

ЯМР НА ЯДРАХ ^{55}Mn В ФЕРРОМАГНИТНОМ Ni-ЗАМЕЩЕННОМ МАНГАНИТЕ $\text{La}_{0.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Mn}_{0.86}\text{Ni}_{0.14}\text{O}_3$

М.М.Савоста¹⁾, Е.Е.Соловьев

Донецкий физико-технический институт им А.А.Галкина НАН Украины
340114 Донецк, Украина

Поступила в редакцию 1 сентября 1999 г.

После переработки 16 сентября 1999 г.

В диапазоне температур 61–215 К исследован ЯМР на ядрах ^{55}Mn в монокристаллическом манганите $\text{La}_{0.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Mn}_{0.86}\text{Ni}_{0.14}\text{O}_3$ ($T_C = 242$ К) с проводимостью металлического типа ниже T_C . При низких температурах в спектре ЯМР наряду с линией, соответствующей усредненному сверхтонкому полю на ядрах ^{55}Mn за счет движения электронных дырок по узлам Mn, наблюдаются также две линии, соответствующие локализованным состояниям Mn^{4+} и Mn^{3+} . В области температур 100–200 К обнаружена трансформация сложного спектра ЯМР в одиночную линию, обусловленная процессом делокализации дырок на e_g орбиталях марганца. На основе сравнения данных ЯМР с температурной зависимостью электросопротивления сделано предположение о наличии широкого распределения носителей заряда по подвижностям в исследованном кристалле.

PACS: 75.30.Kz, 75.50.Pp, 76.60.-k

Ферромагнитные манганиты на основе LaMnO_3 относятся к классу веществ, в которых имеет место тесная взаимосвязь электрических и магнитных свойств. В последние годы эти соединения привлекают к себе пристальное внимание в связи с аномально большим отрицательным магниторезистивным эффектом вблизи температуры магнитного упорядочения спинов Mn (см., например, обзоры [1–3]). Чтобы объяснить одновременное появление ферромагнетизма и проводимости металлического типа при допировании антиферромагнитного LaMnO_3 двухвалентными ионами, Зинер [4] предложил модель двойного обмена, в рамках которой учет сильного внутриатомного обменного взаимодействия между локализованными t_{2g} электронами и делокализованными e_g электронными дырками приводит к параллельной ориентации спинов соседних ионов Mn. Механизм двойного обмена базируется на предположении, что допирование индуцирует дырки на e_g орбиталях марганца и приводит к смешанной $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ валентности. Заметим, что в последнее время появились некоторые экспериментальные исследования электронной структуры манганитов лантана [5], ставящие этот факт под сомнение.

Ядерный магнитный резонанс (ЯМР) на ядрах ^{55}Mn весьма чувствителен к состоянию электронной оболочки ионов марганца, поскольку главный вклад в локальное поле на ядрах дает сверхтонкое взаимодействие с собственными $3d$ -электронами. ЯМР на ядрах ^{55}Mn в системе $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($0.125 \leq x \leq 0.3$) при низких температурах был исследован в работе [6]. Для составов, обладающих проводимостью металлического типа ($x = 0.2, 0.3$), наблюдалась одиночная линия на частоте ≈ 375 МГц. Такой спектр ЯМР можно объяснить усреднением сверхтонких полей на ядрах ^{55}Mn за счет быстрого движения электронных дырок ($f_{\text{hop}} \gg f_{\text{NMR}}$) по узлам марганца. Для составов с $x \leq 0.175$ в спектре ЯМР наблюдались дополнительные линии на

¹⁾ e-mail: savosta@host.dipt.donetsk.ua

частотах ≈ 320 и ≈ 410 МГц, соответствующие квазилокализованным ($f_{\text{hop}} \ll f_{\text{NMR}}$) состояниям Mn^{4+} и Mn^{3+} , что коррелирует с полупроводниковым характером проводимости. Аналогичные результаты были получены недавно для ЯМР на ядрах ^{55}Mn в системе $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ [7].

