

ОСОБЕННОСТИ НИЗКОЧАСТОТНОЙ СПИНОВОЙ ДИНАМИКИ В МАНГАНИТЕ LaMnO_3 ПО ДАННЫМ ЯМР ^{139}La

*С. А. Лекомцев, К. Н. Михалев**

*Институт физики металлов Уральского отделения Российской академии наук
620219, Екатеринбург, Россия*

А. Ю. Якубовский

*Российский научный центр «Курчатовский институт»
123182, Москва, Россия*

А. Р. Кауль

*Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова
119992, Москва, Россия*

Поступила в редакцию 16 августа 2005 г.

В манганите LaMnO_3 измерены времена спин-решеточной и спин-спиновой релаксации ^{139}La . Из анализа частотной зависимости скорости спин-решеточной релаксации в парамагнитной области температур показано, что эта величина определяется магнитными флуктуациями. Получены оценки величины флуктуирующего поля. Показано, что время корреляции спиновых флуктуаций меняется с температурой по закону Аррениуса. Значительная величина скорости спин-спиновой релаксации в парамагнитной области может быть связана с существенной анизотропией флуктуирующих магнитных полей на ядрах лантана.

PACS: 76.60.-k, 75.47.Lx

1. ВВЕДЕНИЕ

Манганиты интенсивно исследуются в последнее время не только благодаря эффекту колоссального магнитосопротивления (КМС), который делает их перспективными материалами для применения в технике. Эти уникальные соединения являются модельными сильнокоррелированными системами, где аномальная взаимосвязь зарядовых, спиновых, орбитальных и решеточных степеней свободы определяет широкий спектр физических свойств [1, 2]. Эффект КМС нашел качественное объяснение в модели двойного обмена [3, 4], в рамках которой эффективный обмен дыркой между соседними ионами марганца возможен только при ориентации электронных спинов этих ионов в одном направлении. Однако в работе [5] было показано, что количественная интерпретация эффекта возможна только при учете динамики кристаллической решетки, а следовательно,

тесной взаимосвязи всех степеней свободы для манганитов и электронных спинов в магнитных подрешетках конкретных образцов.

Ядерный магнитный резонанс является одной из наиболее эффективных методик для изучения спектра низкочастотных спиновых флуктуаций в парамагнитной области [6, 7] и спектра магнонов в упорядоченной области фазовой диаграммы магнитных материалов [8]. Первые экспериментальные результаты по измерению скорости ядерной релаксации в манганитах на ^{139}La были представлены в работе [9]. Было показано, что скорости спин-решеточной и спин-спиновой релаксации достаточно велики и с температурой меняются немонотонно. Подобное поведение, по предположению авторов, обусловлено аномальной спиновой динамикой (вкладом магнитных поляронов малого радиуса). Более детальное изучение спиновой динамики методом ЯМР ^{139}La в соединении $\text{La}_{0.33}\text{Ca}_{0.66}\text{MnO}_3$ было проведено в работе [10]. Анализ частотной зависимости скорости спин-решеточной релаксации показал, что в этом со-

*E-mail: mikhalev@imp.uran.ru

единении основной вклад обусловлен низкочастотными спиновыми флуктуациями, а полевая зависимость скорости спин-решеточной релаксации позволила оценить амплитуду флуктуирующего поля в предположении изотропных флуктуаций. Недавно из измерений спин-спиновой релаксации в сравнении с релаксацией мюонов [11] было показано, что исчезновение сигнала ЯМР в области температур 140–250 К в слабо допированных манганитах связано с резким возрастанием скорости спин-спиновой релаксации из-за флуктуаций градиента электрического поля (ГЭП). Однако известно, что максимальное значение квадрупольной частоты (3.8 МГц) [12], определяющей главное значение тензора ГЭП на ^{139}La в манганитах, наблюдается в недопированном LaMnO_3 , т. е. именно в этом соединении следует ожидать наибольшую скорость спин-спиновой релаксации и, соответственно, отсутствие сигнала. Тем не менее экспериментально это не наблюдается [11, 13].

