

Сверхтонкие взаимодействия в зарядово-упорядоченных манганитах

© Ю.В. Лескова, А.Е. Никифоров, Л.Э. Гончарь, С.Э. Попов, А.А. Можегоров

Уральский государственный университет им. А.М. Горького,
620083 Екатеринбург, Россия

E-mail: Julia.Leskova@usu.ru

Теоретически исследован спектр ЯМР на немагнитном ионе лантана в зарядово-упорядоченных соединениях $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ и $\text{La}_{0.33}\text{Ca}_{0.67}\text{MnO}_3$. Показано, что определяющую роль в формировании спектра играет анизотропное сверхтонкое взаимодействие, связанное с поляризацией внешних электронных p -оболочек лантана. Представленная модель позволяет правильно описать экспериментальные данные.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта CRDF REC-005.

PACS: 71.70.Ej, 75.47.Lx, 75.25.+z, 76.60.-k

В работах [1–3] исследовались магнитные свойства зарядово-упорядоченных манганитов. В спектрах ЯМР на ^{139}La наблюдался аномально большой сдвиг положения сигнала даже в отсутствие внешнего магнитного поля. В то же время спектр ЯМР в соединении LaMnO_3 может быть полностью объяснен в рамках традиционного подхода. Таким образом, необходимо построить модель, которая позволит объяснить различное поведение спектра ЯМР в манганите лантана и зарядово-упорядоченных манганитах.

Для описания спектра ЯМР, наблюдаемого на ядре La , используется спин-гамильтониан вида

$$\hat{H} = \sum_{i,j} Q_{ij} I_i I_j - \gamma \hbar (\mathbf{H}_{\text{ex}} + \mathbf{H}_{\text{dip}} + \mathbf{H}_{\text{shf}}) \cdot \mathbf{I}, \quad (1)$$

где $I = 7/2$ — спин ядра ^{139}La ; $\gamma = 6.0145 \text{ MHz/T}$ — ядерное гиромагнитное отношение для ^{139}La ; \mathbf{H}_{ex} — внешнее магнитное поле, \mathbf{H}_{dip} — поле, индуцированное диполь-дипольным взаимодействием ядра с окружающими магнитными ионами, \mathbf{H}_{shf} — поле, обусловленное сверхтонким взаимодействием (СТВ) с ближайшими ионами марганца; Q_{ij} — тензор ядерного квадрупольного взаимодействия.

Эффективный гамильтониан СТВ на ядре лантана для пары лантан–марганец зависит от спинового состояния марганца. Вид гамильтониана вырабатывается исходя из условия совпадения значений сверхтонких полей, полученных методом молекулярных орбиталей, и значений, рассчитанных посредством эффективного гамильтониана. В локальной системе координат с осью Oz , ориентированной вдоль оси связи, эффективный гамильтониан можно представить в виде сумм изотропного и анизотропного вкладов

$$\hat{H}_{\text{shf}}^{\text{eff}} = B^{\text{is}} \frac{1}{2S} (\mathbf{I} \cdot \mathbf{S}) + B^{\text{an}} \frac{1}{2S} [3I_z S_z - (\mathbf{I} \cdot \mathbf{S})], \quad (2)$$

$$B^{\text{is}} = \left(\frac{1}{5} + C_{20}(\vartheta, \phi) + \frac{9}{5} C_{40}(\vartheta, \phi) \right) A_s,$$

$$B^{\text{an}} = \frac{1}{5} (A_\sigma - A_\pi) + C_{20}(\vartheta, \phi) \left(A_\sigma - \frac{A_\pi}{2} \right) + \frac{3}{5} C_{40}(\vartheta, \phi) (3A_\sigma + 2A_\pi),$$

где B^{is} — оператор изотропного СТВ, связанный с поляризацией s -оболочек лантана; B^{an} — оператор анизотропного СТВ, связанный с поляризацией p -оболочек; S — спин марганца. Углы ϑ, ϕ — угловые координаты электрона марганца, A_s, A_σ, A_π — параметры модели, определяющие взаимодействие $3d$ -электрона марганца с электронными оболочками лантана. СТВ описано через взвешенные сферические гармоники $C_{kq}(\vartheta, \phi) = \sqrt{\frac{4\pi}{2k+1}} Y_{kq}(\vartheta, \phi)$.

