

# Сверхтонкие взаимодействия на ядрах $^{139}\text{La}$ в перовскитах $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ ( $x = 0.25$ и $0.50$ )

© В.С. Покатилов

Московский государственный институт радиотехники, электроники и автоматики (Технический университет),  
117454 Москва, Россия

E-mail: pokatilov@mirea.ru

(Поступила в Редакцию 20 сентября 2005 г.)

Методом импульсного ядерного магнитного резонанса измерены сверхтонкие поля  $B_0$ , коэффициенты усиления  $\eta$  и времена поперечной релаксации  $T_2$  на ядрах  $^{139}\text{La}$  в перовскитах  $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{CoO}_3$  и  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$  при 4.2 К. Константы сверхтонкой связи  $P$  для ядер  $^{139}\text{La}$  в исследуемых перовскитах не зависят от состава и типа кристаллической решетки. Из данных по  $\eta$  оценены локальные поля анизотропии. Спад амплитуды эха в зависимости от задержки второго радиочастотного импульса  $\tau$  не является экспоненциальным, причем скорость спада амплитуды увеличивается при росте  $\tau$ , что указывает на вклад сул-накамуровского взаимодействия в  $T_2$ .

Работа поддержана грантом Российского фонда фундаментальных исследований № 03-02-16836.

PACS: 76.60.-k, 75.50.Dd, 76.60.Lz

В настоящее время магнитоупорядоченные перовскиты  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$  ( $0.1 < x < 0.5$ ) вызывают значительный интерес исследователей, так как в них обнаружены интересные электрические и магнитные свойства, например колоссальное магнитосопротивление и эффект Холла [1,2]. Эти соединения характеризуются атомной и магнитной неоднородностью [3–5]. Введение двухвалентных ионов  $\text{Sr}^{2+}$  вместо трехвалентных  $\text{La}^{3+}$  в антиферромагнетик и полупроводник  $\text{LaCoO}_3$  приводит к существенным изменениям свойств в системе  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$  [1–5], в частности к появлению ферромагнитных кластеров, обогащенных дырками (ионами  $\text{Sr}^{2+}$ ) и изолированных друг от друга при  $x < 0.2$ . Ферромагнитные кластеры начинают перекрываться при  $x = 0.2$ . При  $x = 0.3–0.5$  в системе появляется металлическая проводимость и возникает ферромагнитное состояние, причем, как предполагается в [1,4,5], кластеры, обедненные дырками, могут существовать до  $x = 0.5$ . Кристаллографические исследования [6] показали, что соединения  $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{CoO}_3$  и  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$  являются однофазными, но с точки зрения магнитных и электрических свойств они сильно неоднородны [5]. Ионы кобальта находятся как в низкоспиновом, так и в высокоспиновом состоянии [7]. Ион  $\text{La}^{3+}$  в микрорегионах имеет окружение из различных магнитных ионов кобальта, что может привести к особенностям в параметрах сверхтонких взаимодействий на ядрах  $^{59}\text{Co}$  и  $^{139}\text{La}$ . Соединения системы  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$  ( $x = 0–0.5$ ) исследовались методом ЯМР на ядрах  $^{59}\text{Co}$  и  $^{139}\text{La}$  в работах [8,9], где было рассмотрено влияние замещения лантана стронцием на спиновые состояния. Обнаружены очень широкие распределения сверхтонких полей (СТП) на ядрах  $^{59}\text{Co}$ , указывающие на локальную магнитную неоднородность в перовскитах  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ . Цель настоящей работы — исследовать микроскопические динамические свойства в неоднородных магнитных системах  $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{CoO}_3$  и  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$  методом импульсного ЯМР на ядрах  $^{139}\text{La}$ .

## 1. Образцы и методика измерений

Поликристаллические образцы  $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{CoO}_3$  и  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$  были получены методом обычной керамической технологии. Приготавливалась смесь оксидных порошков из компонентов соединения в соответствующей пропорции. Порошок прессовался в таблетки, которые отжигались в течение суток при  $1000^\circ\text{C}$  на воздухе (с промежуточным трехкратным перетиранием и прессованием в таблетки), а затем — при  $1300^\circ\text{C}$  в течение двух суток (с трехкратным перетиранием и прессованием в таблетки) с последующим медленным охлаждением их с печью до комнатной температуры. Полученные образцы  $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{CoO}_3$  и  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$ , как показали рентгеновские измерения, были однофазными и имели соответственно ромбоэдрическую ( $a = 5.444 \text{ \AA}$ ,  $c = 13.174 \text{ \AA}$ ) и кубическую ( $a = 3.843 \text{ \AA}$ ) структуры с параметрами, которые находятся в хорошем согласии с литературными данными [6].

