

Ближний магнитный порядок в $\text{LaMn}(\text{O}_{1-x}\text{F}_x)_3$ по данным ЯМР ^{139}La , ^{19}F

К. Н. Михалев, С. А. Лекомцев, А. П. Геращенко, А. Ю. Якубовский⁺, А. Р. Кауль*

Институт физики металлов Уральского отделения РАН, 620219 Екатеринбург, Россия

⁺ *Российский научный центр “Курчатовский институт”, 123182, Москва, Россия*

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

Поступила в редакцию 3 марта 2003 г.

Исследовано температурное поведение ЯМР спектров ^{139}La и ^{19}F в поликристаллическом $\text{LaMn}(\text{O}_{1-x}\text{F}_x)_3$ с частичным замещением атомов кислорода на фтор. Обнаружена существенная разница в температурных зависимостях формы линии ^{139}La и ^{19}F . Значительное уширение спектра ЯМР ^{19}F при неизменном положении максимума линии с понижением температуры свидетельствует о наличии ближнего магнитного порядка в парамагнитной области температур ($T > T_N$).

PACS: 61.18.Fs, 75.30.Vn

Манганиты $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ (А – двухвалентный щелочноземельный элемент) интенсивно изучаются в настоящее время в связи с эффектом колоссального магнитосопротивления. Исходное соединение LaMnO_3 является антиферромагнетиком А-типа с орторомбической P_{bnm} структурой [1], где орбитальное упорядочение сосуществует с ян-теллеровскими искажениями MnO_6 -октаэдров из-за присутствия ионов Mn^{3+} [2]. Недавно было показано [3], что при температурах выше 750 К орбитальный порядок исчезает, но парамагнитное состояние сохраняется, что не совсем понятно в рамках предложенной модели [4], где предусматривалась возможность ферромагнитного упорядочения для слабо допированных манганитов в случае отсутствия орбитального упорядочения.

Сильное взаимодействие между орбитальными, решеточными и спиновыми степенями свободы в манганитах широко обсуждается. Следует ожидать существования ближнего магнитного порядка в исходном манганите в области орбитального упорядочения ($140 \text{ K} < T < 750 \text{ K}$). Действительно, наведенное сверхтонкое поле на ядрах лантана, определенное из анализа ЯМР спектров ^{139}La в упорядоченном состоянии, составляет $H_{\text{int}} = 3.5 \text{ кЭ}$ [5], а в парамагнитной области – $H_{\text{int}} = 3.2 \text{ кЭ}$ [6]. Эти величины очень близки друг к другу, что является серьезным аргументом в пользу существования в исходном манганите ближнего магнитного порядка в парамагнитной области: в противном случае сверхтонкие поля должны отличаться на величину дипольного вклада ($\sim 0.7 \text{ кЭ}$). ЯМР зонд в позициях кислорода чрезвычайно привлекателен для изучения локальных особенностей этого явления. В этой работе мы

представляем результаты исследования ЯМР на ядрах ^{19}F и ^{139}La в образце фторированного манганита $\text{LaMn}(\text{O}_{1-x}\text{F}_x)_3$, $x \sim 0.06$.

Для синтеза керамического образца LaMnO_3 растворы нитратов $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ и $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ смешивались в заданном соотношении, беззольные фильтры пропитывались полученным раствором, высушивались и сжигались. Остаток прокаливали в течение 2 ч при 700°C , затем растирали в порошок и прессовали в таблетки. Спекание образца проводилось при 1200°C в течение 12 ч, а затем – в течение 14 ч при 1400° . Концентрация кислорода определялась йодометрическим методом [7]. Фторирование LaMnO_3 осуществлялось в течение 15 ч при 250° в азотной атмосфере в медной ампуле с фиксированным количеством XeF_2 . Рентгеновская аттестация показала, что исследуемый образец является однофазным. Для определения концентрации фтора использовался потенциометрический метод с LaF_3 -электродом [8]. В результате для $\text{LaMn}(\text{O}_{1-x}\text{F}_x)_3$ концентрация фтора оказалась равной $x = 0.06(1)$.

ЭПР данные свидетельствуют о наличии во фторированном образце ионов Mn^{2+} , ЯМР измерения поперечной релаксации на ядрах ^{19}F и ^{139}La показывают одинаковое поведение этой величины с температурой в парамагнитной области. Все эти измерения однозначно свидетельствуют о присутствии ионов фтора в подрешетке кислорода фторированного манганита.

Спектры ЯМР ^{139}La , ^{19}F были записаны в полях 9.123 и 2.1139 Тл, соответственно, на импульсном фазокогерентном спектрометре ЯМР с использованием импульсной последовательности $\pi/2 - \tau - \pi/2$

эхо и фурье-преобразованием половины сигнала эхо. Общий спектр получался в результате перестройки приемно-передающего тракта с дискретным шагом по частоте и суммирования отдельных фурье-подспектров.

