **36**, 1570 (1965).
- [14] J. Deisenhofer, M.V. Eremin, D.V. Zakharov, V.A. Ivanshin, R. M. Eremina, H.-A. Krug von Nidda, A.A. Mikhlin, A.M. Balbashov, A. Loidl. *Phys. Rev. B* **65**, 104440 (2002).
- [15] J. Deisenhofer, M.V. Eremin, D.V. Zakharov, V.A. Ivanshin, R.M. Eremina, H.-A. Krug von Nidda, A.A. Mikhlin, A.M. Balbashov, A. Loidl. *Cond-mat/0108515 v 1* (2001).
- [16] С.В. Вонсовский. Магнетизм. Наука, М. (1971). С. 400.
- [17] I. Solovyev, N. Hamada, K. Terakura. *Phys. Rev. Lett.* **76**, 4825 (1996).
- [18] А.С. Москвин, И.Г. Бострем. ФТТ **19**, 9, 1616 (1977).
- [19] А.Г. Гуревич. Магнитный резонанс в ферритах и антиферромагнетиках. Наука, М. (1973). С. 63.
- [20] S. Mitsudo, K. Hirano, H. Nojiri, M. Motokava, K. Hirota, A. Nishizawa, N. Kaneko, Y. Endoh. *J. Magn. Mater.* **177–181**, 2002, 877 (1998).
- [21] I. Svare, G. Seidel. *Phys. Rev.* **134**, 1A, A172 (1964).