

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ

ИНСТИТУТ ФИЗИКИ МЕТАЛЛОВ ИМЕНИ М.Н. МИХЕЕВА

УРАЛЬСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

на правах рукописи

ГЕРМОВ Александр Юрьевич

**ЯДЕРНЫЙ МАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС
В ЭЛЕКТРОННО-ДОПИРОВАННЫХ КУБИЧЕСКИХ
МАНГАНИТАХ $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{MnO}_3$**

Специальность: 01.04.11 – Физика магнитных явлений

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:

доктор физико-математических наук

Михалёв Константин Николаевич

Екатеринбург – 2018

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
1 Характеристика и физические свойства манганитов	12
1.1 Кристаллическая и электронная структура манганитов	12
1.2 Фазовые диаграммы манганитов	17
1.3 Магнитные неоднородности и фазовое расслоение	25
1.4 Особенности метода ЯМР при исследовании манганитов	31
1.5 Задачи работы.....	34
2 Образцы и методика эксперимента	36
2.1 Синтез и структурная аттестация образцов	36
2.2 Экспериментальное оборудование.....	39
2.3 Регистрация спектров ЯМР	40
2.4 Измерения времён релаксации	41
2.5 Анализ формы линии	42
3 Неоднородное магнитное состояние $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0, 0.02, 0.04$)	45
3.1 Свойства $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0, 0.02, 0.04$) по данным магнитных измерений.....	46
3.1.1 Результаты измерений магнитной восприимчивости	46
3.1.2 Изотермы перемагничивания	50
3.2 Спектры ЯМР ^{55}Mn в магнитоупорядоченной фазе $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0, 0.02, 0.04$)	53
3.3 Суперпарамагнитное поведение ферромагнитных нанобластей.....	60
Выводы к главе 3.....	62

4 Пространственное распределение допированных электронов в $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0, 0.02, 0.04$)	63
4.1 Спектры ЯМР ^{87}Sr в парамагнитной и магнитоупорядоченной фазах	63
4.2 Допированные области в $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.02$) по данным ЯМР ^{139}La	79
4.3 Выводы к главе 4	84
5 Спиновая динамика в $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0, 0.02$)	86
5.1 Локализация носителей по данным ширины линий ЯМР $^{87}\text{Sr}, ^{55}\text{Mn}, ^{17}\text{O}$	86
5.2 Локализация носителей и динамика делокализованных электронов по данным релаксационных характеристик ЯМР ^{87}Sr ($x = 0.02$)	91
5.2.1 Спин-спиновая релаксация	91
5.2.2 Спин-решеточная релаксация	94
5.3 Выводы к главе 5	98
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	99
БЛАГОДАРНОСТИ	100
СПИСОК РАБОТ АВТОРА	101
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	104

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования.

Магнитные оксиды на основе марганца $Re_{1-x}A_xMnO_3$, где Re – редкоземельный элемент, А – щелочноземельный элемент, исследуются уже на протяжении 70 лет, однако, особый интерес к ним возник после открытия явления колоссального магнитосопротивления. Большое количество публикаций, посвященных исследованию этих соединений, связано не только с техническими приложениями, но и с тем, что манганиты являются хорошими модельными объектами для изучения фундаментальных особенностей сильнокоррелированных систем: вопросы о разнообразии магнитных состояний, взаимосвязи электронных и структурных свойств по сей день остаются открытыми.

Сегодня эти материалы могут быть использованы в различных сферах промышленности. Из-за возникновения подвижности кислорода при высоких температурах ($T > 150$ °С) они демонстрируют высокую каталитическую активность [1]. Это свойство применяется для создания элементов для термохимического разложения воды или углекислого газа [2] и в фильтрах вредных газов, например: для окисления угарного газа [3], метанола [4] или сорбции и регенерации паров ртути [5]. Лантан-стронциевые манганиты используются для создания гетероструктур и сверхрешеток с регулируемой величиной проводимости под влиянием магнитного поля [6] и механических напряжений [7]. В этих материалах обнаруживается термохромный эффект [8], который наиболее выражен при низких температурах, и может использоваться в совокупности с другими вышеперечисленными свойствами.

Многочисленные результаты исследований свидетельствуют о том, что в манганитах однородное основное состояние электронной системы является неустойчивым и демонстрирует тенденцию к фазовому расслоению на

ферромагнитные металлические и антиферромагнитные зарядово- и орбитально-упорядоченные области [9]. Разнообразие магнитных свойств сильно зависит от концентрации и типа (дырочное или электронное) допирования. Помимо этого, на степень локализации электронов сильное влияние оказывает кристаллическая структура манганита. Например, было показано, что для электронно-допированных манганитов $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{MnO}_3$ ($x < 0.04$) со структурой кубического перовскита наблюдается металлическое поведение электросопротивления ($d\rho/dT > 0$) [10] как в магнитоупорядоченной, так и в парамагнитной области, объясняемое формированием уникальной однородной фазы антиферромагнитного металла. Увеличение x приводит к полупроводниковым составам манганита, $x > 0.04$, с более низкой симметрией кристаллической решетки. Однако, в аналогичных соединениях с орторомбической структурой $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{MnO}_3$ ($0 < x < 0.1$) [11] наблюдается полупроводниковый характер электросопротивления в области температур $T < 200$ К. Металлическую проводимость в манганитах обычно связывают с наличием перекрывающихся ферромагнитных проводящих областей в антиферромагнитной непроводящей решетке. Это достигается при концентрациях допирования не менее 12%, что на порядок выше, чем в кубических манганитах.

Результаты локальных методов исследований являются крайне востребованными при обсуждении магнитных и транспортных свойств допированных манганитов. Одной из основных проблем является то, что макроскопических методов, измерений намагниченности и электросопротивления, недостаточно, чтобы решить вопрос об основном магнитном состоянии кубического манганита. Также проблемой являются возможное существование ферромагнитных нанодоменов, обнаружение и изучение которых затруднительно для многих методов исследования. Для решения этих вопросов необходимым является привлечение локального метода ядерного магнитного резонанса (ЯМР).

Цель работы. Целью работы является исследование магнитного состояния, зарядового распределения и низкочастотной спиновой динамики в электронно-допированных кубических манганитах $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0, 0.02, 0.04$) методами ядерного магнитного резонанса.

Задачи настоящей работы состояли в следующем:

1. Получить данные о распределениях статических локальных магнитных полей и зарядовой плотности для установления особенностей основного магнитного состояния $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0, 0.02, 0.04$).

2. Выяснить возможные причины возникновения металлической проводимости в кубическом $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{MnO}_3$ при слабом электронном допировании ($x = 0.02$) за счёт гетеровалентного замещения.

3. Исследовать низкочастотную спиновую динамику в широком диапазоне температур в электронно-допированных кубических манганитах с гетеровалентным замещением $\text{Sr}^{2+}/\text{La}^{3+}$ для определения степени локализации электронов.

Объектами исследования являются кубические манганиты стронция со слабым электронным допированием $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0, 0.02, 0.04$).

Предметом исследования является магнитное состояние, спиновая динамика, распределение локальных магнитных полей и зарядовой плотности в электронно-допированных манганитах $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0, 0.02, 0.04$).

Методология и методы исследования. Методы спектроскопии ЯМР на ядрах ^{17}O , ^{55}Mn , ^{87}Sr , ^{139}La являются основными в данной работе. Высокая чувствительность метода к локальным магнитным полям на ядрах-зондах позволяет получить детальную картину распределения зарядовой и спиновой плотностей в парамагнитной и магнитоупорядоченной фазах. В качестве

вспомогательных методов, для магнитной и структурной аттестации образцов, использовались магнитометрия и рентгеновская рефлектометрия.

Научная новизна. Впервые выполнено комплексное исследование ЯМР на ядрах ^{17}O , ^{55}Mn , ^{87}Sr , ^{139}La в поликристаллических электронно-допированных кубических манганитах $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0, 0.02, 0.04$). Изучены особенности магнитной структуры, низкочастотная спиновая динамика, распределение локальных магнитных полей и зарядовой плотности в этих соединениях. В настоящей работе были получены и выносятся на защиту следующие **новые научные результаты и положения:**

1. В электронно-допированных кубических манганитах $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.02, 0.04$) в области магнитного упорядочения реализуется неоднородное магнитное состояние, представляющее собой антиферромагнитную решетку с ферромагнитными нанобластями.
2. В кубических манганитах $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.02, 0.04$) реализуется неоднородное распределение электронной плотности по кристаллу, которое проявляется в формировании областей с повышенной электронной плотностью вблизи ионов La. Эти области перекрываются, обеспечивая металлический характер проводимости. С понижением температуры эти области занимают весь объём кристалла.
3. В кубических манганитах $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0, 0.02$) часть электронов локализуется в области температур $T < 80$ К, формируя ферромагнитные нанобласти. В $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.02$) эти ферромагнитные нанобласти формируются вблизи ионов La, и их можно рассматривать как связанные магнитные поляроны с $p_{\text{eff}} = 23 \pm 5 \mu\text{B}$ и энергией образования $E_a = 40 \pm 4$ мэВ.
4. В кубическом соединении $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.02$) формируются две фракции электронов: локализованные и делокализованные. Делокализованные электроны обеспечивают металлический характер проводимости.

Научная и практическая значимость работы.

1. Полученные в работе результаты расширяют представление об особенностях формирования неоднородного магнитного состояния, электронного транспорта и уточняют фазовую диаграмму электронно-допированных кубических манганитов.
2. Продемонстрирована эффективность использования методов ЯМР для изучения наноразмерных магнитных и зарядовых неоднородностей, которые реализуются в электронно-допированных кубических манганитах $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{MnO}_3$ ($x \leq 0.04$).

Достоверность полученных результатов обеспечивается использованием апробированных методов регистрации спектров ЯМР и параметров магнитной релаксации. Аттестация исследуемых образцов производилась несколькими методами. Точность результатов обеспечена использованием эталонов и стандартного оборудования. Высокая прецизионность и повторяемость результатов обеспечивается равнозначностью измерений. Обработка экспериментальных данных проводилась автором и его коллегами независимо с последующим согласованием.

Личный вклад автора. Постановка задач, планирование и подготовка эксперимента проводилась автором совместно с научным руководителем. Автором непосредственно получены ЯМР спектры ^{55}Mn , ^{87}Sr , ^{139}La и проведены измерения релаксационных характеристик для манганитов $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0, 0.02, 0.04$) в широком диапазоне температур, выполнена обработка полученных экспериментальных данных. Автор проводил анализ всех полученных результатов и занимался их интерпретацией, внёс существенный вклад в обсуждение полученных результатов, написание и публикацию статей и тезисов докладов.

Апробация результатов. Материалы диссертации докладывались и обсуждались на следующих конференциях: XVIII, XIX International Youth Scientific School “Actual Problems of Magnetic Resonance and its Application” (Казань, КФУ, 2015 и 2016 гг.); XV, XVI, XVIII Всероссийской школе-семинаре по проблемам физики конденсированного состояния вещества (Екатеринбург, ИФМ УрО РАН, 2014, 2015 и 2017 гг.), Международная зимняя школа физиков-теоретиков «Коуровка – XXXVI» (Верхняя Сысерть, ИФМ УрО РАН, 2016); Школа-конференция молодых ученых «Проблемы физики твердого тела и высоких давлений» (Сочи, Институт физики высоких давлений РАН, 2015); «Научная сессия Института физики металлов УрО РАН по итогам 2016 года» (Екатеринбург, ИФМ УрО РАН, 2016); «Проблемы физики твердого тела и высоких давлений. Идеи и методы физики конденсированного состояния, II» (Сочи, ФИАН, 2017).

Соответствие паспорту специальности. Содержание диссертации соответствует пункту 1: «Разработка теоретических моделей, объясняющих взаимосвязь магнитных свойств веществ с их электронной и атомной структурой, природу их магнитного состояния, характер атомной и доменной магнитных структур, изменение магнитного состояния и магнитных свойств под влиянием различных внешних воздействий»; пункту 2: «Экспериментальные исследования магнитных свойств и состояний веществ различными методами, установление взаимосвязи этих свойств и состояний с химическим составом и структурным состоянием, выявление закономерностей их изменения под влиянием различных внешних воздействий»; пункту 4: «Исследование явлений, связанных с взаимодействием различного рода электромагнитных излучений и потоков элементарных частиц с магнитными моментами вещества или его структурных составляющих: атомов, атомных ядер, электронов (парамагнитный, ферромагнитный, ядерный магнитный, ядерный гамма резонансы и др.)» Паспорта специальности 01.04.11 – Физика магнитных явлений.

Публикации по результатам работы. Материалы диссертации опубликованы в 12 печатных работах. В том числе 3 статьи в журналах, включенных в Перечень рецензируемых научных изданий ВАК [А1 – А3], и 8 тезисов докладов [А5 – А12].

Объем и структура диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, заключения и списка цитируемой литературы, содержащего 119 наименований. Полный объем работы составляет 116 страниц, включая 5 таблиц и 39 рисунков.

В первой главе приведён краткий обзор основных экспериментальных и теоретических исследований кристаллической, электронной структуры и магнитных свойств манганитов. Рассмотрены особенности фазовой диаграммы системы $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{MnO}_3$ в области слабого электронного допирования ($x < 0.1$), и обсуждаются проблемы экспериментальных и теоретических подходов при описании основного магнитного состояния и электропроводности этих соединений. Проанализированы особенности метода ЯМР при изучении данных соединений, сформулированы задачи исследования.

Во второй главе даётся описание условий синтеза поликристаллических образцов кубического $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0, 0.02, 0.04$) и результатов структурной аттестации. Приведено описание оборудования, используемого в данной работе. Подробно излагаются условия проведения регистрации спектров ЯМР и измерений времён спин-спиновой и спин-решёточной релаксации, представлены формулы, используемые для анализа спектров.

В третьей главе приведены и проанализированы результаты измерений магнитной восприимчивости и спектров ЯМР на ядрах ^{55}Mn в $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0, 0.02, 0.04$). Дана однозначная характеристика основного магнитного состояния, приведены оценки размеров магнитных неоднородностей в кристалле.

В четвертой главе обсуждаются спектры ЯМР на ядрах ^{87}Sr , ^{139}La в парамагнитной и магнитоупорядоченной областях исследуемых соединений. Подробно проанализированы и смоделированы основные параметры спектров

ЯМР, и показано, как распределена электронная плотность по кристаллу. Прослеживается эволюция магнитного состояния и зарядового распределения при понижении температуры.

В пятой главе анализируются динамические характеристики в $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0, 0.02$) на основе данных ширины спектральных ЯМР линий ^{55}Mn , ^{87}Sr , ^{17}O и спин-решеточной и спин-спиновой релаксации ^{87}Sr . Рассматриваются процессы, характеризующие механизмы проводимости и локализации электронов.

Основные результаты работы изложены в выводах в конце каждой главы и обобщены в заключении.

1 Характеристика и физические свойства манганитов

1.1 Кристаллическая и электронная структура манганитов

Оксиды на основе марганца или манганиты относятся к перовскитам с общей структурной формулой ABO_3 . Соединения перовскитов с кубической структурой $Pm\bar{3}m$ довольно редки (рисунок 1.1). Отклонения от кубической структуры могут быть отнесены к трем группам: а) поворот (tilting – «ТИЛТИНГ») октаэдров относительно кристаллографических осей кубического кристалла, б) октаэдрические искажения, обусловленные эффектом Яна-Теллера, в) смещение В-катиона из центра элементарной ячейки.

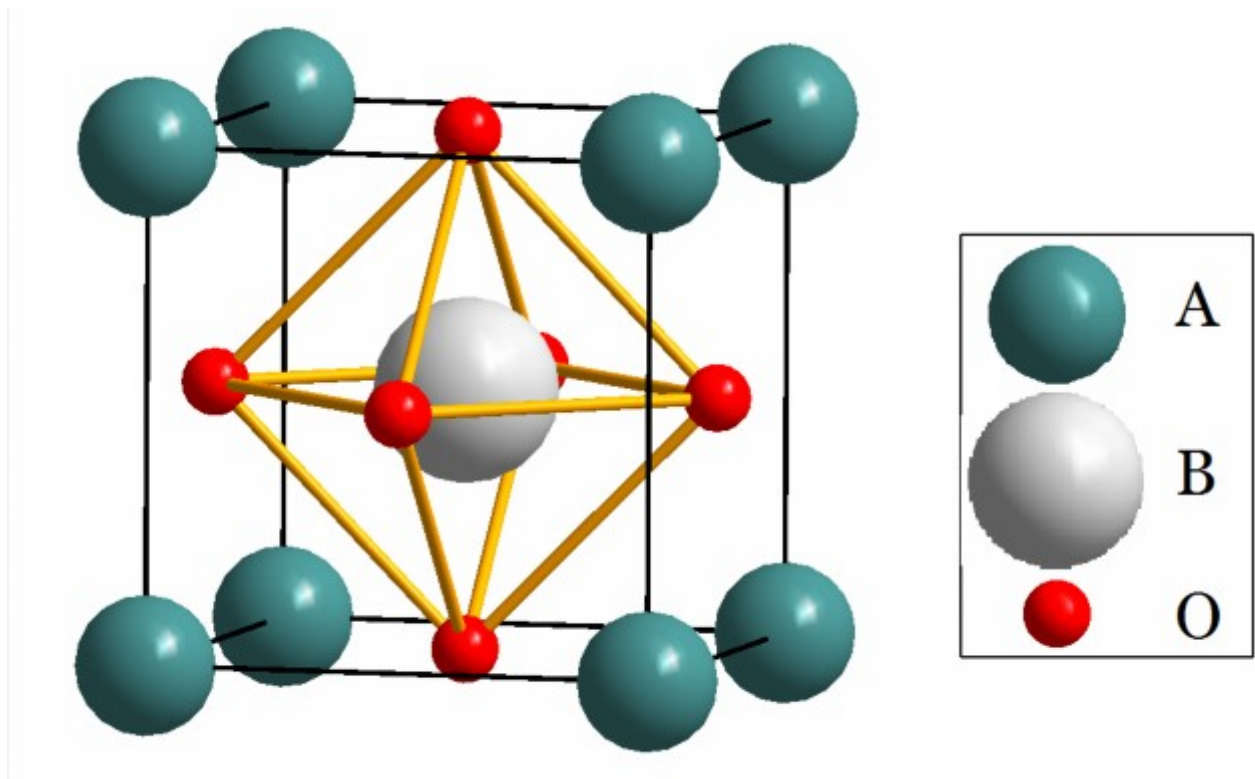


Рисунок 1.1 – Структура кубического перовскита ABO_3 группы симметрии $Pm\bar{3}m$.

Идеальность структуры и отклонение от неё могут быть описаны с помощью фактора толерантности Гольдшмидта [12]:

$$t_f = \frac{R_A + R_O}{\sqrt{2}(R_B + R_O)}, \quad (1.1)$$

где R_x – радиусы соответствующих ионов. При $t_f = 1$ структура соответствует идеальному кубическому перовскиту.

При отклонении t_f от единицы могут образовываться орторомбические и тетрагональные искажения [9]. Повороты кислородных октаэдров приводят к образованию орторомбических и тетрагональных кристаллических структур, что подробно описано в классификации Глэйзера [13]. При сильных искажениях $t_f > 1$, а именно при слишком большом ионном радиусе катиона А или слишком малом радиусе катиона В, в результате поворота октаэдров, образуется общий угол или плоскость («corner-, face-sharing polyhedra»). Это приводит к образованию слоистых гексагональных перовскитных структур [14, 15]. Подробный обзор структурных свойств перовскитов можно найти в [16].

Электронная структура и магнитные свойства подобных соединений напрямую связаны с кристаллической структурой. Объяснение влияния локального окружения на энергетические уровни электронов описано в теории кристаллического поля [17]. Для переходного 3d-металла, марганца, октаэдрическое окружение из ионов O^{2-} приводит к снятию 5-кратного вырождения энергетических уровней d-орбитали. В результате, образуются трехкратно вырожденные подуровни с более низкой энергией, называемые t_{2g} , и двукратно вырожденные с более высокой энергией, e_g (рисунок 1.2а,б). Ион Mn^{3+} имеет электрон на e_g подуровне из-за внутриионного Хундовского взаимодействия, препятствующего заселению одной и той же орбитали двумя электронами. В случае занятия электроном $d_{3z^2-r^2}$ орбитали октаэдр будет вытягиваться вдоль оси z , а занятие им $d_{x^2-y^2}$ орбитали приведёт к вытягиванию октаэдра вдоль x и y , вырождение e_g подуровня при этом снимается (рисунок 1.2в). Волновые функции t_{2g} и e_g электронов обладают выраженной анизотропией. В силу заполненного t_{2g} подуровня и симметрии волновых

функций (xy , yz , zx) трёх электронов на нём, основной вклад в перекрытие оболочек Mn-O будут вносить e_g электроны за счёт ориентированных σ связей Mn ($3z^2 - r^2$, $x^2 - y^2$) – O($2p_\sigma$) орбиталей. Из-за перекрытия возрастает и вероятность перескоков через Mn(e_g) – O($2p_\sigma$) орбитали, что может обеспечивать проводимость в манганитах. Степень перекрытия зависит от длины связи Mn – O и угла связи: Mn–O–Mn. Чем он ближе к 180° , тем проводимость должна быть больше. Электроны t_{2g} подуровней менее гибридизованы с O($2p$) орбиталями. В результате степень локализации t_{2g} электронов существенно выше, и они формируют локальный спин $S = 3/2$.

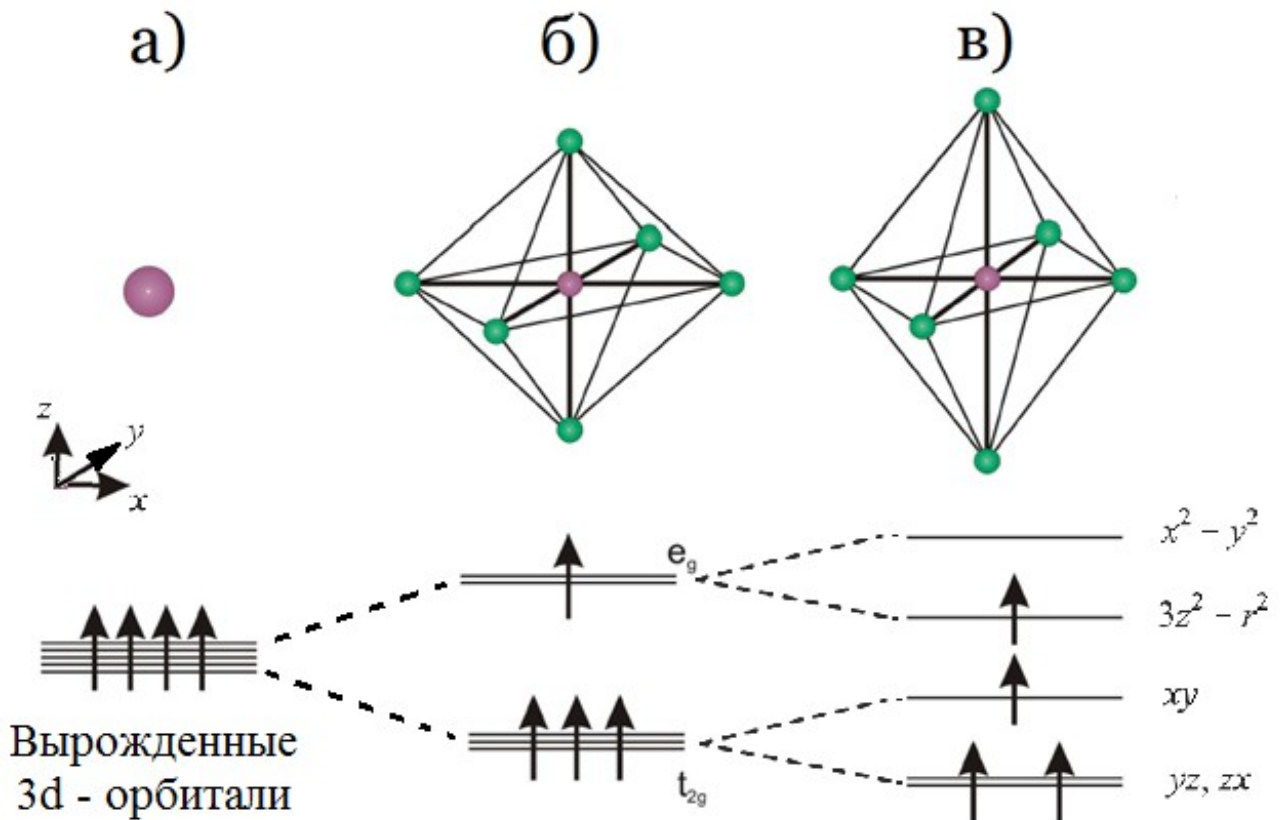


Рисунок 1.2 – Диаграмма состояний d-орбитали Mn^{3+} при различном окружении: а) свободный ион Mn^{3+} ; б) ион Mn^{3+} в кислородном октаэдре; в) ион Mn^{3+} в кислородном октаэдре с искажениями Яна-Теллера.

Электроны e_g подуровня становятся локализованными, если интеграл перескоков довольно мал по сравнению с обменным взаимодействием [18]. Одной из причин локализации являются электронные корреляции между t_{2g} и e_g

подуровнями, которые приводят к сильной гибридизации e_g электронов и $O(2p)$ орбиталей. Этот эффект, сам по себе, может приводить лишь к состоянию Моттовского диэлектрика при отсутствии допированных носителей заряда [19]. При электронном допировании e_g электроны могут быть коллективизированными и играть роль электронов проводимости.

Зависимость плотности электронных состояний от энергии для кубического антиферромагнитного $SrMnO_3$ представлена на рисунке 1.3 [20]. Она получена в результате расчета «из первых принципов» (LSDA и DFT) в одноэлектронном приближении. Рассчитанная электронная плотность характерна для узкозонного диэлектрика, тогда как в ферромагнитном состоянии $SrMnO_3$ расчеты указывают на металлическое поведение. Допирование лантаном вносит электроны в незанятую e_g зону ионов Mn^{4+} , где они делокализуются и могут совершать перескоки от одного узла к другому в решетке t_{2g} спинов Mn.

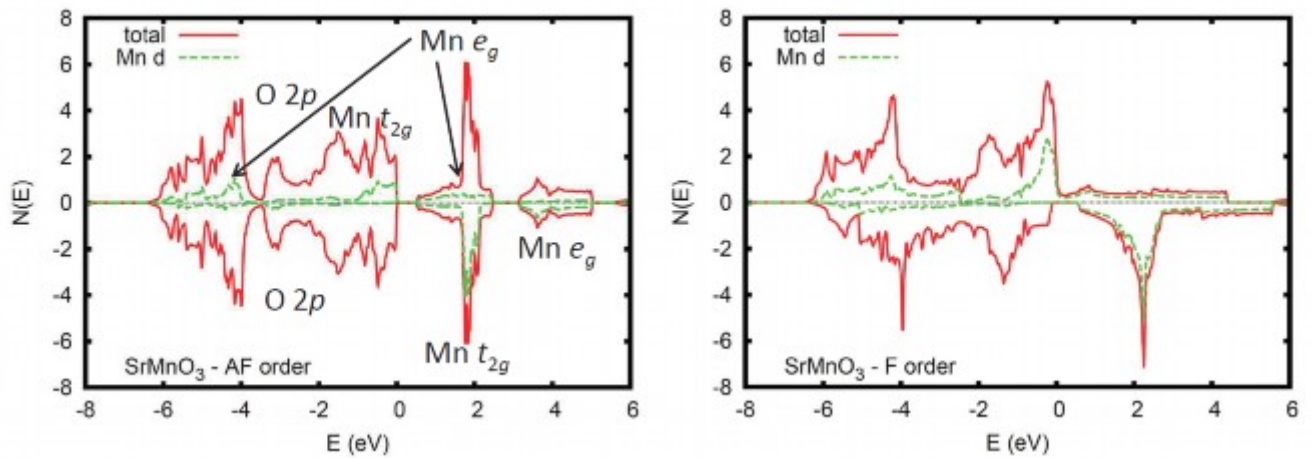


Рисунок 1.3 – Плотность электронных состояний для антиферромагнитного (AF order) и ферромагнитного (F order) $SrMnO_3$ [20].

Для стехиометрического манганита стронция $SrMnO_3$, согласно значениям ионных радиусов (таблица 1.1), фактор толерантности $t_f = 1.03$. В этом кубическом соединении искажения кислородных октаэдров, MnO_6 , отсутствуют, а углы связей Mn-O-Mn остаются очень близкими к 180° , что сказывается на гибридизации орбиталей и обменном взаимодействии (см. раздел 1.2).

Таблица 1.1 – Значения ионных радиусов элементов для кубической структуры перовскита $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{MnO}_3$ ($x \leq 0.04$) [21].

Элемент	Заряд иона	Координационное число	Ионный радиус, Å
Sr	2+	XII	1.44
O	2-	II	1.35
Mn	4+	VI	0.53
	3+	VI	0.58 (Низкоспиновое состояние)
			0.645 (Высокоспиновое состояние)
La	3+	XII	1.36

1.2 Фазовые диаграммы манганитов

С целью придания заданных физико-химических (в данном случае магнитных или проводящих) свойств используется легирование (допирование) материала.

Допирование может быть реализовано несколькими способами:

- 1) гетеровалентное замещение марганца на другой d-элемент, $AMn_{1-x}D_xO_3$;
- 2) изменение кислородного индекса, $AMnO_{3-\delta}$;
- 3) гетеровалентное замещение катиона A, $A_{1-x}Re_xMnO_3$.

В случае замещения марганца, например на Mo^{6+} [22-25], V^{5+} [26], W^{6+} [27], Ru^{5+} [28] вносится один или два электрона на ион, но уменьшается доля магнитных ионов Mn в веществе. Это особенно сказывается на магнитных и структурных свойствах соединения: диамагнетизм [26], возникновение дополнительной магнитной фазы [23, 27, 29], возможно изменение температуры орбитального упорядочения [30, 31]. По результатам некоторых работ [21, 28, 29] замещение Mn, по всей видимости, приводит к довольно сильным, по сравнению с другими способами допирования, локальным искажениям и структурным неоднородностям.

Создание кислородных вакансий – довольно распространенный способ допирования. Каждая такая вакансия, δ , вносит два дополнительных электрона, но при этом образует точечный дефект. Из-за неидеальности условий синтеза стоит отметить возможность наличия такой нестехиометрии по содержанию кислорода, δ , при других способах допирования. Это приводит к появлению Ян-Теллеровского иона Mn^{3+} и возможному понижению симметрии [32], или даже к локальным структурным дефектам, приводящим к фазовому расслоению [33].

Гетеровалентное замещение A-катиона, $A_{1-x}Re_xMnO_3$, представляется интересным, поскольку при этом способе допирования может возникать металлическое состояние.

Манганиты $\text{Re}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$, где Re – редкоземельный элемент, А – щелочноземельный элемент, были впервые исследованы ещё в 1950 году [34]. Авторы этой работы методами дифракции нейтронов исследовали соединения $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ с различной концентрацией, x , замещающих двухвалентных катионов $\text{A} = \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Ca}$. В этих оксидах ими обнаружена взаимосвязь между переходами диэлектрик-металл и переходами парамагнетик – ферромагнетик.

Исходные (недопированные) соединения на всех фазовых диаграммах манганитов являются антиферромагнетиками и диэлектриками. Антиферромагнетизм может быть реализован несколькими способами упорядочения в решетке равного количества противоположно направленных спинов (рисунок 1.4). Такое разнообразие обусловлено симметрией кристаллической решетки, причём антиферромагнитные фазы могут сосуществовать.

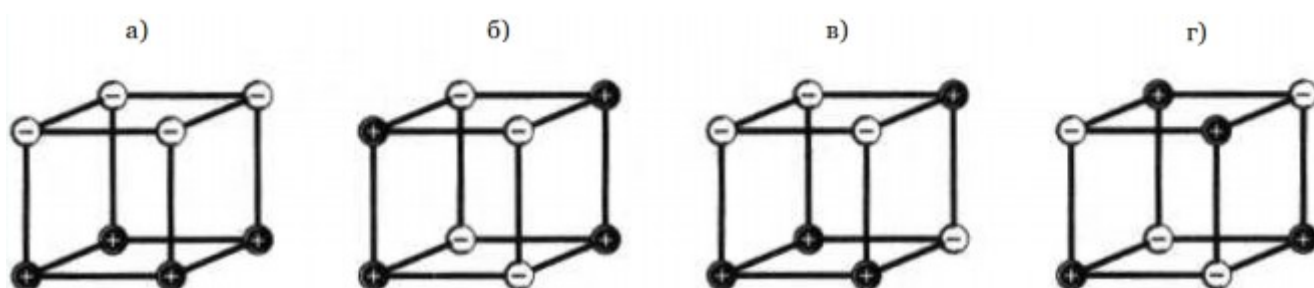


Рисунок 1.4 – Основные типы антиферромагнитного упорядочения, которые могут возникнуть в простой кубической решетке: а) А-типа; б) С-типа; в) Е-типа; г) G-типа. Два возможных спиновых состояния «вверх» и «вниз» обозначены «+» и «-» соответственно [17].

В манганитах наиболее известным является эффект колоссального магнитосопротивления, заключающийся в сильной зависимости электрического сопротивления материала от величины внешнего магнитного поля. Максимальная величина этого эффекта в $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ достигается при дырочном допировании $x \approx 0.3$ в области перехода диэлектрик-металл [6]. В связи с этим, дырочному допированию посвящено значительное число работ, где обсуждается возникновение различных состояний, фаз, переходов и связанных с этим

физических эффектов. Одними из наиболее изученных являются соединения $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ (рисунок 1.5).