Для учета влияния всех ближайших ионов марганца используется суперпозиционная модель, при этом локальная система координат для каждого иона марганца приводится к орторомбическим осям. В полученной системе рассчитываются значения сверхтонких полей. Параметры модели выбираются исходя из адекватного описания спектра ЯМР для родительского соединения LaMnO_3 .

Нами были получены спектры ЯМР на ^{139}La для двух зарядово-упорядоченных соединений $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ и $\text{La}_{0.33}\text{Ca}_{0.67}\text{MnO}_3$. Спектр ЯМР на ионе лантана в отсутствие внешнего магнитного поля определяется ядерным квадрупольным взаимодействием, диполь-дипольным взаимодействием и индуцированным магнитным полем, образованным за счет СТВ с ионами марганца. Поля, связанные с диполь-дипольным взаимодействием, малы и не позволяют объяснить положение наблюдаемого ЯМР сигнала. Индуцированное магнитное поле на ядре лантана, определяемое поляризацией s -оболочек иона, обуславливает возникновение магнитного поля, пропорционального суммарному магнитному моменту ближайших магнитных ионов. В рассматриваемом случае суммарный момент близок к нулю, поэтому этот вклад не позволяет описать спектр, наблюдаемый экспериментально.

1) $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$. При низких температурах кристалл $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ обладает моноклинной симмет-

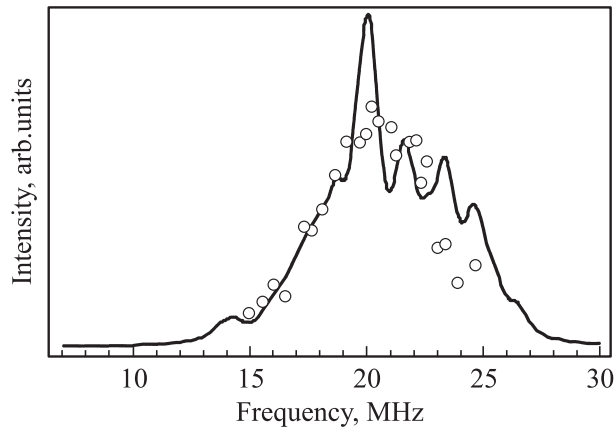


Рис. 1. Спектр ЯМР иона ^{139}La в соединении $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$, рассчитанный с учетом изотропного и анизотропного вкладов в СТВ. Точки соответствуют экспериментальным данным [1].

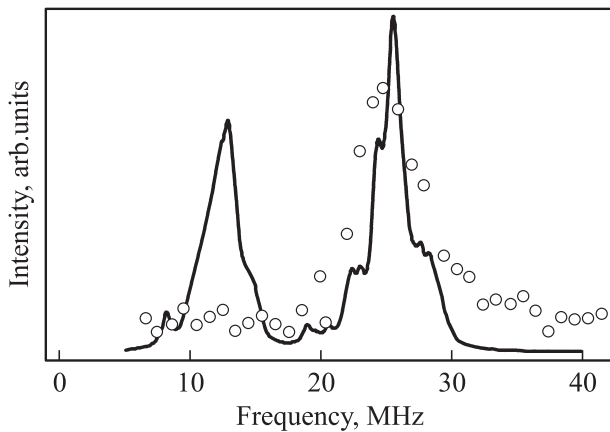


Рис. 2. Спектр ЯМР иона ^{139}La в соединении $\text{La}_{0.33}\text{Ca}_{0.67}\text{MnO}_3$, рассчитанный с учетом изотропного и анизотропного вкладов в СТВ. Точки соответствуют экспериментальным данным [3].

рией $P2_1/m$, параметры кристаллической решетки приведены в [4]. Кристалл содержит четыре неэквивалентные позиции La^{3+} , каждая из которых характеризуется собственным набором локальных искажений. Нами были рассчитаны параметры ядерного квадрупольного взаимодействия для данного кристалла в модели точечных зарядов в приближении Эвальда. В главной системе координат квадрупольное взаимодействие определяется частотой ядерного квадрупольного взаимодействия ν_Q и параметром анизотропии тензора η . Полученные нами значения параметров тензора для каждой неэквивалентной позиции составляют соответственно $\nu_Q = 3.1$, $\eta = 0.2$; $\nu_Q = 2.5$, $\eta = 0.4$; $\nu_Q = 4.5$, $\eta = 0.6$; $\nu_Q = 5.1$, $\eta = 0.2$. Направления главных осей близки к направлениям кристаллографических осей.

