Спиновая релаксация ^{55}Mn с участием подвижных носителей в допированных перовскитах

© Н.П. Фокина, М.О. Элизбарашвили

Тбилисский государственный университет,
380028 Тбилиси, Грузия

E-mail: n_fokina@caucasus.net

(Поступила в Редакцию 31 мая 2004 г.)

Получены аналитические выражения для скоростей продольной и поперечной ядерной спиновой релаксации в условиях быстрой модуляции величины и направления сверхтонкого поля, создаваемого неспаренными электронами иона. Результаты применены для объяснения имеющихся литературных данных по релаксации ^{55}Mn в ферромагнитной металлической фазе допированных перовскитов, где модуляция сверхтонкого поля обусловлена прыжками e_g-электронов между ионами Mn^{3+} и Mn^{4+}. Показано, что в данный модели скорости продольной и поперечной релаксации имеют одинаковую температурную зависимость, а их отношение не зависит от температуры, что согласуется с экспериментом.

Работа финансировалась Тбилисским государственным университетом и Институтом кибернетики АН Грузии.

В последнее время проявляется большой интерес к манганитам состава $La_{1-x}A_xMnO_3$ (A = Ca, Sr, Na, Pb). Это обусловлено их необычными магнитными и транспортными свойствами, контролируемыми в первую очередь долей x ионов Mn^{4+}. Согласно модели двойного обмена [1], e_g-электроны могут легко перескакивать (с частотой f_{hop}) от ионов Mn^{3+} к Mn^{4+}, если спины в обоих узлах имеют параллельные ориентации. Поэтому ферромагнитное упорядочение манганитов часто (особенно при допировании $x = 0.3$) комбинируется с состоянием с резко уменьшенным электрическим сопротивлением (ферромагнитная металлическая (ФММ) фаза).

Для исследования манганитов широко применяется ЯМР, в частности, на ядрах ^{55}Mn [2–7]. Из-за сверхтонкого взаимодействия частота ЯМР ^{55}Mn f_{NMR} зависит от зарядового состояния иона, и выше температуры упорядочения линии ЯМР от Mn^{3+} и Mn^{4+} регистрируются по отдельности. Однако ниже T_c, где происходит переход из фазы парамагнитного диэлектрика в ФММ, они усредняются, поскольку в этой области температур $f_{\text{hop}} > f_{\text{NMR}}$ [2–7]. В работах [3–5] были исследованы температурные зависимости скоростей продольной T_1^{-1} и поперечной T_2^{-1} релаксации ядер ^{55}Mn для этого усредненного спектра. Оказалось, что температурные зависимости T_1^{-1} и T_2^{-1} имеют одинаковый характер, причем отношение T_1/T_2 находится в пределах от 10 до 60 и не зависит от температуры. Такое поведение наблюдается не только в ФММ-фазе, но иногда и в ферромагнитной изоляторной фазе ($d\rho/dT < 0$, где ρ — удельное сопротивление), что свидетельствует о наличии в этой фазе ФММ-кластеров [5].

Упомянутая одинаковая температурная зависимость была качественно объяснена в [3]. Целью данной работы является аналитическое исследование спиновой релаксации ^{55}Mn в образцах с подвижными носителями по механизму, выдвинутому в [3].

Ионы Mn в допированных манганитах находятся в кристаллическом поле, которое обычно рассматривается как сумма основного члена кубической симметрии и небольшой добавки полей более низкой симметрии. Следуя § 3 работы [8], ограничимся случаем, когда ион Mn^{4+} находится в октаэдрическом кубическом кристаллическом поле, а ион Mn^{3+} — еще в сравнительно малом тетрагональном поле благодаря ян-теллеровскому искажению (т.е. пренебрегаем полями более низкий симметрии, например ромбической).