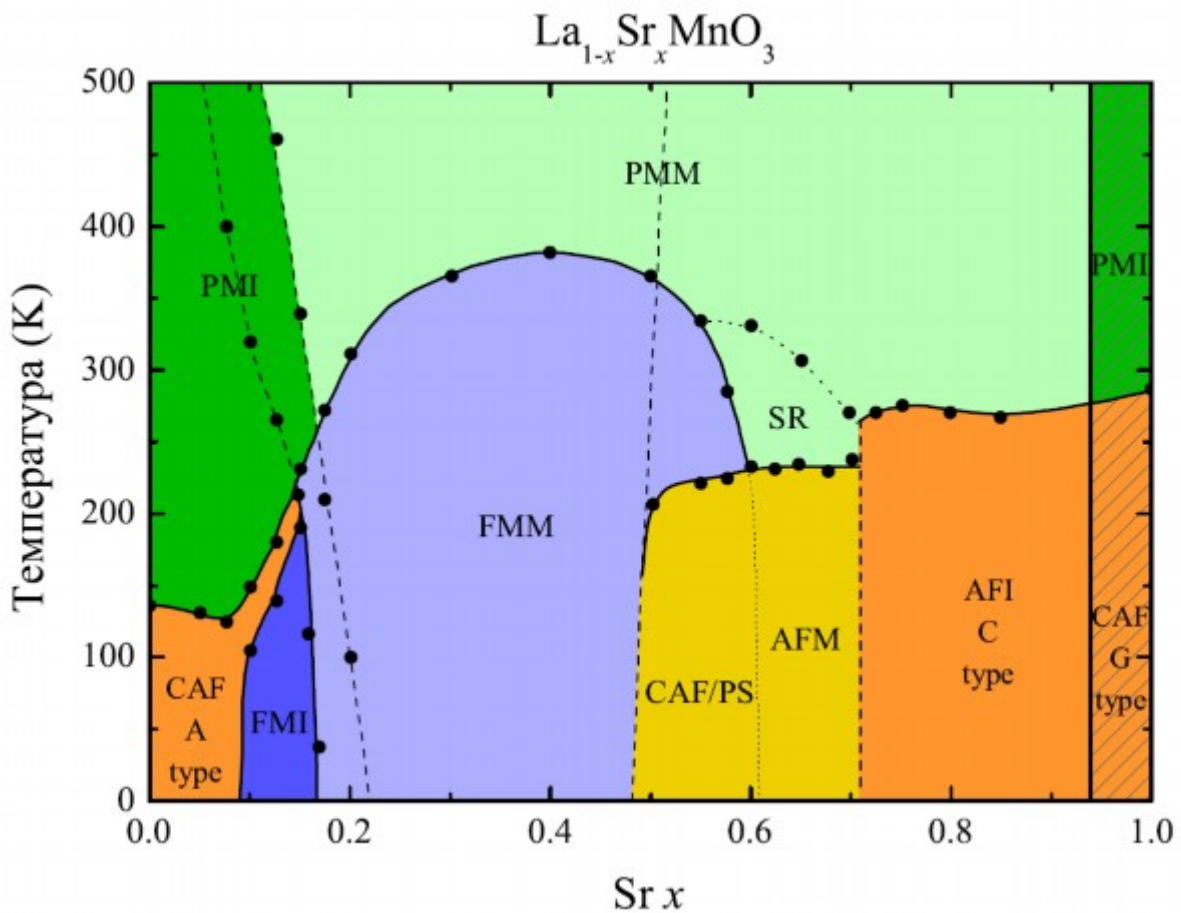


Рисунок 1.5 – Магнитная фазовая диаграмма $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ [35]. Обозначения: PMM – парамагнитный металл, PMI – парамагнитный диэлектрик, FMM – ферромагнитный металл, FMI – ферромагнитный диэлектрик, AFM – антиферромагнитный металл, AFI – антиферромагнитный диэлектрик, CAF – антиферромагнетик с подкошенной структурой, PS – фазовое расслоение, SR – ближний магнитный порядок.

Для $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ в большей части фазовой диаграммы характерен металлический характер проводимости ($d\rho/dT > 0$). Эти соединения были исследованы во многих работах [6,35-44]. Особое внимание было уделено измерениям магнитной восприимчивости и электросопротивления [6,38] (рисунок 1.6).

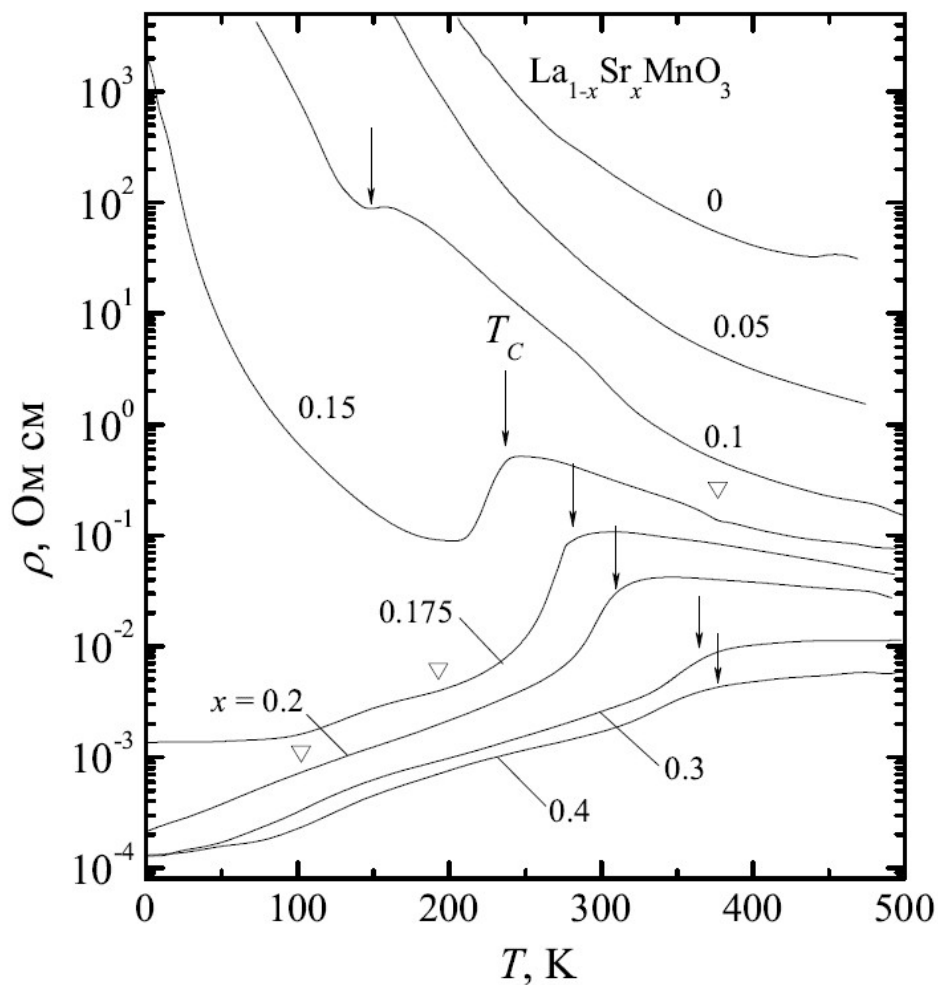


Рисунок 1.6 – Зависимость электросопротивления от температуры в монокристалле $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ в области концентраций $0 < x < 0.4$ [6]. Стрелками обозначены точки Кюри, треугольники указывают на структурные фазовые переходы.

В магнитоупорядоченной области при концентрациях $x < 0.05$ эти оксиды обладают полупроводниковым характером электросопротивления ($d\rho/dT < 0$), а при $x > 0.175$ – металлическим ($d\rho/dT > 0$). Такое изменение связывают с появлением дальнего ферромагнитного порядка, связанного со структурным переходом из орторомбической фазы, содержащей Ян-Теллеровские искажения, в орторомбическую фазу, где искажения отсутствуют. Считается, что за счет увеличения x , происходит возрастание доли микроскопических ферромагнитных областей с металлической проводимостью, что приводит к перколяционному переходу [45].

В другой области фазовой диаграммы, где основными носителями являются электроны, при электронном допировании, материал проявляет диэлектрические свойства. Однако в одной из недавних работ [10] был обнаружен переход диэлектрик-металл в кубическом монокристалле SrMnO_3 при слабом электронном допировании (рисунок 1.7).

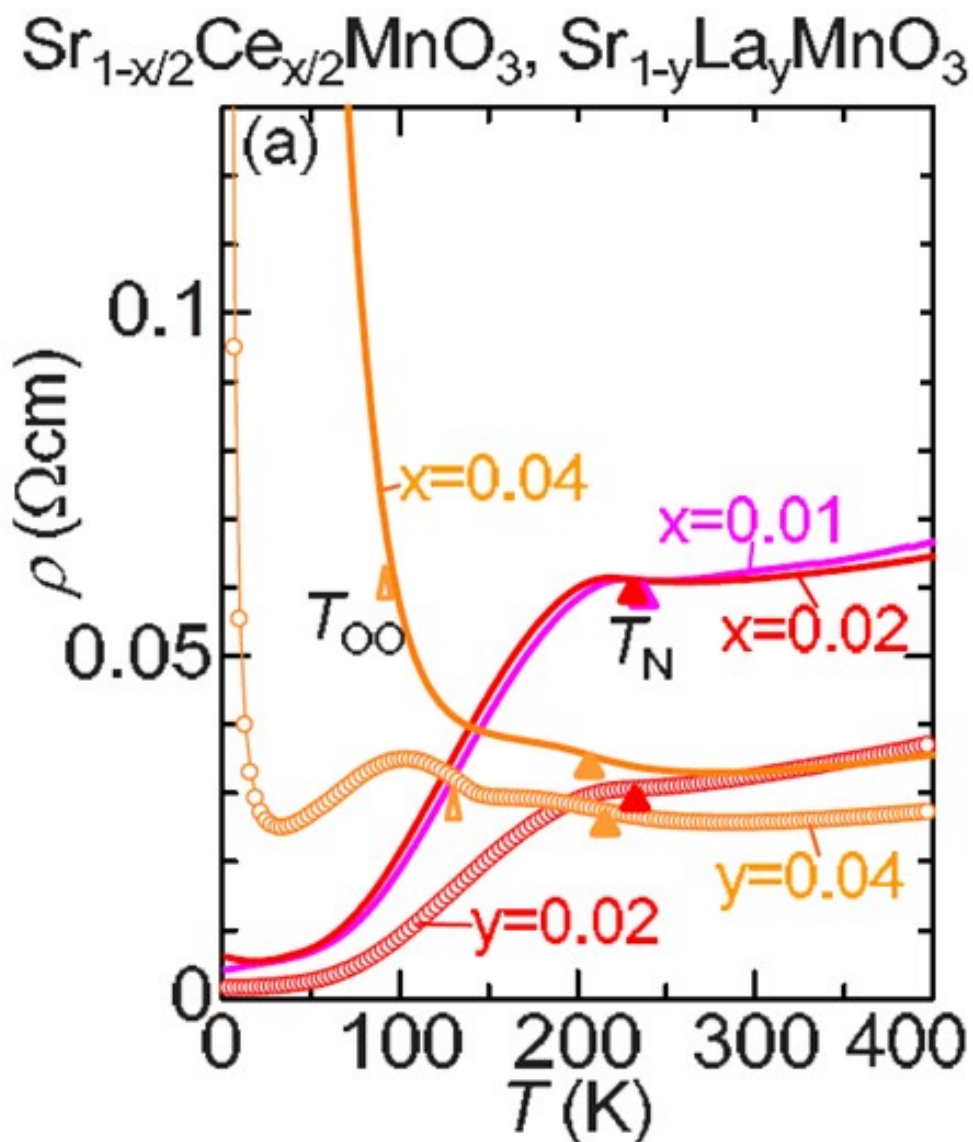


Рисунок 1.7 – Зависимость электросопротивления от температуры в электронно-допированных манганитах $\text{Sr}_{1-y}\text{La}_y\text{MnO}_3$ и $\text{Sr}_{1-x/2}\text{Ce}_{x/2}\text{MnO}_3$. Обозначения: T_N – температура Нееля, T_{oo} – температура орбитального упорядочения [10].

Металлический характер поведения электросопротивления в зависимости от температуры наблюдается как в парамагнитном, так и в магнитоупорядоченном

состояниях. Тогда как недопированный образец SrMnO_3 является диэлектриком. Намагниченность в этих соединениях демонстрирует слабый ферромагнетизм при низких температурах. Авторы статьи [10] утверждают, что при $x, y < 0.04$ наблюдается уникальная фаза однородного антиферромагнитного металла (рисунок 1.8).

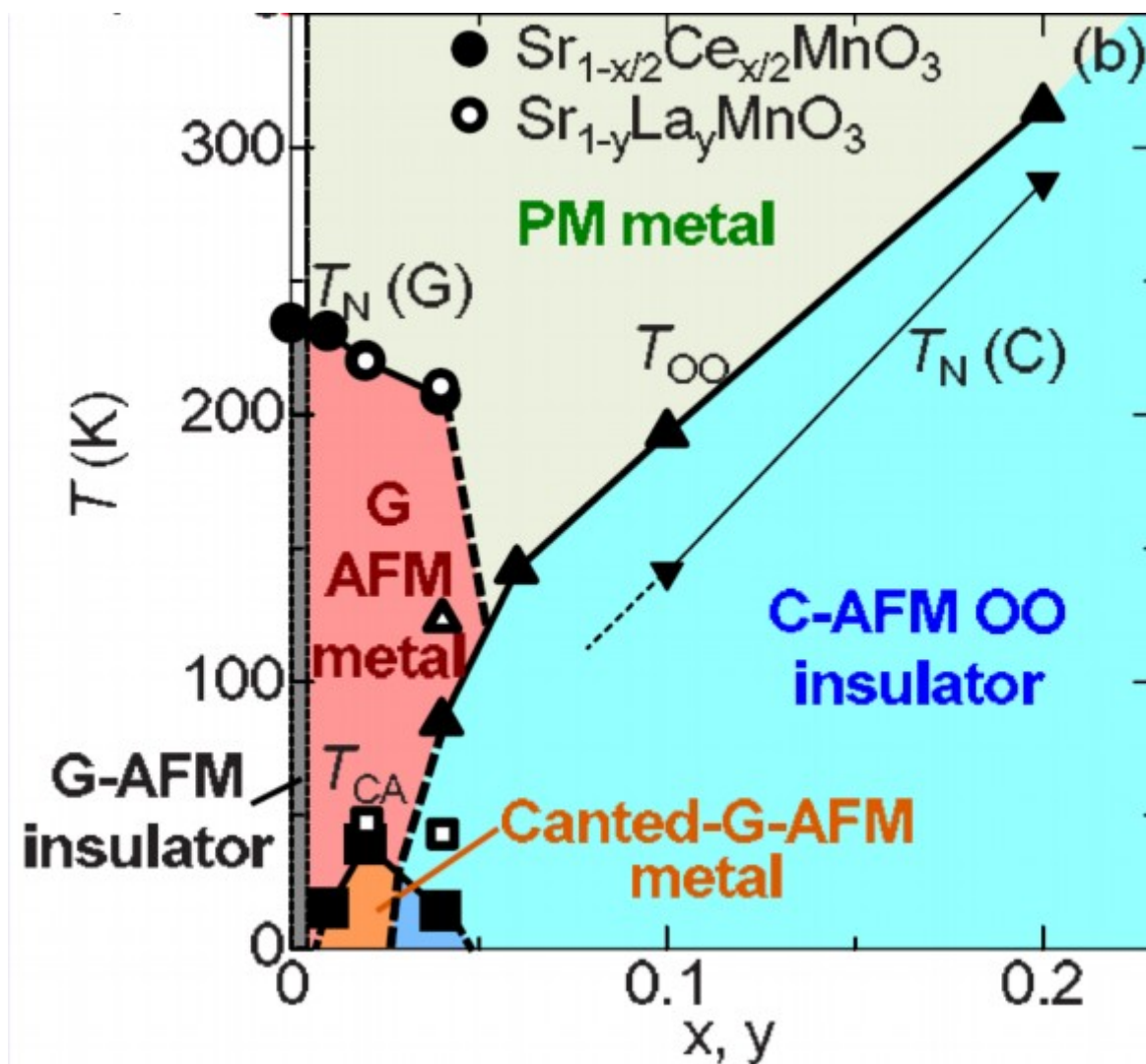


Рисунок 1.8 – Фазовая диаграмма электронно-допированных манганитов $\text{Sr}_{1-y}\text{La}_y\text{MnO}_3$ и $\text{Sr}_{1-x/2}\text{Ce}_{x/2}\text{MnO}_3$ [10]. Обозначения: G-AFM insulator – диэлектрический антиферромагнетик с магнитной структурой G-типа, G-AFM metal – металлический антиферромагнетик с магнитной структурой G-типа, PM metal – парамагнитный металл, C-AFM OO insulator – диэлектрический антиферромагнетик с магнитной структурой C-типа в орбитально-упорядоченной фазе, Canted-G-AFM metal – однородный металлический антиферромагнетик с подкошенной магнитной структурой G-типа, T_N – температура Нееля, T_{OO} – температура орбитального упорядочения.

Большинство работ указывают на то, что допированные манганиты являются неоднородными магнитными системами [42-51]. Однако, перколяционные переходы, согласно [52,53], приводящие к металлической проводимости при дырочном допировании, начинают проявляться при концентрациях допирующего элемента x не менее 12%.

Объяснение появления металлической проводимости в манганитах было сформулировано в теории двойного обмена, связанной с процессами переноса, включающими носители заряда d -подуровней. Впервые она была представлена Зенером [54,55], а затем развита в работах Андерсона [56] и де Жена [57]. Зенер указал, что в допированных оксидах марганца имеются две конфигурации: ψ_1 : $\text{Mn}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Mn}^{4+}$ и ψ_2 : $\text{Mn}^{4+}-\text{O}^{2-}-\text{Mn}^{3+}$. Эти состояния вырождены и связаны так называемым матричным элементом двойного обмена b . Этот матричный элемент происходит от переноса электрона от Mn^{3+} к O^{2-} одновременно с переносом от O^{2-} к Mn^{4+} . Вырождение ψ по энергии является следствием двух возможных валентных состояний ионов Mn. Причем этот процесс фундаментально отличается от сверхобмена, поскольку из-за сильного взаимодействия Хунда величина b является конечной, только когда электронные спины Mn выравниваются ферромагнитно, тогда как сверхобмен приводит к антиферромагнетизму. Обычно связь вырожденных состояний снимает вырождение и система резонирует между ψ_1 и ψ_2 состояниями, если спины параллельны, что приводит к ферромагнитному проводящему основному состоянию. Величину расщепления при снятии вырождения можно оценить, зная температуру Кюри, T_C , и, используя классическое выражение, определить электрическую проводимость:

$$\sigma = \frac{xe^2}{ah} \frac{T_C}{T}, \quad (1.2)$$

где a – расстояние между ионами Mn-Mn, x – доля ионов Mn^{4+} , h – постоянная Планка, T_C – температура Кюри, e – элементарный электрический заряд.

Андерсон и Хасегава [56] пересмотрели подход Зенера, в котором спин каждого иона Mn рассматривается классически, как магнитный момент, но при этом движется квантово механически. Они обнаружили, что расщепление уровней пропорционально $\cos(\theta/2)$, где θ – угол между спинами Mn. Когда энергия Хунда, J_H , велика по сравнению с энергией перескоков, выражение для эффективного интеграла переноса записывается как $t_{\text{eff}} = b \cos(\theta/2)$. Тогда при ферромагнитном упорядочении (спины параллельны, $\theta = 0$) интеграл перескоков максимален, а при антиферромагнитном упорядочении (спины антипараллельны, $\theta = \pi$) – минимален. Антиферромагнитное упорядочение препятствует перескокам e_g электрона из-за Хундовского взаимодействия.

В то же время согласно пионерской работе де Жена [57] эффект двойного обмена приводит к взаимному подкосу магнитных моментов подрешеток антиферромагнетика, тем самым облегчая межузельные перескоки e_g электронов. В слабо электронно-допированных кубических оксидах с антиферромагнитным упорядочением G-типа, обладающих малой энергией магнитной анизотропии, вероятность перескоков электронов резко увеличивается. Более того, в кубической фазе оксидов электронные состояния зоны проводимости являются орбитально вырожденными [58,59], что обеспечивает изотропный характер перескоков e_g электронов. В результате быстрого движения допированных электронов с характерным временем межузельного перескока ($\tau_{\text{hop}} \sim 10^{-14}$ с) в манганите формируется фаза антиферромагнитного металла с высокой плотностью состояний на уровне Ферми [59] и подкошенной антиферромагнитной структурой локализованных t_{2g} спинов магнитных ионов Mn.

1.3 Магнитные неоднородности и фазовое расслоение

Для описания магнитного состояния манганитов часто используется модель магнитных поляронов. По аналогии с электростатическим поляроном, который представляет собой электрон, переносящий облако решеточных искажений (фононов) при движении в кристалле, магнитный полярон, представляющий ферромагнитную область, переносит ферромагнитное облако искажений в решетке. Основные концепции были сформулированы в работах Нагаева [60], Мотта [61], Касуя [62] еще в 70-х годах. Но в силу малости магнитных взаимодействий, отвечающих за формирование магнитных поляронов, по сравнению с силами кулоновского взаимодействия, данное явление еще недостаточно изучено.

Если рассматривать антиферромагнитную решетку, то, в наиболее простом виде, магнитный полярон можно представить в виде ферромагнитной области, окружающей электрон (рисунок 1.9).

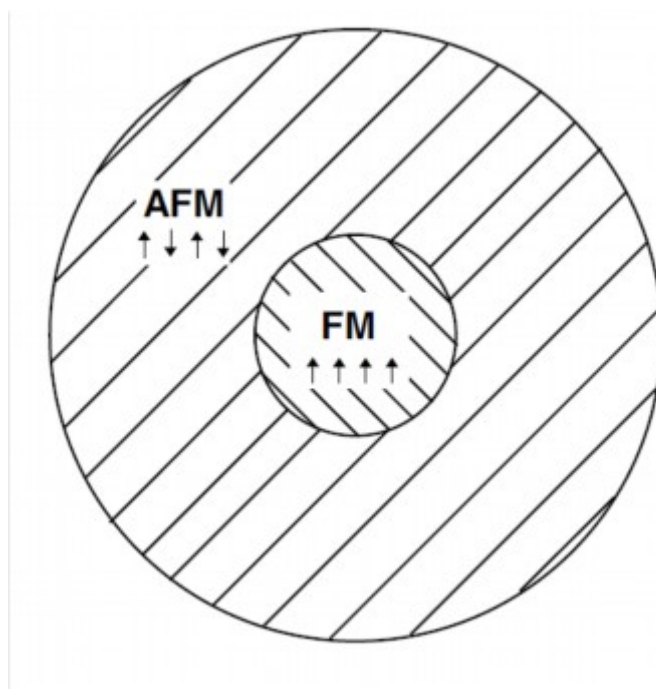


Рисунок 1.9 – Схема магнитного полярона. Ферромагнитная область (FM), формируемая электроном, внутри антиферромагнитной (AFM) решетки [63].

В поляронной модели допускаются следующие упрощения:

1. Континуальное приближение, позволяющее пренебречь дискретной структурой решетки.
2. Приближение эффективной массы: электрону приписывается эффективная масса, учитывающая как взаимодействия с потенциалом решетки, так и межэлектронные взаимодействия.

Полярон характеризуется размером области, радиусом полярона. При размерах, сопоставимых с параметром решетки, пренебрежение дискретной структурой становится некорректным.

Различают также связанные и автолокализованные магнитные поляроны. Связанный магнитный полярон привязан к дефекту решетки и при этом поляризует локализованные магнитные моменты ближайшего окружения. В случае связанного магнитного полярона имеется примесный уровень в запрещенной зоне, и подвижность первого носит активационный характер с соответствующей энергией активации E_a . Автолокализованный магнитный полярон находится в потенциальной яме, создаваемой обменным взаимодействием. Согласно [57], антиферромагнитное упорядочение ограничивает подвижность электронов. Магнитные поляроны при движении по узлам решетки переносят магнитные возмущения. В связи с этим создаются локальные искажения спиновой решетки, ограничивающие подвижность электрона. Поскольку движение носителей напрямую связано с проводящими свойствами, то важно различать, какой тип поляронов реализуется.

Одним из возможных вариантов также является модель Ян-Теллеровского полярона. При движении электрона от иона Mn^{3+} к Mn^{4+} переносятся искажения кислородных октаэдров. Например, в работе [64] отмечается, что Ян-Теллеровские поляроны обеспечивают проводимость в парамагнитном состоянии, а при локализации этих поляронов материал становится диэлектриком.

В [63] рассматриваются несколько возможных структур магнитного полярона с одним или несколькими перевёрнутыми на 180° локализованными $3t_{2g}$ спинами Mn (рисунок 1.10). Расчёты «из первых принципов» (DFT) формы ферромагнитных структур с минимальной энергией проводились для системы CaMnO_3 , [63]. В них было показано, что рассмотренные конфигурации энергетически выгоднее антиферромагнитного упорядочения, причём наиболее устойчивой из них оказалась конфигурация, состоящая из 7 атомов марганца.

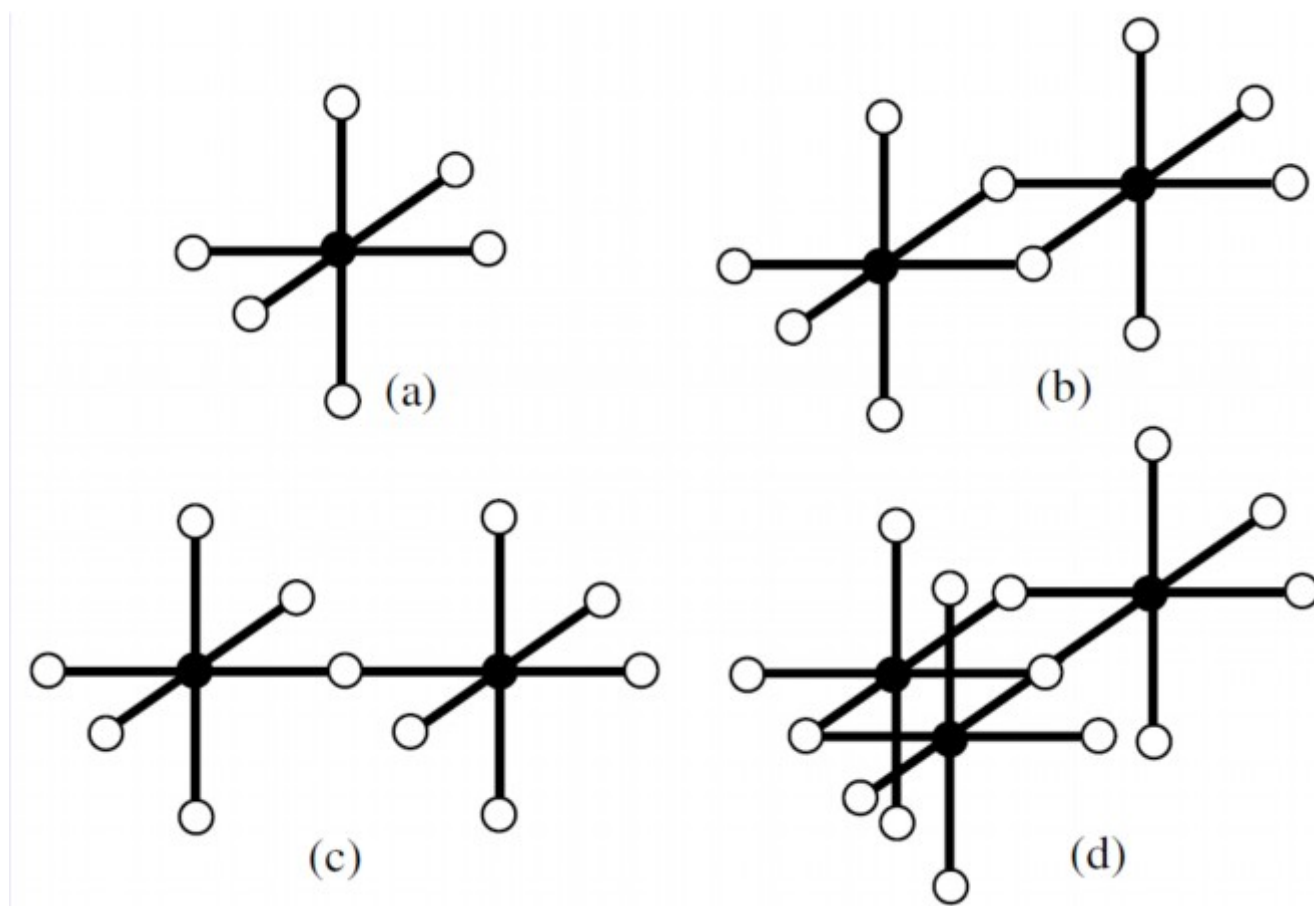


Рисунок 1.10 – Возможные формы ферромагнитных структур, формирующих магнитный полярон а) из 7 атомов; б) из 12 атомов; в) из 13 атомов; г) 17 атомов; черными кругами обозначены перевёрнутые $3t_{2g}$ спины [63].

В [65] отмечается, что поляроны могут разрушаться под действием внешнего магнитного поля, если оно превышает критическое значение, или при высоких температурах.

Появление металлической проводимости в манганитах обычно связывают с перколяционными переходами в системах с фазовым расслоением. А именно, с наличием проводящих ферромагнитных областей в антиферромагнитной матрице, которые по мере роста концентрации носителей или при уменьшении температуры увеличиваются и, начиная с некоторого критического значения [52, 53], перекрываются.

В первую очередь можно отметить, что фазовое расслоение возможно из-за особенностей синтеза. В этом случае существует химическая неоднородность образца, которая может проявляться как образование микроскопических или наноскопических включений дополнительных фаз или даже кластеров из атомов одного сорта. Также следует отметить, что фазовое расслоение обычно сопровождается нарушением магнитной структуры. Например, магнитные структуры G- и C-типа могут сосуществовать в различных пропорциях в зависимости от концентрации допирования [42, 46, 47, 59].

Остается открытым вопрос о характеристиках ферромагнитных неоднородностей при малых концентрациях допирования. Имеется множество результатов анализа фазового расслоения и оценок размеров ферромагнитных областей [11, 49, 66]. В некоторых работах [47, 67], однако, отмечается, что зародыши проводящей ферромагнитной фазы могут иметь различную форму, представляя собой одномерные или двумерные образования, которые предположительно формируются на границах фаз с магнитным, зарядовым, либо орбитальным упорядочением. В литературе не дается исчерпывающего ответа о том, какие области кристалла ответственны за формирование ферромагнитных неоднородностей. Высказываются предположения о том, что эти области связаны с граничными эффектами при фазовом расслоении, либо с наличием допирующего элемента в виде дефекта замещения.

В стехиометрическом соединении SrMnO_3 из данных нейтронографии [42] и намагниченности [68] определена температура ($T_N = 238 \pm 2$ К) фазового перехода

в магнитоупорядоченное состояние. Согласно данным ЯМР на поликристаллических образцах, неоднородное магнитное состояние реализуется при низких температурах $T < 50$ К, когда возникает локализация e_g электронов, которые могут рассматриваться как магнитные поляроны. Оценки энергии активации, E_a , поляронов по данным ЯМР ^{17}O [68] дают значения $E_a = 26 \pm 2$ мэВ, соответствующие данным $E_a = 25$ мэВ электропроводности монокристалла [66].

Принимая во внимание большую величину диэлектрической проницаемости ($\epsilon \sim 100$) кубического SrMnO_3 , для соединений с гетеровалентным допированием $\text{Sr}_{1-y}\text{La}_y\text{MnO}_3$ и $\text{Sr}_{1-x/2}\text{Ce}_{x/2}\text{MnO}_3$ было предложено [10] рассматривать движение e_g электронов в форме динамических поляронов Яна-Теллера (Рисунок 1.11а) с перенормированной массой m^* ($m^* \sim 10 m_e$ в области $T \ll T_N$).

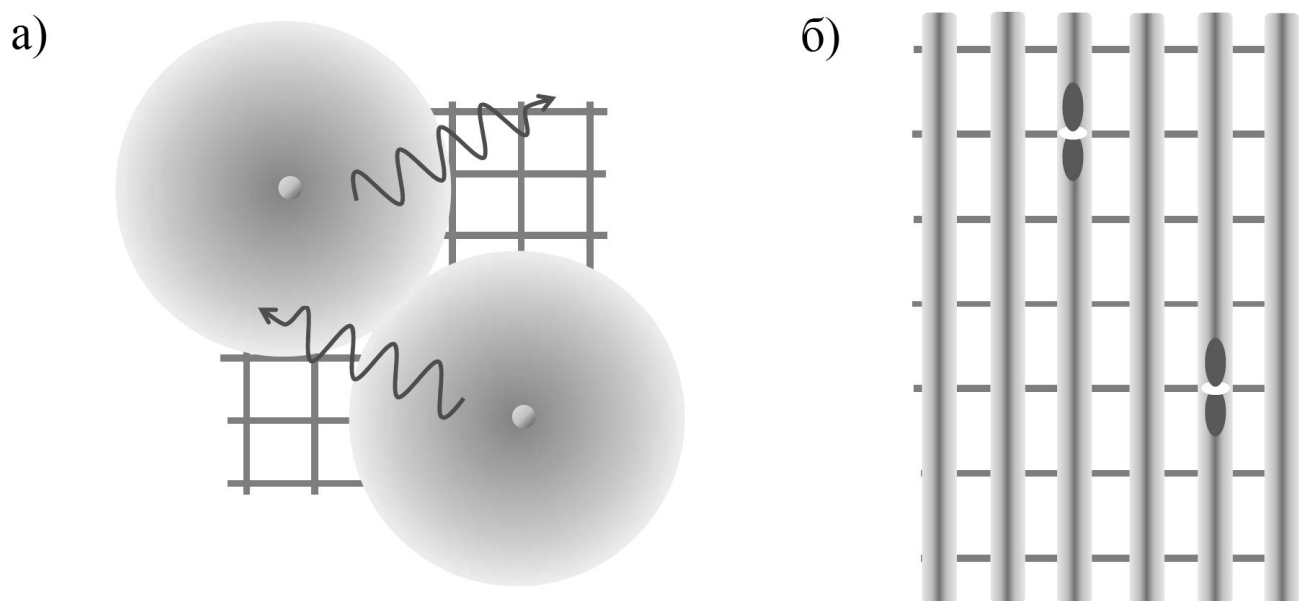


Рисунок 1.11 – (а) Разреженный газ динамических поляронов Яна-Теллера, создающих локальные искажения кубической структуры в $\text{Sr}_{1-y}\text{La}_y\text{MnO}_3$ и $\text{Sr}_{1-x/2}\text{Ce}_{x/2}\text{MnO}_3$ (y или $x/2 \sim 1-2\%$); (б) электроны на $3z^2-r^2$ орбитах, движущиеся квазиодномерно (y или $x/2 \sim 3-4\%$) [10].

Локальные искажения кубической структуры снимают орбитальное вырождение e_g уровней, формируя в зоне проводимости низкоэнергетические состояния с симметрией $3z^2-r^2$. В результате, движение электронов, возникающих

при допировании (далее «допированные электроны»), становится анизотропным с предпочтительными межузельными перескоками вдоль рёбер кубической элементарной ячейки (Рисунок 1.11б).