Характерный спектр ЯМР ^{139}La в исследуемом образце представлен на рис.1. Для ^{139}La ($I = 7/2$) с

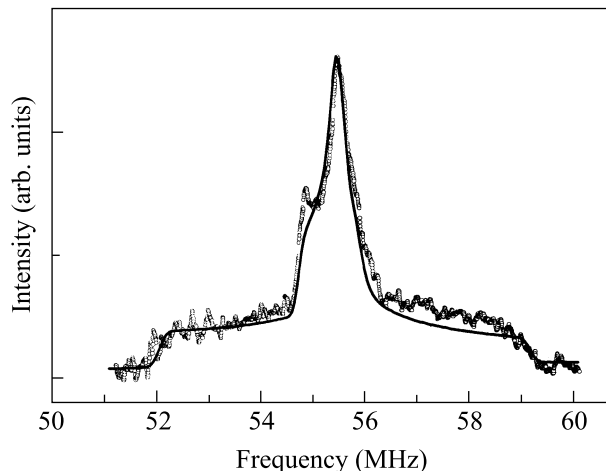


Рис.1. Спектр ЯМР ^{139}La в $\text{LaMn}(\text{O}_{1-x}\text{F}_x)_3$, полученный при комнатной температуре в магнитном поле $H_0 = 9.123$ Тл. Сплошной линией показана расчетная форма спектра

учетом взаимодействия квадрупольного момента ядра с градиентом электрического поля (ГЭП) [9] следует ожидать семь линий в спектре ЯМР. На рис.1 записано три из них: центральный переход ($1/2 \leftrightarrow \leftrightarrow -1/2$) и первая пара сателлитных линий ($3/2 \leftrightarrow \leftrightarrow 1/2$, $-3/2 \leftrightarrow -1/2$). Характерная пологая форма сателлитных линий (без четко выраженных острых максимумов) свидетельствует о большой величине параметра асимметрии ГЭП $\eta = (V_{XX} - V_{YY})/V_{ZZ}$ (V_{XX} , V_{YY} и V_{ZZ} – компоненты тензора ГЭП). Расчет формы спектра ^{139}La с учетом взаимодействия квадрупольного момента ядра с ГЭП до второго порядка теории возмущений и магнитного сверхтонкого взаимодействия в первом порядке теории возмущений (рис.1) показал, что значения квадрупольной частоты $\nu_Q = 3.7(4)$ и параметра асимметрии $\eta = 0.92(4)$ очень близки к данным, полученным для исходного LaMnO_3 [5, 6, 10]. Сдвиг линии изотропен ($K_X = K_Y = K_Z = K$), и его величина при комнатной температуре близка к значению сдвига для LaMnO_3 [6].

Эти данные позволяют считать фторированный манганит близким по структуре и магнитным свойствам к исходному манганиту без фтора и рассматривать внедренные атомы фтора в приближении малой концентрации примеси.

С понижением температуры максимум линии ЯМР центрального перехода ^{139}La сдвигается в сторону более высоких частот (рис.2), при этом ширина линии, определяемая, в основном, квадрупольными

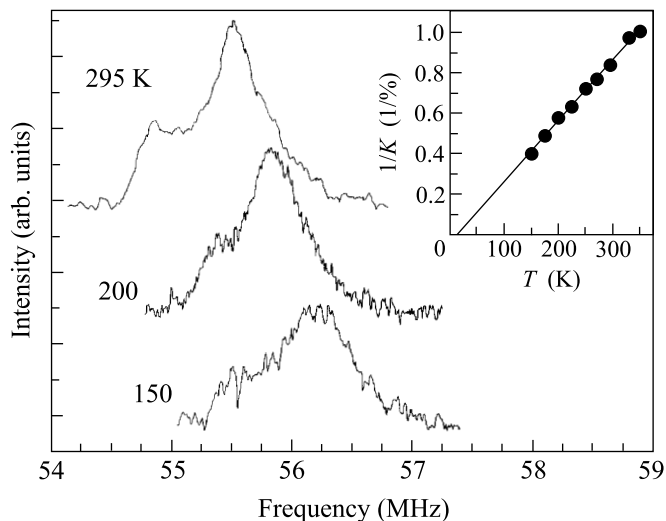


Рис.2. Характерные спектры ЯМР ^{139}La (центральный переход $1/2 \leftrightarrow -1/2$) во внешнем поле 9.123 Тл при разных температурах. На вставке показана зависимость обратной величины изотропного магнитного сдвига линии ($1/K$)