Замещение ионов Mn ионами других $3d$ -элементов оказывает существенное влияние на магнитные и электрические свойства манганитов. С увеличением концентрации замещающих ионов Fe , Ni , Co температура Кюри и спонтанная намагниченность быстро уменьшаются, тогда как полупроводниковые свойства усиливаются [8–12]. ЯМР на ядрах ^{55}Mn в Fe-замещенных манганитах $\text{La}_{0.7}\text{Pb}_{0.3}\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ ($0.0 \leq y \leq 0.17$) был исследован в работе [13]. При замещении ионов Mn железом в спектре ЯМР наряду с линией, соответствующей усредненному сверхтонкому полю на ядрах ^{55}Mn , при $T = 1.6 - 4.2$ К наблюдались две дополнительные линии, соответствующие локализованным ионам Mn^{4+} и Mn^{3+} . Однако температурная зависимость спектров ЯМР изучена не была.

В настоящей работе представлены результаты исследования температурной зависимости ЯМР на ядрах ^{55}Mn в монокристаллическом манганите $\text{La}_{0.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Mn}_{0.86}\text{Ni}_{0.14}\text{O}_3$. Замещение ионов Mn никелем также приводит к локализации части дырок на e_g орбиталях марганца, и, соответственно, при низких температурах наблюдается сложный спектр ЯМР. При повышении температуры обнаружена трансформация спектра в одиночную линию, связанная с увеличением скорости движения электронных дырок по узлам марганца. Данные ЯМР сопоставлены с температурной зависимостью электросопротивления.

Методика эксперимента и образцы. Измерения проводились на некогерентном спектрометре ЯМР с медленной разверткой частоты и аналоговым накоплением сигнала. В диапазоне частот 200–450 МГц в качестве резонансной цепи ВЧ генератора, являющейся одновременно датчиком ЯМР, использован колебательный контур с "Ω"-образной индуктивностью. Такое решение позволило существенно повысить чувствительность по сравнению с традиционно используемым в этом диапазоне частот генератором на основе длинной линии за счет большего коэффициента заполнения датчика образцом. Для регистрации спектров ЯМР использовалась методика двухимпульсного спинового эха. При температурах ниже 100 К форма спектра зависит от интервала времени τ между возбуждающим и рефокусирующим импульсами (рис. 1), что обусловлено различием времени спин-спиновой релаксации T_2 для различных точек спектра. Чтобы получить истинную форму спектра ЯМР, в этом случае проводилась экстраполяция данных к $\tau=0$ в предположении экспоненциальной зависимости амплитуды сигнала спинового эха от τ :

$$A_\tau = A_0 e^{-2\tau/T_2}. \quad (1)$$

Следует отметить, что при минимальных $\tau \sim 2 - 5$ мкс наблюдалось отклонение от монотонного изменения формы спектра в функции τ согласно (1), связанное, очевидно, со значительной примесью сигнала от более быстро релаксирующих ядер в доменных границах. Поэтому соответствующие спектры не учитывались при экстраполяции.

Монокристаллические образцы $\text{La}_{0.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Mn}_{0.86}\text{Ni}_{0.14}\text{O}_3$ выращены в МГУ им. М.В.Ломоносова методом спонтанной кристаллизации из раствора в расплаве. Результаты исследования магнитных и электрических свойств образцов приведены в работе [8].

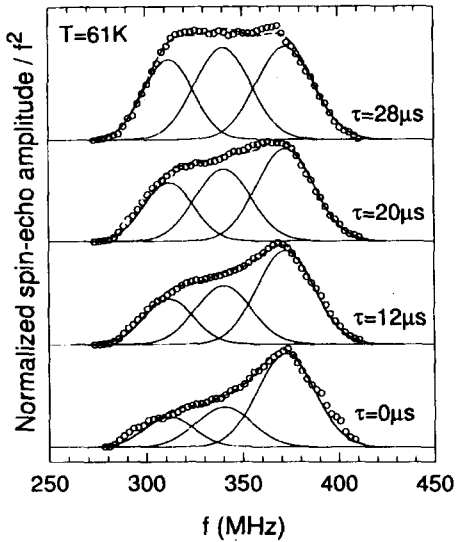


Рис.1. Спектры ЯМР ^{55}Mn в $\text{La}_{0.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Mn}_{0.86}\text{Ni}_{0.14}\text{O}_3$ при $T = 61\text{ K}$ для трех значений интервала времени τ между возбуждающим и рефокусирующим импульсами, а также экстраполированный к нулевой задержке спектр (о). Амплитуда спектров для $\tau = 12, 20$ и 28 мкс увеличена на фактор 3.5, 8 и 19, соответственно. Сплошные кривые – разложение спектров на три линии со скоростью спин-спиновой релаксации $T_2 = 29, 26$, и 19 мкс для нижней, средней и верхней линий, соответственно. Штриховые кривые – результат подгонки