Будем исследовать ядерную спиновую релаксацию в нулевом внешнем магнитном поле. Ядро ^{55}Mn с гиромагнитным отношением γ_n в ионах Mn^{4+} испытывает контактное сверхтонкое взаимодействие со своей электронной оболочкой. В ферромагнитной фазе, где есть выделенное направление z (ось легкого намагничения), соответствующий эффективный ядерный спиновый гамильтониан можно записать в виде

$$\mathscr{H}_0(\mathrm{Mn}^{4+}) = -\gamma_n \hbar H_F^{4+} I^z, \tag{1}$$

где H_F^{4+} — эффективное контактное сверхтонкое поле в ионе Mn^{4+} в ферромагнитном манганите. Оно отличается от такового в свободном ионе, вычисляемого, например, методом Хартри–Фока [9].

Симметрия окружения ядерного спина в ионах Mn^{3+} ниже кубической; в этом случае тензор, описывающий электронно-ядерное взаимодействие, не сводится к скаляру [10]. Ожидаемое значение ядерного гамильтониана ^{55}Mn в ионе Mn^{3+} с тетрагональным искажением окружения вычислено в [8]:

$$\mathscr{H}_0(\mathrm{Mn}^{3+}) = -\gamma_n \hbar \Big\{ \Big[H_F^{3+} + (1/2)(3\cos^2\theta - 1)H' \Big] I^z + I^x (3/4) H' \sin 2\theta \Big\}, \tag{2}$$

где θ — угол между направлением z и тетрагональной осью Z, а ось x лежит в плоскости, содержащей оси z

и Z; H' — параметр дипольного поля, созданного e_g-электроном на месте удаленного на расстояние r ядра и усредненного по d-волновым функциям. Для свободного иона Mn^{3+} абсолютное значение этого параметра равно [8]

$$|H'| = (4/7)|\mu_B|\langle r^{-3}\rangle,$$

где μ_B — магнетон Бора. В рассматриваемых соединениях H_F^{4+}, H_F^{3+} и H' — подгоночные параметры.

Усредненный прыжками e_g-электронов гамильтониан ядер ^{55}Mn в манганитах с допированием x, соответствующий слившейся линии ЯМР, имеет вид

$$\mathscr{H}_0(x) = x\mathscr{H}_0(\mathrm{Mn}^{4+}) + (1-x)\mathscr{H}_0(\mathrm{Mn}^{3+})$$

$$= -\gamma_n\hbar\left\{\overline{H_{\mathrm{loc}}^z} I^z + \overline{H_{\mathrm{loc}}^x} I^x\right\}, \quad (3)$$

где усреднение происходит по распределению ионов Mn^{3+} и Mn^{4+}, обусловленному степенью допирования:

$$\overline{H_{\mathrm{loc}}^{z,x}} = (1-x)H_{\mathrm{loc}}^{z,x}(\mathrm{Mn}^{3+}) + xH_{\mathrm{loc}}^{z,x}(\mathrm{Mn}^{4+}),$$

$$\overline{H_{\mathrm{loc}}^z} = xH_F^{4+} + (1-x)H_F^{3+}$$

$$+ (1-x)H'(1/2)(3\cos^2\theta - 1),$$

$$\overline{H_{\mathrm{loc}}^x} = (1-x)H'(3/4)\sin 2\theta.$$

Из (3) видно, что ядро ^{55}Mn в среднем „видит“ поле, направление которого отклонено относительно электронной оси квантования z, а именно: оно квантуется в системе координат (ξ, η, ζ), связанной с системой (x, y, z) преобразованием

$$I^x = I_\xi \cos\Theta + I_\zeta \sin\Theta,$$

$$I^z = -I_\xi \sin\Theta + I_\zeta \cos\Theta, \quad I^y = I_\eta, \quad (4)$$

где $tg\theta = \overline{H_{\mathrm{loc}}^x}/\overline{H_{\mathrm{loc}}^z}$. В системе (ξ, η, ζ)

$$\mathscr{H}_0(x) = -\hbar\omega_{\mathrm{eff}} I_\zeta, \quad (5)$$

$$\omega_{\mathrm{eff}} = \gamma_n\sqrt{\left(\overline{H_{\mathrm{loc}}^z}\right)^2 + \left(\overline{H_{\mathrm{loc}}^x}\right)^2}. \quad (6)$$

