

НЕОДНОРОДНОСТЬ ФЕРРОМАГНИТНОГО СОСТОЯНИЯ ПЕРОВСКИТОВ $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)_{1-\delta}\text{MnO}_3$ ПО ДАННЫМ ЯМР НА ЯДРАХ ^{139}La И ^{55}Mn

М. М. Савоста, В. Д. Дорошев*, В. И. Каменев*,
В. А. Бородин*, Т. Н. Тарасенко*, А. С. Мазур*

*Донецкий физико-технический институт им. А. А. Галкина Национальной академии наук Украины
83114, Донецк, Украина*

М. Марышко**

*Institute of Physics, Academy of Sciences of the Czech Republic
18221 Praha 8, Czech Republic*

Поступила в редакцию 28 декабря 2002 г.

Представлены результаты исследования спектров ядерного магнитного резонанса и ядерной магнитной релаксации ядер ^{139}La и ^{55}Mn в диапазоне температур 21–220 К, дополненные данными измерений магнитных и транспортных свойств, в ферромагнитных манганитах $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)_{1-\delta}\text{MnO}_3$ ($x = 0, 0.075, 0.125, \delta \approx 0.03-0.05$). Обнаружено, что переход от ферромагнитного состояния с проводимостью полупроводникового типа к ферромагнитному состоянию с проводимостью металлического типа при увеличении степени допирования x связан с перераспределением объемов двух фаз (двух типов областей), различающихся степенями свободы электронных дырок на узлах марганца. Кроме того, фазовый переход ферромагнетик–парамагнетик осуществляется путем плавного перераспределения объемов ферромагнитных и парамагнитных (либо антиферромагнитных) областей в широком интервале температур. Ферромагнитная проводящая фаза обусловлена механизмом «двойного обмена», тогда как в относительно непроводящих областях двойной обмен существенно ослаблен и реализуется путем относительно медленного термически активированного движения ян-теллеровских поляронов. Динамика ядерных спинов указывает на внутреннюю неоднородность каждой из этих фаз.

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

1. ВВЕДЕНИЕ

Ферромагнитные манганиты $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ ($\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Pb}$) с перовскитоподобной структурой в последние годы являются объектами многочисленных исследований благодаря так называемому колоссальному магниторезистивному эффекту вблизи температуры магнитного упорядочения спинов марганца [1–3]. Основой для понимания тесной связи между магнитными и электрическими свойствами этих соединений является модель двойного обмена [4], в рамках которой индуцированные допированием электронные дырки

имеют тенденцию легко прыгать между соседними узлами марганца, если оба узла имеют параллельные ориентации. Вследствие этого ферромагнитное упорядочение, например, в «оптимально» допированных составах ($x \approx 0.3$) сопровождается резким уменьшением электрического сопротивления непосредственно ниже температуры Кюри T_C [5, 6]. Однако, как показали дальнейшие исследования, во многих случаях переход к проводимости металлического типа происходит значительно ниже T_C [7–9]. Более того, при малой концентрации дырок, большом беспорядке или искажениях решетки, а также при замещениях в узлах марганца возможна реализация ферромагнитного состояния без уменьшения сопротивления. Такое состояние обладает прово-

*E-mail: savosta@kinetic.ac.donetsk.ua

**M. Maryško

димостью полупроводникового типа (ferromagnetic insulating (FMI) state) вплоть до самых низких температур [7, 10, 11]. Природа таких состояний, не укладывающихся в рамки базовой концепции двойного обмена, остается неясной. Поэтому в последнее время активно дискутируются другие модели, такие как фазовая сепарация на ферромагнитные металлические (ferromagnetic metallic, FMM) и изолирующие зарядово-упорядоченные кластеры, ферромагнитный сверхобмен, зарядовое и/или орбитальное упорядочение, кластерное спиновое стекло, либо неоднородное основное состояние (см., например, [3, 12–15]).

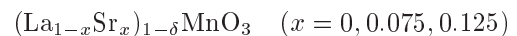
Ядерный магнитный резонанс (ЯМР) благодаря своей локальной природе позволяет получить ценную информацию об особенностях магнитного состояния таких систем. ЯМР ядер ^{139}La в различных FMI-манганитах $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ и $\text{La}_{1-y}\text{Ca}_y\text{MnO}_{3+\delta}$ был исследован в [16]. Во всех изученных образцах наблюдалось существенное уменьшение интенсивности либо полное исчезновение сигнала ЯМР в некотором интервале температур, что авторы работы [16] связывают с медленной диффузией решеточных возбуждений. В качестве источника таких возбуждений предложены малые ян-теллеровские поляроны. Аналогичные результаты получены для ЯМР ядер ^{139}La в $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ в работе [17], в которой эффект уменьшения интенсивности сигнала ЯМР объяснен квазистатическим характером искажений октаэдров марганца в FMI-фазе. ЯМР ядер ^{55}Mn в соответствующих системах был исследован в [18–21]. Однако динамика ядерных спинов, которая содержит важную информацию об особенностях структуры ферромагнитного состояния таких систем, не была изучена.

В данной работе представлены результаты детального исследования спектров ЯМР и ядерной магнитной релаксации ядер ^{139}La и ^{55}Mn , дополненные данными измерений магнитных и транспортных свойств, в системе $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)_{1-\delta}\text{MnO}_3$ с относительно низкой концентрацией ионов Mn^{4+} ($x = 0, 0.075, 0.125$). При этом преследовалась цель изучить переход между FMI- и FMM-состояниями. Выбор объектов исследований обусловлен следующими соображениями. Известно, что наряду с допированием атомами стронция переменная валентность марганца и, соответственно, ферромагнитное состояние могут быть достигнуты в манганитах за счет катионных вакансий преимущественно в узлах лантана [11, 22–25], причем в зависимости от условий синтеза можно получить как FMM-, так и FMI-состояние. Увеличение степени допирования стронцием при неизменных

условиях синтеза приводит к увеличению T_C и стабилизации FMM-состояния. Аналогичная система была исследована в работе [26] с помощью упругого рассеяния нейтронов (PDF-анализ). Авторы высказали предположение о том, что в самодопированном манганите лантана ($x_{\text{Sr}} = 0$) носители могут захватываться катионными вакансиями (чем объясняется низкая термически активированная электропроводность), тогда как допирование стронцием приводит к формированию мобильных поляронов, обуславливающих металлическую проводимость. Данные ЯМР, полученные в настоящей работе, указывают на наличие в изученных соединениях одновременно двух типов ферромагнитных областей, различающихся подвижностью электронных дырок на узлах марганца. В зависимости от относительного объема этих областей основное состояние может быть проводящим либо обладать проводимостью полупроводникового типа. Обнаружено также, что фазовый переход из ферромагнитного в парамагнитное состояние является размытым и осуществляется путем плавного перераспределения объемов ферромагнитных и парамагнитных (либо антиферромагнитных) областей в широком интервале температур.

2. ЭКСПЕРИМЕНТ

Поликристаллические образцы



были изготовлены по стандартной технологии изготовления керамики со спеканием на воздухе, так как именно такой способ синтеза позволяет получить требуемую концентрацию носителей за счет вакансий в узлах La/Sr [27]. В качестве исходных материалов были взяты порошкообразные окислы La_2O_3 и MnO_2 и карбонат SrCO_3 высокой степени чистоты. Эти материалы в стехиометрическом соотношении были перемешаны и тщательно размолоты в агатовой ступке с использованием этилового спирта-ректификата. Высушенная шихта была спрессована в брусочки. Образцы были подвергнуты предварительному обжигу при температуре 1000°C в течение 21.5 ч. Затем образцы были тщательно размолоты, спрессованы в брусочки и подвергнуты окончательному обжигу при температуре 1100°C в течение 30 ч.

Кристаллическая структура полученных образцов определялась методом дифракции рентгеновских лучей в K_α -излучении никеля. Согласно рентгеновскому анализу, образцы однофазные и имеют

Параметры кристаллической решетки образцов
(La_{1-x}Sr_x)_{1-δ}MnO₃

x	$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$V/\text{форм. ед.}, \text{Å}^3$
0	5.523(1)	13.359(1)	58.8
0.125	5.5265(15)	13.336(3)	58.8

ромбоэдрическую структуру (симметрия $R\bar{3}c$). Параметры решетки для образцов крайних составов приведены в таблице. Значения параметров находятся в соответствии с имеющимися в литературе данными [22, 27] для подобных составов. Значения δ , оцененные путем сопоставления параметров решетки в таблице с данными работ [22, 27], составляют $\delta \approx 0.05$ и $\delta \approx 0.03$ для составов соответственно с $x = 0$ и $x = 0.125$. Следует отметить, что рефлексы, полученные от образца с $x = 0$, уширены по сравнению с легированным образцом с $x = 0.125$, что, видимо, свидетельствует о большей степени дефектности образца с $x = 0$ из-за наличия катионных вакансий.

Измерения намагниченности и начальной магнитной восприимчивости были проведены на СКВИД-магнетометре. Кривые намагничивания регистрировались в полях до 5 Тл. Значения спонтанного магнитного момента были получены путем экстраполяции участков кривых, соответствующих полям выше поля насыщения, к нулевому магнитному полю. Резистивные измерения проводились четырехзондовым методом. Данные этих измерений приведены на рис. 1. Из рисунка видно, что для образца с $x = 0$ переход ферромагнетик–парамагнетик размыт в широком интервале температур. С ростом концентрации стронция переход становится более резким, а температура Кюри T_C , определенная как точка перегиба кривой восприимчивости, систематически увеличивается. Кроме того, образец с $x = 0$ во всем интервале температур измерения имеет полупроводниковый характер сопротивления, тогда как для образцов с $x = 0.075, 0.125$ при понижении температуры наблюдается переход от полупроводниковой проводимости к металлической. Следует отметить, что температура перехода изолятор–металл для легированных образцов существенно ниже T_C , особенно для образца с $x = 0.075$.

