

Сверхтонкое взаимодействие в зарядово-упорядоченных манганитах

© Ю.В. Лескова, Л.Э. Гончарь, С.Э. Попов, П.А. Агзамова

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

E-mail: Julia.Leskova@usu.ru

Проведен неэмпирический расчет неспаренной спиновой плотности и частот ЯМР для зарядово-упорядоченных соединений $\text{La}_{0.333}\text{Ca}_{0.667}\text{MnO}_3$ и $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$. Показано определяющее влияние параметров локальной структуры на частоты резонанса.

Работа выполнена при поддержке грантов Российского фонда фундаментальных исследований № 04-02-16204, 04-02-96078 и CRDF REC-005.

1. Введение

Первоначальный интерес к соединениям чистого манганита лантана и манганитам в целом был связан с открытием явления колоссального магнитосопротивления [1]. Дальнейшие исследования выявили и другие особенности, связанные с физикой манганитов. Не меньший интерес в настоящее время связан с изучением свойств зарядово-упорядоченных фаз, наблюдаемых в этих соединениях. Многочисленные работы посвящены исследованию кристаллической структуры, магнитных свойств и явлению орбитального упорядочения в кристаллах, находящихся в зарядово-упорядоченном состоянии [2–6]. Существует несколько общепринятых моделей описания кристаллической структуры: модель Вигнера [7], бистрайповая модель структуры [8]. Однако до сих пор вопрос о выборе модели упорядочения для некоторых зарядово-упорядоченных соединений остается до конца нерешенным.

Отчасти прояснить возникающие проблемы можно с помощью метода ядерного магнитного резонанса (ЯМР). Чувствительность этого метода к изменению локальной структуры кристалла позволяет проанализировать возможность существования упорядочения. К сожалению, резонансные линии, наблюдаемые в образцах, сильно уширены, поэтому провести более подробное исследование структуры кристаллов нельзя. Вследствие существования связи между зарядовыми орбитальными и решеточными степенями свободы зарядовое упорядочение влияет на формирование кристаллической, магнитной и орбитальной структур. Таким образом, расчет позволяет исследовать тип упорядочения исходя из анализа сдвигов частот в спектре ЯМР. Кроме того, существует проблема правильной идентификации наблюдаемых линий спектра ЯМР. Неэмпирические расчеты дают возможность предсказать положение линии, связанное с тем или иным зарядовым состоянием марганца. В настоящей работе проводится неэмпирический расчет частот ЯМР для ионов марганца, помещенных в зарядово-упорядоченные кристаллы $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ и $\text{La}_{0.333}\text{Ca}_{0.667}\text{MnO}_3$.

2. Модель

Линии, наблюдаемые методом ЯМР, формируются сверхтонким магнитным взаимодействием, связанным с взаимодействием электронного и ядерного магнитных моментов. Однако в кристаллах немаловажное значение имеет химическая связь, которая в основном определяется взаимодействием с ближайшими соседями. Поэтому оправданной является работа в рамках метода молекулярных орбиталей, позволяющего адекватно оценить эффекты, связанные с химической связью. Кроме того, в нашей модели рассматривается только изотропное сверхтонкое взаимодействие, поскольку именно оно и определяет положение линии спектра.

Константа изотропного сверхтонкого взаимодействия описывается выражением

$$A_S = \frac{8\pi}{3} g\beta g_N \beta_N \rho, \quad (1)$$

g , g_N — электронный и ядерный g -факторы, β , β_N — электронный и ядерный магнетоны Бора, ρ — неспаренная спиновая плотность на ядре. Таким образом, при подстановке волновой функции, выраженной через молекулярные орбитали, формула для частоты магнитного резонанса приобретает вид

$$h\nu = \frac{8\pi}{3} g\beta g_N \beta_N \frac{1}{2} \left[\sum_i (|\varphi\alpha_i|^2 - |\varphi\beta_i|^2) \right], \quad (2)$$

где суммирование осуществляется по всем спин-поляризованным волновым функциям иона; $\varphi\alpha$, $\varphi\beta$ — спин-поляризованная волновая функция со спином вверх и со спином вниз соответственно.

При проведении расчетов использовался комплекс программ GAMESS [9,10]. Для ионов марганца применялись базисы, приведенные в [11], для ионов кислорода — базис [12].

Расчет выполнялся в рамках SCF модели неограниченного метода Хартри–Фока, позволяющего получить значение неспаренной спиновой плотности на ядре. При этом оптимизировался полный набор молекулярных орбиталей, описывающих кластер.