В предложенной микроскопической модели однородность антиферромагнитной металлической фазы может быть достигнута лишь при равномерном распределении допированных электронов по объёму кристалла. Это предположение подразумевает эффективное экранирование кулоновского потенциала вблизи примесных ионов ($\text{La}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$) и позволяет использовать модель «жесткой» e_g зоны при обсуждении устойчивости металлической фазы оксидов в терминах средней концентрации допированных электронов.

С ростом x взаимодействие поляронов приводит к формированию устойчивой антиферромагнитной фазы С-типа внутри менее устойчивой антиферромагнитной структуры G-типа. Однако, согласно результатам и расчетам [59], при $x < 0.04$, последняя является наиболее энергетически выгодной. При этом, для антиферромагнитного порядка С-типа характерно квазиодномерное движение ($3z^2-r^2$) Ян-Теллеровских поляронов, тогда как при упорядочении G-типа движение допированных электронов остается изотропным. Но для проверки выводов, сделанных на основе макроскопических измерений: намагниченности и электросопротивления, – необходимо привлекать локальные методы, позволяющие на микроуровне отслеживать распределение допированных электронов в кристалле.

1.4 Особенности метода ЯМР при исследовании манганитов

Магнитные неоднородности могут проявляться в измерениях полевой зависимости намагниченности и температурной зависимости магнитной восприимчивости из-за наличия ферромагнитного вклада. Однако их сложно отличить от подкоса антиферромагнитной решётки, так как данные методики являются макроскопическими и неселективными. Поэтому получить убедительную информацию о конкретных фазах на микроуровне напрямую из таких экспериментов не представляется возможным. В этом случае используются локальные методы, такие как нейтронография [69-71], ЭПР [72,73], ЯМР [43,74-80], рентгеновская спектроскопия [81,82]. Нейтронография широко используется для анализа магнитной структуры вещества и может дать информацию о размерах неоднородностей. Но учитывая размеры ферромагнитных областей сопоставимых с параметром решетки и, вероятно, их нерегулярное расположение в структуре, получение информации данным методом об их структуре и динамике является крайне затруднительным. Анализ электронной структуры с помощью ЭПР ограничен сложностью интерпретации, ввиду наложения множества физических эффектов, и не позволяет точно ответить на вопрос о пространственной локализации неоднородностей. Рентгеновская спектроскопия позволяет анализировать кристаллическую структуру и получить информацию о зонной структуре ниже уровня Ферми. Однако переходным металлам свойственны узкие пики в плотности электронных состояний, что не позволяет анализировать последние из-за низкого энергетического разрешения ~ 1 эВ.

Метод ЯМР является не только селективным к типу исследуемых ядер-зондов, но позволяет наиболее эффективно исследовать особенности магнитного и зарядового распределения, поскольку локальное магнитное поле на ядре-зонде напрямую определяет частоту детектирования ЯМР сигналов.

Исследование электронно-допированных манганитов с помощью ЯМР может быть реализовано на ядрах ^{17}O , ^{55}Mn , ^{87}Sr , ^{139}La . В таблице 1.2 приведены характеристики ядер-зондов [83]. Эти ядра имеют ядерный спин $I > 1/2$ и, следовательно, обладают квадрупольным моментом, позволяющим с атомным разрешением проанализировать распределения как спиновой, так и зарядовой плотностей в парамагнитном и магнитно-упорядоченном состояниях манганитов.

Таблица 1.2 – Характеристики ядер [83], используемых в качестве зондов ЯМР в манганитах $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{MnO}_3$.

Ядро	Спин, I	Естественное содержание (%)	Гирромагнитное отношение, $\gamma/2\pi$ (МГц/кЭ)
^{17}O	5/2	0.037	0.57718
^{55}Mn	5/2	100	1.05543
^{87}Sr	9/2	7.02	0.18452
^{139}La	7/2	99.91	0.60142

Регистрация спектров ЯМР на различных ядрах имеет свои особенности. Ядро ^{139}La является довольно удобным зондом из-за высокого естественного содержания изотопа и большой величины гирромагнитного отношения. Сигнал можно наблюдать во всем температурном диапазоне. Трудности же связаны с тем, что ^{139}La имеет большой спин $^{139}I = 7/2$ и значительный квадрупольный момент, $^{139}Q \sim 0.2$ барн, в результате чего спектры сильно уширяются. В слабо электронно-допированных манганитах количество La на формульную единицу мало, что дополнительно создает трудности, уменьшая сигнал почти на 2 порядка. В данном случае ЯМР на ядрах ^{139}La позволяет отслеживать локальные искажения структуры и распределение локальных полей вблизи допированного элемента.

Эксперименты ЯМР на ядрах ^{17}O являются уникальными. Кислород находится в первой координационной сфере иона Mn в манганитах. Это позволяет получать информацию о спиновых корреляциях и проследивать динамику носителей заряда связанную с двойным обменом в широком температурном диапазоне. Основная трудность при регистрации сигнала ^{17}O – это чрезвычайно низкое естественное содержание изотопа, 0.037%, а процедура обогащения сложна и связана с высокой стоимостью изотопа ^{17}O .

Регистрация сигналов ЯМР на ядрах ^{87}Sr является непростой задачей из-за малой величины гиромагнитного отношения и достаточно низкого природного содержания изотопа. Ядерный спин $^{87}I = 9/2$ и большой квадрупольный момент $^{87}Q = 0.15$ барн делает эксперименты на данном ядре особенно затруднительными. Но кубические манганиты удобны тем, что стронций находится в кубическом окружении. В этом случае спектральные линии резко сужаются, что позволяет отслеживать локальные искажения структуры и распределение локальных полей при наличии магнитных неоднородностей с разрешением порядка размеров элементарной ячейки.

Спектры ЯМР ^{55}Mn могут нести информацию о магнитном упорядочении и валентном состоянии ионов Mn и магнитном состоянии соединения. Сигнал ЯМР ^{55}Mn в твердом теле виден только в магнитоупорядоченном состоянии. Согласно [84] и множеству экспериментальных попыток сигнал в парамагнитной области не наблюдается, вероятно, из-за быстрой спин-спиновой релаксации. В магнетиках локальное поле на ядре ^{55}Mn определяется следующим выражением

$$^{55}h_{loc} = g\mu_B(A_i \langle S_i \rangle + \sum B_j \langle S_j \rangle) + H_0, \quad (1.3)$$

где $\langle S_i \rangle$ – собственный электронный спин иона марганца, $\langle S_j \rangle$ – электронные спины соседних ионов марганца, A_i и B_j – соответствующие сверхтонкие константы, H_0 – внешнее магнитное поле, g – множитель Ланде (g -фактор), μ_B – магнетон Бора. Основной вклад дает первое слагаемое, обозначающее сверхтонкое поле, пропорциональное суммарному спину нескомпенсированных

d-электронов марганца. В работе Фримэна [85] из расчетов сверхтонких констант A_i для ионов марганца были сделаны оценки, показывающие, что каждый электрон 3d оболочки создает на ядре сверхтонкое поле величиной примерно $h_i \sim 100$ кЭ. Таким образом, анализ спектров ЯМР ^{55}Mn позволяет определить валентное состояние ионов Mn и тип дальнего магнитного порядка, который формируют магнитные моменты этих ионов.

1.5 Задачи работы

Как отмечалось выше, вывод об однородности основного состояния с подкошенной антиферромагнитной решеткой в $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{MnO}_3$ ($x \leq 0.04$) противоречит общей тенденции возникновения перехода изолятор-металл вследствие перколяционного перехода. При малом допировании ($x \sim 1\%$) сложно ожидать перекрытия проводящих областей, для этого они должны быть довольно больших размеров по сравнению с параметром решётки, чтобы обеспечивать металлическую проводимость. Построенные фазовые диаграммы из-за наличия этих противоречий остаются неполными. Помимо этого, лишь в нескольких экспериментальных работах имеются данные о природе ферромагнитных областей [10,49,59,86].

Серия образцов, допированных путём создания кислородного дефицита, $\text{SrMnO}_{3-\delta}$ обсуждалась в работе [87]. По результатам ЯМР исследований был сделан вывод, что однородное состояние с металлическим типом проводимости при таком способе допирования не достигается, поскольку кислородные вакансии вносят случайные структурные дефекты, разрушая связи Mn-O-Mn, которые, скорее всего, и отвечают за эффекты быстрого движения допированных электронов при низких температурах [87].

Следует отметить, что данных об электронной динамике, которые важны для понимания физических процессов в электронно-допированных манганитах, крайне мало [88,89].

Исходя из вышесказанного, в настоящей работе были поставлены следующие задачи:

1. Получить данные о распределениях статических локальных магнитных полей и зарядовой плотности для установления особенностей основного магнитного состояния $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0, 0.02, 0.04$).

2. Выяснить возможные причины возникновения металлической проводимости в кубическом SrMnO_3 при слабом электронном допировании ($x = 0.02$) за счёт гетеровалентного замещения.

3. Исследовать низкочастотную спиновую динамику в широком диапазоне температур в электронно-допированных кубических манганитах с гетеровалентным замещением $\text{Sr}^{2+}/\text{La}^{3+}$ для определения степени локализации электронов.

2 Образцы и методика эксперимента

2.1 Синтез и структурная аттестация образцов

Образцы с гетеровалентным замещением были синтезированы Е.И. Константиновой и И.А. Леонидовым в Институте химии твердого тела УрО РАН; серия образцов с кислородным дефицитом синтезирована Б. Дабровски в Университете Северного Иллинойса, Де-Калб, Иллинойс, США. Обогащение изотопом кислорода производилось под руководством проф. А. Ю. Якубовского в Национальном исследовательском центре «Курчатовский институт».

Рентгеновская аттестация образцов проведена Е.И. Константиновой и И.А. Леонидовым в Институте химии твердого тела УрО РАН.

Образцы $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.02, 0.04$) были синтезированы с использованием цитрат-гель метода [90]. Тщательно размолотые химически чистые (99,9%) исходные реагенты SrCO_3 , La_2O_3 и Mn_2O_3 были взвешены в нужном количестве и помещены в кварцевую ампулу с азотной кислотой до полного растворения. После этого была добавлена лимонная кислота до образования однородной массы, которая была нагрета до возгорания. Полученный черный порошок был запрессован в таблетки толщиной 2 мм и диаметром 12 мм. Первоначально, таблетки были отожжены на воздухе при 900 °С в течение двух часов. Затем температура отжига была увеличена до 1300 °С, и после отжига в течение 10 часов при этой температуре образцы были охлаждены до комнатной температуры со скоростью 1°С/мин. Согласно результатам рентгеновской дифракции, образцы обладали гексагональной структурой: основная последовательность Брэгговских пиков соответствовала структуре $4H\text{-SrMnO}_3$ [91], а часть менее интенсивных рефлексов относились к структуре $6H\text{-SrMnO}_3$ [91].

Для получения образцов $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{MnO}_3$ со структурой кубического перовскита, C-SrMnO_3 , использовался двухступенчатый метод, ранее разработанный для похожих метастабильных соединений [92]. На первой стадии образцы нагревали в потоке газовой смеси 10% H_2 / 90% Ar до 1000 °С. Реакцию восстановления проводили в термоанализаторе Setaram TG-92 до достижения кислородного индекса в образцах $3-\delta \approx 2.55$. Рентгеноструктурный анализ показал, что образцы с кислородным дефицитом являются однофазными и соответствуют структуре $\text{Sr}_2\text{Mn}_2\text{O}_5$. На второй стадии синтеза образцы были отожжены на воздухе при 400 °С, пока кислородный индекс не достиг 3-х атомов на формульную единицу. Рентгеновская аттестация, выполненная при комнатной температуре, показала, что образцы после описанного двухступенчатого отжига являются однофазными. На рентгенограммах образцов (рисунок 2.1) все рефлексы соответствуют структуре кубического перовскита C-SrMnO_3 . По мере роста содержания лантана в $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{MnO}_3$ оксидах наблюдается сдвиг дифракционных линий в область меньших углов θ , указывая на увеличение размера элементарной ячейки. Параметры элементарной ячейки, a , образцов приведены в таблице 2.1. На основании известных зависимостей, $a(\delta) = a(\delta = 0.0) + 0.425\delta$, постоянной решетки от кислородного дефицита [92] и от гетеровалентного допирования $a(x) = a(x = 0.0) + 0.103x$ [42], где $a(x = 0.0) = 3.8050 \pm 0.0004 \text{ \AA}$, можно считать, что нестехиометрия по кислородному индексу определяется лишь точностью измерения параметра решетки и составляет $\delta < 0.0025$ в образцах с гетеровалентным замещением.

Наряду с образцами $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{MnO}_3$ в работе были исследованы поликристаллические образцы кубического $\text{SrMnO}_{3-\delta}$ ($\delta < 0.007$), синтезированные согласно следующей процедуре [68]. Синтез был произведен в два этапа из стехиометрического состава SrCO_3 и MnO_2 . На первом этапе были приготовлены таблетки однофазного кислород-дефицитного перовскита $\text{SrMnO}_{2.61}$ из реагентов, отожженных в потоке аргона (с содержанием O_2 около 10 ppm или ниже). На втором этапе таблетки $\text{SrMnO}_{2.61}$ были размолоты в порошок со средним размером

частиц ~ 75 мкм. Порошок обогащен изотопом ^{17}O путем отжига (24 часа $T = 500^\circ\text{C}$) в потоке кислорода ($P_{\text{O}_2} \approx 1$ атм) содержащего $\sim 70\%$ ^{17}O -изотопа. Обогащенный порошок медленно охлаждался в печи до комнатной температуры в течение 26 часов. Из серии $\text{SrMnO}_{3-\delta}$, в качестве исходного образца, был выбран и исследован образец с наименьшим отклонением от стехиометрии, $\delta = 0.0024$, далее для удобства восприятия этот индекс будет опущен.

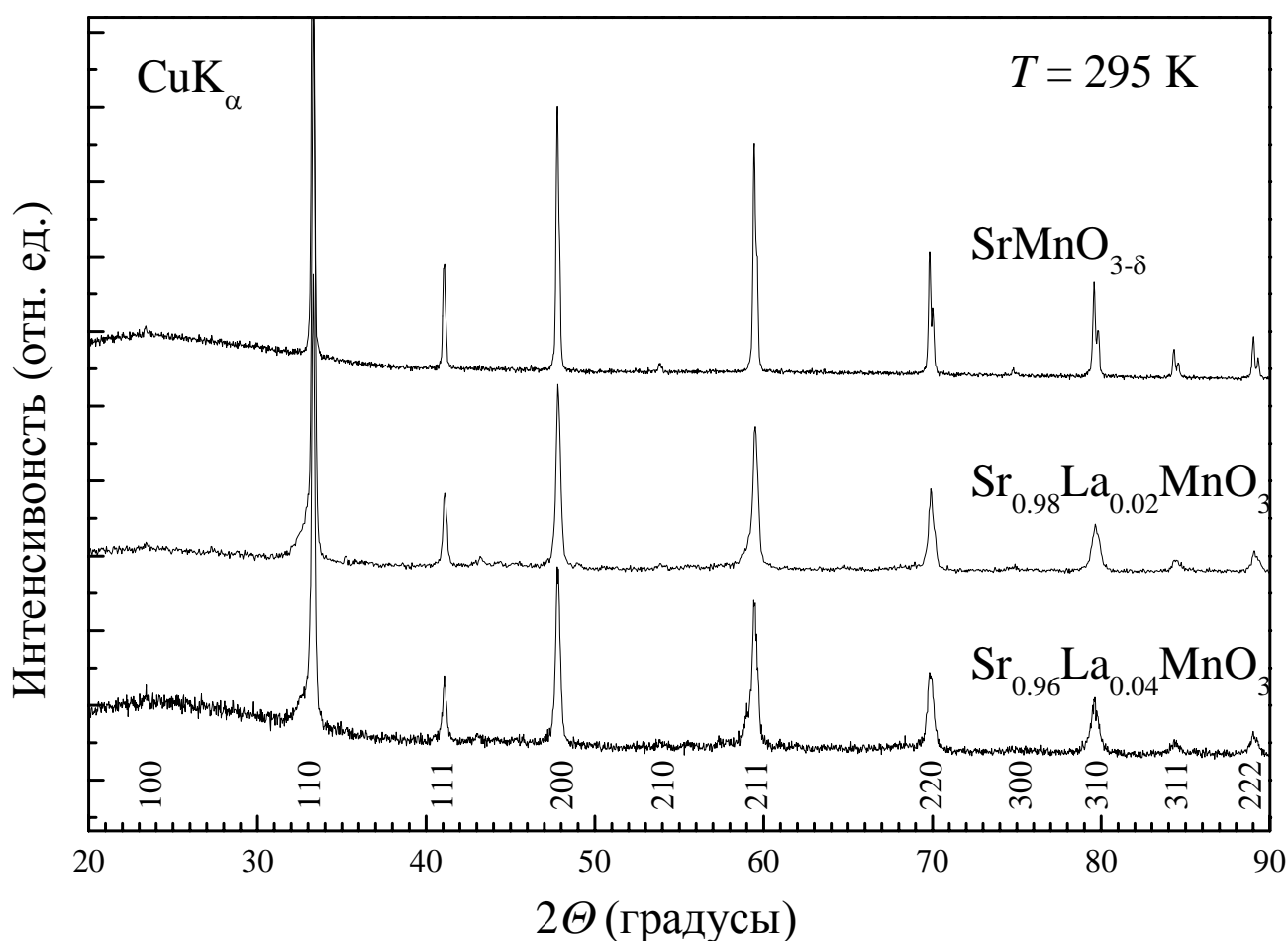


Рисунок 2.1 – Рентгеновские рефлектограммы поликристаллических образцов $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ ($x = 0.00, 0.02, 0.04$) при комнатной температуре (символом θ обозначен угол Брэгговского рассеяния).

Таблица 2.1 – Постоянные решетки исследуемых образцов $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{MnO}_3$, полученные из рентгеноструктурного анализа.

Образцы	Постоянная решетки, a ($T = 295$ К) (Å)
$\text{SrMnO}_{3-\delta}$ ($\delta = 0.0024$)	3.8062 ± 0.0004
$\text{Sr}_{0.98}\text{La}_{0.02}\text{MnO}_3$	3.8068 ± 0.0006
$\text{Sr}_{0.96}\text{La}_{0.04}\text{MnO}_3$	3.8095 ± 0.0008

2.2 Экспериментальное оборудование

Магнитные измерения проводились А. В. Королёвым в Институте физики металлов УрО РАН с использованием SQUID магнетометра MPMS-5 (Quantum Design) в диапазоне магнитных полей от 100 Э до 50 кЭ при температурах от 2 К до 330 К и на вибрационном магнетометре PPMS-9 (Quantum Design) в диапазоне температур от 4 К до 300 К во внешних магнитных полях до $H \leq 90$ кЭ.

Основная часть экспериментов по ЯМР ^{17}O , ^{87}Sr , ^{139}La проведена в Институте физики металлов УрО РАН на спектрометре ЯМР фирмы «Bruker» AVANCE III – 500WB в магнитном поле $H_0 = 117.468$ кЭ, в диапазоне температур от 4.2 К до 450 К. Охлаждение/нагревание образца осуществлялось от комнатной температуры со скоростью ≈ 100 К/час с временем стабилизации на заданной температуре 30 минут. Точность установленного значения температуры ± 0.5 К обеспечивалась дополнительным Au-Fe термопарным датчиком, находящимся на расстоянии 2 см от образца.

Измерения спектров ЯМР ^{55}Mn в нулевом внешнем магнитном поле были выполнены на модернизированном [93] импульсном фазокогерентном спектрометре ЯМР SXP 4-100 фирмы “Bruker” в Институте физики металлов УрО РАН. Достижение заданной температуры производилось в парах жидкого азота/гелия после непосредственного погружения термостата радиочастотной ячейки ЯМР в хладагент. Температуры термостата и образца регулировались с

помощью нагревательного элемента из константанового провода. Контроль температуры образца выполняли с использованием платинового термометра сопротивления, расположенного вблизи образца на внутренней полости термостата.

Дополнительные измерения спектров ЯМР ^{87}Sr для определения природы уширения линий и проверки воспроизводимости результатов были проведены на том же спектрометре ЯМР SXP 4-100 в магнитном поле $H_0 = 92.810$ кЭ, создаваемом сверхпроводящим соленоидом фирмы «Oxford Instruments».

2.3 Регистрация спектров ЯМР

Регистрация спектров с шириной линии большей, чем полоса частот $1/\tau$, где τ – длительность радиочастотного импульса, осуществлялась с помощью суммирования спектров на равноотстоящих частотах $\Delta\omega$. Этот интервал $\Delta\omega$ выбирался меньшим, чем возбуждаемая полоса частот $1/\tau$.

Метод регистрации состоял в возбуждении сигнала спинового эха, *echo*, парой радиочастотных импульсов $\tau_{\pi/2} - t_{\text{delay}} - \tau_{\pi/2} - \text{echo}$ с длительностью импульса $\tau_{\pi/2} = 2$ мкс и последующем комплексном Фурье-преобразовании второй половины сигнала эха. Сдвиг спектральных линий определялся относительно частоты ларморовской прецессии магнитных моментов ядер ^{87}Sr в поле H_0 : $^{87}\nu_0 = 21.675$ МГц. Время между $\pi/2$ -импульсами $t_{\text{delay}} = 200$ мкс, временем повторения импульсной последовательности от $t = 150$ мс при комнатной температуре до $t = 10$ с при 20 К.

Регистрация спектров ЯМР на ядрах ^{17}O была выполнена во внешнем магнитном поле $H_0 = 117.468$ кЭ в диапазоне температур от 4.2 К до 400 К. В качестве эталона $^{17}K = 0$ использован сигнал ^{17}O от H_2O для определения сдвигов

линий относительно $^{17}\nu_0 = ^{17}\gamma H_0 = 67.800$ МГц. В качестве эталона сдвига $^{87}K = 0$ использовался водный раствор 0.01 М SrCl₂.

Спектры ЯМР на ядрах ^{55}Mn регистрировались в нулевом внешнем магнитном поле в диапазоне температур от 4.2 К до 255 К. Сигнал спинового эха возбуждался последовательностью радиочастотных импульсов « $\tau_{\pi/2} - t_{\text{delay}} - \tau_{\pi/2} - \text{echo}$ » с длительностью импульса $\tau_{\pi/2} =$ от 1 до 2 мкс, временем между импульсами $t_{\text{delay}} = 14$ мкс, временем повторения импульсной последовательности $t = 13$ мс. Из-за очень большой ширины спектральных линий регистрировалась интегральная интенсивность сигнала в каждой точке по частоте. Для корректной регистрации сигналов с различным эффектом усиления в каждой точке подбиралась оптимальная мощность радиочастотных импульсов, при фиксированной длительности $\tau_{\pi/2}$.

Спектры ЯМР ^{139}La получены во внешнем магнитном поле $H_0 = 117.468$ кЭ в диапазоне температур от 110 К до 350 К ($\tau_{\pi/2} = 1.2$ мкс, $t_{\text{delay}} = 15$ мкс, $t = 5$ мс), а также в нулевом внешнем магнитном поле при температурах 4.2 К и 77 К ($\tau_{\pi/2} = 1.2$ мкс, $t_{\text{delay}} = 80$ мкс, $t = 10$ мс). Сдвиги ^{139}K определялись относительно частоты ларморовской прецессии $^{139}\nu_0 = 70.648$ МГц.

2.4 Измерения времён релаксации

Время спин-спиновой релаксации ядер ^{55}Mn , T_2 , измерялось на максимумах линий при помощи импульсной последовательности « $\tau_{\pi/2} - t_{\text{delay}} - \tau_{\pi/2} - \text{echo}(2t_{\text{delay}})$ ». Величина T_2 определялась стандартно, по результату аппроксимации одноэкспоненциальной зависимостью. Также T_2 измерено в отдельных частях спектра, где наблюдался другой коэффициент усиления сигнала.

Время спин-решеточной релаксации ядер ^{87}Sr , T_1 , измерялось по уменьшению интегральной интенсивности сигнала спинового эха в серии экспериментов с переменным временем повторения, t , импульсной последовательности « $\tau_{\pi/2} - t_{\text{delay}} - \tau_{\pi/2} - \text{echo}(2\tau, t)$ ». Время между импульсами выбрано $t_{\text{delay}} = 200$ мкс. Также T_1 измерялось с помощью стандартной инвертирующей последовательности « $\tau_{\pi} - t_{\text{delay}} - \tau_{\pi/2} - t_{\text{delay}} - \tau_{\pi/2} - \text{echo}$ » при комнатной температуре, чтобы убедиться в правильности полученных значений. Величина T_1 определялась в результате аппроксимации одноэкспоненциальной зависимостью массива данных $\text{echo}(t > 0.5T_1)$.

Измерения времени спин-спиновой релаксации ^{87}Sr , T_2 , были выполнены на пике линии ЯМР центрального перехода в широком диапазоне температур с использованием стандартной импульсной последовательности « $\tau_{\pi/2} - t_{\text{delay}} - \tau_{\pi} - \text{echo}(2t_{\text{delay}})$ ». Величина T_2 определялась как интервал $2t_{\text{delay}}$, в течение которого сигнал эха, $\text{echo}(2t_{\text{delay}})$, уменьшается в e раз относительно начального значения.

Для остальных ядер были сделаны оценки времён релаксации, чтобы убедиться в корректности выбора параметров импульсной последовательности ($t > 5T_1$).

2.5 Анализ формы линии

Гамильтониан взаимодействующих ядерных спинов можно записать в следующем виде [78]:

$$H = H_Z + H_Q + H_{IS} , \quad (2.1)$$

H_Z – вклад Зеемановского взаимодействия, пропорционален внешнему магнитному полю H_0 ,

$$H_Z = \gamma_n \hbar H_0 I_Z, \quad (2.2)$$

где γ_n – ядерное гиромагнитное отношение, \hbar – циклическая постоянная Планка, H_0 – внешнее магнитное поле, I_Z – проекция спина ядра на направление магнитного поля.

В выражении (2.1) H_Q – гамильтониан квадрупольного взаимодействия, который отличен от нуля в случае ядерного спина $I_Z > 1/2$. Это слагаемое описывает взаимодействие электрического квадрупольного момента ядра eQ с градиентом электрического поля (ГЭП) окружающих ионов,

$$H_Q = \frac{e^2 Q V_{ZZ}}{4I(2I-1)} \left\{ 3I_Z^2 - I^2 + \frac{\eta}{2} (I_x - I_y) \right\}, \quad (2.3)$$

где I_i – компоненты оператора ядерного спина I в главных осях тензора ГЭП, η – параметр асимметрии тензора ГЭП, связанного с главными значениями тензора ГЭП, $V_{\alpha\alpha}$, следующим образом:

$$\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}}, \quad |V_{zz}| \geq |V_{xx}| \geq |V_{yy}|, \quad \sum V_{\alpha\alpha} = 0. \quad (2.4)$$

Величины $V_{\alpha\alpha}$ представляют собой вторые пространственные производные электростатического потенциала φ , создаваемого окружающими ионами на данном ядре. Характерная квадрупольная частота ν_Q определена как:

$$\nu_Q = \frac{3e^2 Q |V_{zz}|}{2\hbar I(2I-1)}, \quad (2.5)$$

Третье слагаемое H_{IS} в гамильтониане (2.1) относится к магнитному сверхтонкому взаимодействию. Его представляют в виде:

$$H_{IS} = -\gamma_n \hbar I_i K_{ij} H_j, \quad (2.6)$$

где I_i – компоненты оператора ядерного спина в системе координат главных осей тензора ГЭП, K_{ij} – тензор магнитных сдвигов, H_j – наведенное сверхтонкое поле на ядре, создаваемое электронным окружением.

В зависимости от относительной величины слагаемых в (2.1), возможны несколько разновидностей экспериментов:

1. ЯМР во внешнем магнитном поле [78] (наиболее распространённый), при зеемановском взаимодействии H_Z превышающем остальные, т.е. $\gamma_n H_0 \gg \nu_Q$, $\gamma H_0 \gg |\gamma_n K_{ij} H_j|$.
2. Ядерный квадрупольный резонанс [94], в нулевом внешнем магнитном поле $H_0 \sim 0$, $\nu_Q \gg |\gamma_n K_{ij} H_j|$.
3. ЯМР в локальном поле [95,96], в нулевом внешнем магнитном поле $H_0 \sim 0$, $|\gamma_n K_{ij} H_j| \gg \nu_Q$.

Моделирование спектров ЯМР проводилось в программе «Simul», разработанной Геращенко А.П. и доработанной Садыковым А.Ф. в лаборатории кинетических явлений ИФМ УрО РАН [97,98].

В системе координат, связанных с главными осями ГЭП тензор магнитных сдвигов K_{ij} из уравнения (2.6) принимает диагональный вид K_i . Следуя [99], для описания тензора сдвигов в программе используются изотропная K_{iso} , аксиальная K_{ax} , анизотропная K_{aniso} составляющие:

$$\begin{aligned}
 K_{iso} &= \frac{1}{3}(K_x + K_y + K_z), \\
 K_{ax} &= \frac{1}{6}(2K_z - K_x - K_y), \\
 K_{aniso} &= \frac{1}{2}(K_y - K_x).
 \end{aligned}
 \tag{2.7}$$

Данные параметры используются для описания сдвигов в парамагнитной и магнитоупорядоченной областях (см. Главу 4).

Расчет относительных интенсивностей линий в спектрах ЯМР ^{87}Sr и ^{55}Mn проводился с учетом поправок на время спин-спиновой релаксации соответствующих спектральных компонент.

3 Неоднородное магнитное состояние $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0, 0.02, 0.04$)

Как было сказано выше, одной из основных проблем в исследовании манганитов является вопрос об основном состоянии, в котором имеется конкуренция антиферромагнитного (АФ) сверхобменного взаимодействия между локализованными спинами (в данном случае, на ионах Mn) и ферромагнитным (ФМ) двойным обменным взаимодействием локализованных спинов и делокализованных допированных электронов [55,100]. В магнитоупорядоченной фазе основное состояние допированных манганитов $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{MnO}_3$ и $\text{Ca}_{1-y}\text{La}_y\text{MnO}_3$ ($x, y > 0.7$ для дырочного [101-103] и $x < 0.1$ [10,42], $y < 0.1$ [11,49,50,64,104] для электронного допирования) рассматривается как неоднородный антиферромагнетик со статическими ФМ нанобластями.

Исходное соединение SrMnO_3 (кубический, $Pm\bar{3}m$; $T_N = 238$ К [46,105]) имеет АФ решетку G-типа, формируемую электронами ионов Mn^{4+} ($^3t_{2g}^0e_g$; $S = 3/2$). Гетеровалентное замещение Sr^{2+} на La^{3+} или Ce^{4+} , соответственно, вносит один или два дополнительных электрона в e_g зону, сдвигая полупроводник к переходу в состояние с металлическим типом проводимости. Даже выше комнатной температуры, в парамагнитной фазе, электросопротивление, ρ , уменьшается на несколько порядков при очень малом допировании ($x \sim 0.01$ [10], $y \sim 0.02$ [90]) и наблюдается металлический характер проводимости ($d\rho/dT > 0$). Такое поведение и при низких температурах, с учетом слабого допирования (1 электрон на 100 ионов Mn), указывает на возможность реализации однородной фазы подкошенного АФ металла. Однако, в АФ фазе G-типа при низких температурах величина остаточного сопротивления $\rho \sim 10^{-2}$ Ом·см [10] остается значительно выше ожидаемой для состояния АФ металла [57,59].

Происхождение ФМ вклада при низких температурах в изотермах перемангничивания остается противоречивым [10,66,91]: имеет ли место

неоднородное магнитное состояние или же это ФМ вклад подкошенной АФ структуры G-типа однородной металлической фазы де Жена [57]?

3.1 Свойства $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0, 0.02, 0.04$) по данным магнитных измерений

3.1.1 Результаты измерений магнитной восприимчивости

На рисунке 3.1 приведены температурные зависимости магнитной восприимчивости, χ , полученные при охлаждении в магнитном поле $H = 90$ кЭ для поликристаллических образцов $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0, 0.02, 0.04$). Можно выделить следующие особенности: слабо изменяющаяся величина восприимчивости вплоть до низких температур $T \sim 80$ К; зависимости $\chi(T)$ не описываются законом Кюри-Вейсса $\chi = \frac{C}{T-\theta}$ в парамагнитной области при $240 \text{ К} < T < 280 \text{ К}$, а для $x = 0$ даже при высоких температурах; наблюдается рост восприимчивости при увеличении x .

Температура перехода в антиферромагнитную фазу, T_N , определялась по положению максимума производной магнитной восприимчивости по температуре $d\chi/dT$ (вставка на рисунке 3.1). Значения температур Нееля, T_N , приведены ниже в таблице 3.1. Полученные величины согласуются с данными по дифракции нейтронов для исходного, $x = 0$, образца [42], а также с результатами магнитных измерений на монокристаллических образцах [10]. Локальный максимум $T_{N2} \approx 100 \pm 20$ К в $d\chi/dT$ для образца $x = 0.04$, вероятно, указывает на формирование АФ структуры С-типа [42] для части образца (вставка на рисунке 3.1). Для образца $x = 0.02$ в парамагнитной области при $T > 280$ К данные $\chi(T)$ удовлетворительно описываются законом Кюри-Вейсса $\chi = \frac{C}{T-\theta}$ с отрицательной величиной константы Вейсса, $\theta = -108 \pm 16$ К (рисунок 3.2а). Отрицательный знак θ свидетельствует о доминирующем антиферромагнитном обменном

взаимодействии в решетке магнитных ионов Mn. Однако неравенство $|\Theta| < T_N$ указывает на наличие конкурирующего ФМ вклада. В большом магнитном поле, $H = 90$ кЭ, имеет место подкос антиферромагнитной решетки вдоль направления поля, что приводит к появлению дополнительной ФМ компоненты восприимчивости.