Измерения ЯМР проводились на спектрометре ЯМР с медленной разверткой частоты и аналоговым накоплением сигнала. Для регистрации спектров ЯМР использовалась методика двухимпульс-

ного спинового эха: $\tau\text{--}\tau_{1-2}\text{--}\tau$, где τ_{1-2} — интервал времени между возбуждающими импульсами длительностью $\tau \approx 0.5\text{--}1.0$ мкс. Ввиду быстрой релаксации приведенные в данной работе спектры зарегистрированы с использованием минимального интервала времени τ_{1-2}^{min} , ограниченного «мертвым» временем приемника и переходными процессами. Время τ_{1-2}^{min} составляло 15 мкс при измерениях на ядрах ^{139}La и 3–3.5 мкс при измерениях на ядрах ^{55}Mn . Спин-спиновая релаксация исследовалась путем регистрации кривых зависимости площади, ограниченной кривой огибающей сигнала спинового эха, от интервала времени τ_{1-2} в двухимпульсном T_2 -эксперименте, а спин-решеточная релаксация — путем регистрации кривых восстановления сигнала в зависимости от времени t после инверсии ядерных спинов 180-градусным импульсом при фиксированном значении τ_{1-2} : $180^\circ\text{--}t\text{--}90^\circ\text{--}\tau_{1-2}\text{--}180^\circ$ (трехимпульсный T_1 -эксперимент). Все зарегистрированные сигналы имеют большой коэффициент усиления ЯМР, $\eta \geq 600$, свидетельствующий об их происхождении от ферромагнитных областей.

3. ЯМР-РЕЗУЛЬТАТЫ

Спектры ЯМР ядер ^{139}La и ^{55}Mn в системе (La_{1-x}Sr_x)_{1-δ}MnO₃ при $T = 77$ К приведены на рис. 2. Спектр ЯМР ядер ^{139}La состоит из относительно широкой одиночной линии, центрированной на частоте $f \approx 17$ МГц для $x = 0.125, 0.075$, тогда как для $x = 0$ сигнал не наблюдается. Это находится в соответствии с данными, приведенными в работах [16, 17], согласно которым в FMI-манганитах, к которым относится состав с $x = 0$, сигнал ЯМР ядер ^{139}La исчезает в области азотных температур вследствие резкого уменьшения времени T_2 спин-спиновой релаксации. Следует отметить, что для состава с $x = 0.075$ амплитуда сигнала в два раза меньше по сравнению с амплитудой для $x = 0.125$, что отражает отмеченную выше тенденцию к уменьшению времени T_2 в составах, для которых тип электропроводности при $T < T_C$ меняется от металлического к полупроводниковому. Аналогичная ситуация наблюдается в спектрах ЯМР ядер ^{55}Mn . Для линии, центрированной около 380 МГц, амплитуда сигнала ЯМР в составе с $x = 0.125$ в 2.5 раза больше, чем в составе с $x = 0.075$, и в 60 раз больше по сравнению с сигналом в составе с $x = 0$. Для составов с $x = 0.125, 0.075$ кроме линии при $f \approx 380$ МГц, обусловленной усреднением сверхтонких полей на ядрах ^{55}Mn

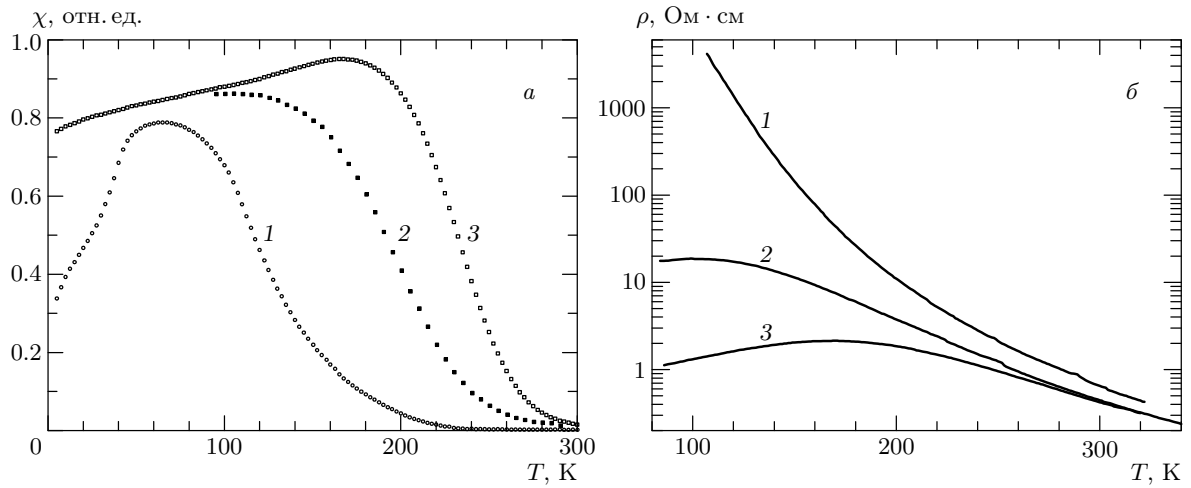


Рис. 1. Температурные зависимости начальной магнитной восприимчивости (а) и удельного электрического сопротивления (б) образцов $(La_{1-x}Sr_x)_{1-\delta}MnO_3$ при $x = 0$ (1), 0,075 (2), 0,125 (3)

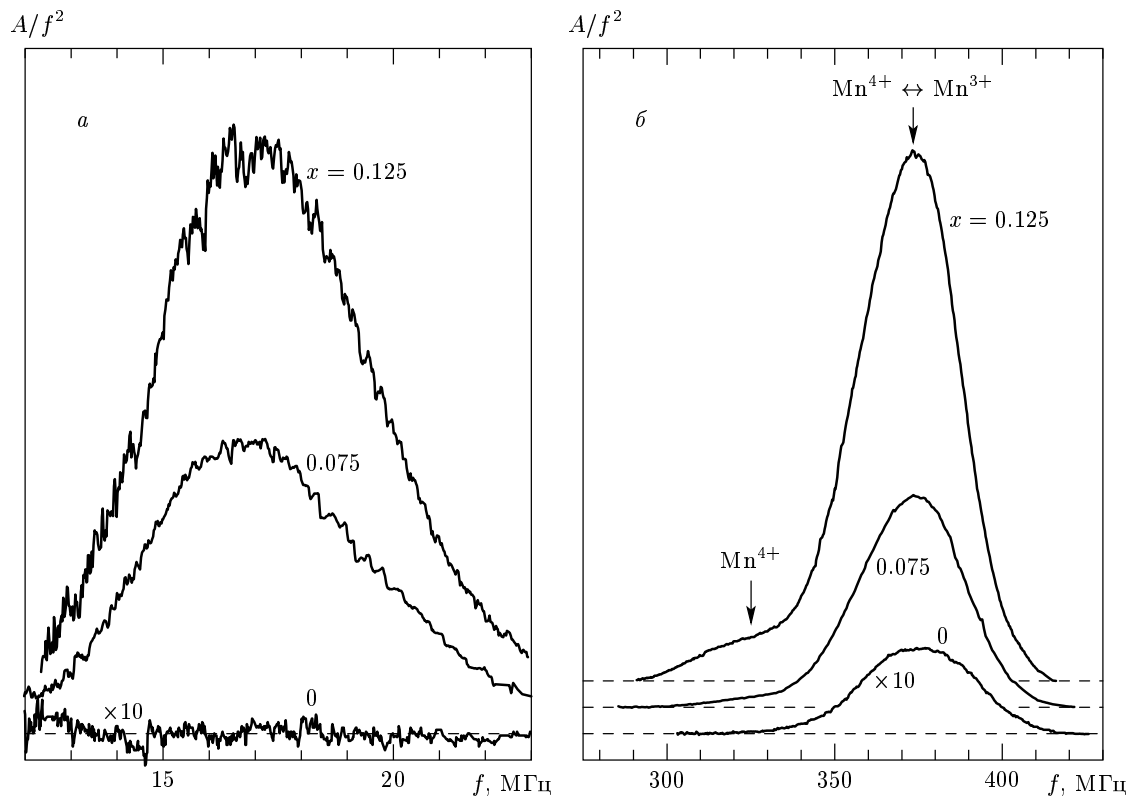


Рис. 2. Спектры ЯМР ядер ^{139}La (а) и ^{55}Mn (б) в системе $(La_{1-x}Sr_x)_{1-\delta}MnO_3$ при $T = 77$ К. Интенсивности спектров образца с $x = 0$ увеличены в 10 раз

за счет быстрого движения электронных дырок по узлам марганца $Mn^{4+} \leftrightarrow Mn^{3+}$ (с характерной частотой прыжков $f_{hop} > f_{NMR}$), в спектре ЯМР наблюдается также линия при $f \approx 325$ МГц, соответ-

ствующая квазилокализованным ($f_{hop} < f_{NMR}$) состояниям Mn^{4+} [28].

В дальнейшем мы сконцентрируем внимание на составах с $x = 0$ (соединение LMO) и $x = 0.125$ (со-