3. Результаты и обсуждение

Исследуемые в настоящей работе соединения $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ и $\text{La}_{0.333}\text{Ca}_{0.667}\text{MnO}_3$ являются диэлектриками и обладают зарядово-упорядоченной структурой при температурах ниже T_{CO} . Для кристалла $\text{La}_{0.333}\text{Ca}_{0.667}\text{MnO}_3$ температура перехода в зарядово-упорядоченное состояние составляет $T_{CO} = 260 \text{ K}$ [4]. Спектры ЯМР обоих соединений содержат две выраженные линии [3,5]. Параметры кристалла $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ описаны в [2], а $\text{La}_{0.333}\text{Ca}_{0.667}\text{MnO}_3$ — в [4]. Кристаллическая структура обоих соединений содержит упорядоченные трех- и четырехвалентные ионы марганца. Причем, поскольку трехвалентный ион марганца обладает вырожденным основным состоянием, он участвует в формировании орбитальной структуры соединения. Тип орбитальной структуры кристалла тесно связан с кристаллической структурой, поэтому при вычислении константы сверхтонкого взаимодействия выбор основного состояния трехвалентного иона марганца однозначно задается типом локальных искажений кислородного окружения.

Кристаллическая структура манганита лантана для случая половинного допирования описывается пространственной группой симметрии $P2_1/m$ и представляет собой удвоенную орторомбическую решетку. Таким образом, трехвалентный ион марганца находится в двух структурно-неэквивалентных позициях, различающихся ориентацией локальных искажений. Преобладающим типом искажений кислородного октаэдра, расположенного вблизи иона Mn^{3+} , является ян-теллеровское искажение. Длины связей $\text{Mn}-\text{O}$ выбираются в соответствии с работой [2] равными 2.068, 1.929 Å для первого центра и 2.056, 1.919 Å для второго центра в случае связи, лежащей в плоскости между осевыми ионами кислорода и марганцем для обоих центров. Нами рассчитана величина неспаренной спиновой плотности для обеих позиций Mn^{3+} и определена частота сигналов спектра ЯМР. Расчет неспаренной спиновой плотности проводился для кластера, образованного из иона марганца и его ближайшего окружения, с учетом влияния остальных ионов кристалла. Ионы, не включенные в кластер, учитывались в модели точечных зарядов. Полученные частоты приведены в таблице, из которой видно, что рассчитанные в неэмпирической модели значения превосходят частоты, наблюдаемые в эксперименте. Учет точечных зарядов приводит к уменьшению рассчитываемой частоты. Более того, при уменьшении искажений, возникающих в кристаллической структуре, происходит снижение частоты спектра. Частоты, относящиеся к ионам марганца, расположенным в неэквивалентных кристаллических позициях, оказались близкими по значению и не могут быть выделены из сильно уширенной линии. Этот эффект связан со слабым различием длин связей для двух неэквивалентных позиций ионов марганца.

Положение линий спектра ЯМР для ионов Mn^{3+} и Mn^{4+}

Соединение	Mn^{3+} , MHz	Mn^{4+} , MHz
LaMnO_3 (эксп.) [13,14]	350	
LaMnO_3 (расчет)	427	
$\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ (эксп.) [3]	380	310
$\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ (расчет)	473	369
$\text{La}_{0.35}\text{Ca}_{0.65}\text{MnO}_3$ (эксп.) [5]	375	290
$\text{La}_{0.333}\text{Ca}_{0.667}\text{MnO}_3$ (расчет)	478	361

Кристалл содержит только одну позицию четырехвалентного марганца. Искажение его ближайшего окружения мало, поэтому состояние кластера близко к случаю неискаженного октаэдра. Четырехвалентные ионы марганца вместе с кислородными октаэдрами сдвинуты в плоскости относительно комплексов, содержащих трехвалентные ионы. Длина связи, образованной марганцем и кислородом, составляет 1.915 Å [2].

