

## Ферромагнитные нанобласти в кубическом манганите $\text{Sr}_{0.98}\text{La}_{0.02}\text{MnO}_3$ по данным ЯМР $^{139}\text{La}$

А. Ю. Гермов<sup>1)</sup>, К. Н. Михалев<sup>+</sup>, З. Н. Волкова<sup>+</sup>, А. П. Геращенко<sup>+</sup>, Е. И. Константинова\*, И. А. Леонидов\*

<sup>+</sup> ФГБУН Институт физики металлов Уральского отделения РАН, 620108 Екатеринбург, Россия

\* ФГБУН Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН, 620990 Екатеринбург, Россия

Поступила в редакцию 23 ноября 2018 г.

После переработки 6 декабря 2018 г.

Принята к публикации 6 декабря 2018 г.

В кубическом манганите  $\text{Sr}_{0.98}\text{La}_{0.02}\text{MnO}_3$  по данным ядерного магнитного резонанса  $^{139}\text{La}$  показано, что ферромагнитные области формируются вблизи ионов La. При этом часть ионов La остается в антиферромагнитной матрице, обладающей подкошенной структурой. Определены орбитальный и спиновый вклады в сдвиг линии ядерного магнитного резонанса  $^{139}\text{La}$ , а также значения наведенных сверхтонких полей.

DOI: 10.1134/S0370274X19040088

Значительное количество работ, посвященных исследованию манганитов, связано как с техническими приложениями, так и с тем, что эти оксиды являются модельными объектами для изучения фундаментальных особенностей сильно коррелированных систем [1–3].

В последние годы интерес к электронно-допированным манганитам с кубической структурой значительно возрос, так как было обнаружено металлическое поведение электросопротивления в кубическом  $\text{SrMnO}_3$  при минимальном ( $\sim 1\%$ ) допировании за счет гетеровалентного замещения  $\text{Sr}^{2+}$  на  $\text{La}^{3+}$  ( $\text{Ce}^{4+}$ ) [4]. Результаты магнитных измерений были объяснены в рамках модели де Жена [5]: однородного антиферромагнитного (АФ) металлического состояния с подкошенной АФ структурой. К настоящему времени все больше экспериментальных данных свидетельствуют о том, что все допированные манганиты являются неоднородными магнитными системами [6, 7]. В работах [8, 9] показано по данным ядерного магнитного резонанса (ЯМР)  $^{55}\text{Mn}$  и  $^{87}\text{Sr}$ , что в манганитах  $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{MnO}_3$  ( $x = 0.02, 0.04$ ) реализуется неоднородное магнитное состояние, где АФ матрица сосуществует с ферромагнитными (ФМ) нанобластями. Было также показано, что ФМ области окружены так называемыми допированными областями, которые занимают значительную часть объема образца. Эти области являются проводящими и уже вблизи комнатной температуры близки к пределу перколяции. При

понижении температуры они полностью перекрываются, обеспечивая металлическую проводимость электронно-допированного кубического манганита. Было высказано предположение, что электронные моменты ионов марганца в этих областях находятся в подкошенном состоянии. Было также отмечено, что ФМ области, по всей видимости, формируются вблизи атомов лантана, которые могут находиться как внутри областей, так и в окружающих их допированных областях (в АФ матрице). В настоящей статье мы доказываем справедливость этих предположений, анализируя данные ЯМР  $^{139}\text{La}$  в  $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{MnO}_3$  ( $x = 0.02$ ).

В работе исследован поликристаллический образец кубического электронно-допированного манганита, детали синтеза которого описаны в предыдущих работах [8, 9].