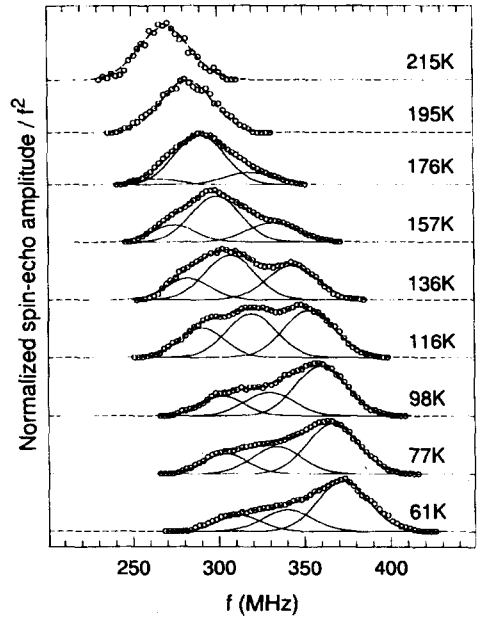


Рис.2. Температурная зависимость спектров ЯМР на ядрах ^{55}Mn в $\text{La}_{0.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Mn}_{0.86}\text{Ni}_{0.14}\text{O}_3$ (о). Сплошные кривые – разложение спектров на три линии фиксированной ширины 30, 35 и 34 МГц для нижней, средней и верхней линий, соответственно. Штриховые кривые – результат подгонки

Результаты эксперимента. Спектры ЯМР на ядрах ^{55}Mn после стандартной коррекции на зависимость амплитуды сигнала спинового эха от частоты типа f^2 , а также коррекции на спин-спиновую релаксацию приведены на рис. 2. При низких температурах наблюдается сложный спектр в интервале частот 280–410 МГц. Из разложения спектра при $T = 61\text{ K}$ на три линии гауссовой формы виден вклад локализованных ионов Mn^{4+} ($f_{\text{NMR}} \approx 310\text{ МГц}$), Mn^{3+} ($f_{\text{NMR}} \approx 375\text{ МГц}$) и делокализованных дырок ($f_{\text{NMR}} \approx 340\text{ МГц}$), как обсуждалось выше. Следует заметить, что такое разложение позволяет адекватно описать изменение формы спектра в зависимости от τ (рис.1), приписав каждой из трех линий свое время T_2 , варьирующееся от 29 мксек для линии, соответствующей Mn^{4+} , до 19 мкс для линии, соответствующей Mn^{3+} . Более быстрая релаксация для ионов Mn^{3+} по сравнению с Mn^{4+} находится в соответствии с результатами, полученными в [6]. В интервале температур 61–98 К форма спектра ЯМР (рис.2) заметно не изменяется. При увеличении температуры выше 98 К амплитуда средней линии, соответствующей делокализованным дыркам, начинает увеличиваться по отношению к амплитуде крайних линий.

Показательно, что при $T = 116$ К, когда все линии имеют сравнимые амплитуды, наличие трех пиков в спектре ЯМР ясно видно. Наконец, при $T \sim 195$ К спектр ЯМР трансформируется в одиночную линию, ширина которой не меняется при дальнейшем увеличении температуры. Относительная доля делокализованных электронных дырок на узлах Mn ($f_{hop} \gg f_{NMR}$) в функции температуры и температурные зависимости частот линий, соответствующих Mn^{4+} , Mn^{3+} и делокализованным дыркам, полученные из разложения спектров ЯМР на три линии фиксированной ширины, приведены на рис.3а и 3б, соответственно. Экстраполяция температурных зависимостей частот к $T = 0$ К дает значения $f \sim 315$ МГц для Mn^{4+} и $f \sim 385$ МГц для Mn^{3+} , что несколько ниже, чем частоты соответствующих линий, которые наблюдались при гелиевых температурах в $La_{0.85}Ca_{0.15}MnO_3$ (320 и 410 МГц) [6], а также в $La_{0.7}Pb_{0.3}Mn_{1-y}Fe_yO_3$ (330 и 420 МГц) [13]. Такое различие может быть связано с различной степенью ковалентности связей Mn–O в трех системах.