Соединение $\text{La}_{0.333}\text{Ca}_{0.667}\text{MnO}_3$ описывается пространственной группой симметрии $Pnma$ и представляет собой утроенную орторомбическую структуру в одном направлении и удвоенную структуру в другом направлении, причем оба направления лежат в плоскости [4]. Таким образом, в соединении присутствуют только один центр Mn^{3+} и один центр, относящийся к Mn^{4+} . Локальные искажения, описывающие окружение трехвалентного иона, по амплитуде близки к искажениям кластера структуры $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ и представлены следующими длинами связей: 2.024, 1.916 Å (связи, лежащие в плоскости) и 1.902 Å (для ионов кислорода, расположенных на орторомбической оси). Малое изменение локальных искажений кислородного октаэдра приводит к небольшому сдвигу частот спектра по отношению к частотам, наблюдаемым в соединении $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$. Четырехвалентный ион в кристалле $\text{La}_{0.333}\text{Ca}_{0.667}\text{MnO}_3$ занимает нецентральную позицию. Поэтому длины связей для Mn^{4+} составляют 1.87, 1.89, 1.90, 2.01 Å для плоскостных ионов кислорода и 1.904, 1.907 Å для осевых ионов кислорода. Однако, несмотря на существенно различающуюся локальную структуру, значения изотропной сверхтонкой константы близки.

Рассчитанные частоты спектра ЯМР как для Mn^{3+} , так и для Mn^{4+} приведены в таблице.

Был проведен расчет из первых принципов величины неспаренной спиновой плотности и частот спектра ЯМР для кристалла LaMnO_3 [15]. Результаты расчетов приведены в таблице. Расчет частот спектра, выполненный в эмпирической модели, описан в [16]. Как видно из таблицы, величина частоты для трехвалентного иона марганца в кристалле LaMnO_3 ниже, чем частота Mn^{3+} в зарядово-упорядоченных соединениях. Этот эффект связан с величиной локальных искажений ближайшего окружения марганца.

4. Заключение

Таким образом, результаты наших расчетов позволяют найти положение линий спектра ЯМР; сопоставить частоты линий, наблюдаемые экспериментально, с частотами трех- и четырехвалентных ионов марганца; воссоздать качественную картину изменения частоты спектра в зависимости от величины локальных искажений кислородного октаэдра.

Список литературы

- [1] S. Jin, T.H. Tiefel, M. McCormack, R.A. Fastnacht, R. Ramesh, L.H. Chen. *Science* **264**, 413 (1994).
- [2] P.G. Radaelli, D.E. Cox, M. Marezio, S.-W. Cheong. *Phys. Rev. B* **55**, 5, 3015 (1997).
- [3] G. Allodi, R. De Renzi, F. Licci, M.W. Pieper. *Phys. Rev. Lett.* **81**, 21, 4736 (1998).
- [4] P.G. Radaelli, D.E. Cox, L. Capogna, S.-W. Cheong, M. Marezio. *Phys. Rev. B* **59**, 22, 14440 (1999).
- [5] Cz. Kapusta, P.C. Riedi, M. Sikora, M.R. Ibarra. *Phys. Rev. Lett.* **84**, 18, 4216 (2000).
- [6] M. Pissas, G. Kallias. *Phys. Rev. B* **68**, 13, 134414 (2003).
- [7] E.P. Wigner. *Phys. Rev.* **46**, 1002 (1934).
- [8] S. Mori, C.H. Chen, S.-W. Cheong. *Nature* **392**, 473 (1998).
- [9] A.A. Granovsky.
<http://classic.chem.msu.su/gran/gamess/index.html>.
- [10] M.W. Schmidt, K.K. Baldridge, J.A. Boatz, S.T. Elbert, M.S. Gordon, J.J. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K.A. Nguyen, S. Su, T.L. Windus, M. Dupuis, J.A. Montgomery. *J. Comput. Chem.* **14**, 1347 (1993).
- [11] H. Partridge. *J. Chem. Phys.* **90**, 1043 (1989).
- [12] T.H. Dunning. *J. Chem. Phys.* **90**, 1007 (1989).
- [13] A. Sidorenko, G. Allodi, M.C. Guidi, R. De Renzi. *J. Magn. Magn. Mater.* **272–276**, 108 (2004).
- [14] К.Н. Михалев, А.П. Геращенко, В.Е. Архипов, А.В. Королев, Я.М. Муковский, А.А. Арсенов. *Письма в ЖЭТФ* **72**, 599 (2000).
- [15] Ю.В. Лескова, П.А. Агзамова, Л.Э. Гончарь, С.Э. Попов, А.Е. Никифоров. *Сб. тр. XIX Междунар. школы-семинара „Новые магнитные материалы микроэлектроники“* (2004). С. 331.
- [16] С.Ю. Просвирнин, М.В. Еремин, С.И. Никитин. *Сб. тр. XIX Междунар. школы-семинара „Новые магнитные материалы микроэлектроники“* (2004). С. 570.