Соединение LaMnO_3 является наиболее ярким представителем манганитов, сочетающим самую простую структурную формулу с наиболее сложной орторомбической кристаллографической структурой (максимальная степень искажения MnO_6 -октаэдра). Это соединение является антиферромагнетиком А-типа с температурой Нееля $T_N = 140$ К [14], при этом $3d$ -уровень марганца (высокоспиновое состояние d^4) в кристаллическом поле октаэдрической симметрии расщепляется на два подуровня: двукратно вырожденный e_g и трехкратно вырожденный t_{2g} . Трехвалентный марганец является ян-теллеровским ионом, и октаэдр MnO_6 дополнительно искажается, обеспечивая орторомбическую кристаллическую решетку ниже $T = 750$ К. Вырождение d -подуровней в этом случае снимается, и, как показано рядом методик [15, 16], в орторомбической фазе существует орбитальное упорядочение: тип орбитальной симметрии локализованных e_g -электронов изменяется при переходе от одного атома марганца к другому.

Интерес к этому соединению в последнее время только возрос, когда при детальном исследовании кристаллической структуры в области высоких температур методами нейтронографии и рентгеновской спектроскопии высокого разрешения [17] было обнаружено аномальное возрастание объема элементарной ячейки в процессе перехода первого рода от орбитального беспорядка к орбитальному порядку (при понижении температуры). Подобную структурную аномалию объясняют более компактной упаковкой кислородных октаэдров в высокотемпературной области орбитального беспорядка.

В настоящей работе представлены результаты измерения скоростей спин-решеточной и спин-спиновой релаксаций ^{139}La в LaMnO_3 в интервале температур 20–350 К. Обсуждается поведение скорости спин-решеточной релаксации в разных точках (по частоте) записанного спектра и в разных внешних магнитных полях.

2. ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Поликристаллический образец LaMnO_3 синтезирован методом твердофазных реакций. Исходными веществами для синтеза являлись оксиды La_2O_3 и Mn_2O_3 . Синтез проводился в несколько стадий в температурном интервале 1100–1350 °С на воздухе с промежуточным перетирированием. На завершающей стадии проводился отжиг в воздухе при температуре 1100 °С. Рентгеновская аттестация показала, что синтезированные образцы являются однофазными.

Спектры ЯМР ^{139}La на поликристаллическом образце LaMnO_3 были записаны в интервале температур 20–350 К на импульсном фазокогерентном спектрометре ЯМР с квадратурной схемой регистрации сигнала в магнитном поле $B_0 = 9.123$ Тл. Метод записи состоял в возбуждении спинового эха и последующем комплексном фурье-преобразовании второй половины эха. Для устранения искажений спектров за счет переходного процесса в резонансном контуре и интерференционных эффектов применялась импульсная последовательность с альтернированием фазы первого радиочастотного импульса. Так как ширина спектра ^{139}La существенно превышает полосу частот, возбуждаемую РЧ-импульсом, применялось суммирование массива фурье-сигналов, накопленных на различных равноотстоящих частотах спектрометра.

Время спин-решеточной релаксации T_1 измерялось с помощью инвертирующей последовательности « $\pi - t - \pi/2 - \tau - \pi$ -эхо», а время спин-спиновой релаксации T_2 — с помощью последовательности « $\pi/2 - t - \pi$ -эхо», при этом варьировался временной интервал t между импульсами и анализировалось восстановление локальной намагниченности в зависимости от t .