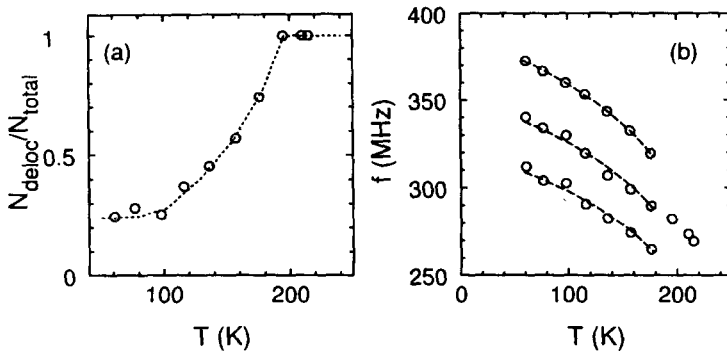


Рис.3. а) Относительная доля делокализованных электронных дырок на узлах Mn в функции температуры. б) Температурная зависимость частот ЯМР для локализованных ионов Mn^{4+} , Mn^{3+} и делокализованных дырок. Штриховые кривые – результат подгонки данных для высокочастотной линии плавной кривой, отнормированный на частоты остальных линий

Обсуждение и выводы. В работе [9] понижение температуры Кюри при замещении Ni (Co) \rightarrow Mn в $La_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3$ связано с неэквивалентностью энергии основного состояния соседних ионов Mn и Ni (либо Mn и Co), что приводит к невозможности движения электронных дырок по соответствующим связям, и, как следствие, к уменьшению эффективности механизма двойного обмена. Сложный спектр ЯМР на ядрах ^{55}Mn в $La_{0.6}Pb_{0.4}Mn_{0.86}Ni_{0.14}O_3$ при низких температурах свидетельствует о появлении квазилокализованных состояний Mn^{4+} , Mn^{3+} при замещении Ni \rightarrow Mn в соответствии с этой моделью. Следует отметить, что все три линии в спектре ЯМР имеют большой коэффициент усиления ЯМР $\eta \simeq 2000$, характерный для слабоанизотропного ферромагнетика, одну и ту же температурную зависимость (штриховые линии на рис.3б), а также близкие времена релаксации T_2 при $T \geq 100$ К. Все это указывает на тесную связь между локализованными и делокализованными дырками на микроскопическом уровне, то есть мы имеем дело с неоднородностью внутри ферромагнитных доменов.

Трансформация сложного спектра ЯМР в одиночную линию при повышении температуры (рис.2) свидетельствует об увеличении скорости движения дырок по узлам Mn. В то же самое время, как видно из рис.4, этот эффект не приводит к уменьше-

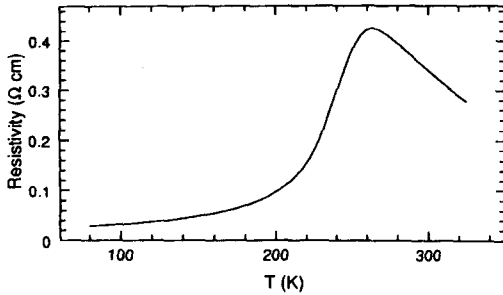


Рис.4. Температурная зависимость электросопротивления для монокристаллического $\text{La}_{0.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Mn}_{0.86}\text{Ni}_{0.14}\text{O}_3$