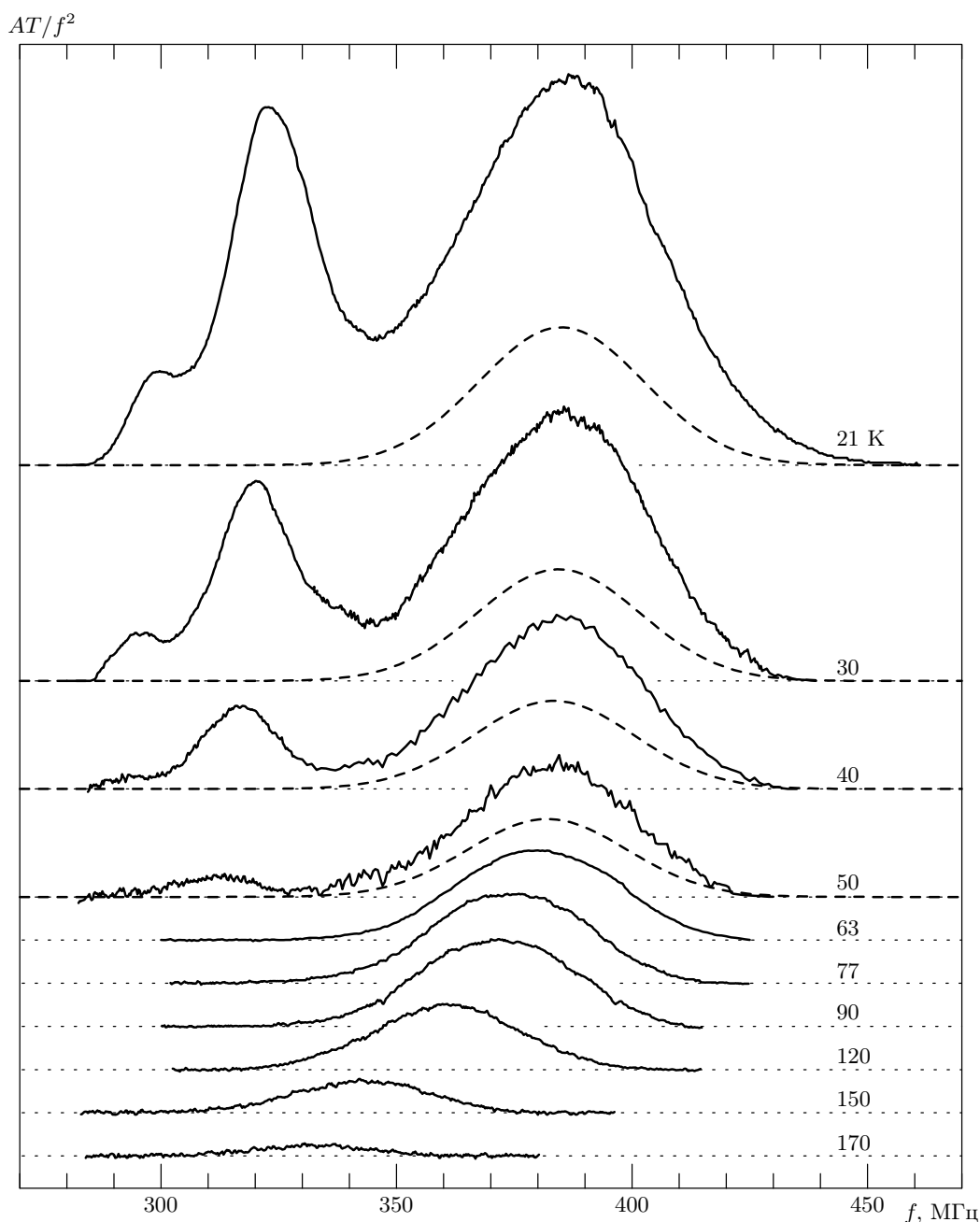


Рис. 3. Температурная эволюция спектров ЯМР ядер ^{55}Mn в LMO, зарегистрированных с использованием $\tau_{1-2} = 3.5$ мкс ($T = 21\text{--}50$ К) и $\tau_{1-2} = 3$ мкс при $T \geq 63$ К. Штриховыми линиями схематически показан вклад фазы I (см. текст) в спектры ЯМР при низких температурах

единение LSMO), которые при $T < T_C$, как следует из рис. 1, относятся к манганитам с электропроводностью соответственно полупроводникового и металлического типа. Температурная эволюция спектров ЯМР ядер ^{55}Mn в LMO представлена на рис. 3. Приведенные данные скорректированы, чтобы исключить температурный фактор $A \propto 1/T$ для амплитуды

сигнала ЯМР, обусловленный законом Кюри для ядерной намагниченности. В поведении интенсивности основной линии ($f \approx 380$ МГц при $T = 77$ К) можно выделить три характерных температурных интервала. В диапазоне $63 \text{ К} < T < 120 \text{ К}$ приведенная интенсивность линии остается практически постоянной. При $T < 63 \text{ К}$ интенсивность сиг-

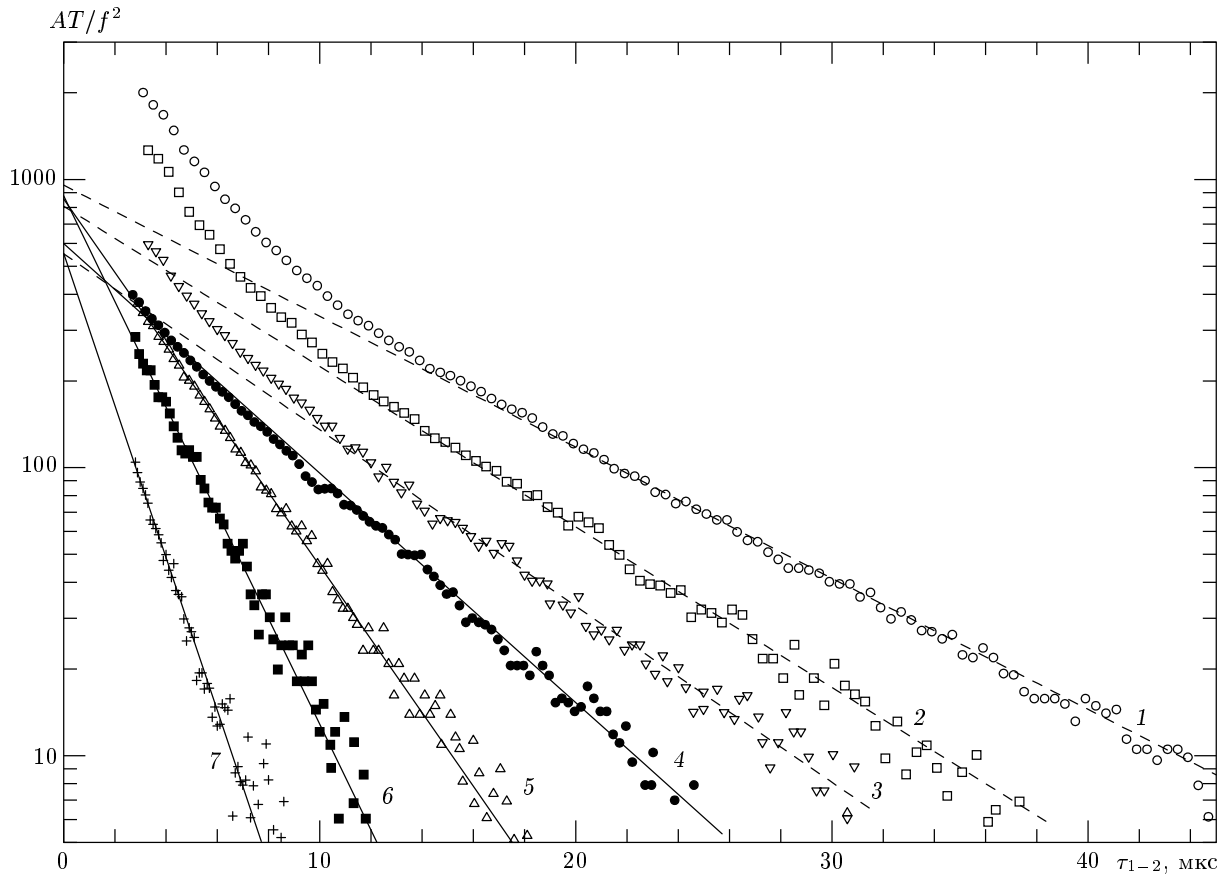


Рис. 4. Зависимость амплитуды спинового эха ядер ^{55}Mn в LMO от интервала τ_{1-2} при разных температурах: 1 — 21 К ($f = 385$ МГц); 2 — 30 К ($f = 384$ МГц); 3 — 50 К ($f = 382$ МГц); 4 — 63 К ($f = 380$ МГц); 5 — 100 К ($f = 369$ МГц); 6 — 130 К ($f = 356$ МГц); 7 — 160 К ($f = 337$ МГц)

нала значительно увеличивается, свидетельствуя о появлении некоторого дополнительного вклада при $f \approx 390$ МГц ($T = 21$ К). Кроме того, в спектре появляется дополнительная линия при $f \approx 310\text{--}325$ МГц с резко возрастающей интенсивностью при понижении температуры, соответствующая квазилокализованным состояниям Mn^{4+} . Наконец, при $T > 120$ К наблюдается уменьшение амплитуды сигнала ЯМР, обусловленное уменьшением времени T_2 для ядер ^{55}Mn , которое становится сравнимым с временем τ_{1-2}^{min} , а также, как будет показано ниже, уменьшением количества ядер, дающих вклад в резонанс, т. е. уменьшением объема ферромагнитных областей.

Следует отметить, что наряду с сигналом от ионов Mn^{4+} в спектре ЯМР образца LMO при низких температурах наблюдается также сателлитная линия при $f \approx 295\text{--}300$ МГц. По-видимому, эта линия соответствует наличию в данном составе узлов марганца с меньшими расстояниями Mn–O, т. е. увеличенной ковалентностью соответствующих связей.

Наличие в LMO узлов марганца с различными расстояниями Mn–O наряду с большим количеством вакансий в узлах лантана может быть также причиной уширения рентгеновских рефлексов в этом образце по сравнению с LSMO. Подобная форма спектров ЯМР ядер ^{55}Mn наблюдалась также в работе [19] для самодопированного манганита лантана.

Температурная эволюция спектров ЯМР ядер ^{55}Mn для LMO, приведенных на рис. 3, свидетельствует о наличии в данном образце двух типов ферромагнитных областей, различающихся динамикой электронных дырок на узлах марганца. Спектр ЯМР от областей типа I состоит из одиночной линии ($f \approx 380$ МГц при $T = 77$ К), соответствующей быстрому движению электронных дырок по узлам марганца, и наблюдается в широком интервале температур. Спектр ЯМР от областей типа II сложный. Он состоит из двух линий, соответствующих квазилокализованному иону Mn^{4+} ($f \approx 325$ МГц) и, как будет показано ниже, иону Mn^{3+} ($f \approx 390$ МГц), и

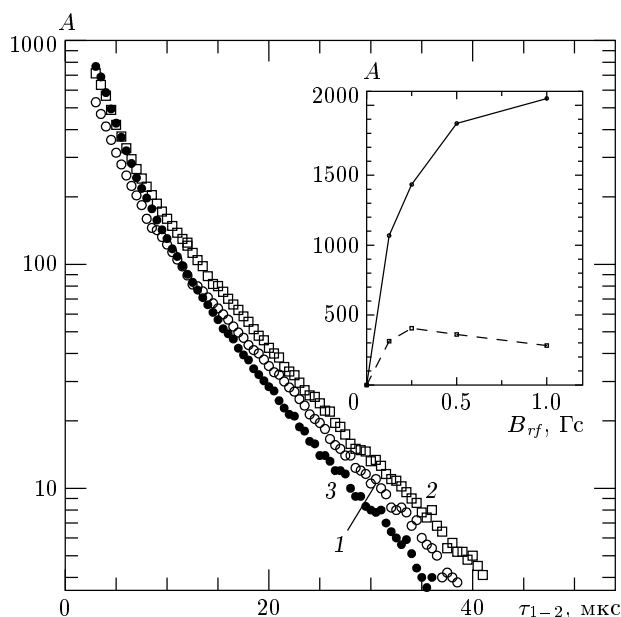


Рис. 5. Зависимость амплитуды сигнала эха ядер ^{55}Mn в LMO от интервала τ_{1-2} при $f = 385$ МГц и различных амплитудах B_{rf} радиочастотного поля, $T = 21$ К: 1 — 0.125; 2 — 0.25; 3 — 1 Гс. На вставке показаны зависимости от B_{rf} амплитуд быстро-релаксирующей ($T_2 = 5$ мкс, сплошная кривая) и медленно-релаксирующей ($T_2 = 17$ мкс, штриховая кривая) компонент сигнала эха, полученных путем разложения экспериментальных кривых на две экспоненты