Магнитная структура соединения $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ описана в [5]. Этот кристалл обладает магнитной струк-

турой CE -типа. Первые два центра лантана окружены ионами марганца, спины которых упорядочены в соответствии с магнитной структурой E -типа. Оставшиеся два центра имеют локальную магнитную структуру ближайших ионов марганца C -типа. Нами были рассчитаны индуцированные магнитные поля на ядре La . Определяющим в нашем случае является вклад, связанный с поляризацией p -оболочек лантана, поскольку он дает ненулевое значение индуцированного поля даже при антиферромагнитном упорядочении спинов. Величины сверхтонких полей близки для всех типов центров. По результатам расчетов нами было проведено моделирование спектра ЯМР на ядре лантана. Экспериментально [1,2] наблюдается пик на частотах порядка 20 МГц, что соответствует локальному сверхтонкому магнитному полю ≈ 35 кОе. Пик обладает асимметричной формой, описываемой двухмодовой системой. Расчетное значение частоты пика ЯМР близко к экспериментально наблюдаемому значению. Многомодовая форма пика связана с суперпозицией сигналов, относящихся к разным неэквивалентным центрам. Полученный спектр ЯМР для иона лантана приведен на рис. 1.

2) $\text{La}_{0.33}\text{Ca}_{0.67}\text{MnO}_3$. Симметрия $\text{La}_{0.33}\text{Ca}_{0.67}\text{MnO}_3$ описывается пространственной группой $Pnma$ [6]. Структура кристалла включает три неэквивалентные позиции лантана. Значения параметров тензора ядерного квадрупольного взаимодействия для каждой неэквивалентной позиции лантана составляют: $\nu_Q = 6.3$, $\eta = 0.7$; $\nu_Q = 2.2$, $\eta = 0.4$; $\nu_Q = 3.1$, $\eta = 0.3$. Таким образом, выделяются значения параметров тензора квадрупольного взаимодействия, соответствующие первой позиции. Остальные две позиции характеризуются меньшими значениями частоты квадрупольного взаимодействия и параметра анизотропии. Магнитная структура соединения состоит из одиночных страйпов [7]. На основе этой магнитной структуры рассчитано индуцированное магнитное поле на ядре лантана. Как и для кристалла с половинным заполнением, основным вкладом является вклад, связанный с поляризацией p -оболочки лантана. В кристалле присутствует два набора значений сверхтонких полей. В рамках построенной выше модели был рассчитан спектр ЯМР. Полученный спектр приведен на рис. 2. В эксперименте наблюдается один пик, расположенный на частоте ≈ 25 МГц. Как видно из рисунка, в нашей модели возникают два пика, связанные с различными типами магнитного упорядочения ближайших магнитных ионов.

Таким образом, в рамках модифицированной модели расчета СТВ удается адекватно описать спектры ЯМР для иона ^{139}La , наблюдаемые в эксперименте. Возникновение дополнительного пика, не наблюдаемого экспериментально, свидетельствует о необходимости уточнения модели фрустрированной магнитной структуры для соединения $\text{La}_{0.33}\text{Ca}_{0.67}\text{MnO}_3$.

Список литературы

- [1] G. Papacassiliou, M. Fardis, F. Milia, A. Simopoulos, G. Kallias, M. Piassas, D. Niarchos, N. Ioannidis, C. Dimitropoulos, J. Dolinsek. *Phys. Rev. B* **55**, 15 000 (1997).
- [2] Y. Yoshinari, P.C. Hammel, J.D. Thompson, S.-W. Cheong. *Phys. Rev. B* **60**, 9275 (1999).
- [3] Cz. Kapusta, P.C. Riedi, M. Sikora, M.R. Ibarra. *Phys. Rev. Lett.* **84**, 4216 (2000).
- [4] P.G. Radaelli, D.E. Cox, M. Marezio, S.-W. Cheong. *Phys. Rev. B* **55**, 3015 (1997).
- [5] L.E. Gontchar, A.E. Nikiforov. *Phys. Rev. B* **66**, 014 437 (2002).
- [6] P.G. Radaelli, D.E. Cox, L. Capogna, S.-W. Cheong, M. Marezio. *Phys. Rev. B* **59**, 14 440 (1999).
- [7] L.E. Gontchar, A.E. Nikiforov. *J. Magn. Magn. Mater.* **300**, 167 (2006).