

## ЯМР В ЛОКАЛЬНЫХ ПОЛЯХ НА ЯДРАХ $^{139}\text{La}$ В ФЕРРОМАГНИТНЫХ МАНГАНИТАХ С ПЕРЕХОДОМ МЕТАЛЛ-ПОЛУПРОВОДНИК

*М.К.Губкин, А.В.Залесский, В.Г.Кривенко, Т.М.Перекалина, Т.А.Химич,  
В.А.Чубаренко*

*Институт кристаллографии РАН  
117333, Москва, Россия*

Поступила в редакцию 31 мая 1994 г.

Методом спинового эха измерена температурная зависимость локальных магнитных полей на ядрах  $^{139}\text{La}$  в ряде манганитов в области ферромагнетизма и металлической проводимости. Обнаруженные поля порядка 30кЭ слабо зависят от температуры и остаются высокими вплоть до температуры Кюри. Сделано предположение, что локальные поля на ядрах  $^{139}\text{La}$  обусловлены поляризованными по спине носителями тока, осуществляющими двойной обмен. Предложено объяснение необычного поведения температурных зависимостей локального поля и амплитуды спинового эха на основе представлений о магнитной неоднородности образцов вблизи точки Кюри.

Перовскитовые манганиты на основе  $\text{LaMnO}_3$  давно известны как соединения, в которых существует тесная взаимосвязь электрических и магнитных свойств (см., например, [1]). Стехиометрический  $\text{LaMnO}_3$  является полупроводником и антиферромагнетиком, однако в составах, где часть катионов  $\text{Mn}^{3+}$  заменена на  $\text{Mn}^{4+}$ , появляется металлическая проводимость и возникает ферромагнетизм (ФМ). Появление в структуре  $\text{LaMnO}_3$  катионов  $\text{Mn}^{4+}$  достигается либо путем замещения части  $\text{La}^{3+}$  более низковалентными катионами (Ca, Sr, Ba, Pb, Na), либо путем введения сверхстехиометрического кислорода ( $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ ). Характерно, что температура Кюри  $T_c$  в таких манганитах, как правило, попадает в температурную область перехода металл-полупроводник (Me-ПП).

В большинстве работ ферромагнетизм манганитов объясняется в рамках модели двойного обмена (ДО) Зинера [2], между ионами  $\text{Mn}^{3+}$  и  $\text{Mn}^{4+}$ . Однако, помимо ДО, предлагались и другие механизмы, в частности механизм, обусловленный спецификой взаимодействий в системе ян-теллеровских ионов [3], а также взаимодействие РККИ [4]. Таким образом, вопрос о природе ФМ манганитов и его связи с электропроводностью до сих пор однозначно не решен.

Ценную информацию о природе обменных взаимодействий в манганитах мог бы дать ЯМР, позволяющий получить данные о локальных магнитных полях  $H_L$  на ядрах  $^{139}\text{La}$  или  $^{55}\text{Mn}$ . Преимущество метода ЯМР по сравнению с макроскопическими измерениями заключается в его локальности и в возможности производить измерения без внешнего поля. В случае гетерофазности образца по температурной зависимости резонансной частоты можно проследить за изменением намагниченности отдельной фазы, а по интенсивности резонанса судить о ее относительном содержании.

ЯМР на ядрах  $^{55}\text{Mn}$  для составов  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  и  $\text{La}_{1-x}\text{Pb}_x\text{MnO}_3$  изучался соответственно в работах [5,6]. Спектр спинового эха наблюдался при температурах 1,4 и 77 К в частотном диапазоне 310–430 МГц, что соответствует

$H_L = 290 - 400$  кЭ. Температурная зависимость  $H_L$  изучена не была. Что же касается ЯМР на ядрах  $^{139}\text{La}$ , то имеется лишь одно краткое сообщение [7], в котором для состава  $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$  резонансный пик на частоте 385 МГц при 78 К был ошибочно (см. ниже) приписан ядрам  $^{139}\text{La}$ . Существование аномально высокого поля  $H_L = 640$  кЭ на ядрах  $^{139}\text{La}$ , отвечающего этой частоте, в дальнейшем, насколько нам известно, не было никем ни опровергнуто, ни подтверждено.

В данной работе стандартной импульсной методикой спинового эха в нулевом поле изучен спектр ЯМР ядер  $^{139}\text{La}$  в манганитах с составами  $\text{La}_{0,9}\text{Na}_{0,1}\text{MnO}_3$  (образец I),  $\text{La}_{0,9}\text{Na}_{0,1}\text{Mn}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_3$  (образец II),  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$  (образец III). Вследствие металлической электропроводности образцов наблюдение ЯМР проводилось на порошках с фиксацией парафином. В качестве образцов I и II использовались соответственно измельченные кристаллы и керамика, электрические и магнитные свойства которых изучены ранее в [8] (там же приведены сведения о получении образцов и их аттестация). Образец III был получен по обычной керамической технологии и методами рентгеновской дифрактометрии идентифицирован как  $\text{LaMnO}_{3,15}$ .