наблюдается только при низких температурах. Наличие вкладов от двух типов областей в линию при $f \approx 380\text{--}390$ МГц наглядно демонстрируют кривые зависимости амплитуды спинового эха от интервала времени τ_{1-2} при разных температурах (рис. 4). При $T \geq 63$ К эти кривые хорошо описываются одиночной экспоненциальной функцией:

$$A(\tau_{1-2}) = A_0 \exp(-2\tau_{1-2}/T_2), \quad (1)$$

где T_2 — время спин-спиновой релаксации в областях типа I. При $T < 63$ К в амплитуду спинового эха дополнительный, быстро релаксирующий вклад вносят ядра ^{55}Mn в областях типа II. В принципе, такой вклад в ферромагнетиках может быть связан с примесью сигнала от более быстро-релаксирующих ядер в доменных границах. Тогда, как известно, за счет большой восприимчивости обратимого смещения доменных границ коэффициент η усиления ЯМР для ядер в доменных границах должен быть существенно (как правило, на один-два порядка величины) больше, чем для ядер в доменах [29]. Од-

нако в данном случае, как показано на рис. 5, оптимальное значение амплитуды радиочастотного поля B_{rf} для возбуждения быстро-релаксирующей компоненты сигнала ЯМР существенно больше, чем для возбуждения медленно-релаксирующей компоненты. Таким образом, в отличие от ситуации с доменами и доменными границами, в нашем случае величина η для быстро-релаксирующей компоненты в четыре раза меньше по сравнению с η для медленно-релаксирующей компоненты. Следовательно, мы имеем дело с сигналами от двух типов ферромагнитных областей (в дальнейшем именуемых фазами I и II) с различной величиной эффективного магнитного поля кристаллографической анизотропии H_A , причем для фазы II анизотропия приблизительно в четыре раза больше ($\eta \sim H_n/H_A$, H_n — сверхтонкое магнитное поле).

Наличие вкладов от двух фаз в линию при $f \approx 380\text{--}390$ МГц подтверждается также измерением спин-решеточной релаксации. На вставках к рис. 6 приведены кривые восстановления продольной компоненты ядерной намагниченности $M(t)$ при двух значениях интервала τ_{1-2} . Видно, что для $\tau_{1-2} = 14$ мкс, когда наблюдаемый сигнал определяется вкладом ядер от фазы I, кривая хорошо описывается экспоненциальной функцией:

$$A(t) = A_0 [1 - \exp(-2t/T_1)], \quad (2)$$

где $T_1 = 1.04$ мс — время спин-решеточной релаксации в фазе I. Для $\tau_{1-2} = 3.5$ мкс кривая восстановления $M(t)$ может быть описана суперпозицией двух экспонент с относительными амплитудами $A_0^I = 0.36$ и $A_0^{II} = 0.64$, определенными из T_2 -эксперимента, и временами $T_1 = 1.02, 0.143$ мс соответственно для фаз I и II. Следует отметить хорошее совпадение значений времени T_1 для фазы I в двух независимых экспериментах. Вклад фазы I в спектры ЯМР, регистрируемые при низких температурах, схематически показан на рис. 3 штриховыми кривыми. Амплитуда этого вклада определена из разложения зависимостей амплитуды спинового эха от интервала τ_{1-2} (рис. 4) на две компоненты.

Результаты исследования динамики ядерных спинов для линии при $f = 325$ МГц, соответствующей только фазе II, показывают, что кривая зависимости амплитуды спинового эха от интервала τ_{1-2} лишь приближенно описывается простой экспоненциальной функцией, т.е. в этой фазе также имеет место распределение времен T_2 . Интересно, что при этом форма кривых, полученных при различных амплитудах поля B_{rf} , приблизительно

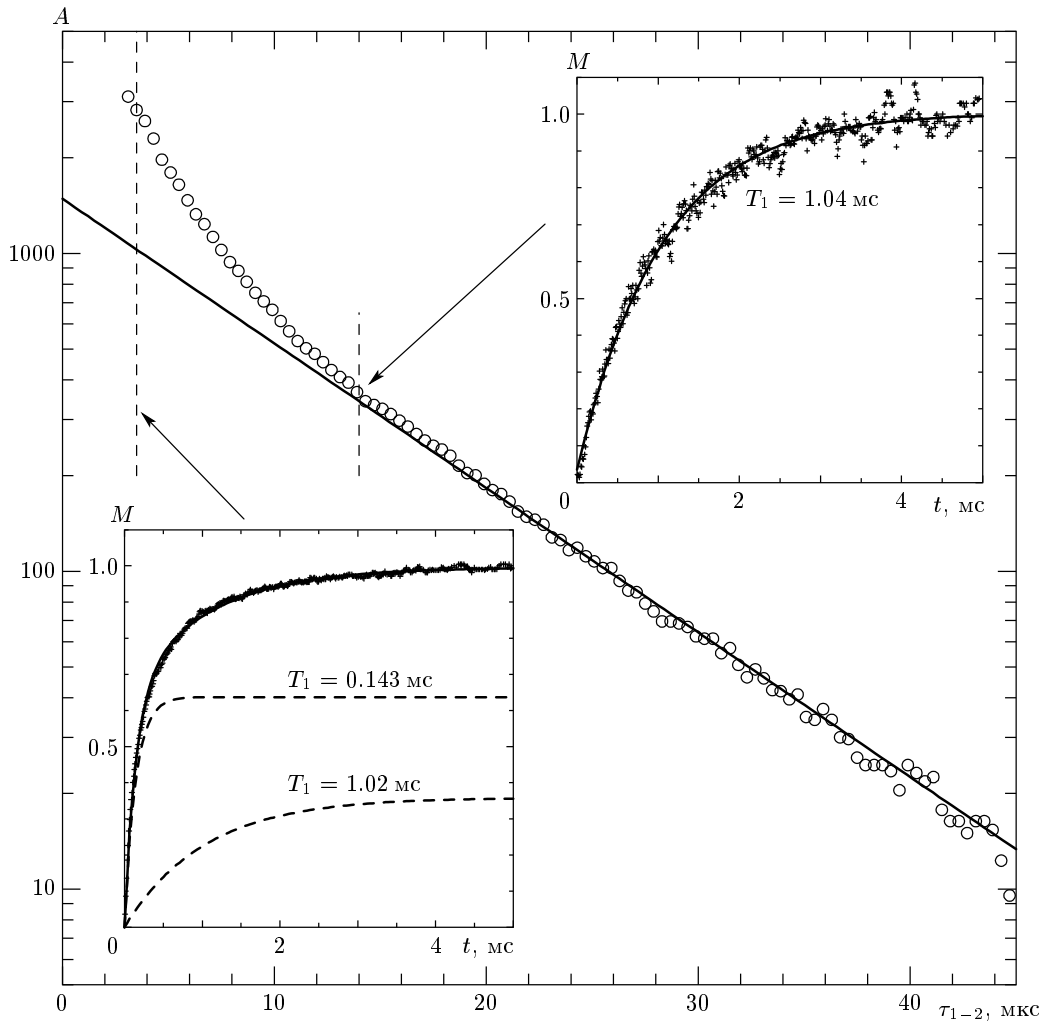


Рис. 6. Зависимость амплитуды сигнала эха ядер ^{55}Mn в ЛМО от интервала τ_{1-2} на частоте $f = 385$ МГц при $B_{rf} = 0.25$ Гс и $T = 21$ К. На вставках приведены кривые восстановления продольной компоненты ядерной намагниченности $M(t)$, снятые при $\tau_{1-2} = 3.5, 14$ мкс

сохраняется, указывая на однородность коэффициента усиления ЯМР и, следовательно, магнитной анизотропии в фазе II.

Температурная эволюция спектров ЯМР ядер LSMO приведена на рис. 7. Для этого состава форма спектра слабо меняется с температурой. Наблюдаемое уменьшение интенсивности сигналов при росте температуры обусловлено уменьшением как времени T_2 для ядер внутри доменов, так и объема ферромагнитной фазы.

При низких температурах ($T < 120$ К) форма линии при $f \approx 385$ МГц зависит от интервала τ_{1-2} (рис. 8а), что обусловлено характерной частотной зависимостью времени T_2 с минимумом в центре линии ЯМР (рис. 8б). Такая особенность связана

с сул-накамуровским взаимодействием между ядерными спинами посредством виртуальных спиновых волн [29], которое имеет наибольшую интенсивность в центре линии, поскольку большинство ядерных спинов прецессирует на этой частоте или около нее. Интересно, что для линии при $f \approx 330$ МГц этот механизм неэффективен не только при $T = 63$ К, как показано на рис. 8, но и при более низких температурах.