Спектры ЯМР  $^{139}\text{La}$  получены на импульсном спектрометре ЯМР Bruker AVANCE 500. Во внешнем магнитном поле,  $H_0 = 11.747\text{ Т}$ , сигналы спинового эха возбуждались импульсной последовательностью,  $\tau_{\pi/2} - t_{\text{delay}} - \tau_{\pi/2} - t_{\text{delay}} - \text{эхо}$  ( $\tau_{\pi/2} = 1.2\text{ мкс}$ ,  $t_{\text{delay}} = 15\text{ мкс}$ , время повторения последовательности  $t = 5\text{ мс}$ ), а в нулевом внешнем магнитном поле при температуре  $4.2\text{ К}$  ( $\tau_{\pi/2} = 1.2\text{ мкс}$ ,  $t_{\text{delay}} = 80\text{ мкс}$ ,  $t = 10\text{ мс}$ ). Поскольку ширина спектральной линии достигала нескольких МГц, результирующий спектр получали суммированием сигнала после фурье-преобразования второй половины спинового эха, зарегистрированного в каждой точке по частоте с шагом  $200\text{ кГц}$ . В нулевом внешнем магнитном поле спектр получен с шагом  $300\text{ кГц}$ , каждая точка –

<sup>1)</sup>e-mail: germov@imp.uran.ru

интегральная интенсивность спинового эха. Добротность контура  $Q \approx 60$  на указанных частотах обеспечивает полосу пропускания порядка 1 МГц, низкочастотный фильтр обеспечивал окно регистрации до 10 МГц. Сдвиги ЯМР линий лантана,  $^{139}\text{K}$ , определялись относительно рассчитанной частоты ларморовской прецессии  $^{139}\nu_0 = (\gamma/2\pi)H_0 = 70.648$  МГц, где  $\gamma/2\pi = 6.0142$  МГц/Т.

**Результаты и их обсуждение.** Спектры ЯМР  $^{139}\text{La}$  в  $\text{Sr}_{0.98}\text{La}_{0.02}\text{MnO}_3$  представляют собой неоднородно-уширенные линии (рис. 1). Эти

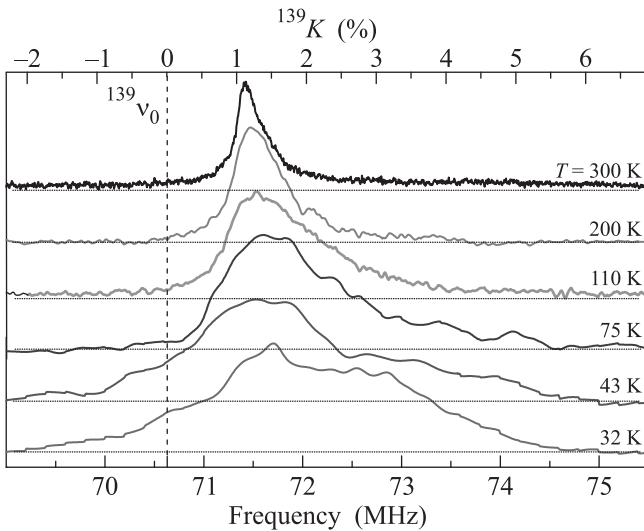


Рис. 1. (Цветной онлайн) Спектры ЯМР  $^{139}\text{La}$ , полученные в  $H_0 = 11.747$  Т в поликристаллическом  $\text{Sr}_{0.98}\text{La}_{0.02}\text{MnO}_3$  при разных температурах. Диамагнитная точка  $^{139}\nu_0$  обозначена пунктирной линией

спектры зарегистрированы как в парамагнитной ( $T > T_N \sim 230$  К), так и в антиферромагнитной ( $T < T_N$ ) областях. Они состоят из линии центрального перехода ( $m_I = -1/2 \leftrightarrow +1/2$ ) и широкого пьедестала неразрешенных сателлитных линий остальных ( $2I - 1 = 6$ ) переходов [10]. Подобная неразрешенная структура спектра ЯМР квадрупольных ядер ( $^{139}\text{I} = 7/2$ ) обычно регистрируется в порошке несовершенных кубических кристаллов [11] и свидетельствует о наличии вблизи атомов La слабых структурных искажений при сохранении в среднем по кристаллу кубической структуры.