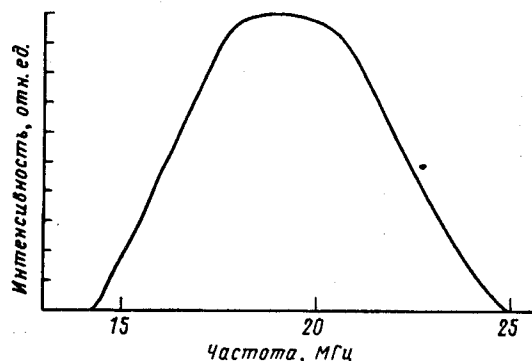


Рис.1. Спектр спинового эха  $^{139}\text{La}$  для  $\text{La}_{0,9}\text{Na}_{0,1}\text{MnO}_3$  при 77 К

Спектр спинового эха  $^{139}\text{La}$  для всех образцов обнаружен в диапазоне частот 11–26 МГц. В связи с этим отнесение пика на частоте 385 МГц [7], расположенного в "марганцевом" диапазоне, как принадлежащего ядрам  $^{139}\text{La}$  является ошибочным. Спектр представляет собой широкую линию колоколообразной формы, как показано на рис.1 для образца I. Для образцов II и III форма спектра аналогична, но максимум смещен соответственно на 1 и 2 МГц к низким частотам. Спиновое эхо наблюдалось при низких уровнях радиочастотной мощности, что характерно для ферромагнетиков с высоким коэффициентом усиления, обусловленным большой величиной высокочастотной магнитной восприимчивости. Спектр отвечает случаю, когда зеемановская энергия (в нашем случае обусловленная внутренним полем  $H_L$ ) значительно превышает энергию квадрупольного взаимодействия. В первом порядке теории возмущения квадрупольное взаимодействие должно приводить к расщеплению линии ЯМР на  $2 \cdot I$  компонент (для  $^{139}\text{La}$  со спином  $I = 7/2$  на 7 линий). Теоретически спектр должен состоять из центральной линии на частоте  $\nu_L = \gamma H_L / 2\pi$  (для  $^{139}\text{La}$   $\gamma / 2\pi = 0,60144$  МГц/кЭ), отвечающей переходу с  $m = 1/2 \longleftrightarrow -1/2$  и шести боковых линий, расположенных попарно симметрично с убывающей интенсивностью на эквифазах относительно  $\nu_L$ . Вследствие сильного уширения квадрупольные компоненты в

нашем спектре не проявляются. Уширение, как и в случае ЯМР  $^{55}\text{Mn}$  [6], обусловлено неоднородностью  $H_L$  и коэффициента усиления за счет большого вклада ядер в доменных границах.

Локальные поля  $H_L(\text{La})$ , определенные по положению максимума для образцов I, II и III при 77 К, соответственно равны 31,6, 29,6 и 28,1 кЭ (ошибка всюду  $\pm 0,04$  кЭ). Эти значения составляют около 8–9% от  $H_L \approx 350$  кЭ на ядрах  $^{55}\text{Mn}$ , найденных в [5] для родственного состава  $\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$ . Исследование зависимости  $H_L(\text{La})$  от  $T$  привело к неожиданному результату (рис. 2а). Для всех образцов при температурах, где по данным магнитных измерений исчезает ФМ, поле  $H_L(\text{La})$  не стремится к нулю, как это должно быть при  $T \rightarrow T_c$ , а остается высоким и составляет около 80% от своей максимальной величины при  $T \rightarrow 0$ . Если зависимость  $H_L(\text{La})$  аппроксимировать функцией Бриллюэна, то  $T_c$  должна была бы лежать значительно выше 320–370 К, чем это следует из магнитных измерений. Исчезновение ФМ иллюстрирует рис. 2б, на котором воспроизведены графики  $\sigma(T)$  и  $\rho(T)$  для образца II из работы [8], а также показано относительное изменение действительной части высокочастотной восприимчивости  $\chi'$  (на частоте 10 МГц) для того же образца. Видно, что ФМ исчезает в той же области температур (250–300 К), где наблюдается переход Ме-ПП. Что касается температурной зависимости интенсивности спинового эха, то на фоне естественного гиперболического спада, обусловленного законом Кюри–Вейсса для ядерного магнитного момента, при приближении к  $T_c$  наблюдается ее резкий спад.