При $T > 120$ К появляется другая частотно-зависимая динамика ядерных спинов, дающих вклад в линию при $f \approx 385$ МГц. А именно, с увеличением интервала времени τ_{1-2} ширина линии ЯМР сначала уменьшается, а затем, после некоторого значения τ_{1-2} , перестает изменяться. Как было показа-

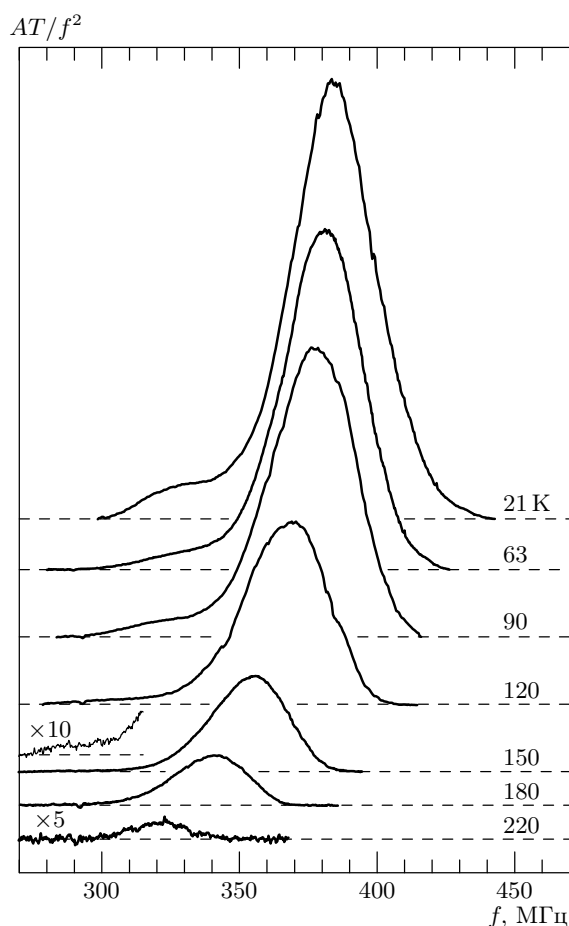


Рис. 7. Температурная эволюция спектров ЯМР ядер ^{55}Mn в LSMO. Спектры зарегистрированы при $\tau_{1-2} = 3$ мкс

но в [30], такое поведение можно описать, если ввести в рассмотрение вместо одной линии ЯМР две неразрешенные линии (A_1 и A_2), характеризующиеся различными временами T_2 . Наличие такой динамики ядерных спинов свидетельствует о том, что ферромагнитная фаза I в LSMO, так же как и в целом ряде манганитов с проводимостью металлического типа, сама по себе является пространственно-неоднородной и состоит из наноскопических областей, различающихся мобильностью электронных дырок и интенсивностью двойного обмена [30].

Данные исследования спин-спиновой релаксации ядер ^{139}La в LMO и LSMO приведены на рис. 9. При каждой температуре кривые зависимости амплитуды спинового эха от интервала времени τ_{1-2} регистрировались в центре линии ЯМР. Для LMO эти кривые не описываются простой экспоненциальной функцией, как и в случае ядер ^{55}Mn в фазе II. С увеличением температуры релаксация резко ускоряет-

ся при одновременном уменьшении амплитуды медленно релаксирующего вклада (штриховые линии на рис. 9). В результате сигнал ЯМР полностью исчезает при $T > 60$ К. Такое поведение свидетельствует о неоднородной релаксации ядер ^{139}La с широким распределением времен T_2 , что соответствует результатам работ [16, 17]. Для LSMO спин-спиновая релаксация более медленная, слабо зависит от температуры, а амплитуда сигнала ЯМР приблизительно постоянна вплоть до $T = 160$ К. При дальнейшем увеличении температуры интенсивность сигнала уменьшается вследствие уменьшения объема ферромагнитной фазы. Следует заметить, что данные для LSMO на рис. 9 не корректировались с помощью зависимости вида $A \propto 1/T$ для амплитуды сигнала ЯМР от температуры, чтобы избежать наложения кривых друг на друга. Отметим также, что при низких температурах ($T \leq 90$ К) форма кривой затухания спинового эха наряду с лоренцевским вкладом вида (1) содержит также гауссовский вклад вида $A = A_0 \exp[-(\tau/T_2G)^2]$, приводящий при больших задержках к отклонению экспериментальной зависимости от лоренцевской составляющей, показанной штриховой линией.

4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Основные результаты, полученные из анализа спектров ЯМР и релаксации для LMO и LSMO, обобщены на рис. 10–12. На рис. 10 представлены температурные зависимости времен T_2 спин-спиновой релаксации ядер ^{55}Mn и ^{139}La . В случаях, когда релаксация не описывается простой экспонентой (узлы Mn^{4+} и лантана в LMO), приведены значения T_2 для медленно релаксирующей компоненты, что, как видно, например, из рис. 9 для ядер ^{139}La , хорошо характеризует температурную эволюцию динамики ядерных спинов. По той же причине для ядер ^{139}La в LSMO при низких температурах значения T_2 соответствуют начальному экспоненциальному участку кривых затухания спинового эха ($\tau_{1-2} < 400$ мкс). На вставке к рис. 10 показан относительный объем областей A_1 с большей подвижностью электронных дырок для фазы I в LSMO в зависимости от температуры. На рис. 11 температурные зависимости относительного изменения частот линий ЯМР ядер ^{55}Mn сопоставлены с относительным изменением спонтанного магнитного момента. Наконец, на рис. 12 представлены температурные зависимости объемов магнитных

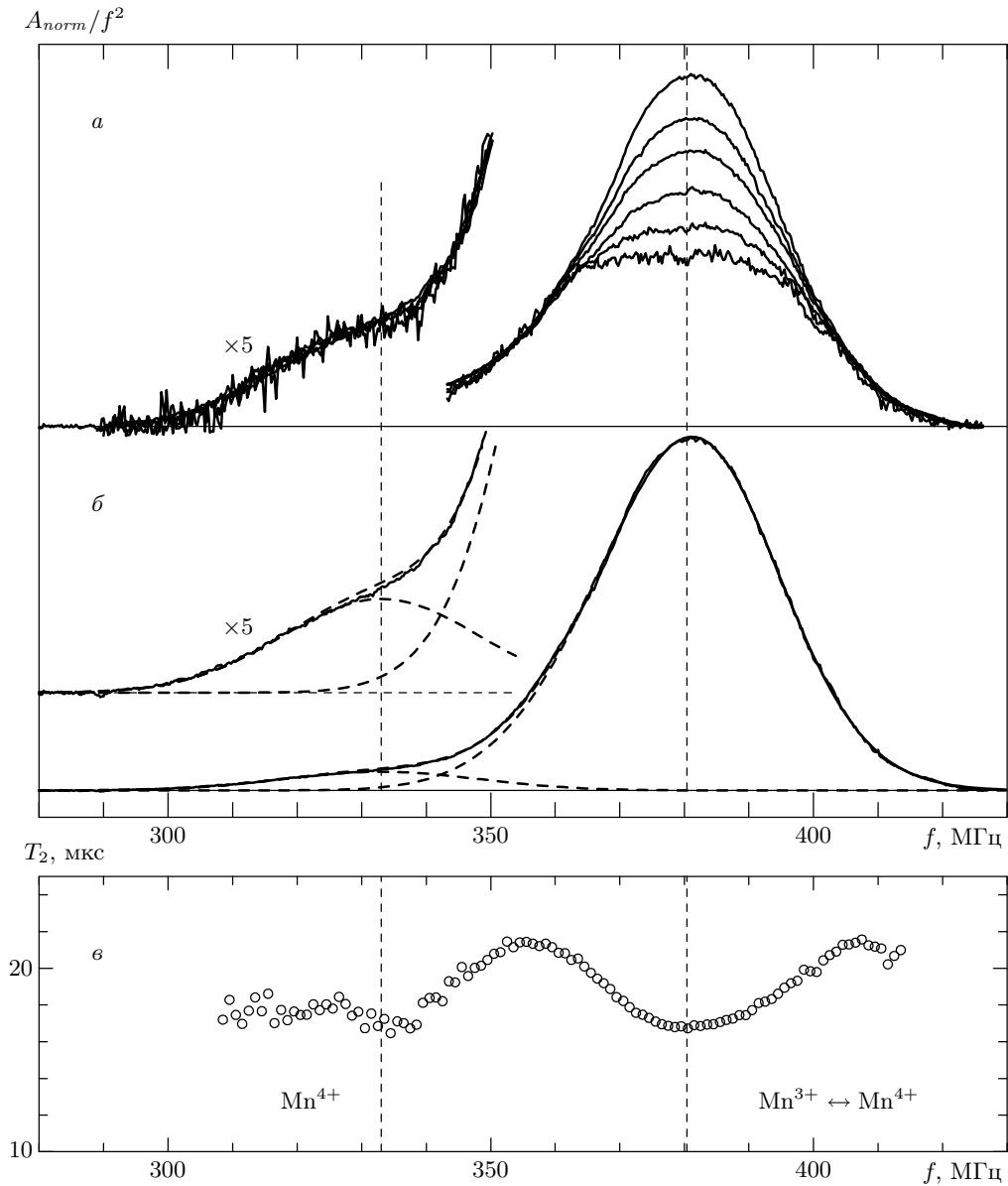


Рис. 8. Эволюция формы спектра ЯМР ядер ^{55}Mn в LSMO при $T = 63$ К и различных значениях τ_{1-2} : а — 3, 6.5, 11, 17, 24, 31 мкс (кривые сверху вниз), б — 3 мкс (спектр разложен на две линии (штриховые кривые)), а также зависимость времени T_2 от частоты (в)

фаз, пропорциональных скорректированным с учетом спин-спиновой релаксации и коэффициента усиления ЯМР площадям соответствующих линий ЯМР ^{55}Mn , в сравнении с температурными зависимостями спонтанного магнитного момента. Для LMO, из-за неоднородного распределения времен T_2 в фазе II, дана лишь оценка соответствующих объемов при $T = 21$ К.