3. СПЕКТРЫ ЯМР И ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ФОРМЫ ЛИНИИ

Экспериментальные спектры ЯМР ^{139}La в исследуемом манганите представлены на рис. 1. Для

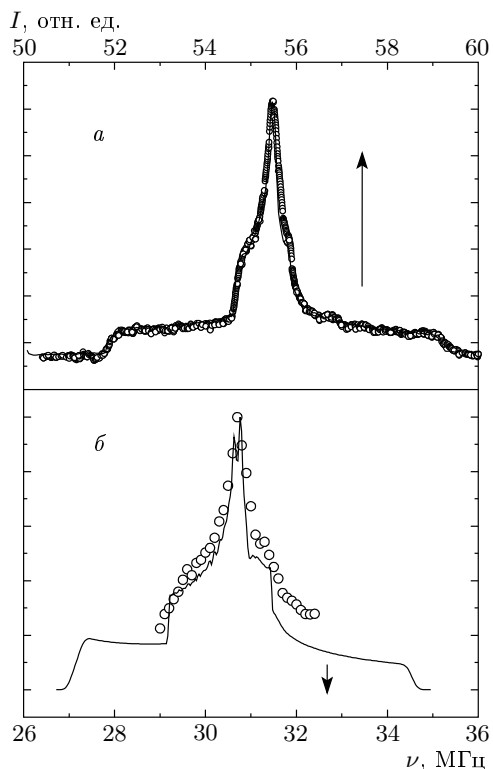


Рис. 1. Характерные спектры ЯМР ^{139}La в LaMnO_3 , записанные при комнатной температуре во внешнем магнитном поле: *a* — 9.123 Тл, *b* — 5 Тл. Непрерывная линия — расчетный спектр, светлые кружки — экспериментальный спектр

^{139}La ($I = 7/2$) с учетом взаимодействия квадрупольного момента ядра с ГЭП [12] следует ожидать 7 линий в спектре ЯМР. На рис. 1*a* в качестве примера приведен спектр, полученный в поле 9.123 Тл, который включает 3 линии: центральный переход ($1/2 \leftrightarrow 1/2$) и первую пару спутных линий ($3/2 \leftrightarrow 1/2, -3/2 \leftrightarrow -1/2$). Характерная пологая форма спутных линий (без четко выраженных острых максимумов) свидетельствует о большой величине параметра асимметрии ГЭП $\eta = (V_{xx} - V_{yy})/V_{zz}$. Симуляция спектра позволила получить параметры тензоров сдвигов и ГЭП, что подробно описывалось нами ранее [13]. Компоненты тензора ГЭП ($\nu_Q = 3.8(1)$ МГц, $\eta = 0.91(2)$) хорошо согласуются с полученными для этого соединения данными работ других авторов [11, 12].

Анализ формы линии записанного в поле 5 Тл спектра центрального перехода ^{139}La (рис. 1*b*) полностью подтвердил ранее полученные данные о компонентах тензора ГЭП и на основании анализа спектра, записанного в поле 9.123 Тл.

4. СПИН-РЕШЕТОЧНАЯ РЕЛАКСАЦИЯ

На рис. 2 представлена зависимость скорости спин-решеточной релаксации от положения точки облучения на спектре ЯМР в поле 9.123 Тл. Совершенно очевидно, что эта величина максимальна в центре спектра (вблизи максимума линии центрального перехода) и монотонно уменьшается по мере удаления от центра в область спутных линий. Этот результат аналогичен полученному для соединения $\text{La}_{0.33}\text{Ca}_{0.66}\text{MnO}_3$ [10] и свидетельствует о том, что скорость спин-решеточной релаксации в данном соединении в основном определяется спиновыми (а не зарядовыми) флуктуациями.

Для лантана со спином $I = 7/2$ следует ожидать достаточно сложного многоэкспоненциального закона восстановления намагниченности $M_m(t)$ после воздействия инвертирующего 180-градусного импульса:

$$M_m(t) = M_0 \sum_n \left\{ 1 - a_n^m \exp\left(-\frac{b_n^m t}{T_1}\right) \right\}. \quad (1)$$

Это суперпозиция нескольких экспонент с различными весовыми коэффициентами (a_n^m), T_1 — время спин-решеточной релаксации. Однако для случая $I = 7/2$ выражение (1) можно приближенно представить как одну экспоненту с эффективным временем релаксации T_1^m [10]:

$$M_m(t) = M_0 \left(1 - 2 \exp\left(-\frac{t}{T_1^m}\right) \right). \quad (2)$$

На рис. 3 хорошо видно, что одноэкспоненциальное приближение (выражение (2)) в нашем случае