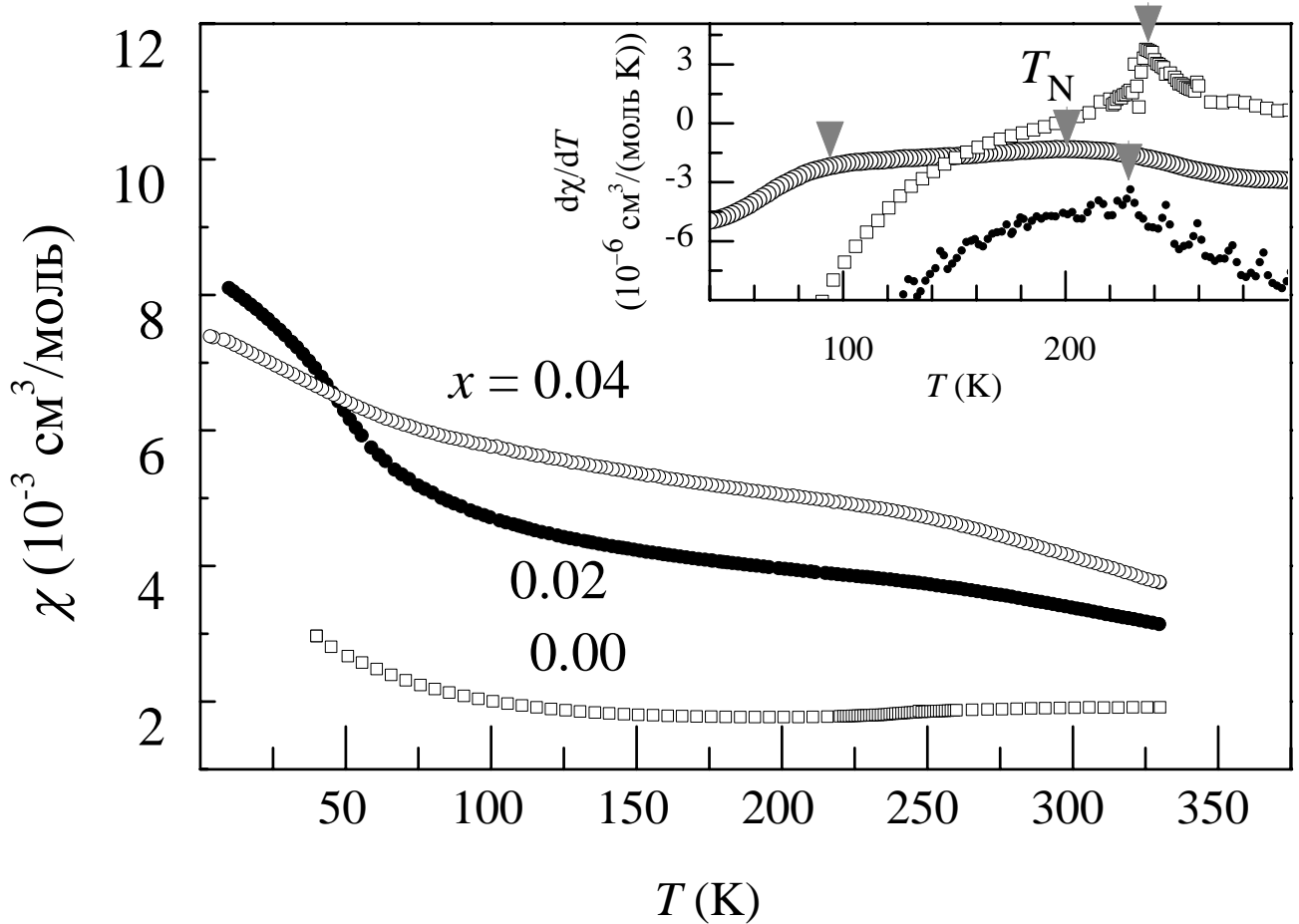


Рисунок 3.1 – Температурная зависимость магнитной восприимчивости, $\chi(T)$, манганитов $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.0$ (\square), 0.02 (\bullet), 0.04 (\circ)), полученная при охлаждении в магнитном поле $H = 90$ кЭ. Вставка: производная восприимчивости, $d\chi/dT$, в зависимости от температуры; стрелки указывают на точку фазового перехода, T_N .

Таблица 3.1 – Значения температур Нееля для исследуемых манганитов $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{MnO}_3$.

Соединение	SrMnO_3	$\text{Sr}_{0.98}\text{La}_{0.02}\text{MnO}_3$	$\text{Sr}_{0.96}\text{La}_{0.04}\text{MnO}_3$
T_N (К)	238 ± 2	230 ± 5	200 ± 10

В магнитном поле $H = 100$ Э ($x = 0.02$) зависимость $\chi(T)$ становится немонотонной с широким максимумом вблизи T_N и резким ростом при $T < 50$ К (рисунок 3.2b). В малых полях подмагничивание АФ решетки не так велико, а потому собственный ФМ вклад выражен более чётко. Аппроксимация данных $\chi(T)$ при $T > 315$ К законом Кюри-Вейсса приводит к значению константы Вейса $\Theta = 295 \pm 15$ К (вставка на рисунке 3.2b). Положительный знак этой величины свидетельствует о развитии ФМ неустойчивости в парамагнитной фазе манганита.

Поскольку для образца $x = 0.04$ (рисунок 3.1) наблюдается сосуществование антиферромагнитных фаз G- и C-типа, что отмечалось также в работе [42], а для образца $x = 0.02$ регистрируется только одна АФ фаза, то в дальнейшем основной акцент в работе будет сделан на образце $x = 0.02$.

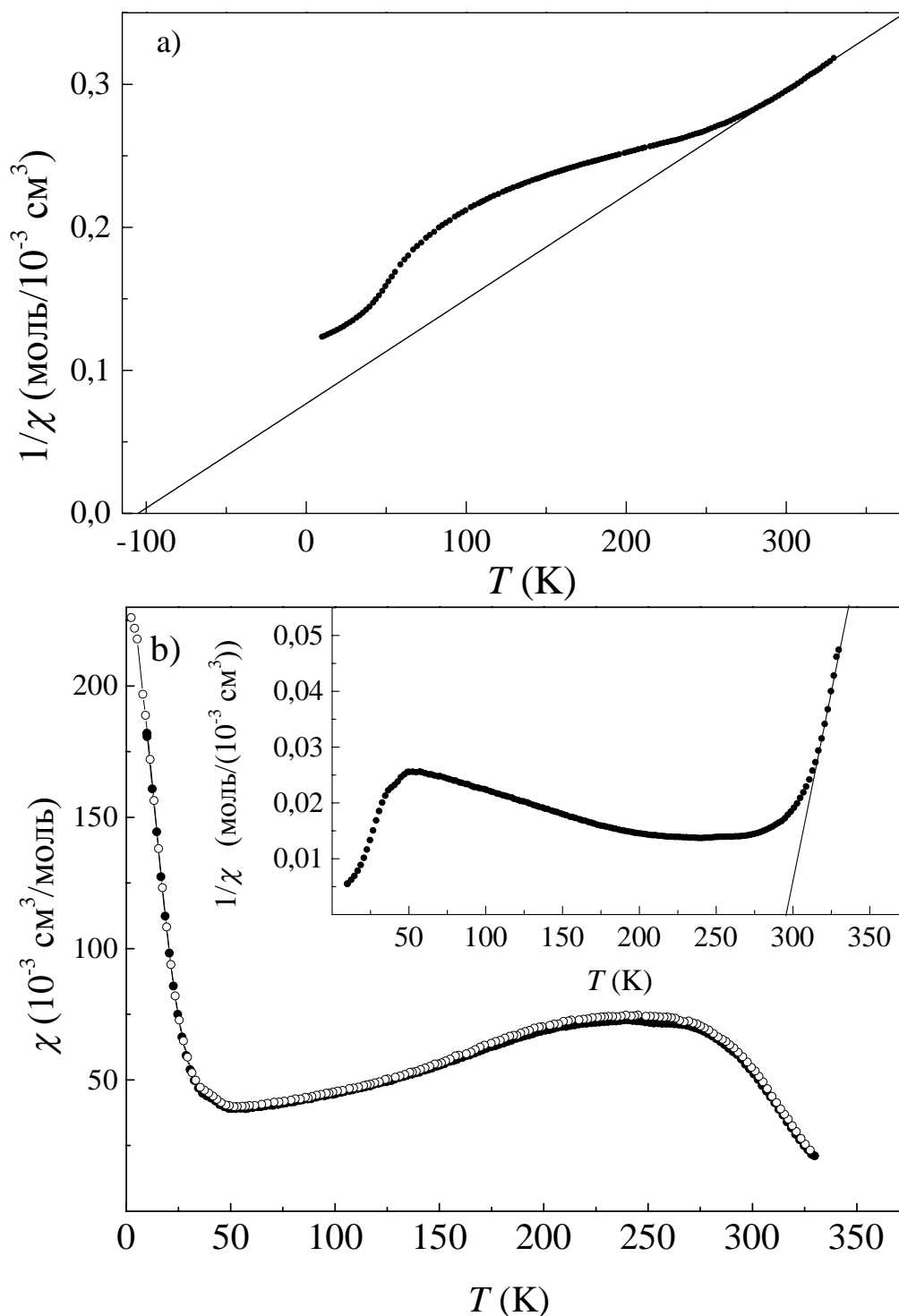


Рисунок 3.2 – (а) Обратная величина магнитной восприимчивости $1/\chi$, полученная при охлаждении в магнитном поле $H = 90$ кЭ, в зависимости от температуры для поликристаллического $\text{Sr}_{0.98}\text{La}_{0.02}\text{MnO}_3$ (б) Температурная зависимость магнитной восприимчивости $\chi(T)$ поликристаллического манганита $\text{Sr}_{0.98}\text{La}_{0.02}\text{MnO}_3$ после охлаждения в нулевом внешнем поле (\circ) и в магнитном поле $H = 100$ Э (\bullet). На вставке приведена обратная величина магнитной восприимчивости $1/\chi$ в зависимости от температуры. Тонкие линии – результат аппроксимации законом Кюри-Вейсса.

3.1.2 Изотермы перемагничивания

Кривые намагничивания для исходного соединения, $x = 0$, получены после охлаждения в магнитном поле $H = 50$ кЭ (рисунок 3.3). Нелинейная зависимость намагниченности при $T < 40$ К свидетельствует о наличии статической ФМ компоненты в АФ фазе.

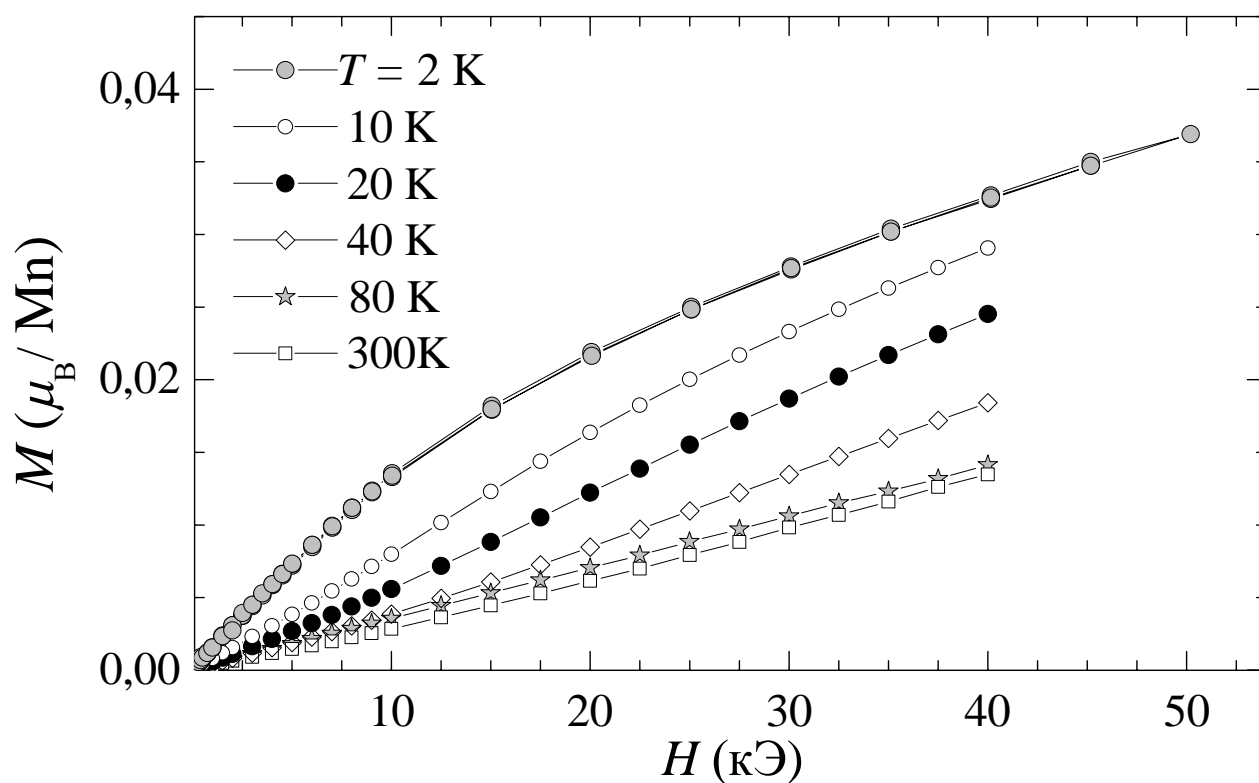


Рисунок 3.3 – Зависимости намагниченности от магнитного поля $M(H)$ для SrMnO_3 при температурах от 2 К до 300 К.

Кривые перемагничивания для $x = 0.02$ получены после охлаждения от 330 К до 10 К в магнитном поле $H = 90$ кЭ (рисунок 3.4).

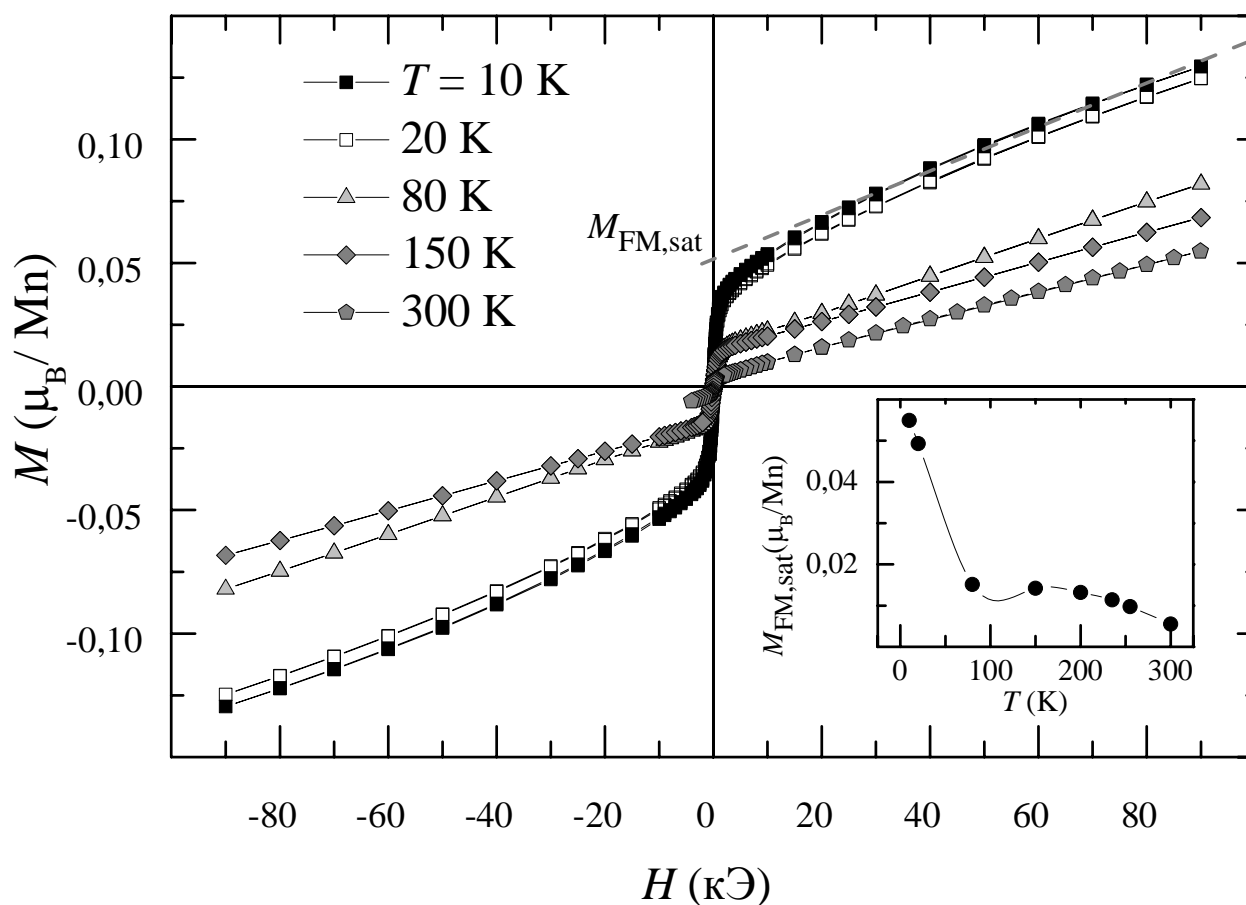


Рисунок 3.4 – Зависимости намагниченности от магнитного поля $M(H)$ для $\text{Sr}_{0.98}\text{La}_{0.02}\text{MnO}_3$ при температурах от 10 К до 300 К. На вставке изображена температурная зависимость намагниченности насыщения $M_{\text{FM,sat}}$ ферромагнитной компоненты намагниченности.

Полевую зависимость намагниченности $M(H)$ в АФ фазе можно представить в виде суммы двух вкладов: $M(H) = M_{\text{AF}} + M_{\text{FM}}$, где линейная часть намагниченности M_{AF} , соответствует подкосу АФ решетки в сильном магнитном поле. Этот подкос АФ решетки при $T > 80$ К приблизительно одинаковый для $x = 0.02$ и $x = 0$, судя по наклону $M_{\text{AF}}/H = 6 \cdot 10^{-4}$ ($\mu_B/(\text{Mn кЭ})$).

Нелинейная по полю ФМ компонента $M_{\text{FM}}(H) = M(H) - M_{\text{AF}}(H)$ выходит на насыщение $M_{\text{FM,sat}}$ при $H > 30$ кЭ. Увеличение $\chi(T)$ в области температур $T < 80$ К, наиболее вероятно, связано с ФМ компонентой намагниченности M_{FM} , которая имеет наибольшую крутизну роста dM_{FM}/dH в магнитном поле, меньшем поля

насыщения ($H < H_{\text{sat}}$). Температурная зависимость $M_{\text{FM,sat}}$ (вставка на рисунке 3.4) имеет несколько существенных особенностей: с ростом температуры около $T \approx 80$ К происходит резкое уменьшение $M_{\text{FM,sat}}$; при температурах выше T_N вклад ферромагнитной компоненты намагниченности не исчезает $|M_{\text{FM,sat}}| > 0$; наблюдается очень малая величина гистерезиса, $\Delta H < 80$ Э, во всём диапазоне температур.

Для образца $x = 0.04$ при $T \leq 150$ К наблюдается ненулевая величина остаточной намагниченности (рисунок 3.5), которая предположительно связана с дополнительной магнитной фазой С-типа. Особенностью полевой зависимости намагниченности при $T > 80$ К является безгистерезисное поведение $M(H)$ для $x = 0$ [87] и $x = 0.02$, $H_c \leq 20$ Э, характерное для суперпарамагнитных частиц [106]. Исходя из этого, можно предполагать наличие ферромагнитных нанобластей.

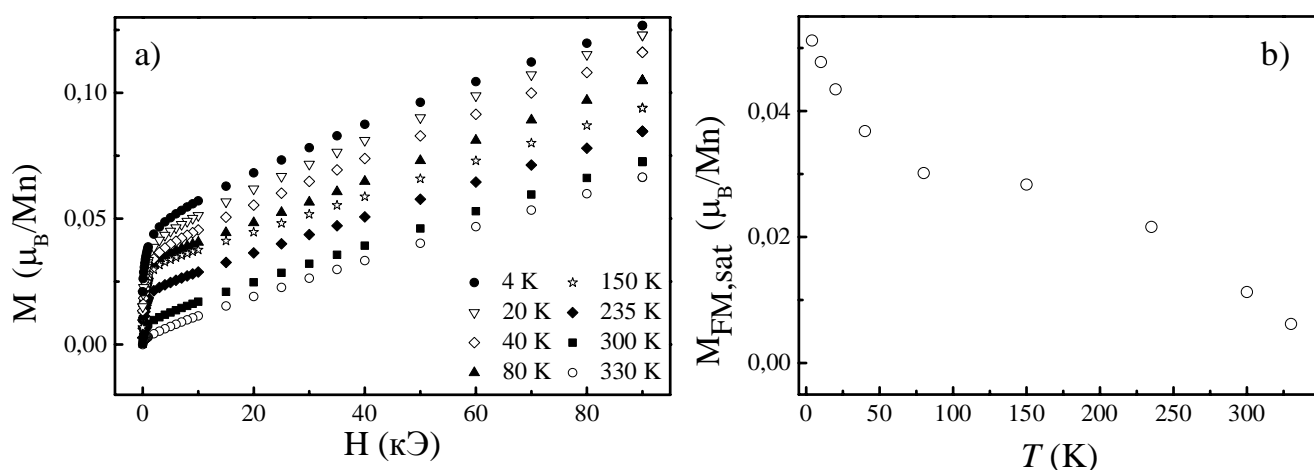


Рисунок 3.5 – (а) Зависимости намагниченности от магнитного поля $M(H)$ для $\text{Sr}_{0.96}\text{La}_{0.04}\text{MnO}_3$ при температурах от 4 К до 330 К. (б) Температурная зависимость намагниченности насыщения $M_{\text{FM,sat}}$ ферромагнитной компоненты намагниченности.

Чтобы прояснить вопрос основного магнитного состояния были получены и проанализированы ЯМР на ядрах ^{55}Mn , поскольку именно подрешетка Mn претерпевает магнитное упорядочение. Это позволит на микроуровне установить наличие (или отсутствие) нескольких магнитных фаз.

3.2 Спектры ЯМР ^{55}Mn в магнитоупорядоченной фазе $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0, 0.02, 0.04$)

Сигнал ЯМР ^{55}Mn в магнитоупорядоченном состоянии при отсутствии внешнего магнитного поля H_0 можно наблюдать на частоте ν_L в локальном поле, которое обусловлено сверхтонким взаимодействием ядра марганца с электронным окружением:

$$2\pi\nu_L/^{55}\gamma = ^{55}h_{loc} = g\mu_B(A_i \langle S_i \rangle + \sum B_j \langle S_j \rangle), \quad (3.1)$$

Величина сверхтонкого поля, согласно расчётам Фримена [85], а также множеству экспериментальных работ, начиная с [84], создаваемая каждым электроном собственной 3d оболочки составляет $h_i \sim 100$ кЭ (первое слагаемое в правой части). Вклад второго слагаемого зависит от ближайшего окружения спина S_i . Таким образом, спектральные линии, соответствующие различной валентности или различному типу магнитного упорядочения ионов Mn, будут существенно отличаться. Помимо этого, высокий коэффициент η радиочастотного усиления сигнала, обусловленный резким увеличением электронной намагниченности ферромагнетика в малых полях, позволяет сразу же идентифицировать линию ЯМР от ферромагнетика и, возможно, эффекты, связанные с поворотом или подкосом локальных магнитных моментов [95].

По спектрам ^{55}Mn (рисунок 3.6), полученным для трёх образцов с различной степенью допирования, можно утверждать, что наблюдаются две неоднородно-уширенные линии. Линия (AFM), максимум которой соответствует ларморовской частоте $^{55}\nu_L = (^{55}\gamma/2\pi)^{55}h_{loc,i} = 264$ МГц, обусловлена сигналом от ионов Mn^{4+} , формирующих АФ порядок в данных манганитах [43,84]. Менее интенсивная линия (FM), сдвинутая в область более высоких частот (от 360 до 400 МГц), относится к ферромагнитным областям ($\langle ^{55}h_{loc,i} \rangle \approx 360$ кЭ). Обычно сигнал в этой области частот в допированных манганитах соответствует проводящим областям

с ФМ упорядочением [43,84]. В этих областях дальний ФМ порядок возникает в результате двойного обмена, предполагающего очень быстрые флуктуации $Mn^{3+} \leftrightarrow Mn^{4+}$ валентного состояния ионов марганца. Также о ферромагнитном упорядочении говорит большой коэффициент усиления радиочастотного поля ($\eta \sim 10^2$), что свидетельствует о малой величине поля магнитной анизотропии в ФМ областях.

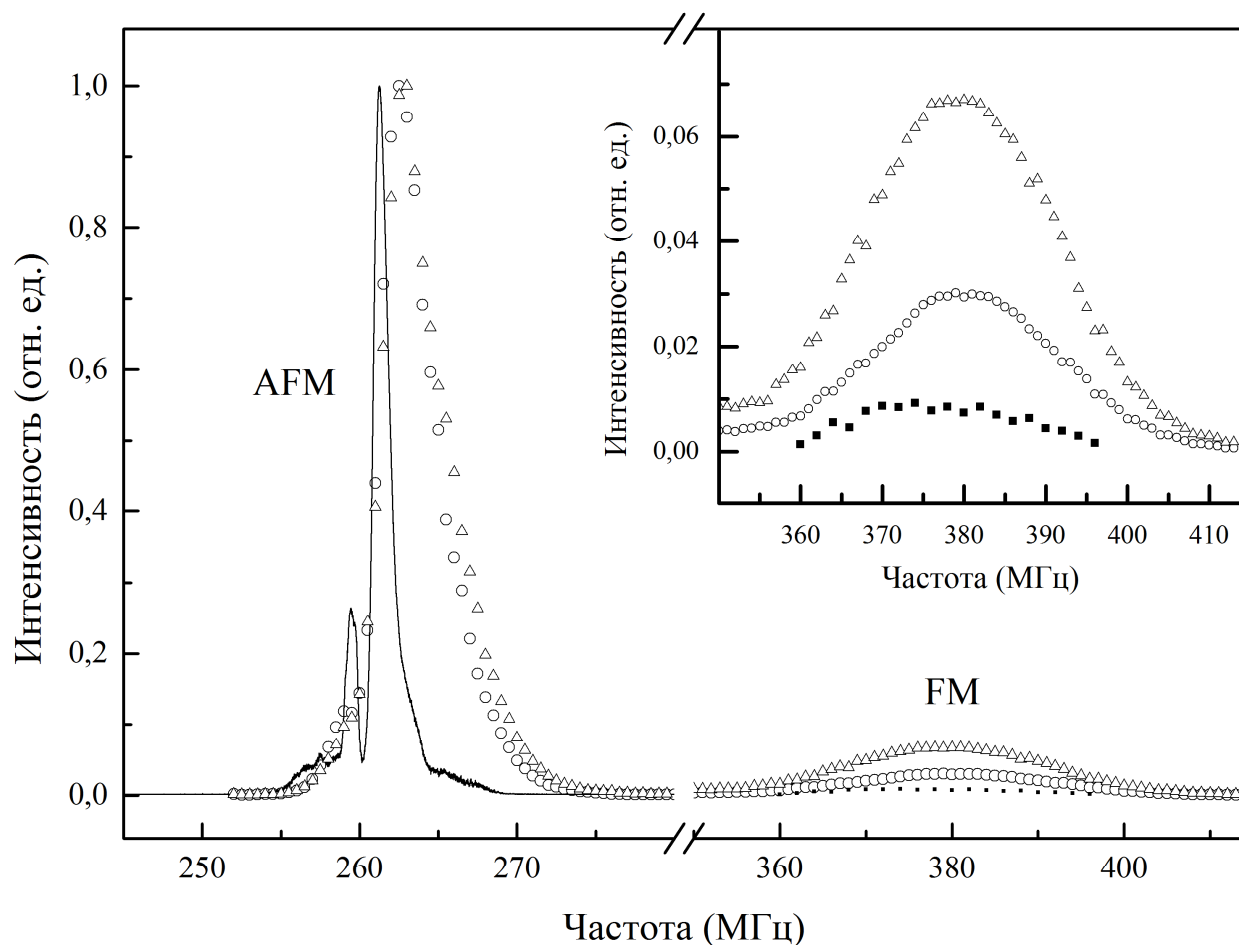


Рисунок 3.6 – Спектры ЯМР ^{55}Mn в $Sr_{1-x}La_xMnO_3$: $x=0$ (■), 0.02 (○), 0.04 (△), зарегистрированные в локальном поле ($H_0 \approx 0$ Э) при $T = 4.2$ К. AFM и FM обозначены линии Mn, относящиеся к антиферромагнитному и ферромагнитному упорядочению соответственно. На вставке изображена линия FM в увеличенном масштабе.

Можно заметить (рисунок 3.6), что интенсивность линий FM увеличивается пропорционально электронному допированию (для $x = 0$ за счёт нестехиометрии по кислородному индексу $\delta = 0.0024$), что соответствует росту объемной доли ФМ

областей (или концентрации ионов Mn^{3+} , вовлеченных в механизм двойного обмена). Высокочастотная половина AFM линии имеет небольшой коэффициент усиления ($\eta \sim 10$), что может быть связано со статическим спиновым подкосом (согласно грубым оценкам $2^\circ-10^\circ$ в нулевом внешнем магнитном поле) части AF решетке вблизи FM областей, а также с тем, что границы FM областей не являются четкими. К сожалению, точно оценить объемную долю FM областей по относительной интенсивности AFM и FM линий ЯМР ^{55}Mn не удастся из-за экспериментальных особенностей записи спектров в различных диапазонах частот, а также отличающихся релаксационных характеристик и коэффициентов усиления в различных частях линий.

Таким образом, наличие двух линий в спектрах ЯМР ^{55}Mn свидетельствует о *неоднородном* магнитном состоянии, при $T < T_N$, представляющим собой AF матрицу с включениями FM областей, относительный суммарный объем которых пропорционален величине электронного допирования x .

При повышении температуры обе линии в спектре ЯМР ^{55}Mn образца $Sr_{0.98}La_{0.02}MnO_3$ смещаются в область меньших частот (рисунок 3.7), причем FM линия видна для температур выше точки Нееля (до $T = 255$ K).

Частота, соответствующая максимуму линии, определяет среднее магнитное поле, наведенное на ядрах ^{55}Mn . Эта величина, называемая ларморовской частотой, ν_L , как известно [43,95], пропорциональна подрешеточной намагниченности, являющейся параметром порядка. Поэтому можно использовать критическое уравнение [107], переписав его в виде:

$$\nu_L(T) = \nu_{L,max} \left(1 - \frac{T}{T_C}\right)^\beta, \quad (3.2)$$

где T_C – температура Кюри (Нееля), β – критический коэффициент, $\nu_{L,max}$ – максимальное значение ларморовской частоты (при минимальной температуре).

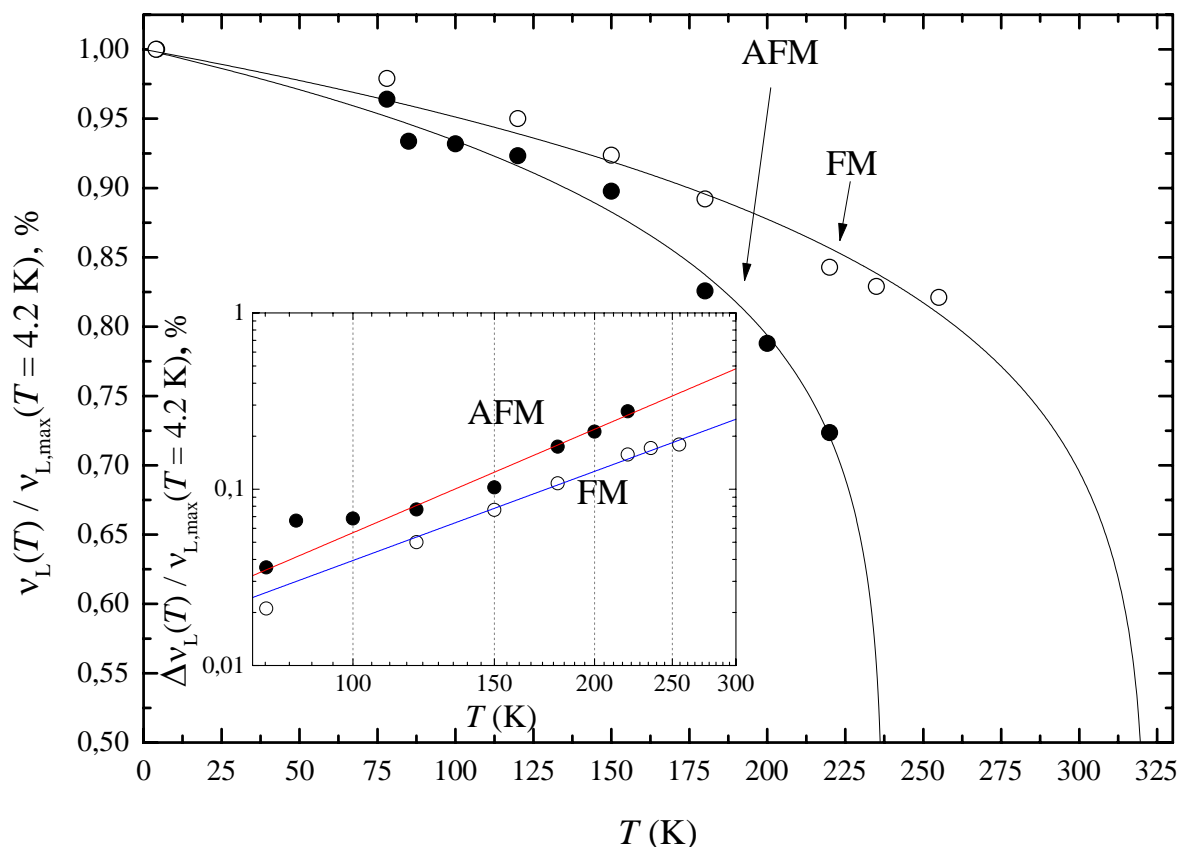


Рисунок 3.7 – Температурные зависимости относительной ларморовской частоты, $\nu_L(T)/\nu_{L,\max}(T = 4.2 \text{ K})$, приведены для антиферромагнитной структуры в $\text{Sr}_{0.98}\text{La}_{0.02}\text{MnO}_3$ (AFM-линия) (●) и для ферромагнитных областей (FM-линия) (○) по данным ЯМР ^{55}Mn в локальном поле (линиями обозначены результаты аппроксимации). На вставке приведена зависимость относительного изменения ларморовской частоты от температуры $\Delta\nu_L(T)/\nu_{L,\max}(T = 4.2 \text{ K})$.