Исходя из этих данных, фазовый состав и свойства отдельных фаз в исследованных манганитах

можно интерпретировать следующим образом. Ферромагнитное состояние в образцах LMO и LSMO является неоднородным. В нем можно выделить две ферромагнитные фазы, различающиеся подвижностью электронных дырок на узлах марганца. Для фазы I спектр ЯМР на ядрах ^{55}Mn состоит из одиночной линии, соответствующей быстрому движению электронных дырок по узлам марганца. Температурная зависимость времени спин-спиновой релаксации (рис. 10) подчиняется экспоненциальному

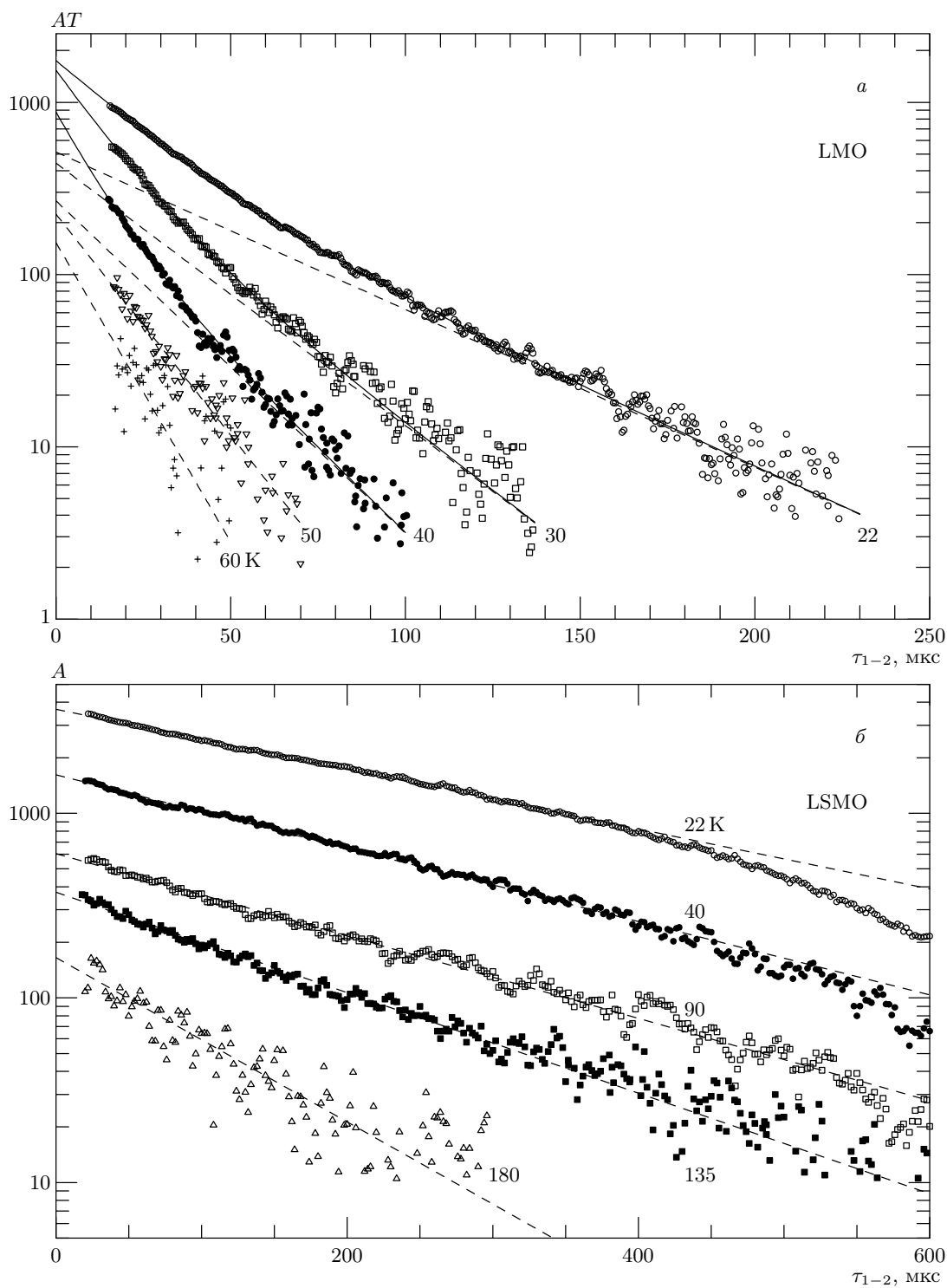


Рис. 9. Зависимость амплитуды сигнала спинового эха ядер ^{139}La в LMO и LSMO от интервала времени τ_{1-2} при разных температурах. Сплошной линией показана подгонка данных двумя экспонентами, штриховой — медленно-релаксирующая компонента подгонки

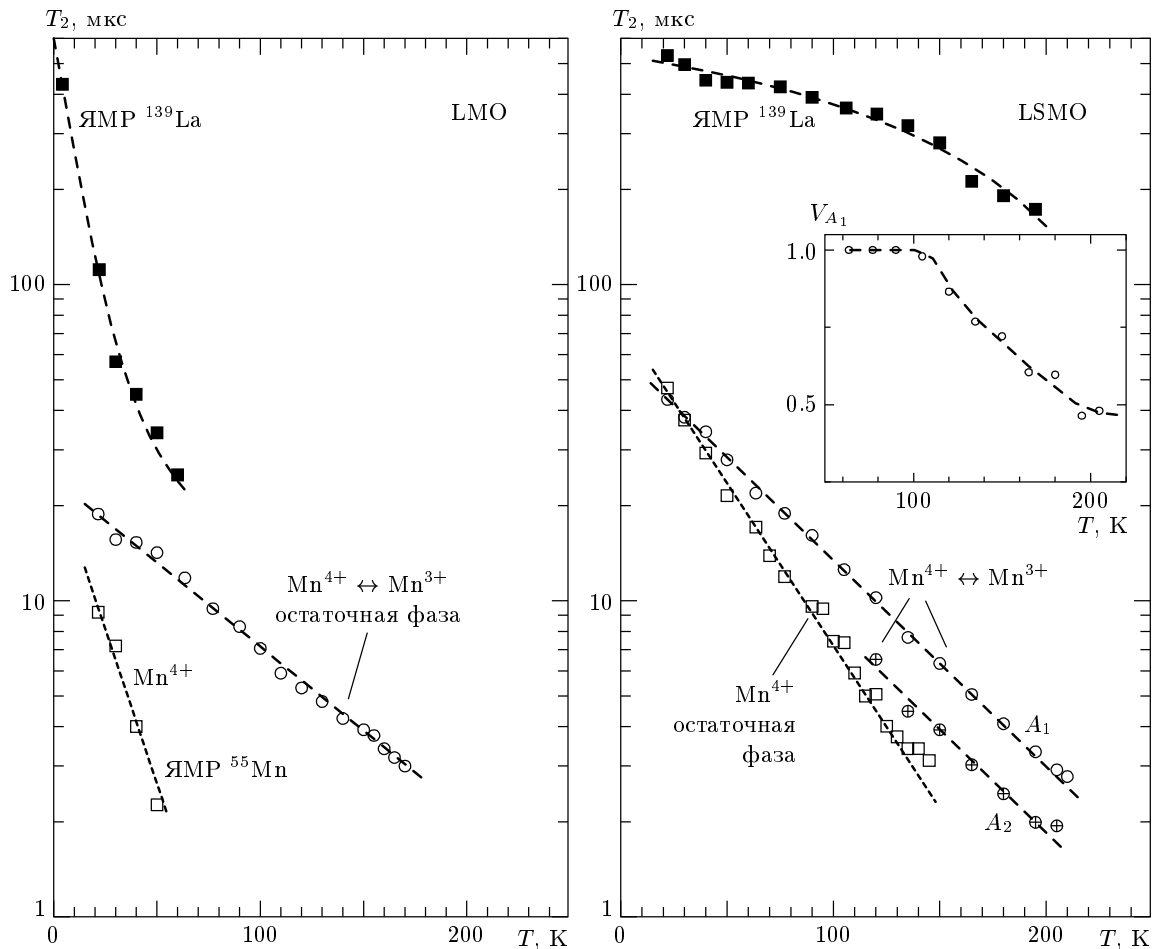


Рис. 10. Температурные зависимости времени T_2 спин-спиновой релаксации ядер ^{139}La и ^{55}Mn в LMO и LSMO. На вставке показана температурная зависимость относительного объема фазы A_1 для LSMO (см. текст)

закону с наклоном (в логарифмическом масштабе), характерным для однофазных манганитов с металлическим типом проводимости ниже T_C [31]. Наконец, динамика ядерных спинов в LSMO, как и в других проводящих манганитах [30], указывает на появление внутренней наноскопической неоднородности этой фазы при $T > 100$ K в отношении подвижности электронных дырок и, соответственно, интенсивности двойного обмена. Учитывая сказанное выше, фазу I следует идентифицировать с FMM-фазой, обусловленной двойным обменом. Для LSMO эта фаза является преобладающей, что и приводит к проводимости металлического типа при $T < T_C$, тогда как для LMO эта фаза является остаточной, составляя при низких температурах лишь около 1.5–3% от суммарного объема ферромагнитных областей (рис. 12).

Наиболее интересными являются результаты, ка-

сающиеся ферромагнитной фазы II в образце LMO. Для этой фазы наблюдается сложный спектр ЯМР на ядрах ^{55}Mn , а время спин-спиновой релаксации резко уменьшается с ростом температуры. В результате соответствующие сигналы ЯМР в образце LMO можно наблюдать лишь при $T < 60$ K. Важными характеристиками этой фазы являются также резкое уменьшение времени спин-спиновой релаксации ядер ^{139}La при увеличении температуры и наличие неоднородной релаксации для ядер как ^{55}Mn , так и ^{139}La , характеризующейся широким распределением¹⁾ времен T_2 . В работе [16] аномально быстрая спин-спиновая релаксация ядер ^{139}La в

¹⁾ Отметим, что для LSMO, где сигнал ЯМР на ядрах ^{139}La происходит в основном от FMM-фазы, спин-спиновая релаксация ядер ^{139}La (рис. 10, LSMO) относительно слабо зависит от температуры, что наблюдалось и в других проводящих манганитах [31, 32].