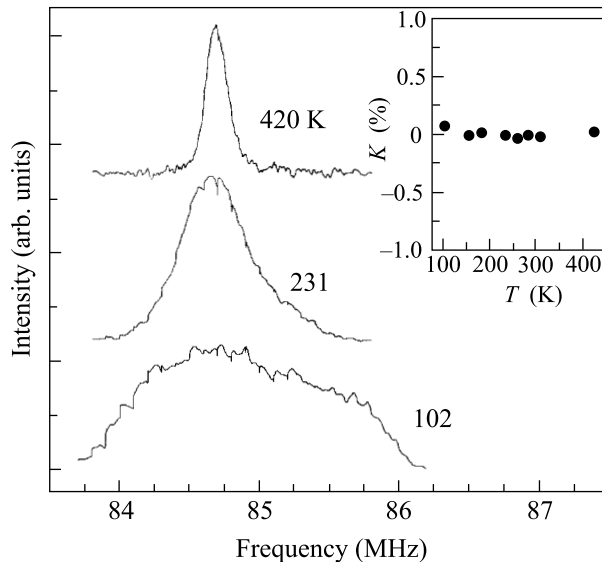


Рис.3. Спектры ЯМР ^{19}F в $\text{LaMn}(\text{O}_{1-x}\text{F}_x)_3$, полученные при разных температурах во внешнем магнитном поле $H_0 = 2.1139$ Тл. На вставке показана температурная зависимость сдвига (K) максимума линии

эффектами второго порядка, увеличивается незначительно. Необычное падение отношения сигнал/шум

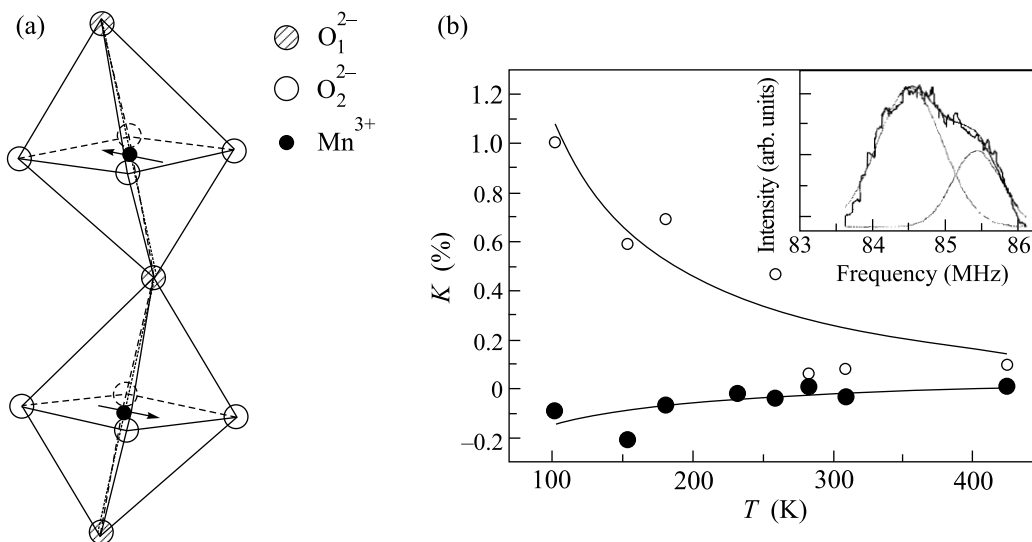


Рис.4. (а) Схематический фрагмент структуры LaMnO_3 . (б) Температурная зависимость сдвига линий от неэквивалентных позиций фтора. На вставке показан спектр ЯМР ^{19}F ($T = 102$ К), полученный как суперпозиция двух гауссовых линий

при понижении температуры связано с существенным уменьшением времени спин-спиновой релаксации при приближении к температуре упорядочения $T_N = 140$ К. Сдвиг щинии возрастает с понижением температуры по закону Кюри–Вейса, повторяя поведение статической магнитной восприимчивости χ , $K = (\chi/H_{\text{int}})/\mu_B$, аналогично поведению, ранее описанному для LaMnO_3 [6, 11].

Спектры ЯМР ^{19}F представлены на рис.3. Ширина линии существенно возрастает при понижении температуры, однако положение максимума линии не меняется с температурой (вставка на рис.3), хотя в парамагнитной области температур следовало бы ожидать такого же точно поведения сдвига линии с температурой, как и для ^{139}La .