В том случае, если ФМ области образуются вблизи ионов лантана, находящихся в допированных областях [9] (АФ матрица), сдвиг линии ЯМР должен повторять поведение магнитной восприимчивости [12],  $\chi$ , т.е. возрастать с понижением температуры в соответствии с выражением (1):

$$K(T) = K_0 + (1/\mu_B)H_{\text{hf}}\chi(T), \quad (1)$$

где  $K_0$  – орбитальный вклад в сдвиг, не зависящий от температуры;  $H_{\text{hf}}$  – сверхтонкое поле, наведенное на ядрах лантана ближайшими ионами марганца;  $\mu_B$  – магнетон Бора. Спиновая компонента сдвига (второе слагаемое в (1)) пропорциональна локальной восприимчивости атомов La и, если они находятся вблизи магнитных неоднородностей, то спиновый вклад в сдвиг должен повторять поведение макроскопической восприимчивости. Действительно, сдвиг максимума линии ЯМР  $^{139}\text{La}$  возрастает с температурой (рис. 2а) пропорционально магнитной восприимчи-

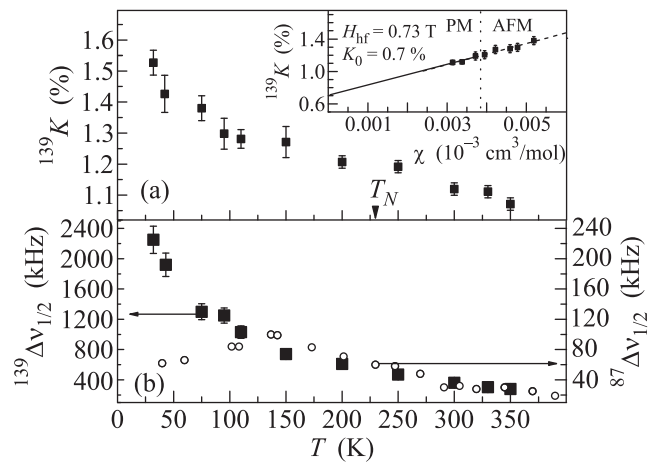


Рис. 2. (а) – Сдвиг максимума линии ЯМР  $^{139}\text{La}$  в зависимости от температуры во внешнем магнитном поле  $H_0 = 11.747$  Т в  $\text{Sr}_{0.98}\text{La}_{0.02}\text{MnO}_3$ . На вставке приведена зависимость  $K(\chi)$ , где данные  $\chi(T)$ , полученные в поле  $H_0 = 9$  Т, взяты из работы [8]. (б) – Ширина линии ЯМР  $^{139}\text{La}$  на половине высоты  $^{139}\Delta\nu_{1/2}$  и  $^{87}\text{Sr}$ ,  $^{87}\Delta\nu_{1/2}$  из работы [9] в зависимости от температуры во внешнем магнитном поле  $H_0 = 11.747$  Т в  $\text{Sr}_{0.98}\text{La}_{0.02}\text{MnO}_3$

вости [8], что показывает линейная температурная зависимость  $K(\chi)$  (вставка на рис. 2а). Полученная зависимость позволяет оценить орбитальный вклад в сдвиг  $K_0 = 0.7 \pm 0.1\%$  [12] и сверхтонкое поле  $H_{\text{hf}} = 0.73 \pm 0.06$  Т, которое оказалось значительно больше, чем определенное ранее для антиферромагнетика  $\text{LaMnO}_3$  [13, 14],  $H_{\text{hf}} \sim 0.32\text{--}0.37$  Т. Значительная величина наведенного поля обусловлена тем, что спины ионов марганца подкошены, и их проекция на направление внешнего поля отлична от нуля. Можно ожидать, что в случае отсутствия подкоса, связанного с неоднородностями в кубической структуре в АФ подрешетках G-типа, наведенное поле на ядрах лантана было бы значительно меньше.

В отличие от данных ЯМР  $^{139}\text{La}$ , сдвиг линии ЯМР  $^{87}\text{Sr}$  не возрастает при понижении температуры [9]. Такое различие в поведении сдвигов и значи-

тельная величина сверхтонкого поля, по всей видимости, связано с тем, что ионы лантана находятся в допированных областях с повышенной электронной плотностью, а ионы стронция находятся как в допированных, так и в недопированных областях (две линии в спектре ЯМР  $^{87}Sr$  [9]).