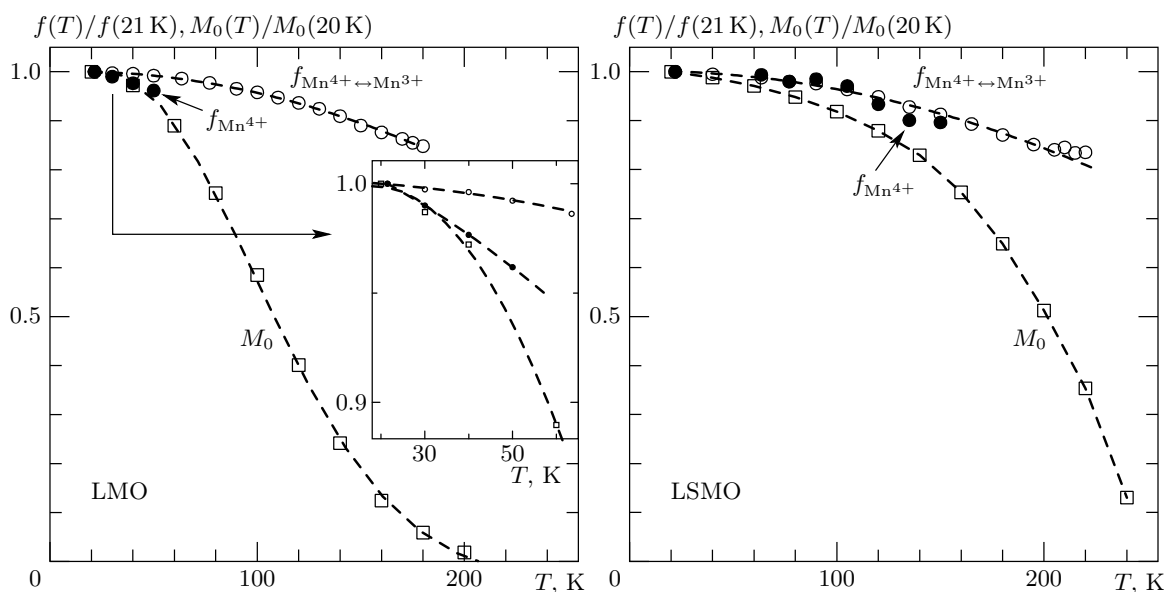


Рис. 11. Температурные зависимости изменения относительных частот ЯМР ядер ^{55}Mn и относительного изменения спонтанного магнитного момента M_0 для LMO и LSMO

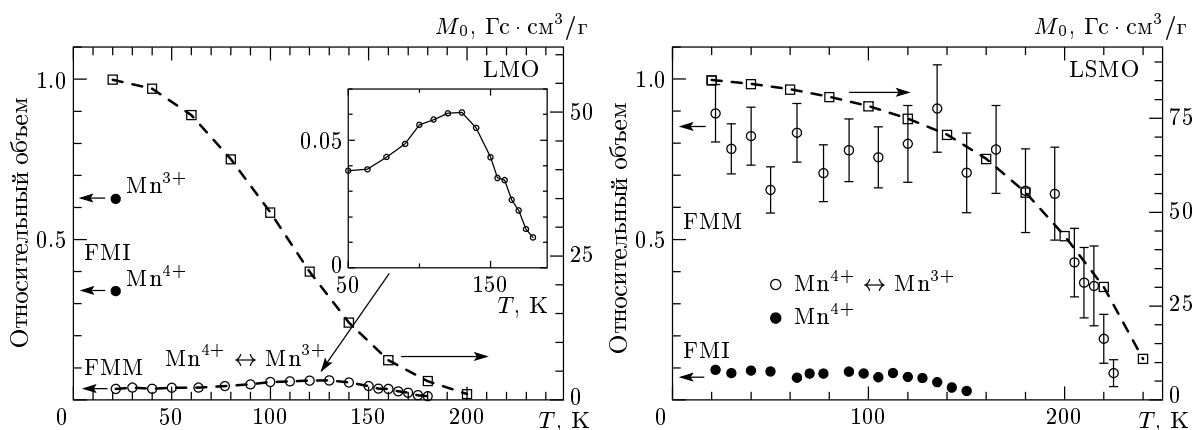


Рис. 12. Температурные зависимости площади линий ЯМР ядер ^{55}Mn и относительного изменения спонтанного магнитного момента M_0 для LMO и LSMO

ФМІ-манганитах связывается с флуктуациями градиента электрического поля, источником которых является диффузия искажений решетки при медленном движении ян-теллеровских поляронов. Такой сценарий находится в соответствии с результатами данной работы. Наряду с флуктуациями градиента электрического поля на ядрах ^{139}La движение ян-теллеровских поляронов приводит также к медленным флуктуациям валентности марганца, что

объясняет такую же резкую температурную зависимость времени T_2 ядер ^{55}Mn , как и ядер ^{139}La (рис. 10), но уже за счет флуктуации продольной компоненты локального магнитного поля H_n на ядрах ^{55}Mn . Причем в отличие от ФММ-фазы, где спин-спиновая релаксация объясняется флуктуациями поля H_n за счет быстро движущихся электронных дырок ($f \gg f_{NMR}$) [31], в данном случае мы имеем дело с медленными ($f \leq f_{NMR}$) флуктуа-

циями поля H_n . При понижении температуры до 60 К средняя частота таких флуктуаций проходит через f_{NMR} , в спектре ЯМР появляются индивидуальные вклады, соответствующие в ионном приближении состояниям Mn^{4+} и Mn^{3+} , а время T_2 резко возрастает по мере уменьшения характерной частоты флуктуаций по сравнению с частотой ЯМР. Таким образом, фаза II может быть ассоциирована с FMI-фазой, в которой двойной обмен существенно ослаблен и реализуется в основном за счет относительно медленного, термически активированного движения ян-теллеровских поляронов. Для образца LMO эта фаза является преобладающей (рис. 12) и, как будет показано далее, в сочетании с парамагнитными и/или антиферромагнитными областями обуславливает проводимость полупроводникового типа. В образце LSMO линия, соответствующая Mn^{4+} , по-видимому, относится к остаточной FMI-фазе, так как температурная зависимость времени T_2 для этой линии более резкая по сравнению с аналогичной зависимостью в FMM-фазе (рис. 10), хотя ее наклон меньше, чем в случае LMO. В принципе, наличие в спектре ЯМР ^{55}Mn линии, соответствующей ионам Mn^{4+} , само по себе не является доказательством неоднородности системы, а может быть также следствием неоднородности ферромагнитного состояния, когда за счет локального беспорядка в решетке часть дырок при низких температурах оказывается локализованной. Однако при этом спин-спиновая релаксация ядер ^{55}Mn в узлах Mn^{4+} более медленная, чем в узлах Mn^{4+}/Mn^{3+} , и по мере делокализации дырок с ростом температуры может иметь место выравнивание времен T_2 [33, 34], что, как видно из рис. 10, в данном случае не наблюдается.

Следует подчеркнуть, что согласно данным ЯМР в FMI-фазе имеют место именно медленные флуктуации валентности, а не локализация состояний Mn^{3+} и Mn^{4+} . При наличии локализованных ионов Mn^{3+} с отличным от нуля орбитальным моментом, являющихся релаксационными центрами с сильноанизотропным спектром флуктуаций, можно было бы ожидать, что ядерная магнитная релаксация будет определяться спин-решеточным вкладом и в предельном случае должно выполняться соотношение $T_2 = 2T_1$. Для LMO время T_1 для FMI-фазы существенно меньше, чем для FMM-фазы, тем не менее в обоих случаях $T_2 \ll T_1$, по крайней мере, при $T \geq 21$ К (см. рис. 6), что соответствует изотропному спектру флуктуаций локального поля на ядрах ^{55}Mn . Отмеченное выше распределение времен T_2 для FMI-фазы указывает на неоднородность энергии активации

ян-теллеровских поляронов за счет беспорядка в решетке, обусловленного в данной системе, главным образом, вакансиями в узлах лантана. Такая неоднородность может быть также причиной большей магнитной кристаллографической анизотропии в FMI-фазе по сравнению с FMM-фазой. Отметим, что, с учетом наличия антиферромагнитных взаимодействий между локализованными состояниями, при медленном движении дырок по узлам марганца возможна фрустрация ферромагнитного порядка, т.е. указанные характеристики FMI-фазы могут также отвечать состоянию типа кластерного спинового стекла, признаки которого обнаружены для самодопированных манганитов лантана [14].

Перейдем теперь к анализу температурных зависимостей объемов FMM- и FMI-фаз. Температурная зависимость частот ЯМР на ядрах ^{55}Mn в хорошем приближении соответствует температурной зависимости локальных магнитных моментов на соответствующих узлах марганца [35, 36]. Как видно из рис. 11, магнитный момент на узлах Mn^{4+} (FMI) уменьшается с температурой быстрее, чем на узлах Mn^{4+}/Mn^{3+} с быстро меняющейся валентностью марганца (FMM), особенно для LMO. Такое поведение было отмечено также в [19] и соответствует приведенной выше интерпретации, согласно которой в FMI-фазе двойной обмен ослаблен. Обращает на себя внимание тот факт, что для обоих составов относительное изменение частот ЯМР с температурой как в FMM-, так и в FMI-фазе значительно меньше, чем изменение спонтанного магнитного момента. Это свидетельствует о том, что уменьшение намагниченности с ростом температуры в основном обусловлено уменьшением объема ферромагнитных областей, а не локального момента на узлах марганца. Другими словами, переход из ферромагнитного в парамагнитное состояние является размытым переходом первого рода и осуществляется путем плавного перераспределения объемов ферромагнитных и парамагнитных (либо антиферромагнитных) областей в широком интервале температур. Этот вывод наглядно продемонстрирован на рис. 12 путем сравнения температурной зависимости спонтанного магнитного момента для LSMO с зависимостями относительного объема FMM- и FMI-фаз, определенных из данных ЯМР²⁾. Размытость перехода ферромагнетик–парамагнетик является очевидной при-

²⁾ Заметим, что для $T > 210$ К ввиду уменьшения времен T_2 ЯМР регистрирует только вклад линии A_1 , составляющий около 50 % от суммарного объема FMM-фазы согласно данным, приведенным на вставке к рис. 10.

чиной более низкой температуры перехода диэлектрик–металл ($T = 170$ К) для состава LSMO по сравнению с $T_C = 232$ К, формально определенной как точка перегиба кривой восприимчивости. Такое несоответствие не противоречит концепции двойного обмена. Фактически, переход диэлектрик–металл происходит, когда ФММ-области с проводимостью металлического типа занимают большую часть объема кристалла.