Измерения сверхтонких параметров (сверхтонких полей, коэффициентов усиления и поперечного времени релаксации) были выполнены методом импульсного ЯМР на ядрах  $^{139}\text{La}$  в соединениях  $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{CoO}_3$  и  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$  при 4.2 К, причем образцы охлаждались до 4.2 К без внешнего магнитного поля. Длительности  $t$  радиочастотных (РЧ) импульсов устанавливались равными  $t = t_1 = t_2$  ( $t = 1.8 \mu\text{s}$  для  $x = 0.25$  и  $2.0 \mu\text{s}$  для  $x = 0.5$ ). Спектры измерялись по точкам в области частот 5–35 МГц. В каждой точке спектра амплитуда РЧ-импульсов поддерживалась постоянной. Амплитуда РЧ-магнитного поля  $h_1$ , действующего на образец в РЧ-катушке, определялась по спаду магнитной индукции ядер протона (одноимпульсное возбуждение) в водном растворе  $\text{CuSO}_4$  при установке длительности РЧ-импульсов, соответствующих углам поворота ядерной индукции РЧ-импульсов, равным  $\pi/2$  и  $\pi$ , на частотах, отвечающих максимумам спектров ЯМР в

рассматриваемых перовскитах. Точность оценки амплитуды РЧ-поля  $h_1$  составляет 15–20%. При построении спектров учитывалась зависимость амплитуды сигналов эха  $A_e$  от частоты  $f$  РЧ-импульсов в виде  $A_e \sim f^{-1}$ . Были также измерены зависимости  $A_e$  от  $h_1$  и от задержки  $\tau$  между двумя РЧ-импульсами, возбуждающими эхо.

## 2. Экспериментальные результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведены спектры ЯМР ядер  $^{139}\text{La}$  в соединениях  $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{CoO}_3$  и  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$  при 4.2 К. Спектры состоят из одиночных и почти симметричных широких линий и лежат в области частот 15–33 МГц с максимумом при 17.8 МГц ( $x = 0.25$ ) и 23.3 МГц ( $x = 0.5$ ). СТП  $B_0$  на ядрах  $^{139}\text{La}$  равны 29.6 кОе ( $x = 0.25$ ) и 38.8 кОе ( $x = 0.5$ ). Ширина спектров составляет  $\sim 6$  МГц. Эти данные находятся в хорошем согласии с результатами работы [8]. Спектры ЯМР обусловлены ядрами  $^{139}\text{La}$ , ионы которых находятся в ферромагнитно упорядоченных кластерах рассматриваемых соединений. Поскольку ионы лантана не имеют магнитных моментов, СТП  $B_0$  на ядрах  $^{139}\text{La}$  определяются так называемым наведенным СТП, обусловленным поляризацией электронов проводимости магнитными моментами ионов кобальта в ближайших координационных сферах ионов лантана. Если внешнее магнитное поле равно нулю, то СТП на ядрах  $^{139}\text{La}$  может быть записано в виде

$$B_0 = NP\mu(\text{Co}), \quad (1)$$

где  $N$  — число ближайших соседей ионов кобальта в исследуемых перовскитах ( $N = 8$ ),  $P$  — константа сверхтонкой связи,  $\mu(\text{Co})$  — средний магнитный момент ближайших ионов кобальта. Магнитные моменты  $\mu(\text{Co})$  для  $x = 0.25$  и  $0.5$  были измерены методом нейтронографии в [6] и равны соответственно  $\mu(\text{Co}) = 1.58$  и  $2.20 \mu_B$ . На основе экспериментальных значений для  $B_0$  и  $\mu(\text{Co})$  были вычислены константы сверхтонкой связи  $P = 2.3 \pm 0.1$  и  $2.2 \pm 0.1$  кОе/ $\mu_B$  для  $x = 0.25$  и  $0.5$