Столь значительную разницу в поведении формы линии на лантане и фторе можно объяснить следующим образом. В упорядоченном состоянии можно ожидать наличия двух неэквивалентных позиций кислорода в LaMnO_3 : два атома в вершинах MnO_6 -октаэдра (O_1 на рис.4а), которые расположены примерно между плоскостями с противоположно направленными спинами, и четыре атома кислорода, которые расположены почти в плоскости ab (O_2 на рис.4а). Предположим, что фтор замещает все позиции кислорода с равной вероятностью. При высоких температурах ($T \gg \sim 500$ К) обменное взаимодействие мало по сравнению с $k_B T$ и магнитные моменты двух подрешеток направлены вдоль внешнего магнитного поля. Когда температура понижается, величина обменного взаимодействия становится сравнимой с $k_B T$, в результате (ферромагнитное

взаимодействие между спинами в плоскости ab и антиферромагнитное взаимодействие вдоль оси c могут привести к установлению ближнего магнитного порядка в микрокластерах размером в несколько параметров решетки. В этом случае мы можем видеть наличие двух линий в спектре ^{19}F в области температур выше точки Нееля. Максимумы этих линий могут сдвигаться в противоположных направлениях при понижении температуры, и это должно приводить к уширению суммарного спектра ЯМР.

Подобное поведение спектра ЯМР ^{19}F наблюдалось в монокристалле RbNiF_3 [12, 13], магнитная структура которого – наличие двух магнитных подрешеток с противоположно направленными спинами – очень близка к нашему случаю. Спектр ЯМР фтора в этом монокристалле состоял из двух линий, которые при понижении температуры в парамагнитной области сдвигались в противоположных направлениях, отражая поведение локальных намагниченностей каждой из магнитно-неэквивалентных позиций фтора.

В нашем случае ситуация более сложная: октаэдр MnO_6 искажен, и можно ожидать наличия даже трех кристаллографически неэквивалентных позиций кислорода. Более того, октаэдр поверим вокруг оси (110), и атомы кислорода O_2 выходят из плоскости ab . В то же время, мы работаем с поликристаллическим образцом, где имеет место случайное распределение кристаллографических осей. По этим причинам следует ожидать гораздо более сложного спектра ^{19}F , а не двух отдельных линий, как в [12, 13].

Тем не менее, мы попытались представить наши экспериментальные спектры ^{19}F как суперпозицию двух гауссовых линий (рис.4b). Оказалось, что отношение интенсивностей этих линий как раз близко к двум, в соответствии с предложенной ранее простой моделью. Более того, сдвиг менее интенсивной линии (позиция 01) имеет точно такую же температурную зависимость, как сдвиг на лантане в этом же образце. Это согласуется с тем, что атомы лантана в нашем манганите расположены между двумя плоскостями с противоположно направленными спинами, так же, как и кислород в позициях O_1 .

Таким образом, в работе показано, что аномальная эволюция формы линии ЯМР ^{19}F в парамагнитной области температур исследуемого манганита может быть связана с наличием в этой области температур ближнего магнитного порядка, сосуществующего с орбитальным упорядочением и предшествующего переходу в антиферромагнитное состояние с дальним магнитным порядком.

Авторы выражают глубокую признательность С.В.Верховскому за полезное обсуждение полученных результатов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты # 99-02-16975, № 02-02-16357а).

1. E. O. Wollan and W. C. Kochler, *Phys. Rev.* **100**, 545 (1955).
2. S. Ishihara, J. Inoue, and S. Maekawa, *Phys. Rev.* **B55**, 8280 (1997).
3. J. S. Zhou and J. B. Goodenough, *Phys. Rev.* **B60**, R15002 (1999).
4. Л. П. Горьков, В. Р. Кресин, *Письма в ЖЭТФ* **67**, 985 (1998).
5. A. Iwai, K. Kumagai, Y. Tomioka et al., *Phys. Rev.* **B59**, 97 (1999).
6. К. Н. Михалев, А. П. Геращенко, С. А. Лекомцев и др., *ФММ* **93**, 32 (2002).
7. I. G. Krogh Andersen, E. Krogh Andersen, P. Norby et al., *J. of Sol. State Chem.* **113**, 320 (1994).
8. M. S. Frant and J. W. Ross, *Science.* **154**, 1553 (1966).
9. R. B. Creel, S. L. Segel, R. J. Schoenberger et al., *J. of Chem. Phys.* **60**, 2310 (1974).
10. G. Allodi, M. Cesteli Guidi, R. De Renzi et al., *Phys. Rev. Lett.* **87**, 127206 (2001).
11. К. Н. Михалев, С. А. Лекомцев, А. П. Геращенко и др., *Письма в ЖЭТФ* **72**, 867 (2000).
12. G. A. Smolenskii, M. P. Petrov, V. V. Moskalev et al., *Phys. Lett.* **25A**, 519 (1967).
13. М. Н. Петров, В. В. Москалев, В. С. Касперович, *ФТТ* **12**, 2063 (1970).