Анализируя экспериментальные данные для температурной зависимости относительной ларморовской частоты $\nu_L(T)/\nu_{L,\max}(T = 4.2 \text{ K})$ (рисунок 3.7), и используя выражение (3.2), мы получим для AFM линии: $T_N = 233 \pm 5 \text{ K}$, $\beta = 0.13 \pm 0.02$; для FM линии: $T_C = 320 \pm 40 \text{ K}$, $\beta = 0.13 \pm 0.02$. Температура Нееля для АФ матрицы, как видно, получается достаточно близкой к величине, ранее определенной из данных восприимчивости. Температура Кюри для ФМ областей больше температуры Нееля, что также согласуется с данными магнитных измерений, так как ферромагнитный вклад в намагниченность, как уже

отмечалось, не исчезает даже при комнатной температуре. Более того, закон Кюри-Вейса описывает поведение восприимчивости в малом поле (вставка на рисунке 3.2) только для температур $T > 315$ К, что очень близко к полученному значению T_C . Необычными получаются величины критических коэффициентов. Известно, что для трехмерного гейзенберговского антиферромагнетика следует ожидать $\beta = 0.33$ [108]. Полученные коэффициенты свидетельствуют о пониженной размерности характерных обменных взаимодействий в данном манганите. Можно предположить, что либо форма ФМ областей отличается от сферической, как было показано в расчетах [86] для дырочно-допированных манганитов, либо области не обладают выраженной анизотропией, но характер их движения анизотропный.

Построив зависимость относительного изменения ларморовской частоты ν_L , которая пропорциональна локальной намагниченности M , от температуры (вставка на рисунке 3.7), можно определить, какому магнитному состоянию соответствует спектр магнонов. Относительное изменение намагниченности, согласно [95], в ферромагнетике имеет зависимость $\Delta M/M \sim T^{3/2}$, тогда как для антиферромагнетика в первом приближении характерна зависимость $\Delta M/M \sim T^2$. Мы получаем удовлетворительное согласие $\Delta \nu_L/\nu_L \sim T^b$ для ферромагнитной ($b = 1.7 \pm 0.2$) и для антиферромагнитной ($b = 2.0 \pm 0.2$) линий. Это ещё раз показывает, что магнитные состояния определены корректно.

Температурная зависимость ларморовской частоты, $\nu_L(T)$, для ФМ линии в спектре ЯМР ^{55}Mn характеризует поведение с температурой локальной намагниченности ФМ областей, последняя пропорциональна среднему электронному моменту на ионах марганца [95]. Полученная из измерений макроскопической намагниченности температурная зависимость величины $M_{\text{FM,sat}}$ (вставка на рисунке 3.4) характеризует изменение суммарной намагниченности ФМ областей, которая определяется концентрацией электронных моментов ионов марганца в этих областях. Видно, что поведение этих величин с температурой существенно отличается. Величина $M_{\text{FM,sat}}$ немонотонно возрастает при

понижении температуры, причем максимальный рост начинается как раз ниже температуры $T \sim 77$ К. Подобное поведение свидетельствует об увеличении суммарной концентрации электронных моментов марганца в ФМ областях при понижении температуры. Этот рост может быть связан как с увеличением количества самих областей, так и с увеличением объема области.

Чтобы прояснить, с чем связаны ФМ области, и объяснить резкое увеличение $M_{FM,sat}$ ниже температуры $T \sim 80$ К (рисунок 3.8), в оксиде $Sr_{0.98}La_{0.02}MnO_3$ была измерена интенсивность в точке максимума ФМ линии ($H_0 \approx 0$ Э; $\nu \approx 380$ МГц) в диапазоне температур от 4 К до 77 К. При этом интенсивность, $^{55}int(FM\text{-line})$, рассчитывалась с учетом температурной зависимости времени спин-спиновой релаксации и нормировалась как $^{55}int(FM\text{-line}) = M_0 = M \cdot \exp(-(2t_{delay}/T_2))$ [79]. Известно, что ядерная намагниченность ведёт себя по закону Кюри вплоть до сверхнизких температур. Поэтому, следует ожидать, что интенсивность линии будет обратно пропорциональна температуре $^{55}int(FM\text{-линия}) \sim N_{FM}/T$. При повышении температуры наблюдается резкое уменьшение $M_{FM,sat}$, что связано с уменьшением доли, $N_{FM} \sim ^{55}int(FM\text{-line}) \cdot T$, ионов Mn (примерно в 3 раза), ферромагнитно связанных двойным обменом и дающих вклад в интенсивность линии ЯМР ^{55}Mn . Исходя из этого, можно заключить, что при повышении температуры до 80 К примерно 2/3 ионов Mn перестают формировать ФМ области, а в термически стабильных областях сохраняется ФМ упорядочение.

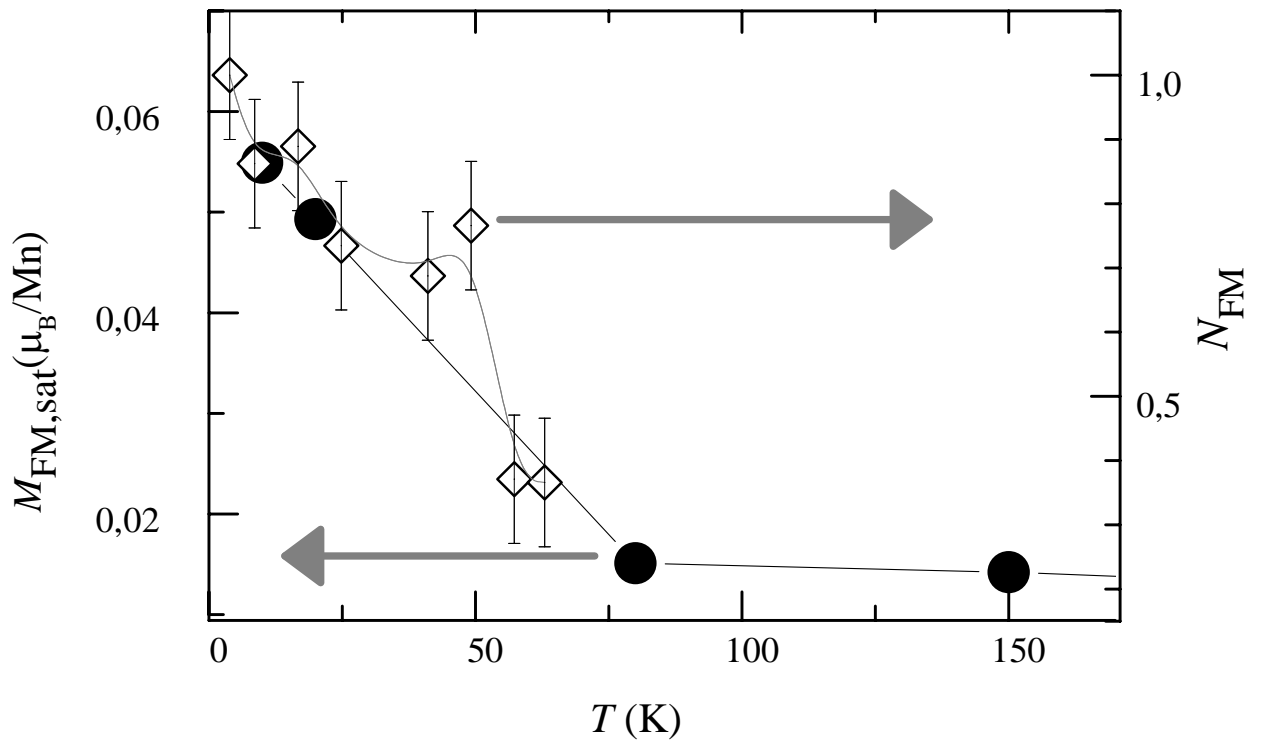


Рисунок 3.8 – Зависимость от температуры ферромагнитной компоненты намагниченности насыщения $M_{FM,sat}(T)$ – (●) ($Sr_{0.98}La_{0.02}MnO_3$) и доли, N_{FM} – (◇), атомов Mn, связанных ферромагнитно, и дающих вклад в интенсивность линии ЯМР ^{55}Mn ($Sr_{0.98}La_{0.02}MnO_3$; $H_0 \approx 0$ Э; $\nu = 380$ МГц): $^{55}int(FM\text{-line}) \sim N_{FM}/T$.

3.3 Суперпарамагнитное поведение ферромагнитных нанобластей

Намагниченность термически неустойчивых ФМ областей представлена в координатах Ланжевена [109] $M(H, T) - M(H, T = 150 \text{ К})$ от H/T (рисунок 3.9а). Пунктирной прямой на рисунке 3.9а показан наклон функции Ланжевена в слабых магнитных полях: $M = (p_{\text{eff}}^2/3k_B)H/T$, с величиной эффективного магнитного момента ФМ домена $p_{\text{eff}} = 23 \pm 5 \mu_B$. В этой области температур намагничивание ФМ областей (рисунок 3.4) происходит подобно наблюдаемому для ансамбля однодоменных наночастиц с пренебрежимо малой анизотропией формы. В качестве примера возможной реализации такой ФМ области в кубическом $\text{Sr}_{0.98}\text{La}_{0.02}\text{MnO}_3$ приводится фрагмент подрешётки ионов Mn, центрированный на атоме лантана (рисунок 3.9б). Здесь используется идея об ионной ловушке на Ln^{3+} , выдвинутая для манганитов в 1955 году [110]. Локализованный внутри фрагмента допированный электрон, вызывая переворот спинов четырех ионов $\text{Mn}^{4+}(\uparrow)$, формирует связанный (bound) магнитный полярон с $m_{\text{MP}} = 25 \mu_B$. К сожалению, расчёты для данного случая не проводились, а приведённые в [63] формы полярона (рисунок 1.11) имеют меньший эффективный магнитный момент и более низкую симметрию.

В случае формирования связанного магнитного полярона вблизи иона La должно возникать дополнительное локальное поле, которое можно определить из экспериментов ЯМР в нулевом внешнем магнитном поле (см. раздел 4.2).

Как было показано выше, при повышении температуры, $T > 80 \text{ К}$, не все ФМ области разрушаются, а остается часть термически устойчивых ФМ областей, по всей видимости, связанных с группированием допированных ионов La в соседних элементарных ячейках, что отмечалось и для $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{MnO}_3$ в [33], поскольку ФМ вклад, $T_c = 320 \pm 40 \text{ К}$ ($x = 0.02$), в ФМ компоненту $M_{\text{FM, sat}}$ кривых перемагничивания не исчезает даже при комнатной температуре (рисунки 3.4 и 3.5б).

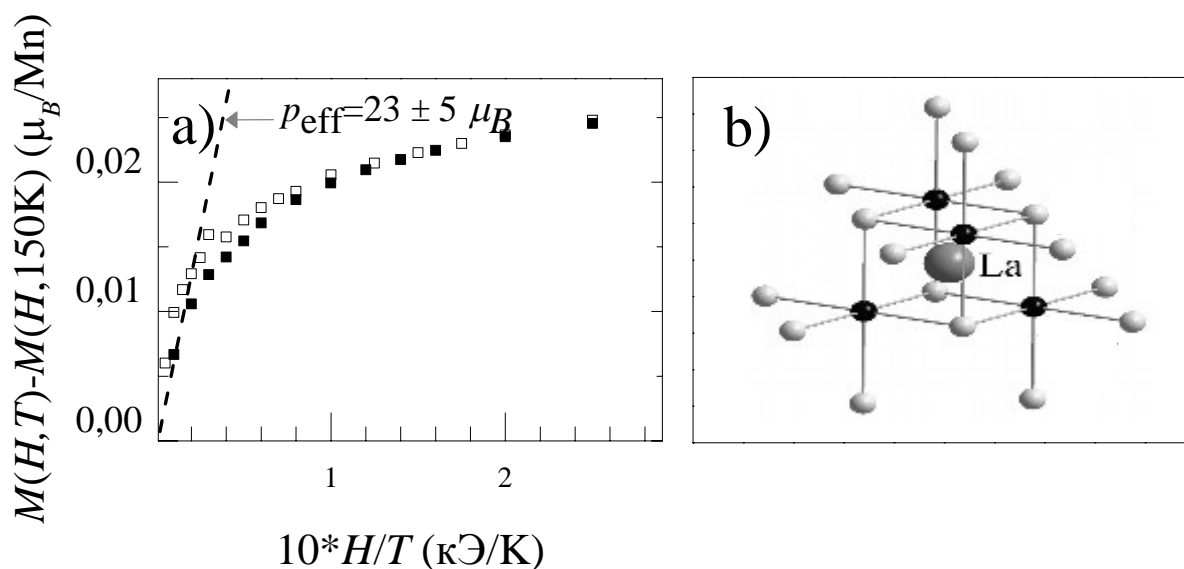


Рисунок 3.9 – (а) Намагниченность $M(H, T)$ в координатах Ланжевена для $\text{Sr}_{0.98}\text{La}_{0.02}\text{MnO}_3$: $T = 10$ К (■); $T = 20$ К (□); наклон пунктирной прямой соответствует константе Кюри с величиной $p_{\text{eff}} = 23 \pm 5 \mu_B$. (б) Структура связанного магнитного полярона, центрированного на лантане ($m_{\text{Mn}} = 25 \mu_B$). Черным цветом обозначены ионы Mn, локализованные $3t_{2g}$ спины которых были перевернуты в направлении подрешётки ионов Mn, обозначенных белым.

Температура перехода термически устойчивых ФМ областей в парамагнитное состояние $T_c = 320 \pm 40$ К близка к температуре Кюри ФМ фаз манганитов $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{MnO}_3$ с большей концентрацией лантана: $0.3 < x < 0.8$ [35]. Эти устойчивые ФМ области не могут быть связаны с дополнительной примесной фазой, поскольку рентгеновская дифракция (рисунок 2.1) показывает однофазность образцов.

Выводы к главе 3

В электронно-допированных кубических манганитах $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0, 0.02, 0.04$) реализуется неоднородное магнитное состояние, представляющее собой АФ решетку с ФМ нанобластями (фазовая диаграмма более сложная, чем предполагалась ранее [10,34]).

В кубических манганитах $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.02$) в области температур $T < 80$ К формируются ферромагнитные нанобласти, которые можно рассматривать как связанные магнитные поляроны с $p_{\text{eff}} = 23 \pm 5 \mu_B$.

Результаты, изложенные в главе 3, представлены в работах автора [A1, A2, A3].

4 Пространственное распределение допированных электронов в $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0, 0.02, 0.04$)

4.1 Спектры ЯМР ^{87}Sr в парамагнитной и магнитоупорядоченной фазах

Поскольку, как было показано в предыдущей главе, в электронно-допированных кубических манганитах реализуется неоднородное магнитное состояние, то встает вопрос о размерах ФМ областей. Предположение о форме и размерах ФМ областей, приведённое в разделе 3.3, следует из результатов макроскопических измерений. Однако, чтобы внести ясность, необходимо привлекать локальные методы. Этот вопрос затрагивается в работах по нейтронной дифракции и спектроскопии поглощения рентгеновских лучей (XAS) в электронно-допированных манганитах [33,42,47], однако ввиду очень малых размеров (10 Å - 40 Å) подобных областей, в этих работах дифракционные пики сильно уширены и имеют малую интенсивность, потому не позволяют получить более детальную информацию о магнитных наноструктурных особенностях.

Как уже отмечалось, характеристики ядра ^{87}Sr (ядерный спин $^{87}I = 9/2$ и большой квадрупольный момент $^{87}Q = 0.15$ барн) позволяют с помощью ЯМР отслеживать локальные искажения структуры и распределение локальных полей при наличии магнитных неоднородностей с разрешением порядка размеров элементарной ячейки. На рисунке 4.1 приведены спектры ЯМР ^{87}Sr , полученные в поликристаллических образцах оксидов $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.00, 0.02, 0.04$). Спектры состоят из линии центрального перехода ($m_I = -1/2 \leftrightarrow +1/2$) с относительной интенсивностью 15%, расположенной на широком пьедестале неразрешенных сателлитных линий остальных ($2I - 1 = 8$) переходов. Подобная неразрешенная структура спектра ЯМР квадрупольных ядер ($I > 1/2$) обычно регистрируется в порошке несовершенных кубических кристаллов [69].

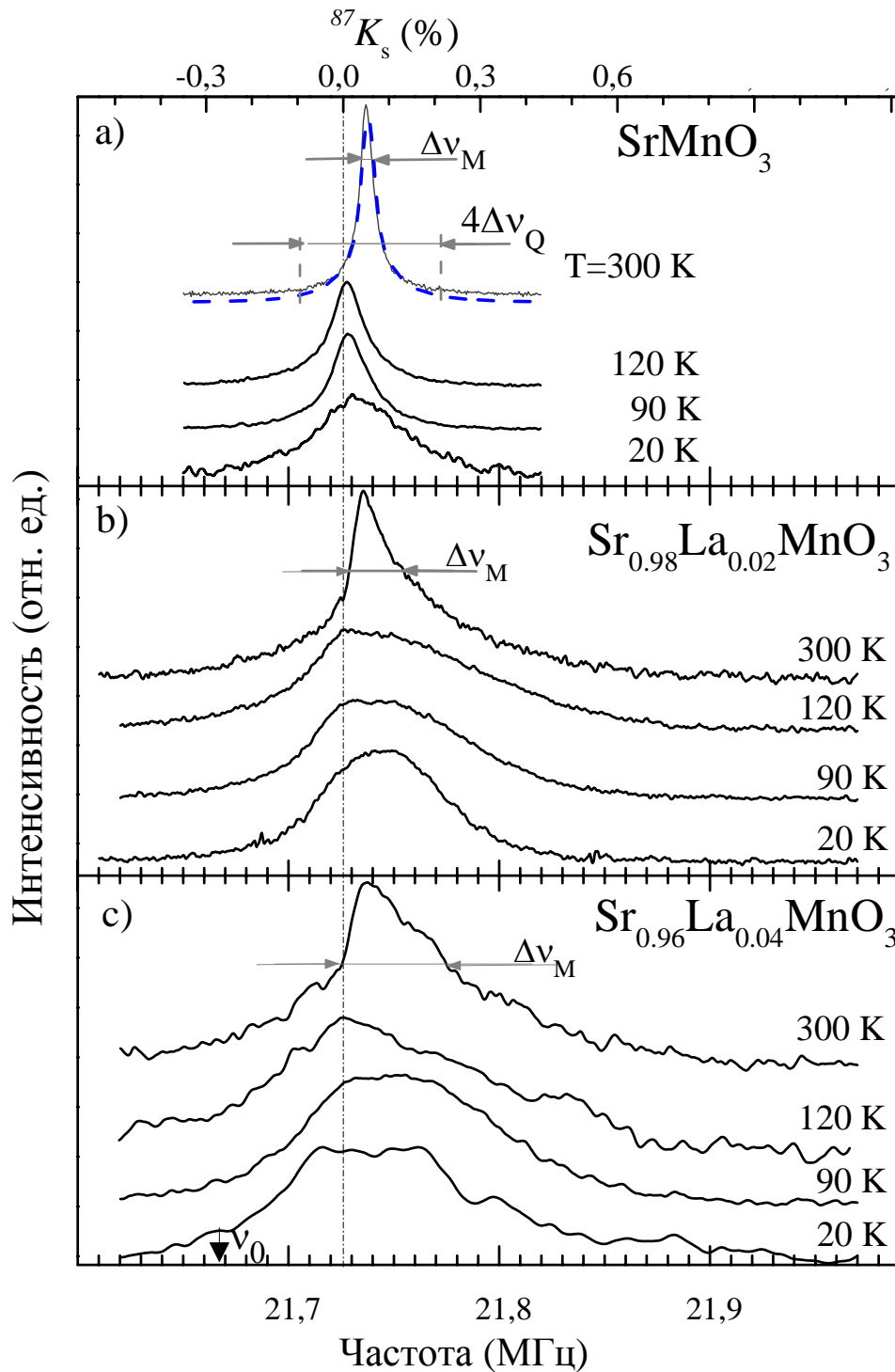


Рисунок 4.1 – Спектры ЯМР ^{87}Sr , полученные в магнитном поле $H_0 = 117.468$ кЭ на поликристаллических образцах оксидов $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0$ (a), 0.02 (b), 0.04 (c)) при $T = 300; 120; 90$ и 20 К. Пунктирной линией в верхней части рисунка обозначен расчетный ЯМР спектр ^{87}Sr , включающий все переходы ($x = 0; T = 300$ К) с $\nu_Q = 0$, шириной на половине высоты $\Delta\nu_M$ центрального перехода $m_I = -1/2 \leftrightarrow +1/2$, шириной $\Delta\nu_Q$ на половине высоты сателлитного перехода $m_I = 1/2 \leftrightarrow 3/2$; параметры $\Delta\nu_M$ и $\Delta\nu_Q$ приведены в таблице 4.1.

Напомним, что согласно данным рентгеновской дифракции структура всех исследуемых образцов $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.00, 0.02, 0.04$) при $T = 300$ К является кубической. Это означает, что в среднем по кристаллу будет сохраняться нулевое значение градиента электрического поля $\langle V_{ZZ} \rangle$ и соответствующей квадрупольной частоты ν_Q : $\langle \nu_Q \rangle \sim \langle V_{ZZ} \rangle = 0$. Тем не менее, искажения кубической симметрии вблизи ядер-зондов ^{87}Sr создают локальные возмущения градиента электрического поля (ГЭП), $|V_{ZZ} - \langle V_{ZZ} \rangle|$, что приводит к появлению сателлитных линий.

Ширина линии ЯМР ^{87}Sr остаётся прежней в магнитном поле $H_0 = 92.810$ кЭ (рисунок 4.2). Это свидетельствует о том, что вклад квадрупольных эффектов довольно мал, поскольку квадрупольная ширина линии, $\delta\nu_Q = (\Delta\nu_Q)^2/\nu_0$, имеет обратную зависимость от магнитного поля. Для всех трёх образцов при $T = 300$ К значение $\langle V_{ZZ} \rangle = 0$, полученное из данных ЯМР, согласуется с выводом о сохранении в среднем по кристаллу кубической структуры, полученным из рентгеновской дифракции (рисунок 2.1). При понижении температуры $\langle V_{ZZ} \rangle = 0$ сохраняется, поэтому можно заключить, что и в АФ состоянии все три образца в среднем сохраняют кубическую симметрию. Магнитное уширение $\Delta\nu_M$ в парамагнитной фазе исходного SrMnO_3 невелико и, при этом, не связано с вкладом диполь-дипольного взаимодействия ядерных спинов, поскольку гомоядерный (Sr – Sr) и гетероядерный (Sr – Mn) вклады составляют лишь $(\Delta\nu)_{\text{Sr-Sr}} = 0.2$ кГц и $(\Delta\nu)_{\text{Sr-Mn}} = 1$ кГц соответственно. Таким образом, магнитное уширение $\Delta\nu_M$ спектров ЯМР ^{87}Sr является неоднородным и связано с распределением наведённых сверхтонких полей. Поэтому будем считать, что влияние локальных возмущений на ширину линии центрального перехода, $\delta\nu_Q = (\Delta\nu_Q)^2/\nu_0$, заметно меньше ширины сателлитных линий, $\Delta\nu_Q$, поэтому ширина центральной линии, $\Delta\nu_M$, определяется только магнитным взаимодействием.

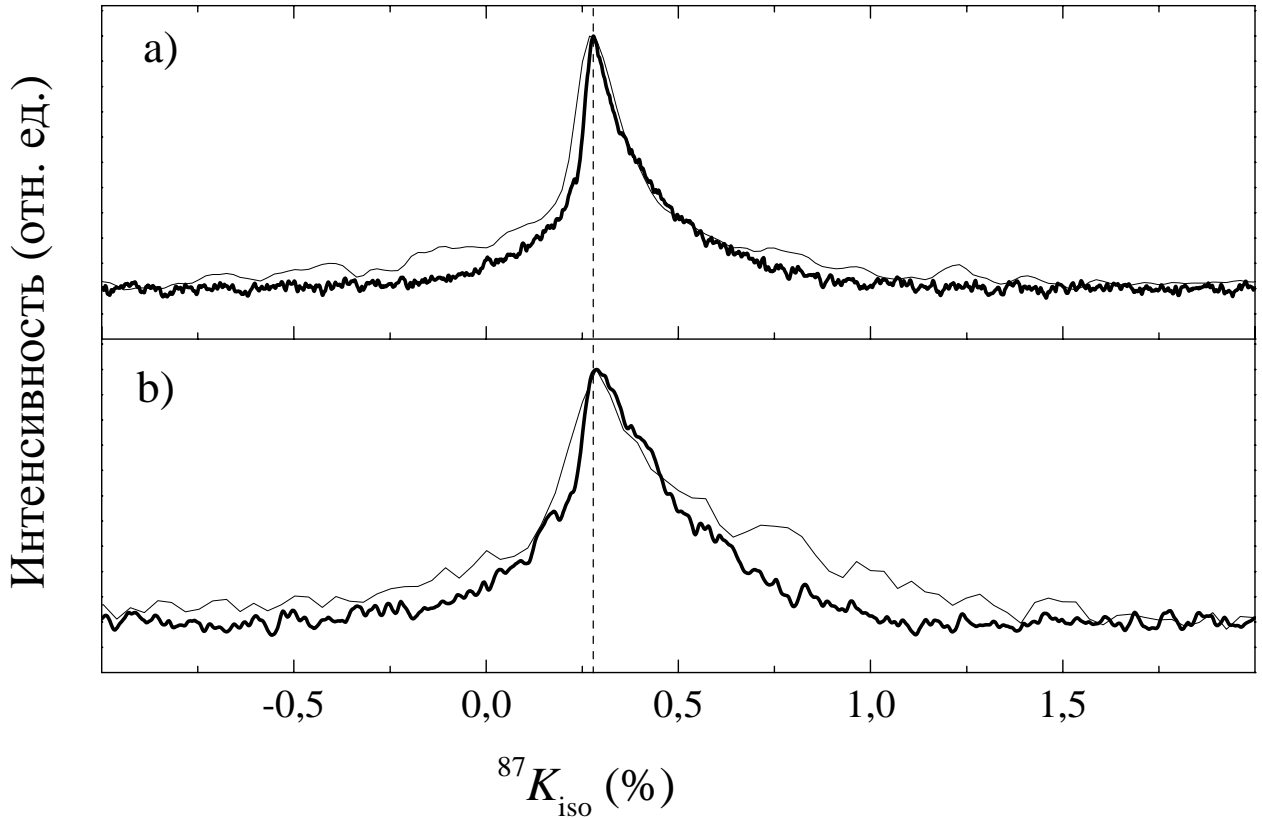


Рисунок 4.2 – Спектры ЯМР ^{87}Sr при $T = 300\text{K}$ в магнитных полях $H_0 = 117.468$ кЭ (жирная линия) и $H_0 = 92.810$ кЭ (тонкая линия) для образцов (a) $\text{Sr}_{0.98}\text{La}_{0.02}\text{MnO}_3$; (b) $\text{Sr}_{0.96}\text{La}_{0.04}\text{MnO}_3$. Пунктирная линия отражает одинаковую величину сдвига в разных магнитных полях.

На рисунке 4.1а пунктирной линией обозначен результат моделирования спектра ^{87}Sr в SrMnO_3 с $\langle \nu_Q \rangle = 0$ при температуре $T = 300$ К. Параметры вкладов в ширину линий $\Delta \nu_Q$, $\Delta \nu_M$ приведены в таблице 4.1. Согласно этой обработке, малое отклонение от стехиометрии ($\delta = 0.0024$) соответствует уширению $\Delta \nu_Q = 10.0 \pm 0.5$ кГц пьедестала сателлитных линий, составляющего 85% интенсивности спектральной линии. Вклад квадрупольного взаимодействия в ширину линии центрального перехода в поле $H_0 = 117.468$ кЭ, $\delta \nu_Q = (\Delta \nu_Q)^2 / \nu_0 \approx 0.01$ кГц пренебрежимо мал по сравнению с $\Delta \nu_M = 5.2$ кГц. Также следует отметить, что $\Delta \nu_Q$ и, следовательно, пространственное распределение

ГЭП, $\langle (V_{ZZ} - \langle V_{ZZ} \rangle)^2 \rangle$, не изменяется с температурой, что означает сохранение в среднем кубической структуры.

Таблица 4.1 – Параметры магнитного и квадрупольного вкладов в ширину линий спектров ЯМР ^{87}Sr в $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{MnO}_3$ при $T = 300$ К, $H_0 = 117.468$ кЭ.

Соединение	SrMnO_3	$\text{Sr}_{0.98}\text{La}_{0.02}\text{MnO}_3$	$\text{Sr}_{0.96}\text{La}_{0.04}\text{MnO}_3$
$\Delta\nu_M$ (кГц)	5 ± 1	18 ± 2	35 ± 2
$\Delta\nu_Q$ (кГц)	10 ± 1	37 ± 4	43 ± 4
$\delta\nu_Q = (\Delta\nu_Q)^2/\nu_0$ (кГц)	0.005 ± 0.001	0.063 ± 0.004	0.085 ± 0.004

По сравнению с исходным соединением SrMnO_3 , в допированных лантаном образцах $\Delta\nu_Q$ увеличивается из-за зарядового беспорядка $\text{La}^{3+} \leftrightarrow \text{Sr}^{2+}$. Но в спектрах $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.02, 0.04$) отсутствуют ярко выраженная структура сателлитных пиков (рисунки 4.1b,c и 4.2) и окружение Sr также характеризуется $\langle V_{ZZ} \rangle = 0$.

В La-содержащих манганитах $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.02, 0.04$) линия ЯМР ^{87}Sr имеет асимметричную форму из-за наличия спектральных компонент с большей величиной локального магнитного поля (рисунки 4.1b,c и 4.2). Чтобы это проверить, были измерены спектры ЯМР ^{87}Sr в $\text{Sr}_{0.96}\text{La}_{0.04}\text{MnO}_3$ при различных временах между возбуждающим и регистрирующим импульсами, t_{delay} (рисунок 4.3). Времена спин-спиновой релаксации вдоль профиля линии отличаются примерно в 4 раза (рисунок 4.3), что позволяет выделить линию с большей величиной T_2 путём увеличения временного интервала между регистрирующей парой импульсов (t_{delay}). При этом часть линии, с $T_2 \approx 1$ мс в области больших частот, почти пропадает. Таким образом, спектры на рисунке 4.1b,c состоят как минимум из двух компонент.

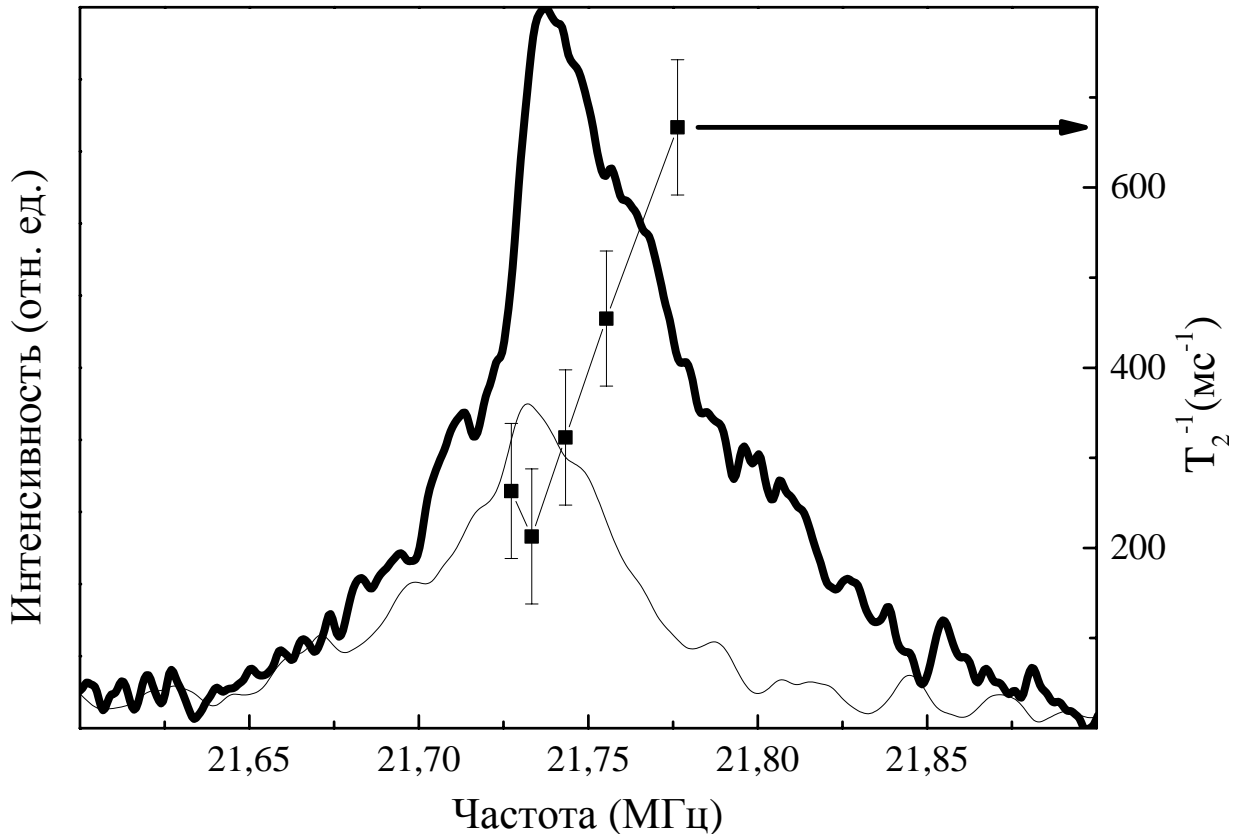


Рисунок 4.3 – Спектры ЯМР ^{87}Sr в $\text{Sr}_{0.96}\text{La}_{0.04}\text{MnO}_3$ при различных временах между $\pi/2$ -импульсами: исходный спектр при $t_{\text{delay}} = 200$ мкс (жирная линия); спектр компоненты с более медленной спин-спиновой релаксацией $T_2 \approx 4$ мс, $t_{\text{delay}} = 3$ мс (тонкая линия), $T = 300$ К, $H_0 = 117.468$ кЭ. Точками обозначена величина скорости спин-спиновой релаксации вдоль профиля линии (соединены для наглядности).

С понижением температуры ширина линии центрального перехода на половине высоты монотонно возрастает и имеет наибольшее значение при $T = 120$ К (рисунок 4.4), а затем линия постепенно сужается. Это довольно необычное поведение для одиночной линии, поскольку в случае замедления динамических процессов или локализации зарядов стоит ожидать только роста ширины линии за счет увеличения распределения статических полей. Именно так ведет себя ширина линии исходного SrMnO_3 (рисунок 4.4). Также можно заметить, что при переходе через точку Нееля не наблюдается особенностей в ЯМР спектрах ^{87}Sr в исследуемых соединениях. Для прояснения этих вопросов сначала рассмотрим температурное поведение сдвига в исходном SrMnO_3 .