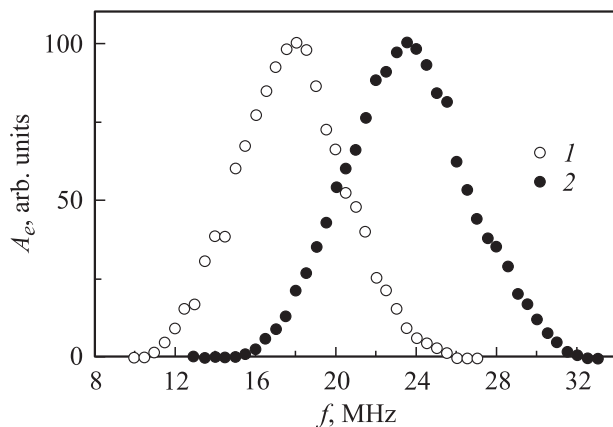


Рис. 1. Спектры ЯМР на ядрах  $^{139}\text{La}$  в перовскитах  $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{CoO}_3$  (1) и  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$  (2) при 4.2 К.

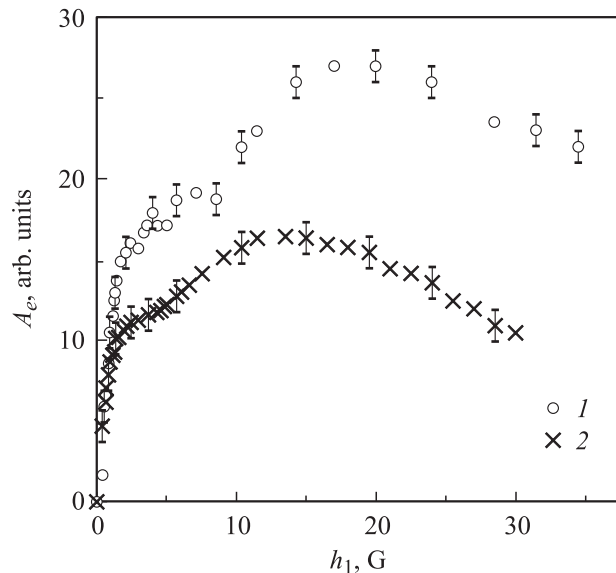


Рис. 2. Зависимость амплитуды эха  $A_e$  от амплитуды РЧ-магнитного поля  $h_1$  в соединениях  $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{CoO}_3$  (1) и  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$  (2) при 4.2 К.

соответственно. Эти данные показывают, что константы сверхтонкой связи  $P$  одинаковы для двух перовскитов и не зависят от содержания стронция и типа кристаллической структуры рассматриваемых соединений.

На рис. 2 представлены зависимости амплитуды эха  $A_e$  (в максимуме спектра) от амплитуды РЧ-поля  $h_1$  для соединений  $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{CoO}_3$  и  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$  при 4.2 К. Зависимости  $A_e(h_1)$  очень широкие и имеют два характерных участка. Причем на первом участке (0–2 Г)  $A_e$  быстро растет и обнаруживает неразрешенный максимум при  $h_1 \approx 2.2$  Г (для  $x = 0.25$ ) и 1.7 Г ( $x = 0.5$ ). На втором участке (3–18 Г)  $A_e$  медленно и плавно возрастает до максимального значения при  $h_1 \approx 18.6$  Г ( $x = 0.25$ ) и 13.5 Г ( $x = 0.5$ ), а затем медленно и плавно спадает. В ферромагнетиках РЧ-магнитное поле  $h_1$ , которое возбуждает ядерное спиновое эхо, вызывает осцилляции локальной ядерной намагниченности [10]. Эти осцилляции в свою очередь обуславливают осциллирующие компоненты сверхтонкого поля на ядрах. Интенсивность ЯМР-сигналов, которые наблюдаются при малых уровнях РЧ-мощности, вызвана большим коэффициентом усиления  $\eta$ , который обусловлен осцилляциями локальной электронной намагниченности, и РЧ-поле  $B_1$ , действующее на ядерную намагниченность, равно  $B_1 = \eta h_1$  [10]. Интенсивность сигналов спинового эха  $A_e(h_1)$  ферромагнетика в нулевом магнитном поле определяется формулой (см. например, [11])

$$A_e \sim \eta \sin \theta \sin^2 0.5\theta, \quad (2)$$

где  $\theta = \eta h_1 \gamma \tau$  — угол вращения намагниченности, вызванной полем  $h_1$ ,  $\gamma$  — гиромагнитное отношение для ядер  $^{139}\text{La}$ .  $A_e(h_1)$  (2) имеет максимум при  $\theta = 2\pi/3$ . Коэффициент усиления  $\eta$  обычно равен  $10$ – $10^2$  для ядер

в доменах и  $10^3 - 10^4$  для ядер в доменных границах [10]. Коэффициент  $\eta$ , вычисленный по положению максимума зависимости  $A_e(h_1)$  на основе формулы (2), рассматривается как усредненный по объему образца.