В соответствии с механизмом, предложенным в [3], релаксацию в ядерной системе с гамильтонианом (5) вызывают флуктуации констант локального поля на ядре, обусловленные перескоками e_g-электронов между Mn^{3+} и Mn^{4+}, т. е., согласно терминологии Абрагама [10], имеет место релаксация первого рода. Взаимодействие, вызывающее релаксацию, в системе (x, y, z) имеет вид

$$\mathscr{H}'(t) = -\gamma_n\hbar\{I^z\delta H_{\mathrm{loc}}^z(t) + I^x\delta H_{\mathrm{loc}}^x(t)\}, \quad (7)$$

$$\delta H_{\mathrm{loc}}^{z,x}(t) = H_{\mathrm{loc}}^{z,x}(t) - \overline{H_{\mathrm{loc}}^{z,x}}. \quad (8)$$

В „ядерной“ системе (ξ, η, ζ) релаксационный гамильтониан (7) запишется в виде

$$\mathscr{H}'(t) = -\gamma_n\hbar\{I_\zeta\delta H_{\mathrm{loc}}^\zeta(t) + I_\xi\delta H_{\mathrm{loc}}^\xi(t)\}, \quad (9)$$

$$\delta H_{\mathrm{loc}}^\zeta(t) = \delta H_{\mathrm{loc}}^z(t)\cos\Theta + \delta H_{\mathrm{loc}}^x(t)\sin\Theta,$$

$$\delta H_{\mathrm{loc}}^\xi(t) = -\delta H_{\mathrm{loc}}^z(t)\sin\Theta + \delta H_{\mathrm{loc}}^x(t)\cos\Theta. \quad (10)$$

Корреляционная функция z-компоненты локального поля от прыжковых электронных спинов аналогично случаю химического обмена [10] принимается экспоненциальной [3]

$$\overline{\delta H_{\mathrm{loc}}^z(t)\delta H_{\mathrm{loc}}^z} = \overline{(\delta H_{\mathrm{loc}}^z)^2}\exp(-|t|/\tau_e). \quad (11)$$

Зависимость от времени $\delta H_{\mathrm{loc}}^x(t)$ включает в себя также быструю экспоненту, описывающую прецессию e_g-электрона с частотой ω_e в обменном поле ферромагнитного металла[1]

$$\overline{(\delta H_{\mathrm{loc}}^{z,x})^2} = x(1-x)\left[H_{\mathrm{loc}}^{z,x}(\mathrm{Mn}^{3+}) - H_{\mathrm{loc}}^{z,x}(\mathrm{Mn}^{4+})\right]^2. \quad (12)$$

Время корреляции, соответствующее прыжкам электронных дырок, равно

$$\tau_e = \tau_\infty \exp(E/k_B T), \quad (13)$$

где E — энергия их активации.

Воспользуемся выражениями работы [11] (см. также [12]) для скоростей спиновой релаксации ядер, вызванной флуктуациями локальных полей на рассматриваемом ядре,

$$T_1^{-1} = (\gamma_n^2/2)\int_{-\infty}^{\infty} dt\left\langle\left\{\delta H_{\mathrm{loc}}^\xi(t)\delta H_{\mathrm{loc}}^\xi\right\}\right\rangle\cos(\omega_{\mathrm{eff}} t), \quad (14)$$

$$T_2^{-1} = (1/2)T_1^{-1} + \gamma_n^2\int_0^{\infty} dt\left\langle\left\{\delta H_{\mathrm{loc}}^\zeta(t)\delta H_{\mathrm{loc}}^\zeta\right\}\right\rangle. \quad (15)$$

Отметим, что выражения (14), (15) справедливы в приближении малых времен корреляции, т. е. времен, меньших обратной среднеквадратичной флуктуации локального поля в частотных единицах; фигурные скобки в них обозначают симметризованное произведение.