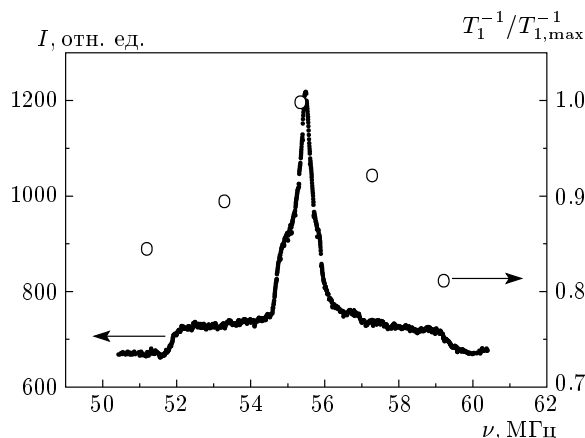


Рис. 2. Зависимость относительной скорости спин-решеточной релаксации от частоты в разных точках спектра ЯМР ^{139}La при комнатной температуре

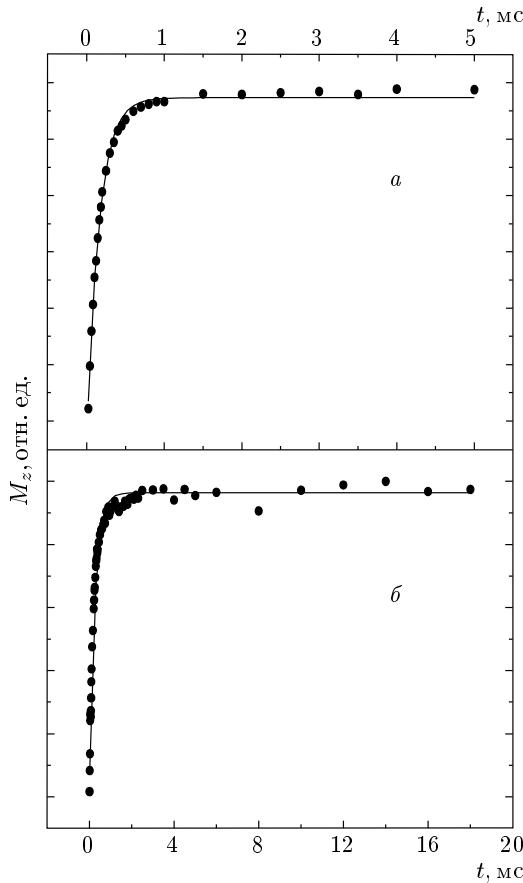


Рис. 3. Восстановление продольной намагниченности после действия инвертирующего импульса при комнатной температуре во внешнем магнитном поле: *a* — 5 Тл, *b* — 9.123 Тл: линия — расчетная кривая: $M(t) = M_0(1 - 2 \exp(-t/T_{1,m}))$; темные точки — данные эксперимента

хорошо описывает экспериментальные данные по восстановлению намагниченности для измерений, выполненных в разных внешних полях. Реальное значение времени спин-решеточной релаксации будет определяться формулой $T_1 \propto 39 \cdot T_1^m$.

На рис. 4 представлена зависимость скорости спин-решеточной релаксации от температуры (T_1^{-1}). Эта величина в поле 9.123 Тл возрастает при уменьшении температуры от 350 К до 270 К, уменьшается до $T = 140$ К по экспоненциальному закону, а затем резко убывает при переходе в упорядоченное состояние. Характер температурной зависимости в других полях качественно повторяется, однако максимум скорости релаксации сдвигается в область низких температур при уменьшении величины внешнего поля, что указывает на возможность описания изменения времени корреляции спиновых флуктуа-