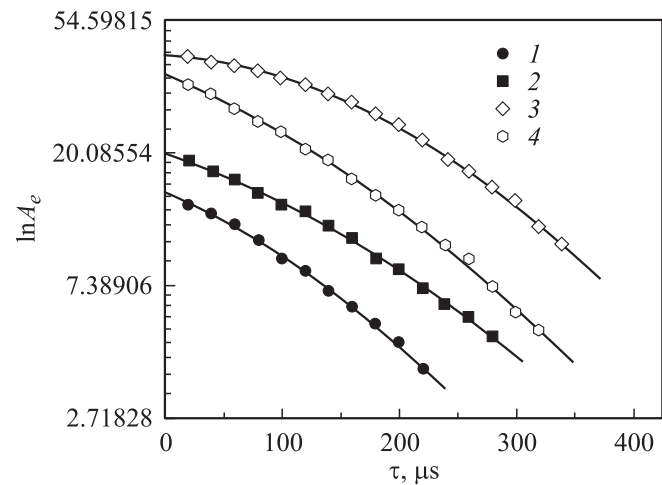
С помощью экспериментальных данных (рис. 2) и формулы (2) были оценены средние значения коэффициентов усиления:  $\eta \approx 17$  и  $140$  для  $x = 0.25$ ,  $\eta \approx 21$  и  $160$  для  $x = 0.5$ . Как видно, соответствующие значения  $\eta$  для первого и второго максимумов в зависимости  $A_e(h_1)$  в пределах точности оценок  $h_1$  для изучаемых соединений равны. Исследования рассматриваемых перовскитов методами электронной микроскопии и нейтронографии [6] показали, что в этих перовскитах содержатся микрообласти размером  $10 - 40$  nm, в которых наблюдается флуктуация содержания стронция и лантана. Можно предположить, что магнитные домены в таких малых микрообластях отсутствуют. В однодоменных частицах (или внутри доменов) коэффициент усиления  $\eta$  определяется формулой  $\eta = B_n / (h_1 + H_K)$  [10], где  $H_K$  — локальное поле анизотропии. С учетом того, что  $h_1 \ll H_K$ , по значениям  $\eta \approx 150$  (для второго) и  $20$  (для первого максимума) были оценены величины  $H_K \approx 210 \pm 40$  и  $1600 \pm 300$  Oe соответственно для второго и первого максимума в зависимости  $A_e(h_1)$ . Эти оценки находятся в хорошем согласии с результатами изучения магнитных свойств в работах [4,5], в которых были измерены петли гистерезиса и показано, что даже в полях  $50$  kOe магнитное насыщение не достигается, а коэрцитивная сила составляет  $H_C \sim 600$  Oe. Таким образом, ЯМР-исследования, проведенные в настоящей работе, показывают, что в рассматриваемых перовскитах существуют микрообласти с большими локальными полями анизотропии, а флуктуации содержания стронция и лантана в микрообластях, вероятно, обуславливают флуктуации  $H_K$ .

На рис. 3 представлены зависимости спада амплитуды спинового эха  $A_e(\tau)$  (в логарифмическом масштабе) от интервала  $\tau$  между РЧ-импульсами, возбуждающими эхо, при разных значениях высокочастотного поля  $h_1$ . Как видно, скорости спада  $\ln A_e(\tau)$  увеличиваются с ростом  $\tau$ . Это указывает на неэкспоненциальный закон релаксации для ядер  $^{139}\text{La}$ . Впервые такой спад эха наблюдался в образцах чистого железа, обогащенных стабильным изотопом  $^{57}\text{Fe}$  [11]. Для наших экспериментальных данных были рассмотрены также зависимости  $\ln A_e(\tau^2)$  и  $\ln A_e(\tau^3)$ . Линейная зависимость наблюдалась только для  $\ln A_e(\tau^2)$ . Этот анализ показывает, что спад амплитуды спинового эха может быть описан выражением, в котором содержится член вида  $A_e \sim \exp(-c\tau^2)$ . Такие зависимости спада эха при низких температурах могут наблюдаться, если ответственным за релаксацию является сул-накамуровское (СН) взаимодействие [11–15].