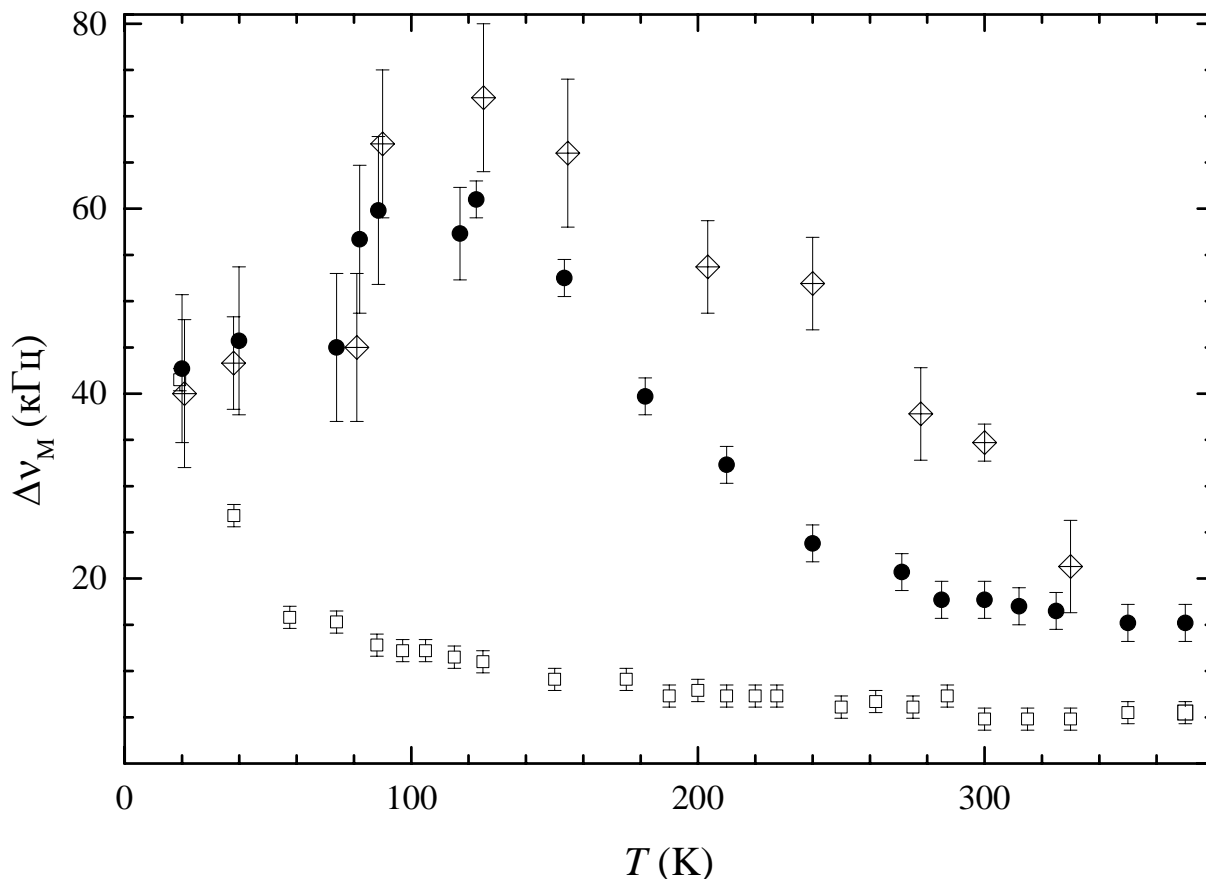


Рисунок 4.4 – Зависимости ширины на половине высоты центральной линии ЯМР ^{87}Sr , $(\Delta\nu)_M$, от температуры в SrMnO_3 (□), $\text{Sr}_{0.98}\text{La}_{0.02}\text{MnO}_3$ (●), $\text{Sr}_{0.96}\text{La}_{0.04}\text{MnO}_3$ (◇) в магнитном поле $H_0 = 117.468$ кЭ.

Ион Sr^{2+} имеет электронные оболочки, с заполнением аналогичным Кг ($3d^{10}4s^24p^2$), и пустую $5s^2$ оболочку, электроны которой могут участвовать в создании химической связи. Он расположен в центре элементарной ячейки, поэтому анизотропные дипольные и сверхтонкие поля, создаваемые на ядрах ^{87}Sr ближайшими восемью ионами $\text{Mn}^{4+}(t_{2g}^3e_g^0)$ и ближайшими двенадцатью ионами O^{2-} , компенсируют друг друга. Следовательно, стоит ожидать, что магнитный сдвиг ^{87}Sr ЯМР линии содержит лишь изотропную компоненту, $^{87}K_{iso}$, которая не зависит от ориентации кристаллитов в магнитном поле. Величину изотропного сдвига, $^{87}K_{iso}$, можно представить в виде:

$$^{87}K_{iso}(T, x) = ^{87}K_0 + ^{87}K_S(T, x). \quad (4.1)$$

Химической сдвиг, $^{87}K_0$, мы принимаем не зависящим от температуры и количества допированных электронов на формульную единицу, x . Мы полагаем, что зависящая от температуры компонента сдвига $^{87}K_s(T,x) = ^{87}K_{iso}(T,x) - ^{87}K_0 = h_{loc}(5s)/H$ связана с локальным полем $h_{loc}(5s)$, обусловленным Ферми-контактным взаимодействием ядерного спина ^{87}I со спиновой плотностью делокализованных электронов $5s$ -оболочки. Поскольку волновая функция этих электронов преимущественно носит e_g характер [58,59,110] с подмешиванием $5s(Sr)$ и $2s2p(O)$ состояний, то спиновая плотность $s_z(5s) = f_s s_z(e_g)$ может переноситься от e_g электронов на пустую $5s(Sr)$ орбиталь, где f_s – коэффициент переноса спиновой плотности от $s_z(e_g)$ состояний. Благодаря межатомному обменному взаимодействию, $-Js(e_g)S(t_{2g})$, состояние e_g электронов сильно поляризовано локализованными $t_{2g}(Mn)$ электронами. В результате, усредненная по ансамблю величина $s_z(5s)$ [95,111]:

$$\langle s_z(5s) \rangle = f_s \langle s_z(e_g) \rangle = f_s g(E_F) J \langle S_z(t_{2g}) \rangle, \quad (4.2)$$

может быть отнесена к локальной плотности состояний допированных e_g электронов на уровне Ферми, $g(E_F)$, и спиновой восприимчивости восьми соседних атомов Mn, $\langle S_z(t_{2g}) \rangle = \chi_{mol} / 2\mu_B N_A$. Выражение для спинового вклада в сдвиг линии, $^{87}K_s$, принимает вид:

$$\begin{aligned} ^{87}K_s(T) &= h_{loc}(5s)/H = 8H_{FC}(5s)f_s \langle s_z(e_g) \rangle / H \\ &= 8H_{FC}(5s)f_s (J/E_F)n_{e_g} \langle S_z(t_{2g}) \rangle / H, \end{aligned} \quad (4.3)$$

где H_{FC} – Ферми-контактное поле, создаваемое одним неспаренным электроном, частично занимающим $5s(Sr)$ орбиталь, n_{e_g} – число делокализованных допированных электронов на один Mn. Это число n_{e_g} может варьироваться с температурой, но не превышает x . Подобное выражение имеет место и для

изотропной спиновой части сдвига, $^{17}K_s$, линии ЯМР ^{17}O [87], которое тоже содержит зависящее от температуры произведение $n_{eg}\langle S(t_{2g})\rangle$. Схожая температурная зависимость изотропных сдвигов $^{87}K_{iso}$ и $^{17}K_{iso}$ (рисунок 4.5) находится в соответствии с выражением (4.3). Более того, заметное уменьшение сдвигов $^{87}K_{iso}$ и $^{17}K_{iso}$ при $T < 300$ К и, соответственно, локальных полей на ядрах ^{87}Sr и ^{17}O имеет одну и ту же микроскопическую природу, а именно, снижение количества делокализованных электронов n_{eg} при понижении температуры.

Значение спиновой части сдвига, $^{87}K_s$, может быть получено из графика сдвигов $^{87}K_{iso}$ от $^{17}K_s$ (вставка на рисунке 4.5), построенных при одинаковых температурах в парамагнитной области. Линейная зависимость, экстраполированная на $^{17}K_s = 0$, дает значение химического сдвига $^{87}K_0 = 0.24 \pm 0.03$ %, совпадающего с полным сдвигом $^{87}K_{iso}$ при $T = 20$ К. Поэтому можно сказать, что при $T < 20$ К допированные электроны не вносят вклад в $^{87}K_s$ в $SrMnO_3$.

В La-содержащих кубических манганитах $Sr_{1-x}La_xMnO_3$ ($x = 0.02, 0.04$) магнитный сдвиг так же сводится к изотропной составляющей, а асимметричная форма линий (рисунок 4.6) может быть связана только с распределением сдвигов (полей) на атомных позициях Sr. Для образца $x = 0.02$ (рисунок 4.6b) наклон в низкочастотной части спектра и позиция линии центрального перехода практически та же самая, что и в $SrMnO_3$ (рисунок 4.6a). Эти сходства и наличие компоненты с длинной релаксацией (рисунок 4.3) позволяют нам разложить спектры на две линии, одна из которых симметричная линия, line-1, со сдвигом $^{87}K_{s1}$ и шириной $\Delta\nu_M$, соответствующая параметрам линии $SrMnO_3$, а другая ассиметричная линия line-2. Следовательно, относительная интенсивность линии, Int_1 , будет отражать ту долю атомов Sr, которая соответствует случаю $SrMnO_3$.

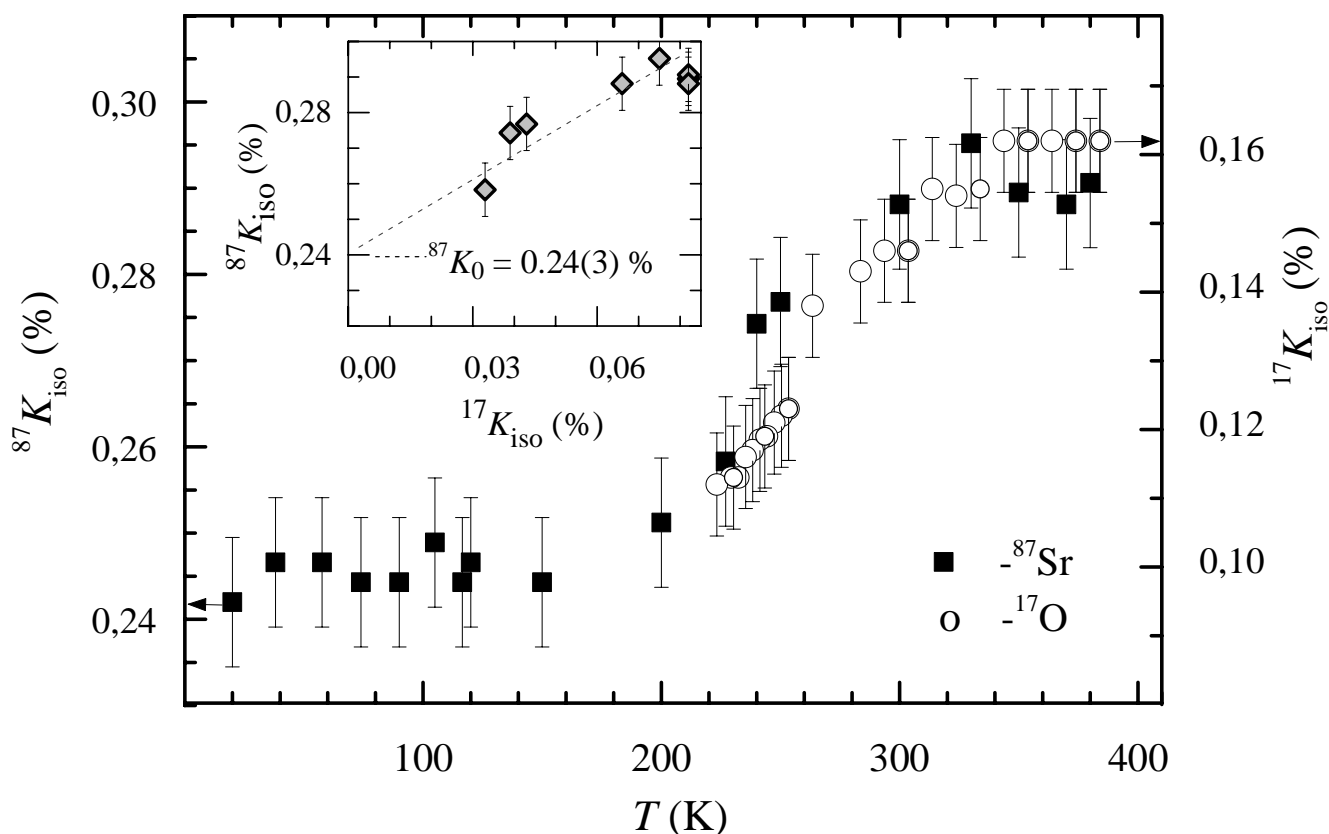


Рисунок 4.5 – Температурные зависимости изотропного сдвига линий ЯМР ^{87}Sr , $^{87}\text{K}_{\text{iso}}$, и ^{17}O , $^{17}\text{K}_{\text{iso}}$, в SrMnO_3 . На вставке изображена температурная зависимость $^{87}\text{K}_{\text{iso}}$ от величины $^{17}\text{K}_{\text{iso}}$, спинового вклада в изотропный сдвиг линии ЯМР ^{17}O , пунктирная прямая линейная аппроксимация зависимости с результатом $^{87}\text{K}_0 = 0.24\%$.

Для второй асимметричной линии, line-2, со спектральной плотностью $g(K)$, можно определить сдвиг $^{87}\text{K}_{s2}$ как центр масс или первый момент линии $^{87}\text{K}_{s2} = \int (K - K_0)g(K)dK$. Именно большая величина $^{87}\text{K}_{s2}$ в неравенстве $^{87}\text{K}_{s2} > ^{87}\text{K}_{s1}$ показывает, что линия line-2 относится к ядрам Sr с большей электронной плотностью n_{eg} , по сравнению с ядрами Sr, относящимися к линии line-1.

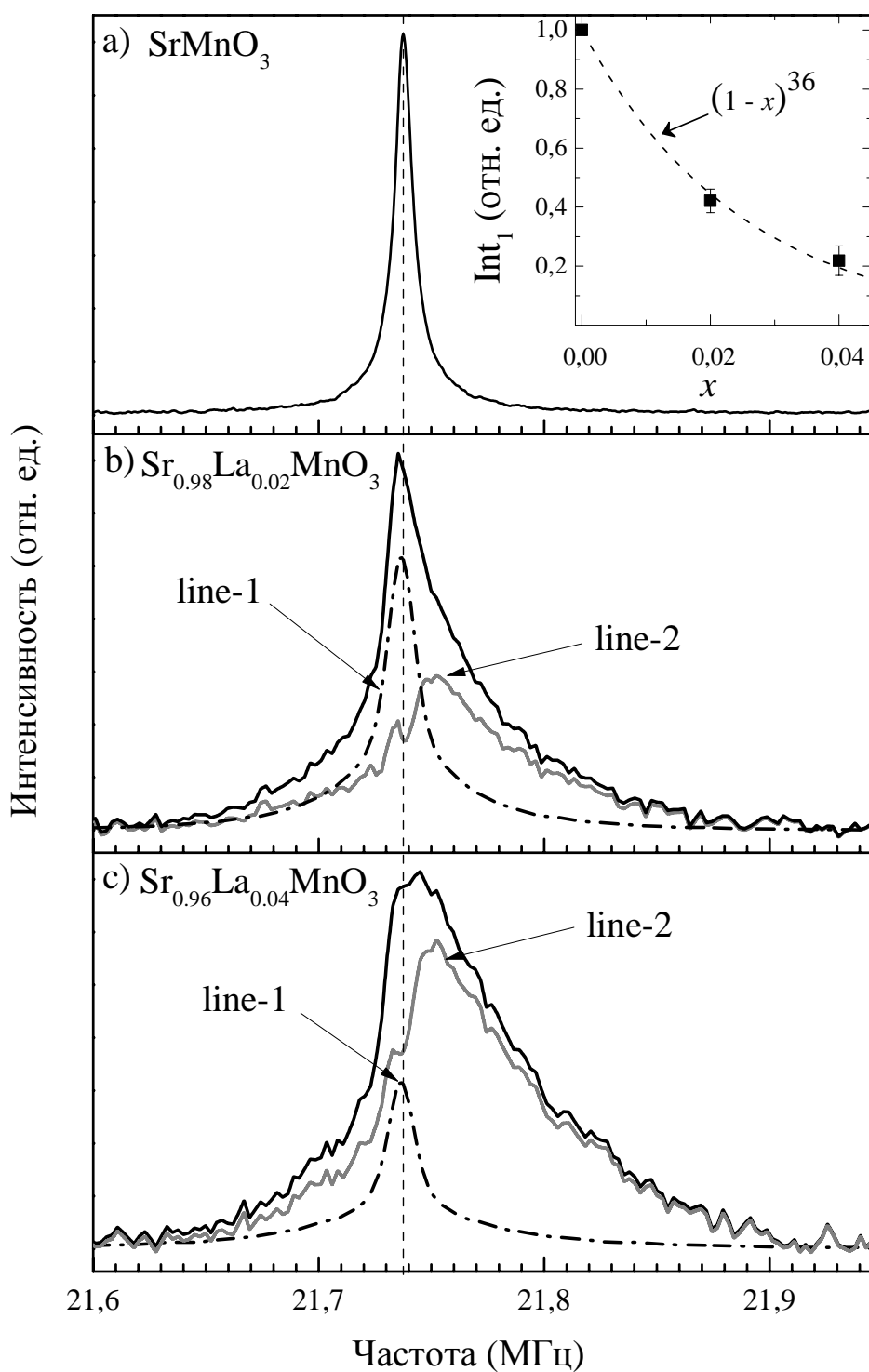


Рисунок 4.6 – Спектры ЯМР ^{87}Sr , полученные во магнитном поле $H_0 = 117.468$ кЭ на поликристаллических образцах $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0$ (a), 0.02 (b), 0.04 (c)) при комнатной температуре (жирная линия). Штрихпунктирной линией (line-1) и серой линией (line-2) представлен результат обработки двумя линиями. На вставке приведена относительная интенсивность, Int_1 , линии line-1 от x и аппроксимация (пунктирная линия) биномиальным законом (см. выражение (4.5)).

Таким образом, ионы Sr, ответственные за появление линии line-2, составляют часть электронно-допированной области (ЭДО), в которой находятся ионы La^{3+} . Относительная интенсивность линии line-2, $\text{Int}_2 = 1 - \text{Int}_1$, в таком случае, определяет долю атомов Sr в ЭДО. При $T = 300$ К отмечается рост интенсивности этой линии, Int_2 , при переходе от $x = 0.02$ ($\text{Int}_2 = 0.58 \pm 0.04$) к $x = 0.04$ ($\text{Int}_2 = 0.79 \pm 0.06$) (Вставка на рисунке 4.6а).

Построив зависимость первого момента линий, ${}^{87}\text{K}$, от магнитной восприимчивости χ при $T = 300$ К (рисунок 4.7) для трёх соединений ($x = 0, 0.02, 0.04$) и экстраполируя на $\chi = 0$, мы получим значение ${}^{87}\text{K} = {}^{87}\text{K}_0 = 0.21 \pm 0.03$ %, которое можно ожидать в случае идеальной стехиометрии $\delta = 0$. Полученное значение орбитального вклада ${}^{87}\text{K}_0$ в пределах погрешности согласуется с данными моделирования линий.

Исходя из химической однофазности исследуемых образцов, согласно данным рентгеноструктурного анализа, а также способа синтеза (золь-гель метод) можно предполагать, что атомы La распределены равновероятно по всему объему образца, а точнее, по позициям Sr. Таким образом, распределение La в подрешетке Sr описывается с помощью биномиального закона. Воспользовавшись формулой Бернулли:

$$P_{k,N} = C_N^k p^k q^{N-k}, \quad (4.4)$$

где $q = 1 - p$, C_N^k – количество сочетаний, можно узнать среднее количество N атомов Sr в недопированных областях, при заданном значении вероятности, иными словами, при $k = 0$, получим:

$$P_{0,N} = (1 - x)^N. \quad (4.5)$$

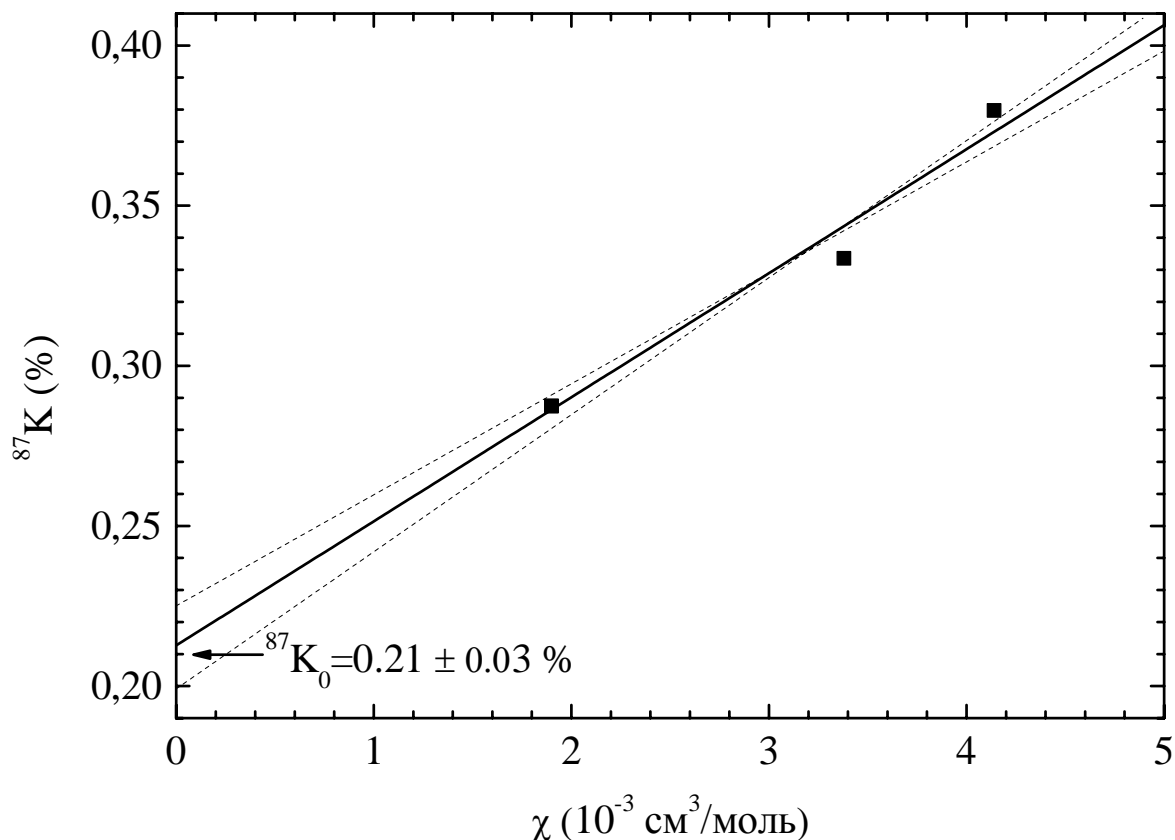


Рисунок 4.7 – Зависимость первого момента линий, ^{87}K , от магнитной восприимчивости, χ , при $T = 300$ К для трёх соединений ($x = 0, 0.02, 0.04$).

Стоит считать, что N атомов взято из позиций Sr/La случайным образом. Среднему числу атомов Sr, N , находящихся внутри ЭДО в этом случае будет соответствовать вероятность $1 - P_{0,N}$. Доля Sr, не имеющего La в своем ближнем окружении и ответственного за линию line-1 с интенсивностью, Int_1 , будет соответствовать вероятности $P_{0,N}$. Соответствующая кривая аппроксимации показана на вставке рисунка 4.6а с величиной $N = 36 \pm 3$. Заметим, что для $x = 0.02$ и $N = 36$ биномиальная вероятность $P_{1,36}$ того, что в ЭДО имеется лишь один атом La заметно выше, чем вероятность $P_{2,36}$ соответствующая нахождению с двух и более ионов La в ЭДО, $P_{1,36} > 3P_{2,36}$. Если, основываясь на предыдущих выводах о симметрии, считать ЭДО сферическими с одним атомом La в центре и $N = 36$ атомами Sr, то радиус области, r_0 , окажется приблизительно равным $r_0 \approx 2a$, где a – постоянная решетки (рисунок 4.8). С другой стороны, $N = 36$ превышает предел перколяции для трехмерной кубической решетки, $N_p = 31$ [52],

и доля Sr в ЭДО, $Int_2 = 0.58 \pm 0.04$ ($x = 0.02$), превышает критическое количество узлов в задаче о протекании $X_c = 0.307$ [53]. Следовательно, уже для образца $x = 0.02$ образуется сеть перекрывающихся ЭДО, обеспечивающая движение электронов на большие расстояния в кристалле. Этим, по всей видимости, и объясняется металлическое поведение электросопротивления в монокристалле при комнатной температуре для образцов того же состава [10].

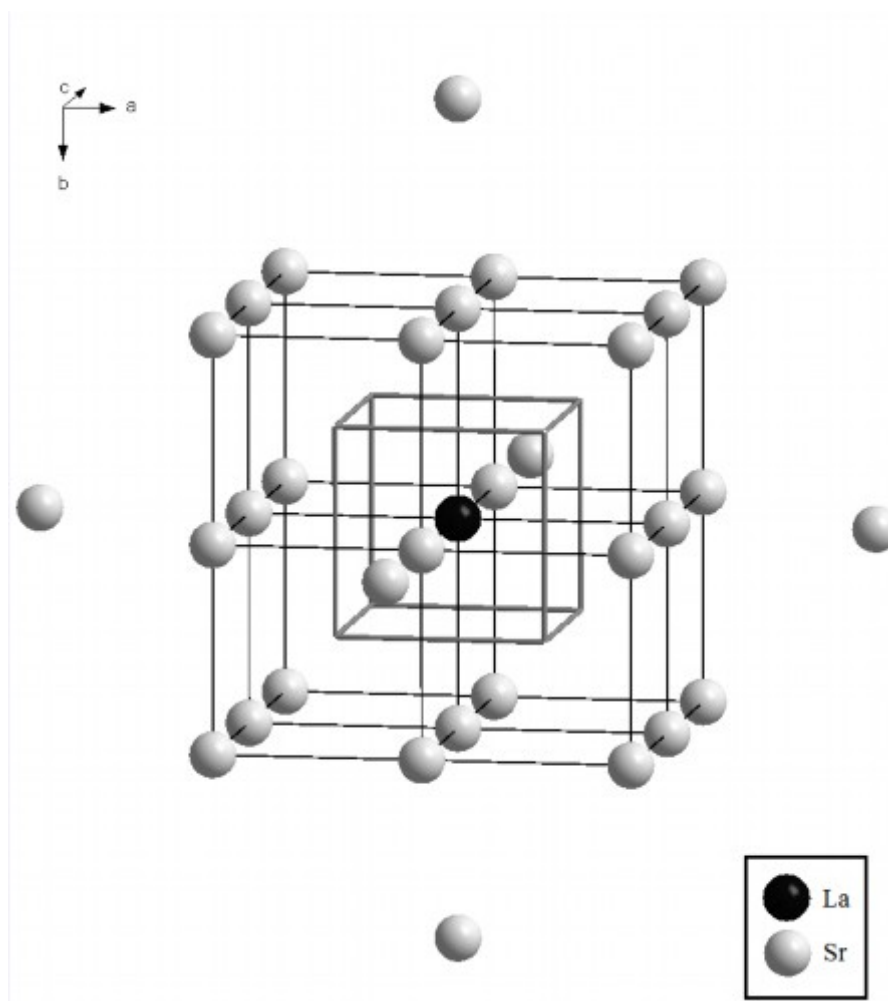


Рисунок 4.8 – Схематическое изображение 4-х координационных сфер (32 атома) подрешетки Sr/La (для наглядности обозначена тонкими линиями) в электронно-допированной области, создаваемой одним допированным атомом La. Жирными линиями обозначена ячейка подрешётки марганца.

Согласно анализу спектров с понижением температуры происходит уменьшение Int_1 (рисунок 4.9а), что свидетельствует о росте величины $Int_2 = 1 - Int_1$, пропорциональной объему ЭДО, и означает увеличение перекрытия

ЭДО. Это перекрытие нельзя связать только лишь с уменьшением постоянной решетки, a , потому как от комнатной температуры до гелиевых температур это изменение составляет всего $\Delta a/a = 0.2\%$ [42].

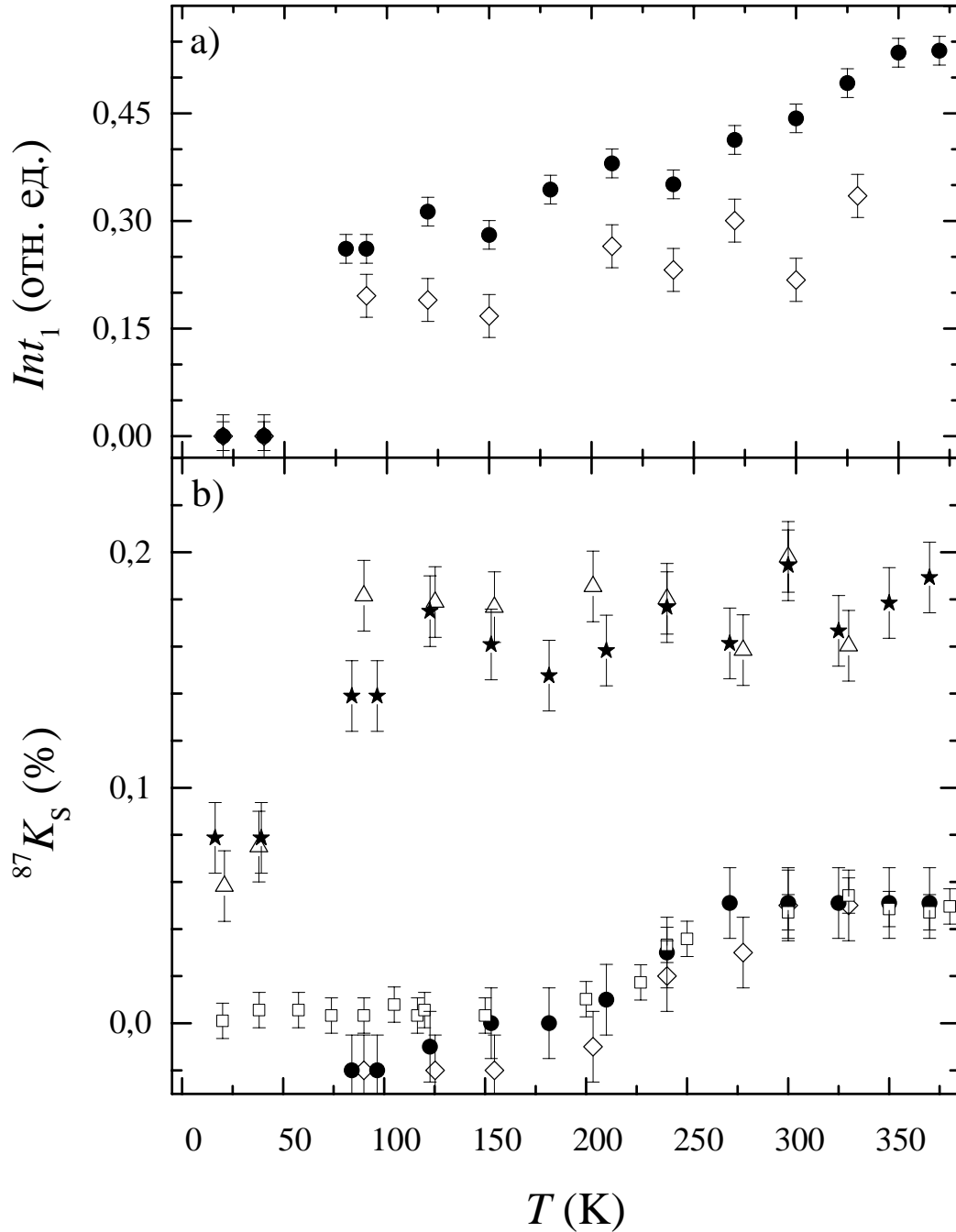


Рисунок 4.9 – (а) Относительная интенсивность линии line-1, $int(\text{line-1})$, в зависимости от температуры для $Sr_{0.98}La_{0.02}MnO_3$ – (●) и $Sr_{0.96}La_{0.04}MnO_3$ – (◇). (б) Зависимость от температуры спиновой компоненты сдвига ЯМР, $^{87}K_s$, в $SrMnO_3$ – (□); line-1 в $Sr_{0.98}La_{0.02}MnO_3$ – (●), $Sr_{0.96}La_{0.04}MnO_3$ – (◇); line-2 в $Sr_{0.98}La_{0.02}MnO_3$ – (*), $Sr_{0.96}La_{0.04}MnO_3$ – (Δ).

Магнитный момент на ионе Mn в подкошенной в магнитном поле АФ структуре G-типа определяется как $\langle m_{FM} \rangle = g\mu_B \langle S_z(t_{2g}) \rangle$. Эта величина может быть оценена из наклона $M(H)$ изотерм перемангничивания $M_{AF}/H = 6 \cdot 10^{-4}$ ($\mu_B/(\text{Mn кЭ})$) (рисунок 3.4). Сдвиг $^{87}K_{s2}$ определяется пространственно усреднённым произведением $n_{eg} \langle m_{FM} \rangle$, где n_{eg} – средняя плотность делокализованных электронов [87]. Ростом m_{FM} при охлаждении от 300 К до 150 К можно пренебречь, так как относительное изменение магнитного момента в этом температурном интервале мало $\frac{[m_{FM}(150 \text{ К}) - m_{FM}(300 \text{ К})]}{m_{FM}(150 \text{ К})} < 0.05$. В диапазоне температур от 150 К до 80 К изменение значительно $\frac{[m_{FM}(80 \text{ К}) - m_{FM}(150 \text{ К})]}{m_{FM}(150 \text{ К})} \approx 0.25$. Также, сдвиг $^{87}K_{s2}$ не изменяется при $T > 80$ К (рисунок 4.9b), поэтому можно считать, что величина n_{eg} также остается постоянной при охлаждении примерно до $T = 150$ К и затем при $T < 150$ К уменьшается.