Подставляя в (14), (15) флуктуации локальных полей (10), для скоростей поперечной и продольной релаксации ^{55}Mn получаем выражения

$$T_2^{-1} = \gamma_n^2\tau_e\left\{\overline{(\delta H_{\mathrm{loc}}^z)^2}\left[\cos^2\Theta + (1/2)\sin^2\Theta\right]\right.$$

$$\left.+ \overline{(\delta H_{\mathrm{loc}}^x)^2}\left[1 + \omega_2^2\tau_e^2\right]^{-1}\left[\sin^2\Theta + (1/2)\cos^2\Theta\right]\right\}, \quad (16)$$

$$T_1^{-1} = \gamma_n^2\tau_e\left\{\overline{(\delta H_{\mathrm{loc}}^z)^2}\sin^2\Theta\right.$$

$$\left.+ \overline{(\delta H_{\mathrm{loc}}^x)^2}[1 + \omega_e^2\tau_e^2]^{-1}\cos^2\Theta\right\}. \quad (17)$$

Формулы (16), (17) при соответствующей замене обозначений, переходе от релаксации первого рода к релаксации второго рода [10] и при $\omega_e^2\tau_e^2 \gg 1$ согласуются с результатами Мория [11] (выражения (2.26), (2.27)), где также предполагается отклонение ядерной оси квантования от электронной оси.

[1] Если использовать для оценок значение обменного поля в манганите 81.2 T [4] и учитывать, что вычисленные в [3] значения τ_e должны быть умножены на коэффициент $[4x(1-x)]^{-1} > 1$ (см. далее форму (18)), то, согласно рис. 8 из [3], частота быстрой экспоненты превышает скорость перескока e_g-электрона при $T > 200$ K. Тогда членами с $\delta H_{\mathrm{loc}}^x(t)$ можно пренебречь.

Рассмотрим область температур, где выполняется неравенство $\omega_e^2\tau_e^2 \gg 1$. Если анизотропный вклад в электронно-ядерное взаимодействие отсутствует или гораздо меньше изотропного, можно положить $\sin\Theta \approx 0$, $\cos\Theta \approx 1$. Учитывая, что тогда

$$\gamma_n^2(1/4)(3\cos^2\Theta - 1)^2(H')^2 \approx \left[\omega_{\text{eff}}(\text{Mn}^{3+}) - \omega_{\text{eff}}(\text{Mn}^{4+})\right]^2, \quad (18)$$

имеем $T_1^{-1} \approx 0$,

$$T_2^{-1} \approx x(1-x)\tau_e\left[\omega_{\text{eff}}(\text{Mn}^{3+}) - \omega_{\text{eff}}(\text{Mn}^{4+})\right]^2. \quad (19)$$

При $x = 1/2$ выражение (19), как и следовало ожидать, переходит в известную формулу Андерсона для эффекта сужения быстрым движением (см., например, выражение (21) в [13]).

При наличии локализованных ионов Mn^{3+} с отличным от нуля орбитальным моментом, являющихся релаксационными центрами с сильно анизотропным спектром флуктуаций, в предельном случае $\Theta \to \pi/2$, и имеем $T_1^{-1} = 2T_{21}^{-1}$. Отметим, что такое соотношение в допированных перовскитах не наблюдалось [6].

В промежуточном же случае соотношения между H_F^{4+}, H_F^{3+} и H' отношение скоростей поперечной и продольной релаксации равно

$$T_2^{-1}/T_1^{-1} = \frac{\cos^2\Theta + (1/2)\sin^2\Theta}{\sin^2\Theta}. \quad (20)$$

Для оценки величины отношения (20) усредним его по θ с учетом (4), в результате чего получаем

$$T_2^{-1}/T_1^{-1} \sim \frac{\left(\left[xH_F^{4+} + (1-x)H_F^{3+}\right]/H'\right)^2 + 0.35}{0.3} \quad (21)$$