Линейная зависимость  $\ln A_e(\tau^2)$  может соответствовать гауссовскому спаду амплитуды эха в виде

$$A_e = A_0 \exp\left\{-\frac{1}{2}(\tau/W)^2\right\}, \quad (3)$$

где  $A_0$  — амплитуда эха при  $\tau = 0$ ,  $W$  — параметр, связанный полушириной распределения и релаксационными



**Рис. 3.** Спад амплитуды эха  $A_e$  в зависимости от амплитуды  $h_1$  РЧ-импульсов и задержки  $\tau$  при 4.2 K в соединениях  $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{CoO}_3$  при  $h_1 = 3$  (1), 12 G (2) и  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$  при  $h_1 = 2$  (3), 12 G (4). Сплошные линии — аппроксимация с помощью формулы (4).

параметрами. Была проведена аппроксимация кинетики спада спинового эха, представленного на рис. 3, с помощью выражения (3). Экспериментальные данные хорошо описываются формулой (3) для малых уровней возбуждения эха, однако при высоких уровнях поля  $h_1$  гауссовский спад описывает только часть спада эха.

В [14] рассматривалась релаксация ядер в магнитных гетерогенных системах. Было показано, что могут наблюдаться различные формы спада  $A_e(\tau)$ . В зависимости от силы дипольного взаимодействия резонансных ядер и силы косвенного взаимодействия ядерных спинов через виртуальный магнон (СН-взаимодействие) между резонансными, а также между нерезонансными ядрами можно получить экспоненциальную гауссовскую или квазигауссовскую форму спада  $A_e(\tau)$ .

В [15] было рассмотрено влияние ядерно-электронной релаксации на спад эха с помощью двухимпульсной методики и показано, что если время обратимой расфазировки спинов за счет микроскопической неоднородности СТП много больше характерного времени ядерно-электронной релаксации, то амплитуда эха в зависимости от задержки второго радиоимпульса  $\tau$  описывается формулой, содержащей произведение экспоненты ( $\exp(-2\tau/T_2)$ ) и гауссиана ( $\exp(-c\tau^2)$ ). Рассмотрим спад эха  $A_e(\tau)$  в виде формулы, содержащей экспоненциальный и гауссовский вклады в спад эха,

$$A_e = A_0 \exp(-2\tau/T_2) \exp(-(\tau/D)^2), \quad (4)$$

где  $T_2$  — время поперечной релаксации,  $D$  — параметр модели, который может быть рассмотрен в моделях [14] и [15]. В рамках модели [14] параметр  $D$  выражается через моменты Ван Флекса, а в [15] параметр  $D \sim T_1(\Gamma/\Gamma_{ne})^{0.5}$  ( $T_1$  — время продольной релаксации,  $\Gamma$  — время обратимой расфазировки спинов,  $\Gamma_{ne}$  —

параметр ядерно-электронной релаксации). В рассматриваемом случае СН-взаимодействие резонансных ядер  $^{139}\text{La}$ , дипольная связь резонансных  $^{139}\text{La}$  и нерезонансных ядер  $^{59}\text{Co}$  (взаимодействие ближайших соседей) и СН-взаимодействие нерезонансных ядер как  $^{139}\text{La}$ , так и  $^{59}\text{Co}$  определяют кинетику спада  $A_e(\tau)$  [14]. Применительно к исследуемым соединениям роль нерезонансных ядер могут играть ядра  $^{139}\text{La}$ , ларморовские частоты которых лежат вне частотной полосы ( $\sim 0.5$  MHz) РЧ-импульсов, возбуждающих эхо, а также ядра  $^{59}\text{Co}$ , так как резонансный спектр  $^{59}\text{Co}$  расположен при более высоких частотах.