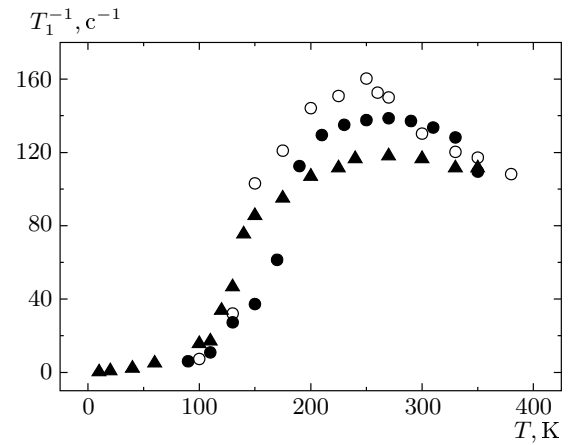


Рис. 4. Температурная зависимость скорости спин-решеточной релаксации, измеренной в разных внешних магнитных полях: \circ — 2 Тл, \bullet — 5 Тл, \blacktriangle — 9.123 Тл

ций с температурой в рамках закона Аррениуса:

$$\tau(T) = \tau_0 \exp \{E_0/k_B T\},$$

где E_0 — энергия активации, τ_0 — предельное значение времени корреляции (минимальное) в области высоких температур.

Следует отметить, что ранее полученные данные по измерению скорости релаксации в ЭПР для LaMnO_3 [18] и слабо допированных манганитов [19] свидетельствуют о том, что для гораздо больших частот, на которых регистрируются ЭПР-спектры, максимум в скорости релаксации сдвигается в область более высоких температур (порядка 450 К), что подтверждает возможность подобной эволюции времени корреляции.

Предполагая корреляционную функцию экспоненциальной, выражение для (T_1^{-1}) в режиме спиновых флуктуаций можно записать [20] как

$$\frac{1}{T_1} = \frac{2\gamma^2 h_{\perp}^2 \tau}{3(1 + \omega_0^2 \tau^2)}, \quad (3)$$

где $\gamma = 2\pi \cdot 0.6014$ кГц/Э — гиромагнитное отношение для ядер ^{139}La , τ — время корреляции, ω_0 — частота ЯМР, $h_{\perp} = h_x = h_y$ — средняя амплитуда флуктуирующего поля в направлении, перпендикулярном внешнему полю. Это выражение должно описывать поведение скорости спин-решеточной релаксации в парамагнитной области температур, если время корреляции меняется с температурой по закону Аррениуса. Однако реально удовлетворительно описывается только область значений скорости

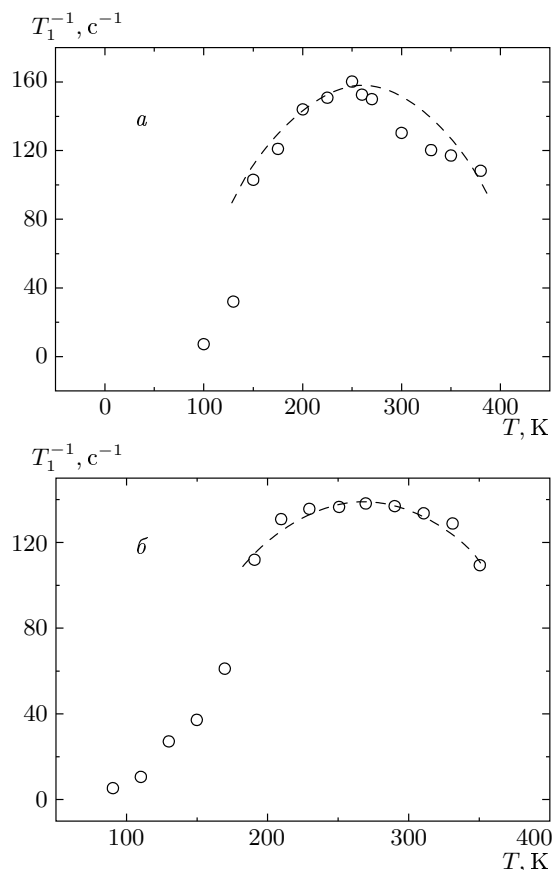


Рис. 5. Результаты подгонки расчетной температурной зависимости скорости спин-решеточной релаксации ^{139}La в LaMnO_3 при учете возможного распределения энергии активации в разных внешних магнитных полях: *a* — 2 Тл, *б* — 5 Тл; \circ — экспериментальные точки, штриховая линия — расчетная кривая