Если считать, что $H_F^{4+} \approx H_F^{3+}$, и воспользоваться оценками [7], то $T_2^{-1}/T_1^{-1} \sim 30$ в соответствии с экспериментами [3,5,6]. Необходимо отметить, что температурные зависимости T_1^{-1} и T_2^{-1} оказываются на опыте одинаковыми (этот факт описывается формулой (20)), причем обе скорости релаксации экспоненциально растут с повышением температуры T [3,5]. Это объяснено в [3] квадратичной зависимостью энергии активации от температуры, что характерно для спиновых поляронов. Отметим, что, если бы ядерная релаксация была обусловлена рассеянием зонных электронов проводимости на ядерных спинах (т. е. механизмом Корринги), ее температурная зависимость при любом виде электронно-ядерного взаимодействия была бы линейной [12]. Таким образом, есть основания полагать [3], что ФММ-фаза допированных манганитов не является обычным металлом.

Отметим, что в ряде работ [4,14] в манганитах наблюдались две различные ФММ-фазы. В [4] это проявлялось в асимметрии линии ^{55}Mn, которая разлагается на две линии, соответствующие, согласно предположению [4], более изолирующим (более широкая линия, τ_e больше) и более металлическим (более узкая линия, τ_e меньше) областям. Этим же может быть объяснена отмеченная в [14] пространственно неоднородная спин-решеточная релаксация в ФММ-образцах допированных манганитов.

Таким образом, в настоящей работе получены аналитические выражения для скоростей продольной и поперечной ядерной спиновой релаксации ядра ^{55}Mn в условиях быстрого термоактивированного движения носителей заряда (дырок), модулирующих сверхтонкое взаимодействие в системе Mn^{3+}–Mn^{4+}. Эти формулы согласуются с экспериментальными данными, ранее полученными в работах [3,5,6] для ФММ-фазы манганитов различного состава.

Авторы выражают глубокую признательность В.А. Ацаркину за обсуждение работы и ценные замечания.

Список литературы

[1] C. Zener. Phys. Rev. **82**, *3*, 403 (1951).
[2] M.M. Savosta, P. Novák, Z. Jirák, J. Heitmánek, M. Marysko. Phys. Rev. Lett. **79**, *21*, 4278 (1997).
[3] M.M. Savosta, V.A. Borodin, P. Novák. Phys. Rev. B **59**, *13*, 8778 (1999).
[4] M.M. Savosta, P. Novák. Phys. Rev. Lett. **87**, *13*, 137 204 (2001).
[5] M.M. Savosta, V.I. Kamenev, V.A. Borodin, P. Novák, M. Marysko, J. Heitmánek, K. Dörr, M. Sahana. Phys. Rev. B **67**, *10*, 094 403 (2003).
[6] М.М. Савоста, В.Д. Дорошев, В.И. Каменев, В.А. Бородин, Т.Н. Тарасенко, А.С. Мазур. ЖЭТФ **124**, *3(9)*, 633 (2003).
[7] G. Papavassiliou, M. Fardis, M. Belesi, T.G. Maris, G. Kallias, M. Pissas, D. Niarchos. Phys. Rev. Lett. **84**, *4*, 761 (2000).
[8] T. Kubo, A. Hirai, H. Abe. J. Phys. Soc. Jap. **26**, *5*, 1095 (1969).
[9] A.J. Freeman, R.E. Watson. In: Magnetism / Ed. G.T. Rado and H. Suhl. Academic Press, N.Y. (1965). V. II-A.
[10] А.А. Абрагам. Ядерный магнетизм. М. (1963). 551 с.
[11] T. Moriya. Prog. Theor. Phys. **16**, *6*, 641 (1956).
[12] Е.А. Туров, М.П. Петров. Ядерный магнитный резонанс в ферро- и антиферромагнетиках. Наука, М. (1969). Гл. V.
[13] T. Mizoguchi, M. Inoue. J. Phys. Soc. Jap. **21**, *7*, 1310 (1966).
[14] R.H. Heffner, J.E. Sonier, D.E. MacLaughlin, G.J. Nieuwenhuys, G. Ehlers, F. Mezei, S.-W. Cheong, J.S. Gardner, H. Röder. Phys. Rev. Lett. **85**, *15*, 3285 (2000).