Спад спинового эха, аналогичный спаду, представленному на рис. 3, который хорошо описывался формулой (4), наблюдался на ядрах  $^{11}\text{B}$  в аморфных сплавах на основе кобальта [12] и на ядрах  $^{59}\text{Co}$  в объемных и тонкопленочных образцах системы Co–Ni–Fe [14,15]. Экспериментальные спады амплитуды эха для соединений  $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{CoO}_3$  и  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$  при 4.2 К (рис. 3) были аппроксимированы выражением (4), результаты аппроксимации показаны сплошными линиями на рис. 3 для некоторых значений  $h_1$ , близких к значениям РЧ-магнитного поля в максимумах зависимостей  $A_e(h_1)$ .

Были получены следующие значения параметров модели: 1) для  $x = 0.25$   $T_2 = 550 \pm 25 \mu\text{s}$  и  $D = 370 \pm 40 \mu\text{s}$  при  $h_1 = 2$  G,  $T_2 = 2800 \pm 400 \mu\text{s}$  и  $D = 327 \pm 40 \mu\text{s}$  при  $h_1 = 12$  G; 2) для  $x = 0.5$   $T_2 = 530 \pm 20 \mu\text{s}$  и  $D = 320 \pm 40 \mu\text{s}$  при  $h_1 = 2$  G,  $T_2 = 570 \pm 50 \mu\text{s}$  и  $D = 430 \pm 40 \mu\text{s}$  при  $h_1 = 12$  G. Как следует из этого анализа, параметр  $D$  практически не зависит от состава и  $h_1$ , тогда как параметр  $T_2$  не зависит от состава только при малых значениях  $h_1$ . Сильное различие значений  $T_2$  для двух составов проявляется при больших амплитудах  $h_1$ . При  $h_1 = 12$  G отношение скоростей релаксаций для соединений с  $x = 0.25$  и  $0.5$  равно 5. В настоящий момент трудно объяснить наблюдаемую зависимость  $T_2(h_1)$  в исследуемых перовскитах. Для нанокристаллических систем релаксационные явления при ЯМР, вероятно, имеют особенности, которые еще не изучены, и требуется дополнительный теоретический анализ кинетики спада двухимпульсного эха в таких микроскопически неоднородных системах.

## Список литературы

- [1] G. Briceño, H. Chang, X. Sun, P.G. Schuitz, X.-I. Xiang. *Science* **270**, 1, 273 (1995).
- [2] J.B. Goodenough. *Prog. Solid State Chem.* **5**, 1, 145 (1972).
- [3] P.M. Raccach, J.B. Goodenough. *Phys. Rev.* **155**, 2, 932 (1967).
- [4] M. Abbate, J.C. Feggle, A. Fujimiri, L.H. Tjeng, C.T. Chen, R. Potze, G.A. Savatzky, H. Eisaki, S. Uchida. *Phys. Rev. B* **47**, 12, 16 124 (1993).
- [5] M.A. Señaris-Rodríguez, J.B. Goodenough. *J. Solid State Chem.* **118**, 2, 323 (1995).
- [6] R. Caciuffo, D. Rinaldi, G. Darucca, J. Mira, J. Rivas, M.A. Señaris-Rodríguez, P.G. Radaelli, D. Fiorani, J.B. Goodenough. *Phys. Rev. B* **59**, 2, 1068 (1999).
- [7] J.B. Goodenough. *Mater. Res. Bull.* **6**, 3, 967 (1971).
- [8] M. Itoh, I. Natori. *J. Phys. Soc. Jap.* **64**, 3, 970 (1975).
- [9] P.L. Kuhns, M.J.R. Hoch, W.G. Moulton, A.P. Reyes, J. Wu, C. Leighton. *Phys. Rev. Lett.* **91**, 12, 127 202 (2003).
- [10] Е.А. Туров, М.П. Петров. Ядерный магнитный резонанс в ферро-антиферромагнетиках. Наука, М. (1969).
- [11] M.B. Stearns. *Phys. Rev.* **162**, 2, 496 (1967).
- [12] D. Welz. *Physica B* **141**, 1, 121 (1986).
- [13] В.И. Цифронович. *ФТТ* **20**, 6, 1657 (1978).
- [14] В.С. Покатилов, С.В. Капельницкий, В.А. Каразеев. *ФТТ* **32**, 7, 1982 (1990).
- [15] В.С. Покатилов, С.В. Капельницкий. *ФТТ* **33**, 7, 2186 (1991).