

Сверхтонкие взаимодействия на ядрах ^{139}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 η и времена поперечной релаксации T_2 на ядрах ^{139}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}La в исследуемых перовскитах не зависят от состава и типа кристаллической решетки. Из данных по η оценены локальные поля анизотропии. Спад амплитуды эха в зависимости от задержки второго радиочастотного импульса τ не является экспоненциальным, причем скорость спада амплитуды увеличивается при росте τ , 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 Sr^{2+} вместо трехвалентных La^{3+} в антиферромагнетик и полупроводник 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 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 La^{3+} в микрорегионах имеет окружение из различных магнитных ионов кобальта, что может привести к особенностям в параметрах сверхтонких взаимодействий на ядрах ^{59}Co и ^{139}La . Соединения системы $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ ($x = 0–0.5$) исследовались методом ЯМР на ядрах ^{59}Co и ^{139}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}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}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°C на воздухе (с промежуточным трехкратным перетиранием и прессованием в таблетки), а затем — при 1300°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}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 CuSO_4 при установке длительности РЧ-импульсов, соответствующих углам поворота ядерной индукции РЧ-импульсов, равным $\pi/2$ и π , 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 τ между двумя РЧ-импульсами, возбуждающими эхо.

2. Экспериментальные результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведены спектры ЯМР ядер ^{139}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}La равны 29.6 кОе ($x = 0.25$) и 38.8 кОе ($x = 0.5$). Ширина спектров составляет ~ 6 МГц. Эти данные находятся в хорошем согласии с результатами работы [8]. Спектры ЯМР обусловлены ядрами ^{139}La , ионы которых находятся в ферромагнитно упорядоченных кластерах рассматриваемых соединений. Поскольку ионы лантана не имеют магнитных моментов, СТП B_0 на ядрах ^{139}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}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 ± 0.1 кОе/ μ_B для $x = 0.25$ и 0.5

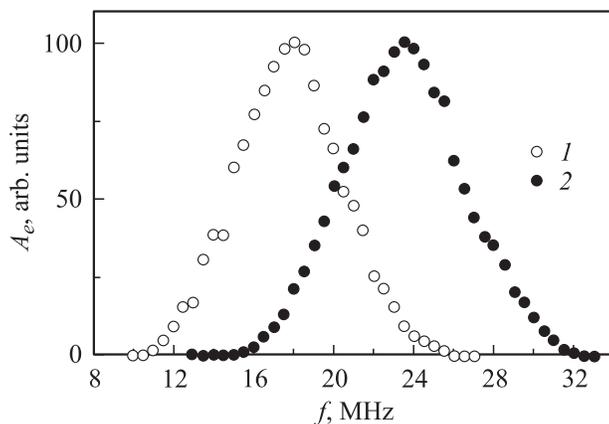


Рис. 1. Спектры ЯМР на ядрах ^{139}La в перовскитах $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{CoO}_3$ (1) и $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$ (2) при 4.2 К.

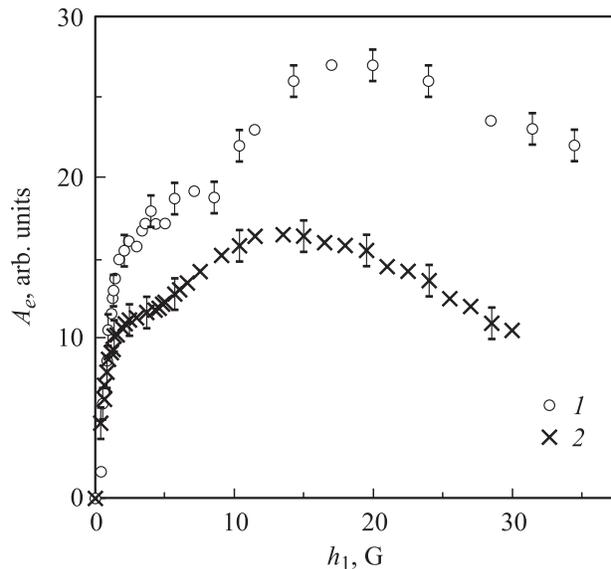


Рис. 2. Зависимость амплитуды эха A_e от амплитуды РЧ-магнитного поля h_1 в соединениях $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{CoO}_3$ (1) и $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$ (2) при 4.2 К.

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 η , 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 , γ — гиромагнитное отношение для ядер ^{139}La . $A_e(h_1)$ (2) имеет максимум при $\theta = 2\pi/3$. Коэффициент усиления η обычно равен 10 – 10^2 для ядер

в доменах и $10^3 - 10^4$ для ядер в доменных границах [10]. Коэффициент η , 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 η 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 η 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 ± 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 τ между РЧ-импульсами, возбуждающими эхо, при разных значениях высокочастотного поля h_1 . Как видно, скорости спада $\ln A_e(\tau)$ увеличиваются с ростом τ . Это указывает на неэкспоненциальный закон релаксации для ядер ^{139}La . Впервые такой спад эха наблюдался в образцах чистого железа, обогащенных стабильным изотопом ^{57}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

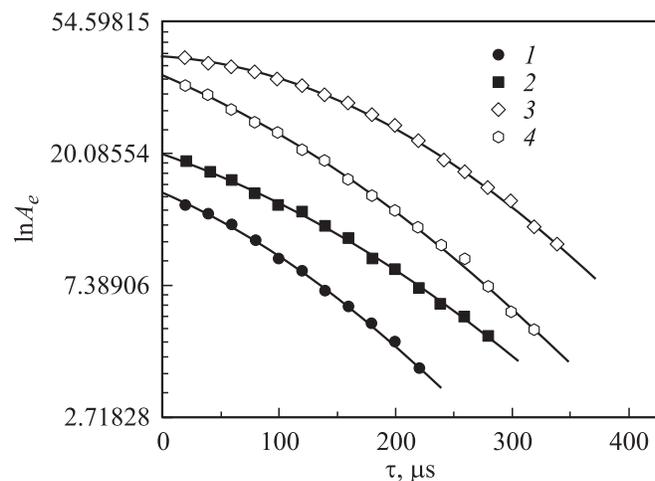


Рис. 3. Спад амплитуды эха A_e в зависимости от амплитуды h_1 РЧ-импульсов и задержки τ при 4.2 K в соединениях $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{CoO}_3$ при $h_1 = 3$ (1), 12 G (2) и $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$ при $h_1 = 2$ (3), 12 G (4). Сплошные линии — аппроксимация с помощью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

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

Спад спинового эха, аналогичный спаду, представленному на рис. 3, который хорошо описывался формулой (4), наблюдался на ядрах ^{11}B в аморфных сплавах на основе кобальта [12] и на ядрах ^{59}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).