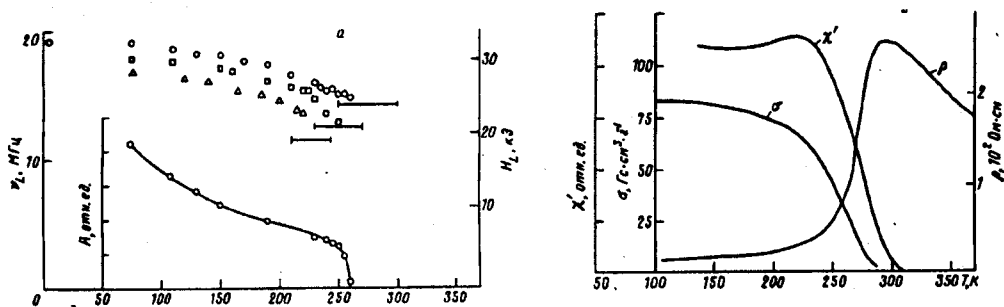


Рис. 2. а) Температурная зависимость частоты  $\nu_L$ , локального поля  $H_L$  для ядер  $^{139}\text{La}$  образцов I (○), II (□), III (△) и интенсивности спинового эха  $A$  для образца I. Отрезками показана температурная область исчезновения ФМ и перехода Ме-ПП. б) Температурные зависимости удельной спонтанной намагниченности  $\sigma$ , высокочастотной восприимчивости  $\chi'$  и удельного электросопротивления  $\rho$  для образца I

Итак, температурная зависимость  $H_L(\text{La})$  не повторяет  $\sigma(T)$ , а высокая ( $\approx 30$  кЭ) величина локального поля вряд ли могла бы быть обусловлена только дипольными полями (в магнитных окислах со структурой, близкой к кубической, эта величина обычно не превышает нескольких кЭ). Оба эти факта заставляют предположить, что локальное поле на ядрах  $^{139}\text{La}$  обусловлено не столько магнитными моментами марганца, сколько поляризованными по спину носителями, осуществляющими ДО, то есть  $H_L(\text{La}) \sim \langle s \rangle$ , где  $\langle s \rangle$  – средняя намагниченность коллективизированных 3d-электронов марганца. Согласно некоторым моделям, описывающим ДО в манганитах (см., например, [9]), в ферромагнитной области свободные носители (обеспечивающие метал-

лическую проводимость) практически полностью поляризованы по спине и, следовательно,  $\langle s \rangle \approx (1-x)\mu_B$  на структурную единицу, где  $x$  - доля ионов  $Mn^{4+}$ ,  $\mu_B$  - магнетон Бора. Более слабое по сравнению с кривой  $\sigma(T)$  падение  $H_L(La)$  с ростом температуры можно понять, если принять высказанную в [10] точку зрения о реализации в манганитах магнитно-неоднородного состояния. При приближении к  $T_c$  растет объемная доля неферромагнитных областей, что отражается на кривой  $\sigma(T)$ , однако в этих областях носители в основном локализованы и не создают локального поля на ядрах  $^{139}La$ . Неферромагнитные области не дают вклада в ЯМР и их рост вблизи  $T_c$  сказывается лишь на падении амплитуды спинового эха. Отметим в заключение, что, очевидно, для создания измеренного нами  $H_L(La) = 0,1H_L(Mn)$  необходимо по крайней мере выполнение условия  $\langle s \rangle > 0,1 \langle S \rangle$ , где  $\langle S \rangle$  - средняя намагниченность, создаваемая локализованными моментами. Поскольку  $\langle S \rangle \approx 3\mu_B$  на структурную единицу, то в нашем случае ( $x = 0,2-0,3$ )  $\langle s \rangle \approx (0,27-0,23) \langle S \rangle$ , и это условие заведомо выполнено.

- 
1. С.Крупичка. Физика ферритов и родственных им магнитных окислов. М.: "Мир". 1976. (S.Krupicka. Physik der Ferrite und der verwandten magnetischen Oxide. Prag.1973).
  2. C.Zener, Phys. Rev. 82, 403 (1951).
  3. И.О.Троянчук, ЖЭТФ 102, 251 (1992).
  4. Т.М.Перекалина, Б.Я.Котюжанский, А.Я.Шапиро, С.А.Черкезян, ФТТ 32, 1242 (1990).
  5. G.Matsumoto, J. Phys. Soc. Japan 29, 615 (1970).
  6. L.K.Leung and A.H.Morrish, Phys. Rev. B 15, 2485 (1977).
  7. G.Matsumoto and S.Iida, J. Phys. Soc. Jap. 21, 2734 (1966).
  8. М.К.Губкин, Т.М.Перекалина А.В.Быков, В.А.Чубаренко, ФТТ 35, 1443 (1993).
  9. J.Massafarro et al., J. Phys. Chem. Solids. 46, 1339 (1985).
  10. Э.Л.Нагаев, Физика магнитных полупроводников, М.: "Наука". 1979.