Для LMO данные ЯМР позволяют надежно определить лишь температурную зависимость относительного объема более медленно релаксирующей остаточной ФММ-фазы. Оценка объема основной ФМИ-фазы затруднена в связи с неоднородностью спин-спиновой релаксации, а также с ее резким ускорением с температурой. С использованием наиболее надежных данных при $T = 21$ К оценка объема ФМИ-фазы дает значение около 97% от общего объема ферромагнитных областей и, соответственно, около 3% приходится на долю ФММ-фазы (см. рис. 12). Другая оценка относительного объема ФММ-фазы в этом соединении, полученная путем непосредственного сравнения интенсивностей сигналов ЯМР в образцах LMO и LSMO при $T = 77$ К, показывает, что объем ФММ-фазы составляет примерно 1.5%. Хотя температурную зависимость локальных магнитных моментов в ФМИ-фазе удалось определить из данных ЯМР лишь до $T \approx 60$ К, уже при этих относительно низких температурах частота ЯМР уменьшается медленнее, чем спонтанный момент (см. вставку к рис. 11). Таким образом, можно ожидать, что и в LMO температурная зависимость спонтанного магнитного момента в основном отражает уменьшение объема ФМИ-фазы. Более быстрого уменьшения объема ФМИ-фазы в LMO по сравнению с объемом ФММ-фазы в LSMO можно ожидать исходя из данной выше интерпретации, согласно которой магнитные взаимодействия в ФМИ-фазе существенно слабее. Следует отметить также, что для LSMO при $T = 20$ К спонтанный магнитный момент в расчете на ион марганца, $M_0 \approx 3.53\mu_B$, близок к ожидаемому спиновому значению $M_0 \approx 3.8\mu_B$ при полном ферромагнитном упорядочении магнитных моментов. В то же время для LMO наблюдаемый магнитный момент существенно меньше, $M_0 \approx 2.31\mu_B$, что может быть связано с фазовой сепарацией на ферромагнитную и парамагнитную (либо антиферромагнитную) фазы даже при этой температуре, либо являться признаком состояния типа спинового стекла, как отме-

чалось выше³⁾. Сложную форму температурной зависимости сопротивления для LMO с энергией активации, зависящей от температуры (см. рис. 1), можно, таким образом, связать с перераспределением объемов парамагнитных (либо антиферромагнитных при низких температурах) и ФМИ-областей в широком диапазоне температур.

Интересно, что, несмотря на резкое уменьшение объема ферромагнитных областей с температурой, относительный объем ФММ-фазы в LMO имеет некоторую тенденцию к росту в интервале температур 60–130 К (см. вставку к рис. 12). Такое поведение можно объяснить делокализацией части дырок в ФМИ-фазе при увеличении температуры [33, 34]. В соответствии с этим объем остаточной ФМИ-фазы в LSMO также имеет тенденцию к уменьшению, однако при более высоких температурах ($T \geq 130$ К), что можно связать с меньшей средней энергией активации ян-теллеровских поляронов в LSMO по сравнению с LMO. В рамках данной выше интерпретации релаксации ядер ^{55}Mn в ФМИ-фазе такое поведение должно проявиться в более медленной, чем в LMO, релаксации, что действительно имеет место.

Обнаруженная в данной работе методом ЯМР существенная магнитная неоднородность ферромагнитных манганитов с катионными вакансиями, по-видимому, не связана с дефектностью поликристаллических образцов, а является главным образом их внутренним свойством. Ввиду локальности ЯМР-методики дефекты поликристаллических образцов, объем которых существенно меньше объема кристаллитов, мало влияют на надежность получаемых результатов как при регистрации спектров ЯМР, так и при изучении динамики ядерных спинов. На это указывают, например, результаты работы [21], в которой изучена магнитная неоднородность монокристаллических образцов $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.15$), выращенных

³⁾ В принципе, заниженное значение магнитного момента может быть также связано с неколлинеарностью магнитной структуры, однако, как свидетельствуют многочисленные экспериментальные и теоретические результаты (см., например, [1, 37]), модели фазовой сепарации либо спин-стекольного состояния в случае данных соединений более предпочтительны. Кроме того, однородная неколлинеарная модель для магнитной структуры LMO не позволяет объяснить наблюдаемые температурные зависимости магнитного момента и частот ЯМР. В этом случае следовало бы предположить, что магнитная структура с ростом температуры непрерывно эволюционирует в сторону антиферромагнитного упорядочения. В то же время магнитное упорядочение в LMO существует вплоть до $T \approx 200$ К, что существенно выше температуры антиферромагнитного упорядочения $T \approx 140$ К в стехиометрическом соединении LaMnO_3 .

методом зонной плавки, и поликристаллических образцов ($x = 0.2, 0.3$).

5. ВЫВОДЫ

В настоящей работе с использованием локальной методики ЯМР показано, что ферромагнитное состояние в манганитах $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)_{1-\delta}\text{MnO}_3$ является пространственно-неоднородным вследствие наличия одновременно двух типов ферромагнитных областей, качественно различающихся подвижностью электронных дырок на узлах марганца. Ферромагнитная проводящая фаза обусловлена механизмом двойного обмена, тогда как в FMI-фазе двойной обмен существенно ослаблен и реализуется в основном за счет медленного, термически активированного движения ян-теллеровских поляронов с характерной частотой, сравнимой с частотой ЯМР. Динамика ядерных спинов указывает на внутреннюю неоднородность каждой из фаз. Дополнительная неоднородность связана с размытостью фазового перехода ферромагнетик–парамагнетик. Из сравнения данных ЯМР с намагниченностью показано, что этот переход осуществляется путем плавного перераспределения объемов ферромагнитных и парамагнитных (либо антиферромагнитных) областей в широком интервале температур. Ферромагнитная проводящая фаза является остаточной в самодопированном $\text{La}_{1-\delta}\text{MnO}_3$, однако с увеличением концентрации стронция она становится преобладающей для состава с $x = 0.125$. В сочетании с сужением температурного интервала перехода ферромагнетик–парамагнетик это обуславливает изменение характера электропроводности от электропроводности полупроводникового типа для состава с $x = 0$ к электропроводности металлического типа при низких температурах для составов с $x = 0.075, 0.125$.

Авторы выражают благодарность П. Новаку (P. Novák), З. Жираку (Z. Jiráček) и Дж. Хейтманеку (J. Hejtmanek) из Института физики (Прага) за полезные обсуждения экспериментальных результатов. Работа поддержана Фондом фундаментальных исследований Украины (проект Ф7/471-2001).

ЛИТЕРАТУРА

1. Э. Л. Нагаев, УФН **166**, 833 (1996).

2. A. P. Ramirez, J. Phys.: Condens. Matter **9**, 8171 (1997).
3. E. Dagotto, T. Hotta, and A. Moreo, Phys. Rep. **344**, 1 (2001).
4. C. Zener, Phys. Rev. **82**, 403 (1951).
5. J. H. Van Santen and G. H. Jonker, Physica **XVI**, 599 (1950).
6. G. J. Snyder, R. Hiskes, S. DiCarolis et al., Phys. Rev. B **53**, 14434 (1996).
7. R. M. Thomas, L. Ranno, and J. M. D. Coey, J. Appl. Phys. **81**, 5763 (1997).
8. D. Cao, F. Bridges, M. Anderson et al., Phys. Rev. B **64**, 184409 (2001).
9. A. K. Heilman, Y. Y. Xue, B. Lorenz et al., Phys. Rev. B **65**, 214423 (2002).
10. Y. Moritomo, A. Asamitsu, and Y. Tokura, Phys. Rev. B **56**, 12190 (1997).
11. S. De Brion, F. Ciorcas, G. Chouteau et al., Phys. Rev. B **59**, 1304 (1999).
12. Y. Endoh, O. Hino, S. Nohdo et al., Phys. Rev. Lett. **82**, 4328 (1999).
13. J.-S. Zhou, J. B. Goodenough, A. Asamitsu, and Y. Tokura, Phys. Rev. Lett. **79**, 3234 (1997).
14. L. Ghivelder, I. A. Castillo, M. A. Gusmão et al., Phys. Rev. B **60**, 12184 (1999).
15. B. Martinez, R. Senis, Ll. Balcells et al., Phys. Rev. B **61**, 8643 (2000).
16. G. Allodi, M. C. Guidi, R. De Renzi et al., Phys. Rev. Lett. **87**, 127206 (2001).
17. G. Papavassiliou, M. Belesi, M. Fardis, and C. Dimitropoulos, Phys. Rev. Lett. **87**, 177204 (2001).
18. Cz. Kapusta and P. C. Riedi, J. Magn. Magn. Mat. **196–197**, 446 (1999).
19. Cz. Kapusta, P. C. Riedi, W. Kocemba et al., J. Appl. Phys. **87**, 7121 (2000).
20. M. Belesi, G. Papavassiliou, M. Fardis et al., Phys. Rev. B **63**, 180406(R) (2001).
21. G. Allodi, M. C. Guidi, R. De Renzi, and M. W. Pieper, J. Magn. Magn. Mat. **242–245**, 635 (2002).
22. J. F. Mitchell, D. N. Argyriou, C. D. Potter et al., Phys. Rev. B **54**, 6172 (1996).
23. V. Golovanov, L. Mihaly, C. O. Homes et al., Phys. Rev. B **59**, 153 (1999).

24. R. Suryanarayanan, V. Gasumyants, and N. Ageev, Phys. Rev. B **59**, R9019 (1999).
25. V. Markovich, E. Rozenberg, G. Gorodetsky et al., Phys. Rev. B **63**, 054423 (2001).
26. D. Louca, E. L. Brosha, and T. Egami, Phys. Rev. B **61**, 1351 (2000).
27. F. Prado, R. D. Sanchez, A. Caneiro et al., J. Sol. St. Chem. **146**, 418 (1999).
28. G. Matsumoto, J. Phys. Soc. Jpn. **29**, 615 (1970).
29. Е. А. Туров, М. П. Петров, *Ядерный магнитный резонанс в ферро- и антиферромагнетиках*, Наука, Москва (1969).
30. M. M. Savosta and P. Novák, Phys. Rev. Lett. **87**, 137204 (2001).
31. M. M. Savosta, V. A. Borodin, and P. Novák, Phys. Rev. B **59**, 8778 (1999).
32. G. Allodi, R. De Renzi, and G. Guidi, Phys. Rev. B **57**, 1024 (1998).
33. M. M. Savosta, P. Novák, Z. Jiráček et al., Phys. Rev. Lett. **79**, 4278 (1997).
34. М. М. Савоста, Е. Е. Соловьев, Письма в ЖЭТФ **70**, 522 (1999).
35. M. M. Savosta, V. A. Borodin, P. Novák et al., Phys. Rev. B **57**, 13379 (1998).
36. P. Novák, M. Maryško, M. M. Savosta, and A. N. Ulyanov, Phys. Rev. B **60**, 6655 (1999).
37. A. Moreo, S. Yunoki, and E. Dagotto, Science **283**, 2034 (1999).