Ширина линии ЯМР  $^{139}La$  также должна возрастать при понижении температуры пропорционально магнитной восприимчивости, так как за счет роста относительного объема ФМ нанобластей [9] распределение наведенных магнитных полей на ядрах лантана должно увеличиваться. Спектральные линии ЯМР  $^{139}La$ , полученные во внешнем магнитном поле, асимметричны и по форме подобны линиям спектров ЯМР  $^{87}Sr$  [9]. С понижением температуры кристаллическая структура не изменяется [9, 15], поэтому можно ожидать, что ширина линий будет пропорциональна гиромагнитному отношению ядер, в  $^{139}\gamma/^{87}\gamma = 3.26$  раза. Однако в  $Sr_{0.98}La_{0.02}MnO_3$  ширина линии (рис. 2b),  $^{139}\Delta\nu_{1/2}$ ,  $^{139}La$  на порядок величины превышает ширину,  $^{87}\Delta\nu_{1/2}$ , линии  $^{87}Sr$ , что также является аргументом в пользу возникновения неоднородностей вблизи La. При понижении температуры ширина линии ЯМР  $^{139}La$  на половине высоты растет пропорционально магнитной восприимчивости, что является дополнительным доводом в пользу формирования ФМ областей вблизи ионов лантана. Ранее отмечено [9], что при температурах ниже 120 К происходит значительный рост относительного объема ФМ нанобластей. Различие в поведении ширин линий,  $^{139}\Delta\nu_{1/2}$  и  $^{87}\Delta\nu_{1/2}$ , ниже этой температуры (рис. 2b) отражает тот факт, что образование ферромагнитных нанобластей происходит из областей с повышенной электронной плотностью, связанных с La.

Также спектр ЯМР  $^{139}La$  был зарегистрирован в ферромагнитных нанобластях в нулевом внешнем магнитном поле (рис. 3). Центр линии соответствует среднему локальному магнитному полю на ионе  $h_{loc} = 3.7$  Т. Это значение совпадает с наведенным на ядрах  $^{139}La$  магнитным полем в манганитах с дальним ферромагнитным порядком [16, 17]. Необычная форма линии может быть обусловлена значительным изменением коэффициента усиления сигнала ЯМР при перестройке частоты, что ранее отмечалось другими авторами [17, 18]. Здесь следует отметить, что на этой неоднородно-уширенной линии не наблюдается особенностей, связанных с взаимодействием квадрупольного момента ядер и градиента электрического поля окружения (3 пары спутных линий). Это свидетельствует о том, что если в ФМ нанобластях и возникают орторомбиче-

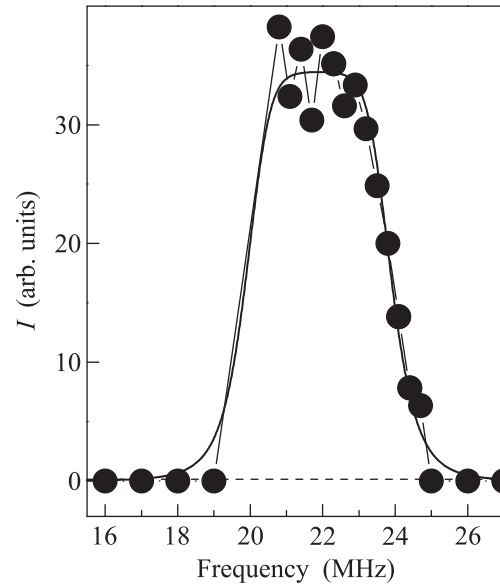


Рис. 3. Спектр ЯМР  $^{139}La$ , полученный в нулевом внешнем магнитном поле ( $H_0 \approx 0$  Т) в  $Sr_{0.98}La_{0.02}MnO_3$  при  $T = 4.2$  К. Сплошная линия приведена для удобства восприятия

ские локальные искажения кристаллической структуры, то их вклад в ширину линии достаточно мал. Этот результат противоречит возможному образованию ян-теллеровских поляронов в слабодопированных кубических манганитах, наличие которых предполагалось в [4] (рис. 3). Таким образом, модель магнитных поляронов, предложенную в работах [8, 9], следует считать более верной.