релаксации вблизи максимума для каждой из кривых, полученных в разных полях. Следует предполагать более сложную функциональную зависимость T_1^{-1} от температуры. Если, по аналогии с работой [21], предположить, что существует распределение энергий активации, то можно записать следующее выражение для скорости спин-решеточной релаксации:

$$\frac{1}{T_1} = 2\gamma^2 h_{\perp}^2 \int_0^{\infty} G_{E_0, \Delta E_0}(E) \frac{\tau(E)}{1 + \omega^2 \tau^2(E)} dE. \quad (4)$$

Здесь $G_{E_0, \Delta E_0}(E)$ — гауссова функция распределения энергии активации, τ — время корреляции, ω — частота ЯМР.

На рис. 5 представлены расчетные кривые, которые учитывают возможное распределение по энер-

гии активации в зависимости времени корреляции от температуры. Хорошо видно, что эти кривые адекватно описывают экспериментальные зависимости скорости спин-решеточной релаксации от температуры. После подгонки выражения (4) к экспериментальной зависимости мы получили $\tau_0 \sim 6.8 \cdot 10^{-15}$ с — характерное время электрон-электронных корреляций, и энергию активации $E_0 = 0.35$ эВ, $\Delta E_0 = 0.17$ эВ. Значение энергии активации получилось достаточно большим — сравнимым с величиной диэлектрической щели (порядка 0.7 эВ). Распределение энергий активации также получилось значительным, что говорит о неоднородном спектре спиновых флуктуаций. Полученная в результате анализа величина флуктуирующего поля (50–100 Э) зависит от внешнего поля, в котором проводились измерения, оставаясь много меньше, чем величина наведенного поля на ядрах лантана (3.2 кЭ) [12], однако по порядку величины эти значения сравнимы с дипольным полем от соседних локализованных моментов ионов марганца (0.7 кЭ). Следует отметить, что значения величин флуктуирующих полей в нашем случае получаются близкими к полученному в работе [10] для $\text{La}_{0.33}\text{Ca}_{0.66}\text{MnO}_3$ (ЛСМО), что является еще одним аргументом в пользу магнитной природы спин-решеточной релаксации в изучаемых манганитах (а не электрической — из-за флуктуаций ГЭП). В последнем случае следует ожидать совершенно другого поведения скорости релаксации в ЛСМО — ведь главное значение тензора ГЭП в ЛСМО существенно меньше (почти в 2 раза), к тому же орбитального упорядочения в этом соединении не наблюдается.

Если сравнивать наши результаты по измерению и анализу спин-решеточной релаксации на лантане в LaMnO_3 с данными, полученными другими группами, нужно отметить, что только в одной статье ранее были опубликованы данные по T_1^{-1} (и T_2^{-1}) на ^{139}La в этом соединении — это работа итальянской группы [9].

Прежде чем перейти к сравнению результатов, следует заметить, что образец, который исследовался в той работе, мог значительно отличаться от стехиометричного LaMnO_3 . Во-первых, приведенные в работе данные по магнитной восприимчивости дают температуру магнитного перехода для этого образца (115 К), не соответствующую исходному LaMnO_3 (140 К); во-вторых, спектр ^{55}Mn в упорядоченном состоянии, полученный для этого образца [22], согласно последним данным [13] также свидетельствует о наличии катионных вакансий.

Качественно поведение скорости спин-решеточ-

ной релаксации на ^{139}La в работе [9] (рис. 9) похоже на поведение этой величины в нашей работе на рис. 4 (во внешних полях 5–9.123 Тл): величина T_1^{-1} растет при понижении температуры, проходит через максимум в области около 200 К и падает при дальнейшем понижении температуры. Вот только температура, которая соответствует максимуму, в нашем случае выше 270 К. Эта разность температур, по нашему мнению, и связана с тем, что исследуемый авторами работы [9] образец характеризуется значительной концентрацией катионных вакансий. Количественные отличия (более быстрая релаксация в работе [9]) также, возможно, связаны с проблемой образца.