Ширина распределения сдвигов $\Delta K = \Delta \nu_M / \nu_0$ достигает максимума примерно при $T = 120$ К (рисунок 4.4). Как видно из рисунка 4.1b,c, при $T > 80$ К рост ΔK связан с атомами Sr, имеющими большой сдвиг $K_{s2,large} > ^{87}K_{s2}$ и дающими вклад в ЯМР сигнал линии line-2. Атом Sr со сдвигом $K_{s2,large}$ должен быть окружён восемью соседями Mn, ФМ компонента магнитного момента которых больше усредненного по пространству значения $\langle m_{FM} \rangle$ и преимущественно направлена вдоль направления магнитного поля H_0 . Спины $S(t_{2g})$ этих ближайших ионов Mn имеют АФ порядок G-типа с увеличенным локальным подкосом из-за двойного обменного взаимодействия с числом делокализованных электронов превышающим среднюю величину n_{eg} .

Ниже $T \approx 50$ К спектры описываются одиночной линией, не соответствующей исходному соединению, поэтому можно считать, что линия line-1 исчезает, $Int_1 = 0$ и ЭДО накрывают все позиции атомов Sr (рисунок 4.9a). Центральная линия сужается, становясь симметричной (рисунок 4.1b; $T = 20$ К), а резкое изменение сдвига $^{87}K_{s2}$ означает, что атомы Sr, имеющие сдвиг $K_{s2,large}$,

больше не входят в АФ линию line-2. При низких температурах позиции Sr со сдвигом $K_{s2,large}$ переходят в статические ФМ области, и их ^{87}Sr ЯМР сигнал должен сдвигаться в сторону более высоких частот [111], выходя далеко за пределы наблюдаемого ЯМР сигнала Sr в АФ решетке.

Остаточная величина $^{87}K_{s2} = 0.07 \pm 0.01 \%$ показывает, что около половины e_g электронов по-прежнему остаются делокализованными. Поэтому при $T < 50$ К существуют две фракции e_g электронов: локализованные и делокализованные. Последние вносят существенный вклад в проводимость. Эти ЯМР результаты согласуются с данными измерений электрической проводимости, выполненных на монокристаллах $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.02$), демонстрирующими металлический тип проводимости $d\sigma/dT < 0$ и величину остаточной проводимости $\sigma(T < 20 \text{ К}) \approx 2 \times 10^2 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ [10]. Эта величина σ близка к минимальной величине металлической проводимости $\sigma_{\min} \sim 10^3 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ – пределу Иоффе-Регеля близкому к переходу Андерсона [59].

4.2 Допированные области в $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.02$)

по данным ЯМР ^{139}La

Изложенные выше соображения основываются на гипотезе о том, что ФМ и ЭДО области формируются вследствие электронного допирования за счет гетеровалентного замещения. С помощью ЯМР на ядрах допированных ионах ^{139}La можно проверить, являются ли проводящие области пространственно связанными с примесями замещения или равновероятно распределенными в структуре исследуемого манганита, оставаясь экранированными от примесного иона.

Для выяснения этого были зарегистрированы спектры ЯМР ^{139}La в $\text{Sr}_{0.98}\text{La}_{0.02}\text{MnO}_3$, которые представляют собой неоднородно-уширенные линии (рисунок 4.10). Спектральные линии асимметричны и подобны линиям спектров

ЯМР ^{87}Sr . Обработка спектров двумя различными линиями дает удовлетворительное согласие при значениях квадрупольной частоты $\nu_Q = 0.18$ МГц с распределением $\delta\nu_Q = (\Delta\nu_Q)^2/\nu_0 = 0.46$ МГц (вставка на рисунке 4.10). Заметим, что величины спина ($^{139}\text{I} = 7/2$) и квадрупольного момента ($^{139}\text{Q} \approx 0.2$ барн) ядер La близки к величинам ($^{87}\text{I} = 9/2$, $^{87}\text{Q} \approx 0.15$ барн) ядер Sr. И следует ожидать незначительного изменения ширины линий из-за квадрупольных эффектов в случае сохранения локальной кубической симметрии. Однако ненулевое значение ν_Q свидетельствует о том, что вблизи La имеются локальные искажения структуры, вероятно, связаны с тем, что La^{3+} имеет меньший ионный радиус (1.36 Å) по сравнению со Sr^{2+} (1.44 Å) [21].

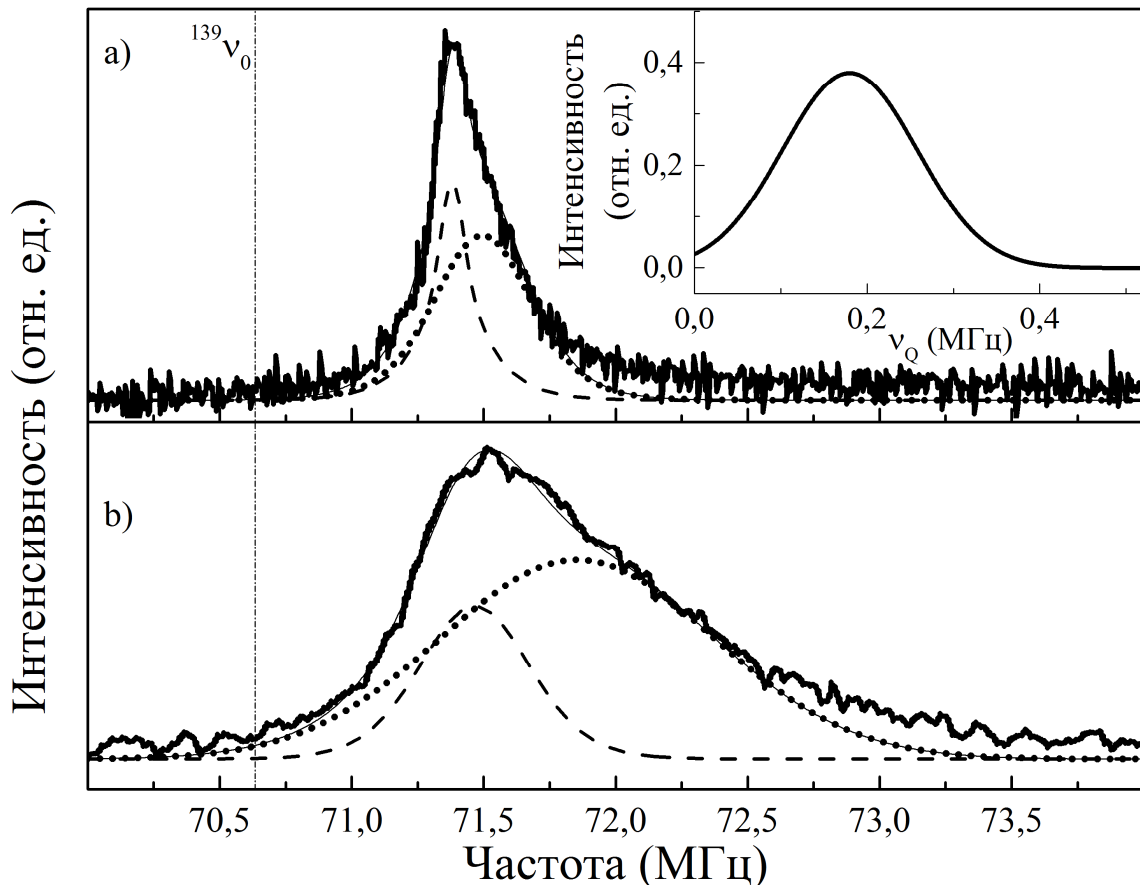


Рисунок 4.10 – Спектры ЯМР ^{139}La в манганите $\text{Sr}_{0.98}\text{La}_{0.02}\text{MnO}_3$ в магнитном поле $H_0 = 117.468$ кЭ при температурах 300 К (а) и 110 К (б). Жирной линией обозначены экспериментальные спектры, тонкой линией – сумма двух смоделированных линий, обозначенных пунктиром и точками. На вставке изображено распределение квадрупольных частот ν_Q , полученных для узкой линии, обозначенной пунктиром.

Можно ожидать, что магнитное уширение линий будет увеличиваться пропорционально гиромангнитному отношению в $^{139}\gamma / ^{87}\gamma = 3.26$ раза. Однако магнитное уширение линий $\Delta \nu_M$ ^{139}La на порядок величины превышает $\Delta \nu_M$ линии ^{87}Sr в том же поле, что является аргументом в пользу локализации электронов вблизи La.

Если одну линию (пунктирная линия на рисунке 4.10), по аналогии с распределением Sr, можно отнести к одиночным атомам La в ЭДО (рисунок 4.8), тогда вторую линию, с большим сдвигом, следует отнести к атомам La, у которых в ближних узлах ($r_0 \approx 2a$) подрешетки Sr/La находятся один или более атомов La. Таким образом, вторая линия, вероятно, показывает количество наиболее сильно перекрывающихся ЭДО. Из-за роста этих областей с понижением температуры увеличивается их перекрытие, что приводит к увеличению сдвига обеих линий (рисунок 4.10b).

При понижении температуры ширина асимметричной линии ЯМР ^{139}La на половине высоты растёт пропорционально ширине линий ^{87}Sr до $T = 110$ К в этом же образце (рисунок 4.11). Следовательно, распределения сдвигов (полей) на позициях ионов $\text{Sr}^{2+}/\text{La}^{3+}$ качественно совпадают, что может говорить об одинаковой причине роста ширины линии, а именно росте объема ЭДО.

Стоит отметить, что значения наведённых полей от электронного окружения на Sr и La неодинаковы, поскольку величина сдвига линии ЯМР ^{139}La ($^{139}K(T = 300 \text{ К}) = 1.03 \%$) существенно больше, чем для линии ЯМР ^{87}Sr ($^{87}K_{\text{iso}}(T = 300 \text{ К}) = 0.29 \%$). В том случае, если ЭДО образуются вблизи ионов лантана, то сдвиг линии ЯМР ^{139}La должен повторять поведение магнитной восприимчивости, χ , а именно, возрастать с понижением температуры в соответствии с выражением из [112]:

$$K(\chi) = K_0 + \frac{1}{\mu_B} H_{hf} \chi(T), \quad (4.6)$$

где K_0 – орбитальный вклад в сдвиг, не зависящий от температуры; H_{hf} – сверхтонкое поле, наведенное на ядрах-зондах ближайшим окружением; μ_B – магнетон Бора.

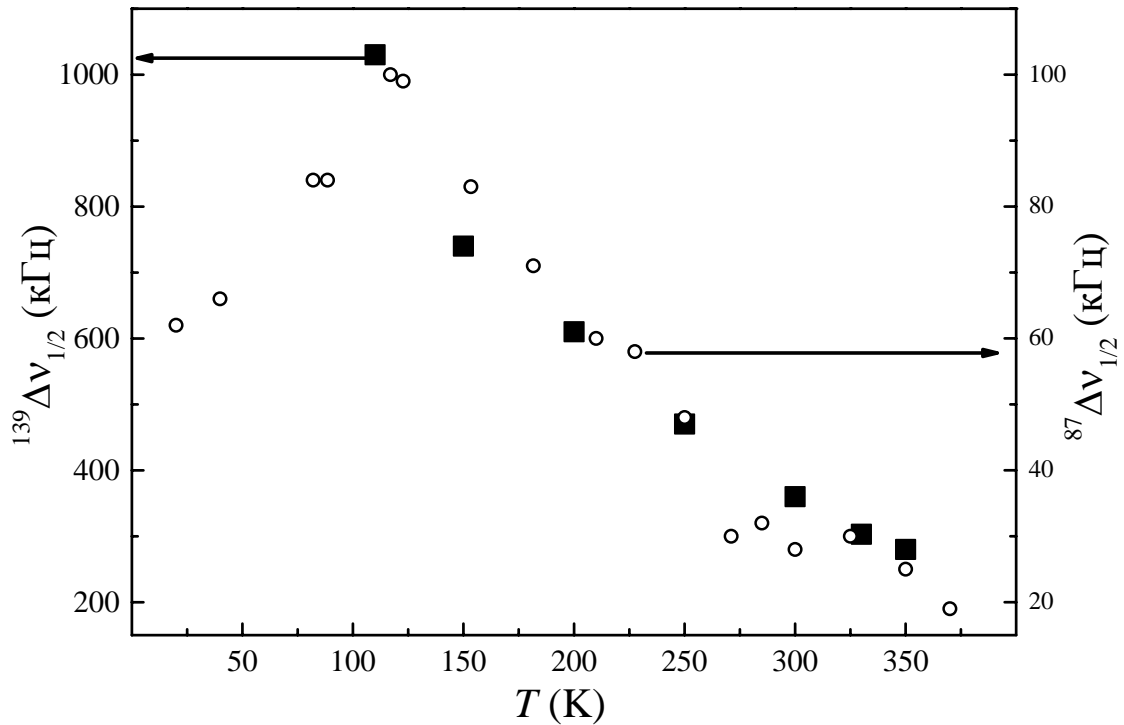


Рисунок 4.11 – Ширина ЯМР линии ^{139}La на половине высоты $^{139}\Delta\nu_{1/2}$ в соединении $\text{Sr}_{0.98}\text{La}_{0.02}\text{MnO}_3$ в магнитном поле $H_0 = 117.468$ кЭ (■). Для сравнения приведена ширина линии ^{87}Sr на половине высоты $^{87}\Delta\nu_{1/2}$ в том же образце (○).

Действительно, (рисунок 4.12) сдвиг максимума линии ЯМР ^{139}La возрастает с температурой пропорционально магнитной восприимчивости (рисунок 3.1), что выражается в температурной зависимости $K(\chi)$ (вставка на рисунке 4.12) на диаграмме Клогстона-Джаккарино [112].

Полученная зависимость позволила нам оценить орбитальный вклад в сдвиг, $^{139}K_0 = 0.60 \pm 0.05$ %, и сверхтонкое поле, $H_{\text{hf}} = 7.8 \pm 0.2$ кЭ, которое оказалось больше, чем определенное ранее для антиферромагнетика LaMnO_3 [113] ($H_{\text{hf}} = 3.7$ кЭ). Это является дополнительным аргументом в пользу формирования проводящих областей вблизи атомов лантана.

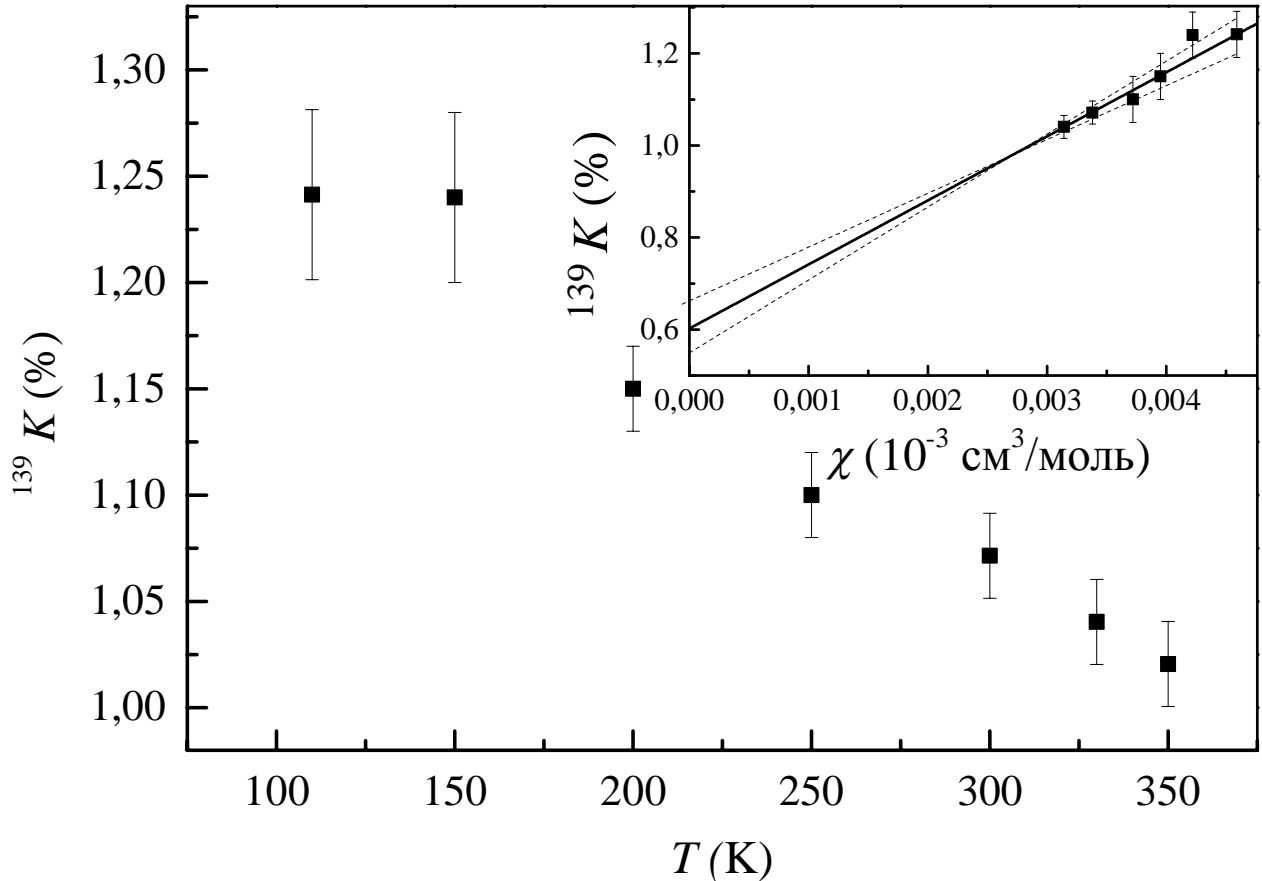


Рисунок 4.12 – Сдвиг ЯМР линии ^{139}La в манганите $\text{Sr}_{0.98}\text{La}_{0.02}\text{MnO}_3$ в магнитном поле $H_0 = 117.468$ кЭ. На вставке приведена зависимость $K(\chi)$ со скрытым параметром T .

Сигнал ЯМР ^{139}La наблюдается в нулевом внешнем магнитном поле. Его спектр при $T = 4.2$ К приведён на рисунке 4.13. Сам факт обнаружения этой линии является аргументом в пользу формирования ФМ областей вблизи атомов La. Сигнал относится к ФМ областям, так как возникает радиочастотное усиление сигнала примерно в 10^3 раз. Центр линии, при пересчете по формуле для ларморовской прецессии $\nu_L = (^{139}\gamma/2\pi) h_{\text{loc}}$, соответствует среднему локальному магнитному полю на ионе $h_{\text{loc}} = 37$ кЭ. Это совпадает с наведенным магнитным полем в манганитах с дальним ФМ порядком [114,115], что является дополнительным аргументом в пользу формирования ФМ областей вблизи атомов La.

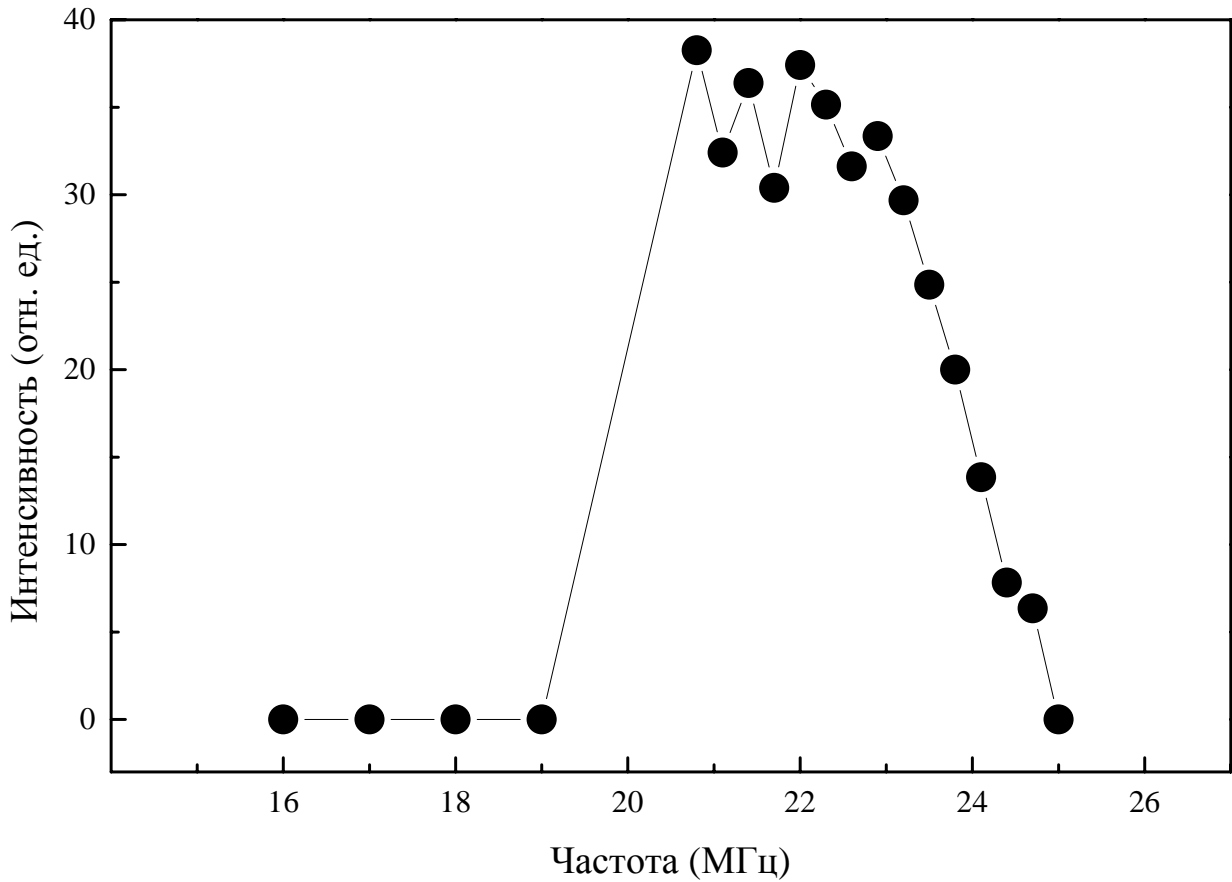


Рисунок 4.13 – Спектр ЯМР ^{139}La в манганите $\text{Sr}_{0.98}\text{La}_{0.02}\text{MnO}_3$ в нулевом внешнем магнитном поле $H_0 \approx 0$ Э при $T = 4.2$ К.

Согласно результатам, приведённым в разделе 3.2, при повышении температуры до 80 К примерно 2/3 ионов Mn перестают формировать ФМ области. Аналогично ЯМР ^{55}Mn , измерена интенсивность сигнала ФМ линии ^{139}La в центре спектра ($H_0 \approx 0$ Э; $\nu = 22.3$ МГц) при температурах 4 К и 77 К. Полагая, что сдвиг линии ^{139}La в нулевом поле, ведёт себя аналогично сдвигу ФМ линии ^{55}Mn (рисунок 3.6), то есть при низких температурах изменяется незначительно, мы получили падение интенсивности сигнала в $^{139}I_{S/N}(4\text{ К})/^{139}I_{S/N}(77\text{ К}) = 8 \pm 5$ раз, означающее, что, по меньшей мере, 2/3 ионов La перестают формировать ФМ области. Это согласуется с уменьшением ФМ вклада в намагниченность $M_{\text{FM,sat}}$ и доли атомов ^{55}Mn в ФМ областях (рисунок 3.7). Это подтверждает гипотезу о формировании поляронов вблизи лантана при низких температурах $T < 80$ К.

4.3 Выводы к главе 4

В $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.02, 0.04$) гетеровалентное замещение $\text{Sr}^{2+}/\text{La}^{3+}$ уже при комнатной температуре приводит к появлению перекрывающихся допированных областей с повышенной электронной плотностью, обеспечивающих металлический характер проводимости. Эти области формируются вблизи атомов лантана.

В $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.02$) электроны при низких температурах, $T < 80$ К, разделяются на две фракции: одни формируют ФМ области вблизи La, которые могут быть представлены как связанные магнитные поляроны, другие остаются делокализованными и вносят существенный вклад в проводимость.

Результаты, изложенные в главе 4, представлены в работах автора [A3, A4].

5 Спиновая динамика в $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0, 0.02$)

5.1 Локализация носителей по данным ширины линий ЯМР ^{87}Sr , ^{55}Mn , ^{17}O .

Информацию о динамических свойствах ФМ областей при разных температурах можно получить из анализа ширины линии.

Особенности спектров ЯМР ^{55}Mn в широком диапазоне температур от 4 К до 255 К (рисунок 3.6) в $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.02$) и их эволюция с температурой обсуждались в главе 3. Ширина основной, наиболее интенсивной линии AFM при низких температурах меньше, чем у линии FM (рисунок 5.1). Для регулярной AFM решетки G-типа в упорядоченном состоянии действительно следует ожидать меньшей ширины линии, так как сама величина наведенного поля много меньше (на $\sim 30\%$). Для кубического окружения (в силу симметрии) квадрупольные эффекты первого порядка, как основной механизм уширения линии, можно не учитывать. Для линии FM основная возможная причина значительного уширения это ненулевое значение градиента электрического поля, которое может быть связано с существованием Ян-Теллеровского иона Mn^{3+} , в результате чего локальная симметрия вблизи таких ионов в ФМ областях может отличаться от кубической, и при анализе формы линии нужно учитывать квадрупольные эффекты первого порядка. Приведенные рассуждения о механизмах уширения линий предполагают отсутствие движения ФМ нанобластей.

При повышении температуры ширина линии на половине высоты (рисунок 5.1) возрастает для линии AFM и уменьшается для линии FM. Значительное уменьшение ширины линии FM в спектрах ЯМР для области температур $T > 77$ К может быть связано только с динамическими процессами. Диффузия катионов и ионов кислорода при этих температурах не рассматривается, поскольку в этом случае ширина линии была бы меньше как минимум на порядок (см. далее).

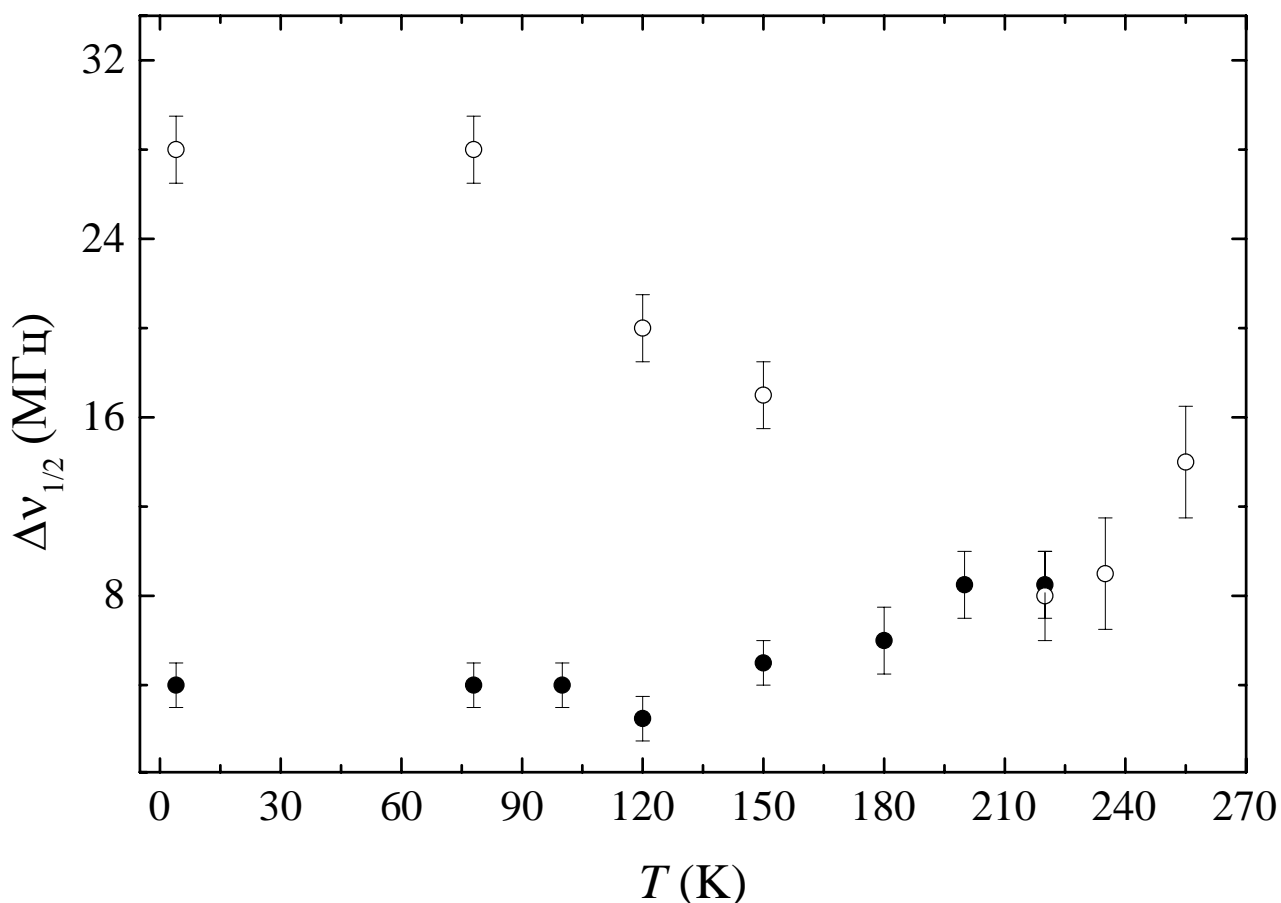


Рисунок 5.1 – Температурные зависимости ширины линии на половине высоты $\Delta\nu_{1/2}$ для AFM (●) и FM (○) линий в спектрах ЯМР ^{55}Mn для $\text{Sr}_{0.98}\text{La}_{0.02}\text{MnO}_3$.

Если мы будем описывать динамику движением ФМ областей с характерным временем корреляции τ_{corr} , связанным с локальным движением, то для низких температур возможно только медленное движение, когда $\tau_{\text{corr}} > 1/\Delta\nu_{1/2}^{\text{min}}$, где $\Delta\nu_{1/2}^{\text{min}}$ – минимальная ширина линии на половине высоты (в нашем случае это $\Delta\nu_{1/2}^{\text{min}} \sim 8$ МГц). Как только время корреляции ($\tau_{\text{corr}} \sim 10^{-7}$ с) становится сравнимым с обратной шириной линии, она начинает сужаться из-за усреднения распределения полей вследствие более быстрого движения. При этом возрастание ширины линии AFM либо связано с подкосом части АФ матрицы и увеличением распределения наведенных полей при высоких температурах, либо с наличием распределения температур Нееля в поликристаллическом образце. Таким образом, температурная зависимость ширины линии в спектрах ЯМР ^{55}Mn в исследуемом

манганите свидетельствует о динамическом характере наблюдаемых ФМ областей.

В работах по $\text{SrMnO}_{3-\delta}$ [42,87] отмечалось, что имеет место модель магнитных поляронов. Этому можно найти подтверждение и в следующих результатах. Ширина $\Delta^{87}\nu_M$ одиночной ЯМР линии ^{87}Sr в SrMnO_3 возрастает монотонно с понижением температуры (рисунок 5.2). Распределение полей на атомах Sr характеризуется динамическими процессами, связанными с восемью ближайшими АФ упорядоченными ионами Mn. В случае появления ФМ компоненты появляется дополнительное распределение полей, приводящее к резкому уширению линии, наблюдаемому в области температур $T < 50$ К (вставка на рисунке 5.2). Это соответствует выводу о локализации части электронов и формированию ФМ областей при низких температурах.

На рисунке 5.3 изображены спектры ЯМР ^{17}O в парамагнитной и магнитоупорядоченной фазах соединения SrMnO_3 . На спектрах хорошо видны центральный переход и 4 сателлитные линии ($^{17}I = 5/2$). Асимметричная форма линии центрального перехода соответствует наличию анизотропного вклада и распределению кристаллитов в порошке в соответствии с их равномерной угловой ориентацией относительно внешнего магнитного поля. В парамагнитной фазе спектры можно описать единым набором параметров с величиной $\nu_Q = 1.06$ МГц. Температурная зависимость ширины линии ЯМР ^{17}O имеет схожий характер с ЯМР ^{87}Sr в этом соединении. Резкое изменение ширины $\Delta^{17}\nu_M$ в области $T \sim T_N = 230$ К (вставка на рисунке 5.3) вероятно связано с переходом в АФ фазу. В позициях атомов кислорода окружение отличается от кубического, поскольку по спектрам видно (рисунок 5.3), что компенсации наведённых полей, как на Sr, не происходит, и возникает квадрупольное расщепление линии. Уширение линии ^{17}O при $T < 50$ К, аналогично уширению линии ^{87}Sr , соответствует локализации носителей. Стоит отметить, что диффузию кислорода по кристаллу можно исключить, поскольку в этом случае ширина линии резко бы уменьшалась до величины $\Delta^{17}\nu \sim 1$ кГц [78-80].