нию электросопротивления - наоборот, в интервале температур 100–200 К наблюдается некоторый рост сопротивления, характерный для ферромагнитных манганитов с проводимостью металлического типа. Такое поведение можно объяснить в предположении, что замещение $\text{Ni} \rightarrow \text{Fe}$ приводит к широкому распределению носителей заряда по подвижностям – от подвижных носителей зонного типа, ответственных за наблюдаемую проводимость, до квазилокализованных состояний, приводящих к появлению дополнительных линий в спектре ЯМР при низких температурах. При этом количество подвижных носителей зонного типа может быть очень мало, так как сопротивление Ni-замещенного кристалла при $T = 77 \text{ K}$ в 60 раз больше, чем для незамещенного $\text{La}_{0.6}\text{Pb}_{0.4}\text{MnO}_3$ [8]. В такой ситуации трансформация спектра ЯМР может быть связана с термической активацией малоподвижных носителей заряда, локализованных при низких температурах за счет "выключения" механизма двойного обмена, которые, несмотря на их большое количество, незначительно влияют на электросопротивление.

Подобный эффект сужения спектра ЯМР на ядрах ^{55}Mn с ростом температуры за счет изменения скорости движения электронных дырок по узлам Mn обнаружен в поликристаллическом $\text{Pr}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$ [14]. Существование при низких температурах квазилокализованных состояний Mn^{4+} , Mn^{3+} в этом кристалле имеет другую природу по сравнению с $\text{La}_{0.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Mn}_{0.86}\text{Ni}_{0.14}\text{O}_3$, а именно, связано с беспорядком в решетке за счет большой разницы ионных радиусов для ионов Pr^{3+} и Ba^{2+} . Следует отметить, что поскольку замещение $\text{Mn} \rightarrow \text{Ni}$ ведет к меньшему беспорядку в решетке, ширина линий ЯМР для $\text{La}_{0.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Mn}_{0.86}\text{Ni}_{0.14}\text{O}_3$ существенно меньше по сравнению с $\text{Pr}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$, что позволило непосредственно наблюдать перераспределение интенсивностей линий, соответствующих локализованным и делокализованным дыркам с ростом температуры.

Таким образом, используя ЯМР на ядрах ^{55}Mn , авторы исследовали в деталях индуцированный температурой процесс делокализации электронных дырок на e_g орбиталях марганца в Ni-замещенном ферромагнитном манганите $\text{La}_{0.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Mn}_{0.86}\text{Ni}_{0.14}\text{O}_3$. Сравнение данных ЯМР с температурной зависимостью сопротивления указывает на наличие широкого распределения носителей заряда по подвижностям в данном кристалле.

Авторы выражают искреннюю благодарность М.М.Лукиной за предоставление монокристаллических образцов, а также С.И.Харцеву за измерение электросопротивления.

1. Э.Л.Нараев, УФН **166**, 833 (1996).
2. A.P.Ramirez, J. Phys.: Condens.Matter **9**, 8171 (1997).
3. C.N.R.Rao, R.Manesh, A.K.Raychaudhuri, and R.Mahendiran, J. Phys. Chem. Solids **59**, 487 (1998).
4. C.Zener, Phys. Rev. **82**, 403 (1951).
5. T.Saitoh, A.E.Bocquet, T.Mizokawa et al., Phys. Rev. **B51**, 13942 (1995).
6. G.Matsumoto, J. Phys. Soc. Jpn. **29**, 615 (1970).
7. A.Anane, C.Dupas, K Le Dang et al., J. Phys.: Condens.Matter **7**, 7015 (1995).
8. Е.П.Свирина, Л.П.Шляхина, Вестн. Моск. Ун-та. сер. 3, Физика. Астрономия **34**, 97 (1993).
9. M.Rubinstein, D.J.Gillespie, and J.E.Snyder, Phys. Rev. **B56**, 5412 (1997).
10. S.B.Ogale, R.Shreekala, R.Bathe et al., Phys. Rev. **B57**, 7841 (1998).
11. R.Ganguly, I.K.Gopalakrishnan, and J.V.Yakhmi, Physica **B266**, 332 (1999).
12. G.H.Rao, J.R.Sun, A.Kattwinkel et al., Physica **B269**, 379 (1999).
13. L.K.Leung and A.H.Morrish, Phys. Rev. **B15**, 2485 (1977).
14. M.M.Savosta, P.Novák, Z.Jirák et al., Phys. Rev. Lett. **79**, 4278 (1997).