5. СПИН-СПИНОВАЯ РЕЛАКСАЦИЯ

Температурная зависимость скорости спин-спиновой релаксации, полученная в поле 9.123 Тл, представлена на рис. 6. Эта величина возрастает при понижении температуры до 150 К, проходит через максимум, затем монотонно убывает в упорядоченном состоянии. Данные, полученные в поле 5 Тл, практически повторяют (с точностью до погрешности) значения скорости спин-спиновой релаксации в поле 9.123 Тл, выражение для которой можно предста-

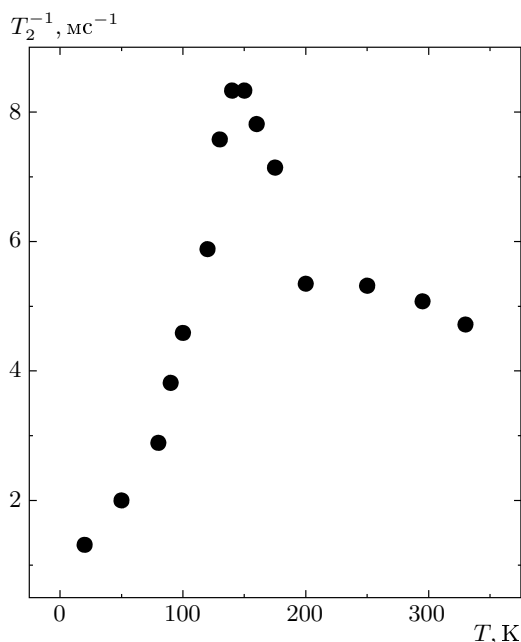


Рис. 6. Температурная зависимость скорости спин-спиновой релаксации, полученная во внешнем магнитном поле 9.123 Тл

вить как суперпозицию нескольких основных вкладов [20, 23, 24]:

$$1/T_2 = 1/T_2^d + 8/T_1 + 16/T_2^c. \quad (5)$$

Первый член в формуле (5) — прямой вклад от диполь-дипольного взаимодействия между одинаковыми и неодинаковыми ядерными спинами ближайшего окружения лантана в кристаллической решетке. Он слабо меняется с температурой и его легко оценить, зная параметры решетки [20]. Второй член — несекулярный редфильдовский вклад, который также легко учесть, имея данные по спин-решеточной релаксации. Последний член, как легко видеть, дает основной вклад в скорость спин-спиновой релаксации. Это так называемый секулярный вклад [20], который определяется как

$$1/T_2^c = \gamma^2 h_z^2 \tau. \quad (6)$$

Здесь h_z — средняя амплитуда флуктуирующего поля вдоль направления внешнего магнитного поля. Чтобы выражение (5) давало наблюдаемую величину скорости спин-спиновой релаксации в парамагнитной области температур, нужно, чтобы выполнялось условие $h_z \gg h_\perp$ в соответствии с формулой (6). Численные оценки дают $h_z \sim 4h_\perp$ ($h_\perp \sim 50$ Э).

Смещение максимума скорости спин-спиновой релаксации в область более низких температур ($T_M \sim T_N = 140$ К), по сравнению с положением максимума температурной зависимости скорости спин-решеточной релаксации в том же магнитном поле, как мы полагаем, связано также с анизотропией спиновых флуктуаций во внешнем магнитном поле. Действительно, как мы показали ранее, скорость спин-решеточной релаксации определяется в основном поперечными флуктуациями ($\sim h_\perp^2$), а скорость спин-спиновой релаксации, наоборот, — продольными флуктуациями ($\sim h_z^2$). Таким образом, значительное различие в поведении скоростей спин-спиновой и спин-решеточной релаксации при приближении к магнитоупорядоченному состоянию (при понижении температуры) связано с ростом анизотропии амплитуды флуктуаций, которая максимальна в точке перехода (140 К), где разница между T_1^{-1} и T_2^{-1} максимальна. Можно предположить, что внешнее магнитное поле в этом манганите изменяет размерность спиновых флуктуаций, делает спектр низкочастотных спиновых флуктуаций квазидвумерным.