**Заключение.** Показано, что в исследуемых манганитах ферромагнитные нанобласти формируются вблизи ионов La при слабом электронном допировании. Ионы лантана находятся как внутри ФМ областей, так и в допированных проводящих областях вблизи ФМ областей в АФ фазе. Определены орбитальный и спиновый вклады в сдвиг линии ЯМР  $^{139}La$ . Получены значения наведенных полей на ядрах лантана в ферромагнитных (3.7 Т) и допированных областях (0.73 Т). Значительная величина наведенного поля в допированных областях предполагает подкошенную АФ структуру, формирующуюся в этих областях.

Работа выполнена в рамках государственной программы, тема “Спин” # ААА-А18-118020290104-2, при поддержке проектов РФФИ # 18-32-00030, РНФ # 18-73-00190 и УрО РАН # 18-2-10-37.

Авторы выражают благодарность С.В. Верховскому за ценные замечания при обсуждении статьи.

1. E. Nagaev, Phys. Rep. **346**, 387 (2001).
2. J. M. D. Coey, M. Viret, and S. von Molnar, Adv. Phys. **48**, 167 (1999).
3. Y. Tokura, Rep. Prog. Phys. **79**, 769 (2006).
4. H. Sakai, S. Ishiwata, D. Okuyama, A. Nakao, H. Nakao, Y. Murakami, Y. Taguchi, and Y. Tokura, Phys. Rev. B **82**, 180409(R) (2010).
5. P.-G. de Gennes, Phys. Rev. **118**, 141 (1960).
6. E. Dagotto, T. Hotta, and A. Moreo, Phys. Rep. **344**, 1 (2001).
7. K. N. Mikhalev, Z. N. Volkova, and A. P. Gerashchenko, Physics of Metals and Metallography **115**, 1139 (2014).
8. A. Yu. Germov, K. N. Mikhalev, S. V. Verkhovskii, Z. N. Volkova, A. P. Gerashchenko, A. V. Korolev, E. I. Konstantinova, I. A. Leonidov, and V. L. Kozhevnikov, JETP Lett. **102**, 727 (2015).
9. A. Germov, A. Trokiner, Z. Volkova, K. Mikhalev, A. Gerashenko, S. Verkhovskii, A. Korolev, I. Leonidov, E. Konstantinova, and V. Kozhevnikov, Phys. Rev. B **96**, 104409 (2017).
10. A. Abragam, *The principles of nuclear magnetism*, Clarendon Press, Oxford (1961), 599 p.
11. Yu. Piskunov, K. Mikhalev, A. Gerashenko, A. Pogudin, V. Ogloblichev, S. Verkhovskii, A. Tankeyev, V. Arkhipov, Yu. Zouev, and S. Lekomtsev, Phys. Rev. B **71**, 174410 (2005).
12. A. M. Clogston, V. Jaccarino, and Y. Yafet, Phys. Rev. **134**, A650 (1964).
13. K. N. Mikhalev, S. A. Lekomtsev, A. P. Gerashenko, V. V. Serikov, I. A. Fogel, and A. R. Kaul, Physics of Metals and Metallography **93**, 322 (2002).
14. K. Kumagai, A. Iwai, Y. Tomioka, H. Kuwahara, Y. Tokura, and A. Yu. Yakubovskii, Phys. Rev. B **59**, 97 (1999).
15. O. Chmaissem, B. Dabrowski, S. Kolesnik, J. Mais, J. D. Jorgensen, and S. Short, Phys. Rev. B **67**, 094431 (2003).
16. M. K. Gubkin, A. V. Zalesskii, V. G. Krivenko, T. M. Perekalina, T. A. Khimich, and V. A. Chubarenko, JETP Lett. **60**, 57 (1994).
17. Y. Yoshinari, P. C. Hammel, J. D. Thompson, and S.-W. Cheong, Phys. Rev. B **60**, 9275 (1999).
18. G. Papavassiliou, M. Fardis, F. Milia, A. Simopoulos, G. Kallias, M. Pissas, D. Niarchos, N. Ioannidis, C. Dimitropoulos, and J. Dolinsek, Phys. Rev. B **55**, 15000 (1997).