6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В манганите LaMnO_3 исследованы температурные зависимости скоростей спин-спиновой и спин-решеточной релаксации ^{139}La во внешних полях 2.1–9.123 Тл. Показано, что поведение скорости спин-решеточной релаксации определяется спектром низкочастотных спиновых флуктуаций. Время корреляции спиновых флуктуаций меняется с температурой по закону Аррениуса. Среднее значение энергии активации (~ 0.35 эВ) сравнимо с величиной энергетической щели в этом соединении. Характер температурной зависимости скорости спин-решеточной релаксации свидетельствует о существенном распределении активационной энергии.

Анализ скорости спин-спиновой релаксации в парамагнитной области температур свидетельствует о возможной значительной анизотропии средней амплитуды флуктуирующего поля.

Работа выполнена в рамках Государственной программы РФФИ в области физики конденсированного состояния (гранты №№ 05-02-16645, 06-02-91171, 06-02-17386). Авторы благодарны С. В. Верховскому за ценные замечания при обсуждении полученных результатов.

ЛИТЕРАТУРА

1. M. B. Salamon and M. Jaime, *Rev. Mod. Phys.* **73**, 583 (2001).
2. E. Dagotto et al., *Phys. Rep.* **344**, 1 (2001).
3. C. Zener, *Phys. Rev.* **2**, 403 (1951).
4. Ю. А. Изюмов, Ю. Н. Скрыбин, *УФН* **171**, 121 (2001).
5. A. J. Millis, P. B. Littlewood, and B. I. Shraiman, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 5144 (1995).
6. *Сверхтонкие взаимодействия в твердых телах*, под ред. Е. А. Турова, Мир, Москва (1970).
7. D. Brinkmann, *J. Alloy Comp.* **326**, 7 (2001).
8. Е. А. Туров, М. Петров, *Ядерный магнитный резонанс в магнитоупорядоченных соединениях*, Мир, Москва (1967).
9. G. Allodi, R. De Renzi, and G. Guidi, *Phys. Rev. B* **57**, 1024 (1998).
10. K. Sakaie, C. P. Slichter, P. Lin et al., *Phys. Rev. B* **59**, 9382 (1999).
11. G. Allodi, M. C. Guidi, R. De Renzi et al., *Phys. Rev. Lett.* **87**, 127206 (2001).
12. A. Iwai, K. Kumagai, Y. Tomioka et al., *Phys. Rev. B* **59**, 97 (1999).
13. К. Н. Михалев, С. А. Лекомцев, А. П. Герашенко и др., *ФММ* **93**, 32 (2002).
14. E. O. Wollan and W. C. Koehler, *Phys. Rev.* **100**, 545 (1955).
15. J. S. Zhou and J. B. Goodenough, *Phys. Rev. B* **60**, R15002 (1999).
16. Y. Murakami, J. P. Hill, D. Gibbs et al., *Phys. Rev. Lett.* **81**, 582 (1998).
17. T. Chattergi, F. Faulth, B. Ouladdiaf et al., *Phys. Rev. B* **68**, 052406 (2003).
18. D. L. Huber, G. Alejandro, A. Caneiro et al., *Phys. Rev. B* **60**, 12155 (1999).
19. V. A. Atsarkin, V. V. Demidov, F. Simon et al., *J. Magn. Magn. Mat.* **258–259**, 256 (2003).
20. Ч. Сликтер, *Основы теории магнитного резонанса*, Мир, Москва (1981).
21. F. Raffa, M. Mali, J. Roos et al., *Phys. Rev. B* **58**, 2724 (1998).
22. G. Allodi, R. De Renzi, G. Guidi et al., *Phys. Rev. B* **56**, 6036 (1997).
23. R. E. Walstedt, *Phys. Rev. Lett.* **19**, 146 (1967).
24. R. E. Walstedt and S. W. Cheong, *Phys. Rev. B* **51**, 3163 (1995).