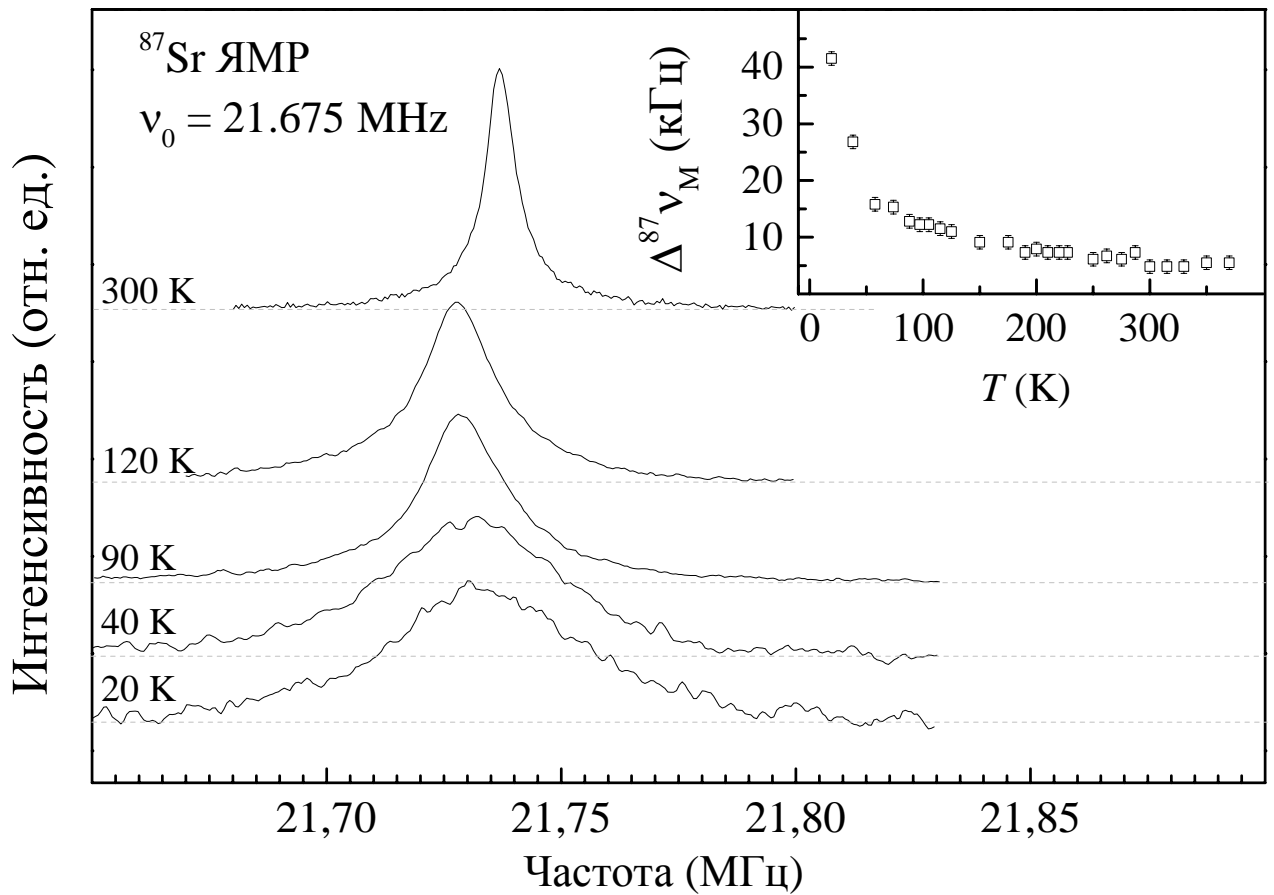


Рисунок 5.2 – Спектры ЯМР ^{87}Sr , полученные при охлаждении в магнитном поле $H_0 = 117.468$ кЭ в SrMnO_3 . На вставке приведена магнитная ширина линии центрального перехода $\Delta^{87}\nu_M$, полученная моделированием в программе «Simul», в зависимости от температуры.

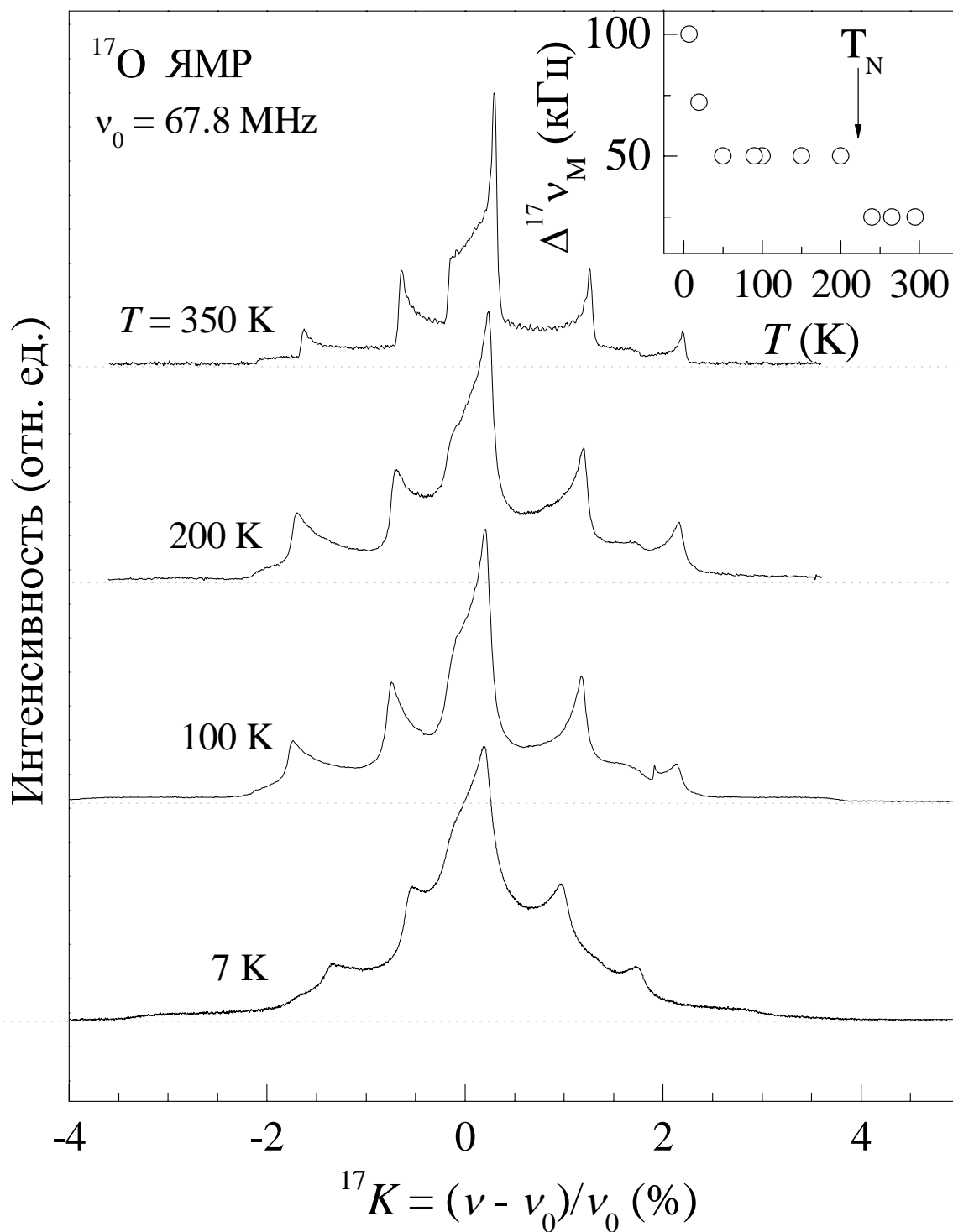


Рисунок 5.3 – Спектры ЯМР ^{17}O , полученные при охлаждении в магнитном поле $H_0 = 117.468 \text{ кЭ}$ в SrMnO_3 . На вставке магнитная ширина линии центрального перехода $\Delta^{17}\nu_M$, полученная моделированием в программе «Simul», в зависимости от температуры.

5.2 Локализация носителей и динамика делокализованных электронов по данным релаксационных характеристик ЯМР ^{87}Sr ($x = 0.02$)

5.2.1 Спин-спиновая релаксация

Как было показано в разделах 4.1 и 5.1, электроны локализуются, при понижении температуры $T < 80$ К. Следует ожидать, что локализация происходит при замедлении движения делокализованных электронов. Их медленное движение должно приводить к низкочастотным флуктуациям магнитных моментов Mn. Действительно, электронная конфигурация ионов Mn меняется с характерным временем τ_{hop} , соответствующим электронным перескокам, $3t_{2g}0e_g \rightarrow 3t_{2g}1e_g \rightarrow 3t_{2g}0e_g$, создающим флуктуации локальных полей на позициях Sr, $h_{\text{loc}}(5\text{s})$, дающих вклад в скорость спин-спиновой релаксации, $^{87}T_2^{-1}$. Обычно [80] основной вклад в $^{87}T_2^{-1}$ связан с флуктуирующей компонентой $h_{\parallel}(t)$, направленной вдоль внешнего поля H , когда $T_2^{-1} \gg T_1^{-1}$:

$$T_2^{-1} = \gamma^2 \langle h_{\parallel}^2(0) \rangle \tau_c(T), \quad (5.1)$$

где $\langle h_{\parallel}^2(0) \rangle$ – квадрат средней величины флуктуаций локального поля, а $\tau_c \sim \exp(E_a/k_B T)$ определяет температурное изменение корреляционной функции $\langle h_{\parallel}(t)h_{\parallel}(0) \rangle = \langle h_{\parallel}^2(0) \rangle \exp(-t/\tau_c)$. Согласно полученным экспериментальным данным, неравенство $T_2^{-1} \gg T_1^{-1}$ сохраняется при $T < 150$ К.

При понижении температуры τ_{hop} увеличивается, и соответствующие низкочастотные флуктуации локальных полей $h_{\text{loc}}(5\text{s})$ увеличивают скорость спин-спиновой релаксации, $^{87}T_2^{-1}$. Эта величина, $^{87}T_2^{-1}$, не изменяется от комнатной температуры до $T \sim 150$ К, а затем увеличивается, достигая максимума при $T \approx 50$ К в $\text{Sr}_{0.98}\text{La}_{0.02}\text{MnO}_3$ (рисунок 5.4). При $T < 150$ К активационный вклад в

скорость спин-спиновой релаксации $(T_2^{-1})_a = [T_2^{-1}(T) - T_2^{-1}(150\text{ K})]$ возрастает по закону Аррениуса (вставка на рисунке 5.4).

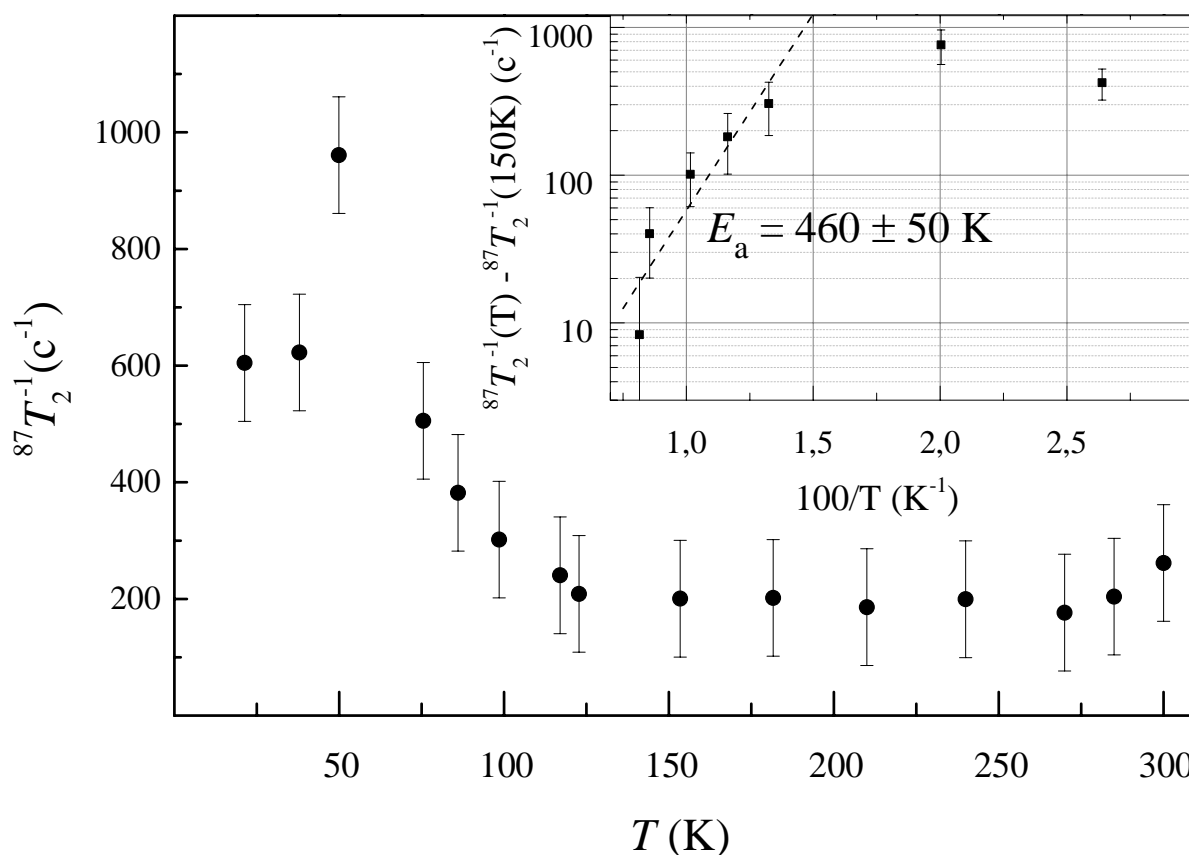


Рисунок 5.4 – Зависимость скорости спин-спиновой релаксации, ${}^{87}T_2^{-1}$, в $\text{Sr}_{0.98}\text{La}_{0.02}\text{MnO}_3$. На вставке приведена зависимость активационного вклада в спин-спиновую релаксацию, $({}^{87}T_2^{-1})_a$, в координатах Аррениуса; пунктирной линией обозначена линейная аппроксимация ${}^{87}T_2^{-1}$ данных выше температуры $T \sim 50$ К.

Линейная аппроксимация (пунктирная линия) величины $({}^{87}T_2^{-1})_a$ при $T > 50$ К дает оценку энергии активации $E_a = 460 \pm 50$ К, что соответствует 40 мэВ. Это значение также определяет величину энергетического барьера для локализации e_g электронов. При низких температурах e_g электрон находится яме, создаваемой кулоновским потенциалом, и ферромагнитно поляризует ближайшие t_{2g} спины. Эта интерпретация согласуется с резким ростом $M_{\text{FM,sat}}$ и N_{FM} ниже $T = 80$ К (рисунок 3.8).

У нас есть основания (см. Раздел 4.2) полагать, что кулоновская яма возникает вблизи ионов La^{3+} . Согласно данным ЯМР ^{87}Sr , ^{55}Mn , ^{139}La и намагниченности, часть допированных электронов формирует статические ФМ области $T < 80$ К. Последние можно рассматривать как связанные магнитные поляроны с эффективным магнитным моментом $p_{\text{eff}} = 23 \pm 5 \mu_B$ (рисунок 3.9).

Энергию активации E_a , при этом, можно рассматривать как энергию образования магнитного полярона. Величина E_a , полученная из измерений спин-спиновой релаксации $^{87}\text{T}_2$, является средней по ансамблю спинов. Локализация происходит постепенно, это согласуется с тем, что на температурной зависимости электросопротивления $\rho(T)$ резкого изменения не наблюдается (рисунок 1.7). Наиболее глубокая яма, вероятно, формируется вокруг одиночных катионов La^{3+} , тогда при большем расстоянии между ионами La яма будет размытой и, предположительно, менее глубокой. В $\text{Sr}_{0.98}\text{La}_{0.02}\text{MnO}_3$ энергия образования полярона примерно в 1.5 раза больше, чем для манганита SrMnO_3 ($E_a = 26$ мэВ), где наблюдается аналогичный релаксационный пик [87] при $T \approx 50$ К, и при низких температурах, $T < 50$ К, все электроны замедляются за счет кулоновского взаимодействия с кислородными O^{2-} вакансиями (случайные дефекты в связях Mn – O – Mn препятствуют электронным перескокам). Выше $T \sim 50$ К, связанные магнитные поляроны начинают разрушаться.

5.2.2 Спин-решеточная релаксация

В отсутствие структурного и зарядового беспорядка делокализованные e_g электроны [57-59] быстро движутся со временами характерных перескоков $\tau_{hop} = a/v_F = \hbar g(E_F) \approx 10^{-14}$ с. Эта величина значительно меньше периода ларморовской прецессии ^{87}Sr в поле $H_0 = 117.468$ кЭ; $2\pi/(\gamma H) \approx 5 \times 10^{-8}$ с. В результате Ферми газ делокализованных e_g электронов создает однородную ($q \approx 0$) спиновую поляризацию, $f_s \langle s_z(e_g) \rangle = f_s (2\mu_B)^{-1} \chi_s(q \approx 0)$. В оксидах результирующая спиновая восприимчивость, $\chi_s(q \approx 0)$, в общем случае, не является паулевской восприимчивостью свободных электронов $\chi_P = 2\mu_B^2 g(E_F)$, но может быть записана с учетом поправки на усиление $\chi_s(q \approx 0) = 2\mu_B^2 g(E_F) [1 - J(q \approx 0)g(E_F)]^{-1}$. В нашем случае, поправка появляется из-за обменного взаимодействия делокализованных e_g электронов с локализованными t_{2g} электронами ионов Mn^{4+} [85].

Согласно расчетам электронной структуры в АФ фазе G-типа электронно-допированного кубического SrMnO_3 [20], уровень Ферми расположен вблизи дна довольно широкой зоны проводимости, $W(e_g) \sim 0.5$ эВ (рисунок 1.3), где плотность электронных состояний почти постоянная, $g(E_F) \approx 1$ эВ $^{-1}$ спин $^{-1}$. При малом гетеровалентном допировании, $x < 0.1$, это приводит к тому, что величина $\chi_s(q \approx 0)$ становится температурно-зависимой, как и сдвиг $^{87}\text{K}_s$, что и наблюдается для $^{87}\text{K}_s$ (рисунок 3.16b; $x = 0.02$, $T < 50$ К).

Динамика делокализованных электронов исследована на образце $x = 0.02$ посредством измерений времени спин-решеточной релаксации, $^{87}\text{T}_1$, ядер ^{87}Sr . В АФ состоянии скорость спин-решеточной релаксации, $^{87}\text{T}_1^{-1}$, имеет степенную зависимость от температуры $^{87}\text{T}_1^{-1} \sim T^\alpha$, где $\alpha = 3.5 \pm 0.5$ при $T > 120$ К, а при $T < 120$ К имеет линейную, $\alpha = 1$, зависимость $(^{87}\text{T}_1 T)^{-1} = 0.020 \pm 0.003$ с $^{-1}$ К $^{-1}$ (рисунок 5.5). Следует отметить, что для магнитных полупроводников в спин-волновой области, ниже $T_N/2$, типичная

температурная зависимость характеризуется показателем $\alpha = 5$ [116] за счет флуктуаций сверхтонкого взаимодействия, что в случае манганита $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.02$) не выполняется.

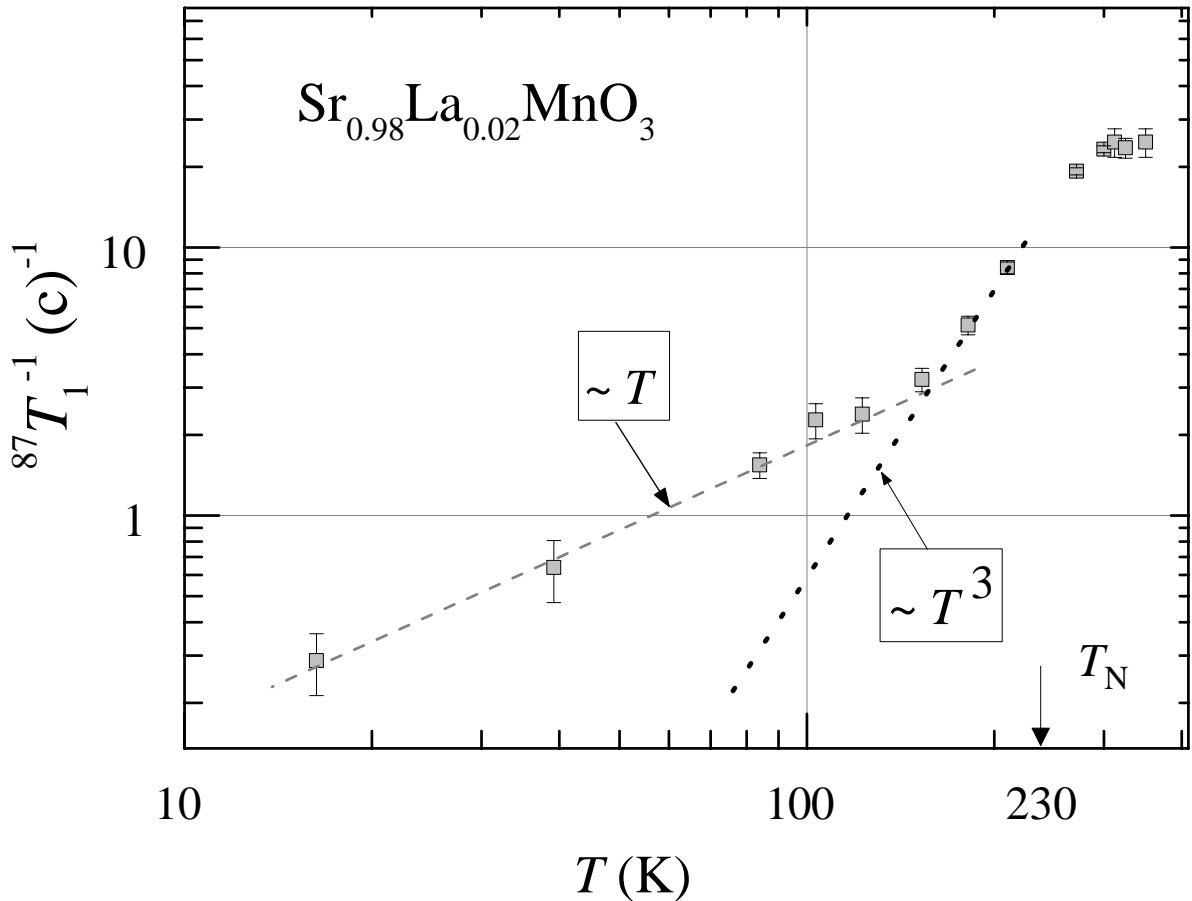


Рисунок 5.5 – Зависимость скорости спин-решеточной релаксации, ${}^{87}\text{T}_1^{-1}$, от температуры в $\text{Sr}_{0.98}\text{La}_{0.02}\text{MnO}_3$.

Закон Корринги $({}^{87}\text{T}_1^{-1})_K \sim T$ типичен для ядер немагнитных ионов в металлах, где Ферми-контактное взаимодействие с электронами проводимости обеспечивает эффективный механизм спин-решеточной релаксации [117]. При малых концентрациях допированных электронов, n_{eg} , взаимодействием между электронами проводимости можно пренебречь. Поскольку эти электроны движутся в периодической (кристаллической) решетке, а не в произвольном кулоновском поле, то скорость релаксации, $({}^{87}\text{T}_1^{-1})_K$ должна определяться исключительно плотностью состояний на уровне Ферми:

$$({}^{87}T_1)_K^{-1} = 16 {}^{87}\gamma^2 2\hbar k_B T [H_{FC}(5s)f_s g(E_F)]^2. \quad (5.2)$$

Произведение в законе Корринги ${}^{87}C_K = {}^{87}(K_S^2 T_1 T)_K$ является константой и не зависит от электронной структуры манганита:

$${}^{87}C_K = {}^{87}(K_S^2 T_1 T)_K = 4\mu_B^2 / ({}^{87}\gamma^2 \hbar k_B) = 2.76 \times 10^{-4} \text{ с К}. \quad (5.3)$$

Если учесть ФМ обменное взаимодействие делокализованных электронов с локализованными t_{2g} состояниями, то величина сдвига ${}^{87}K_S \sim \chi_s(q \approx 0)$ будет также иметь поправку $[1 - J(q \approx 0)g(E_F)]^{-1}$. Из-за высокой симметрии позиции Sr, вклад этого обменного взаимодействия в релаксацию ядер Sr не должен иметь особенностей в зависимости от q , поэтому скорость релаксации ${}^{87}T_1^{-1}$ будет по-прежнему определяться как $({}^{87}T_1)_K^{-1}$ в уравнении (5.3), которое справедливо для вклада с $q \approx 0$ в спин-решеточную релаксацию. Поэтому для e_g электронов, взаимодействующих с t_{2g} электронами, соответствующее произведение в законе Корринги должно быть записано в следующем виде

$${}^{87}K_S^2 T_1 T = {}^{87}C_K [1 - J(q \approx 0)g(E_F)]^{-2}. \quad (5.4)$$

Следовало бы ожидать ${}^{87}(K_S^2 T_1 T)_{\text{exp}} > {}^{87}C_K$, тогда как наблюдается обратное неравенство при $T < 50$ К, где ${}^{87}(K_S^2 T_1 T)_{\text{exp}} = (0.32 \pm 0.05) \times 10^{-4}$ с К на один порядок по величине меньше, чем ${}^{87}C_K$. Это несоответствие показывает, что величина ${}^{87}T_1^{-1}$ больше, чем рассчитанная по закону Корринги (5.3).

Неодинаковое экранирование ($\text{La}^{3+}/\text{Sr}^{2+}$) заряда может приводить к рассеянию электронов проводимости и, как следствие, увеличивать время перескоков, τ_{hop} . Это экранирование приводит к слабой локализации $\tau_{\text{hop}} > \hbar g(E_F)$ делокализованных электронов в металлической фазе. Следуя выводам работ [118,119], выражение (5.2) преобразуется в (5.5)

$$({}^{87}T_1)^{-1} = ({}^{87}T_1)_K^{-1} [\tau_{hop}/(\hbar g(E_F))], \quad (5.5)$$

где множитель $\xi = [\tau_{hop}/(\hbar g(E_F))]$ учитывает рост τ_{hop} . При переходе диэлектрик-металл в металлической области величина ξ связана со статической проводимостью следующим выражением [110]:

$$\xi = ({}^{87}T_1)^{-1}/({}^{87}T_1)_K^{-1} \approx 1 + (\pi/3)[\sigma_{min}^2/(\sigma(\sigma + \sigma_{min}))], \quad (5.6)$$

где $\sigma_{min} \approx 10^3 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ – предел Иоффе-Регеля.

Величина $\xi = 8.6 \pm 0.8$ в (5.6), показывает, что время между перескоками, τ_{hop} , больше, чем для АФ металлической фазы де Жена [57]. Следует подчеркнуть, что полученная с помощью анализа ЯМР данных величина ξ позволяет оценить остаточную проводимость при низкой температуре $\sigma \approx 1.3 \times 10^2 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$, которая оказалась близка к $\sigma_{exp} = 5 \times 10^2 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ проводимости, измеренной на монокристаллическом образце $x = 0.02$ [10].

В отличие от выводов об основном состоянии однородного металлического антиферромагнетика, полученных макроскопическими методами [10,59], локальный метод ЯМР демонстрирует данные, свидетельствующие о неравномерном распределении электронной плотности по объему.

5.3 Выводы к главе 5

Из анализа температурной зависимости ширин линий ^{55}Mn , ^{87}Sr , ^{17}O в $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0, 0.02$) показано, что часть электронов при температурах $T < 80$ К замедляют свое движение и формируют ФМ области. Эти ФМ области в $\text{Sr}_{0.98}\text{La}_{0.02}\text{MnO}_3$ можно рассматривать как связанные магнитные поляроны с $p_{\text{eff}} = 23 \pm 5 \mu_{\text{B}}$ и энергией образования $E_a = 40 \pm 4$ мэВ.

В $\text{Sr}_{0.98}\text{La}_{0.02}\text{MnO}_3$ часть электронов остается делокализованной при низких температурах. В отличие от допирования за счёт кислородных вакансий, гетеровалентное замещение $\text{Sr}^{2+}/\text{La}^{3+}$ приводит к формированию двух фракций электронов, где доля делокализованных электронов обеспечивает металлический характер проводимости.

Результаты, изложенные в главе 5, представлены в работах автора [A1,A2, A3].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе методом ядерного магнитного резонанса экспериментально исследованы магнитное состояние, низкочастотная спиновая динамика, распределения локальных магнитных полей и зарядовой плотности в электронно-допированных кубических манганитах $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0, 0.02, 0.04$).

Основные результаты можно сформулировать в следующем виде:

1. В электронно-допированных кубических манганитах $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.02, 0.04$) в области магнитного упорядочения реализуется неоднородное магнитное состояние, представляющее собой антиферромагнитную решетку с ферромагнитными нанобластями.
2. В кубических манганитах $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.02, 0.04$) реализуется неоднородное распределение электронной плотности по кристаллу, которое проявляется в формировании областей с повышенной электронной плотностью вблизи ионов La. Эти области перекрываются, обеспечивая металлический характер проводимости. С понижением температуры эти области занимают весь объём кристалла.
3. В кубических манганитах $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0, 0.02$) часть электронов локализуется в области температур $T < 80$ К, формируя ферромагнитные нанобласти. В $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.02$) эти ферромагнитные нанобласти формируются вблизи ионов La, и их можно рассматривать как связанные магнитные поляроны с $p_{\text{eff}} = 23 \pm 5 \mu\text{В}$ и энергией образования $E_a = 40 \pm 4$ мэВ.
4. В кубическом соединении $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.02$) формируются две фракции электронов: локализованные и делокализованные. Делокализованные электроны обеспечивают металлический характер проводимости.

БЛАГОДАРНОСТИ

Хотелось бы выразить слова благодарности тем, кто внёс вклад в эту работу и поддерживал меня на протяжении всего периода обучения в аспирантуре. Я благодарю моих коллег из лаборатории кинетических явлений за неоценимый вклад в моё обучение и оказанную помощь. Алмазу Садыкову, Алексею Смольникову, Зое Волковой я признателен за разъяснение многих методических и технических аспектов, а также Анатолию Петровичу Танкееву за помощь в поиске литературы, разъяснение слабых сторон используемых теоретических подходов. Василия Оглобличева, Юрия Пискунова и Антона Бузлукова, Александра Геращенко благодарю за ценные консультации, критику, доброту и отзывчивость. За своевременную помощь в технических аспектах передаю дружеское "Спасибо!" Роману Скорюнову. Отдельные, тёплые слова благодарности выражаю Станиславу Владиславовичу Верховскому за доброту и понимание, плодотворную совместную работу, многочисленные консультации и пояснения, неоценимую помощь в постановке и решении экспериментальных задач.

Особую благодарность и глубокую признательность я выражаю своему руководителю Константину Николаевичу Михалёву за неиссякаемое добродушие, заинтересованность в моём обучении и развитии, а также за создание комфортных и творческих условий работы.

Также автор благодарит соавторов Александра Васильевича Королёва за проведение магнитных измерений, Е.И. Константинову и И.А. Леонидова за синтез и аттестацию образцов, проф. А.Ю. Якубовского за обогащение образцов ^{17}O .

Выражаю отдельную благодарность А.А. Элбакян за создание и поддержание ресурса sci-hub.

СПИСОК РАБОТ АВТОРА

- A1 Неоднородное магнитное состояние в электронно-допированном манганите $\text{Sr}_{0.98}\text{La}_{0.02}\text{MnO}_3$ по данным ЯМР ^{55}Mn / А. Ю. Гермов, К. Н. Михалёв, С. В. Верховский, З. Н. Волкова, А. П. Геращенко, А. В. Королёв, Е. И. Константинова, И. А. Леонидов, В. Л. Кожевников // *Письма в ЖЭТФ*. – 2015. – Т. 102. – С. 837–842.
- A2 ^{17}O NMR study of the doped electrons in lightly oxygen-deficient cubic SrMnO_{3-x} / A. Trokiner, S. Verkhovskii, Z. Volkova, A. Gerashenko, K. Mikhalev, A. Germov, A. Yakubovskii, A. Korolev, B. Dabrowski, and A. Tyutyunnik // *Physical Review B*. – 2016. – Vol. 93. – P. 174413.
- A3 Spatial distribution of the doped electrons in cubic $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{MnO}_3$ ($x \leq 0.04$) oxides probed by ^{87}Sr NMR / A. Germov, A. Trokiner, Z. Volkova, K. Mikhalev, A. Gerashenko, S. Verkhovskii, A. Korolev, I. Leonidov, E. Konstantinova, and V. Kozhevnikov // *Physical Review B*. – 2017. – Vol. 96. – P. 104409.
- A4 Магнитные неоднородности в $\text{Sr}_{0.98}\text{La}_{0.02}\text{MnO}_3$ по данным ЯМР ^{139}La / А.Ю. Гермов, К.Н. Михалёв, З.Н. Волкова, А.П. Геращенко, Е.И. Константинова, И. А. Леонидов // *Естественные и технические науки*. – 2017. – Т. 114, № 12. – С. 333.
- A5 Неоднородное магнитное состояние $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{MnO}_3$ ($x \leq 0.04$): ЯМР ^{55}Mn / З.Н.Волкова, Е.И.Голдырева, К.Н.Михалев, А.Ю.Гермов // Тезисы докладов XV Всероссийской школы-семинара по проблемам физики конденсированного состояния вещества (СПФКС-15). – Екатеринбург: ИФМ УрО РАН. – 2014. – С. 112.
- A6 Фазовое расслоение в электронно-допированных манганитах $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{MnO}_3$ по данным ЯМР ^{55}Mn / А.Ю. Гермов, З.Н. Волкова, С.В. Верховский, К.Н. Михалев, Е.И. Голдырева, И.А. Леонидов // Тезисы докладов XIV Школы-конференции молодых ученых «Проблемы физики

- твёрдого тела и высоких давлений». – Сочи: Институт физики высоких давлений РАН. – 2015. – С. 69.
- A7 ЯМР ^{55}Mn в манганите $\text{Sr}_{0.98}\text{La}_{0.02}\text{MnO}_3$ с кубической структурой / А.Ю.Гермов, З.Н.Волкова, К.Н.Михалев, С.В.Верховский, А.В.Королев, Е.И.Голдырева, И.А.Леонидов, В.Л.Кожевников // Тезисы докладов XVI Всероссийской школы-семинара по проблемам физики конденсированного состояния вещества (СПФКС-16). – Екатеринбург: ИФМ УрО РАН. – 2015. – С. 104.
- A8 ^{55}Mn NMR study of magnetic inhomogeneities in cubic perovskite-type manganite $\text{Sr}_{0.98}\text{La}_{0.02}\text{MnO}_3$ / A. Germov, K. Mikhalev, A. Korolev, E. Konstantinova, I. Leonidov // Proceedings of XVIII International Youth Scientific School «Actual Problems of Magnetic Resonance and its Application». – Kazan: Kazan State University. – 2015. – P. 89.
- A9 ЯМР ^{55}Mn в $\text{Sr}_{0.98}\text{La}_{0.02}\text{MnO}_3$ с кубической кристаллической структурой / З.Н.Волкова, А.Ю.Гермов, К.Н.Михалев, А.В.Королев, Е.И.Голдырева // Тезисы докладов Международной зимней школы физиков-теоретиков «Коуровка – XXXVI». – Верхняя Сысерть: ИФМ УрО РАН. – 2016. – С. 60.
- A10 ^{87}Sr NMR study inhomogeneous state in $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0; 0.02; 0.04$) / A. Germov, Z. Volkova, A. Gerashenko, S. Verkhovskii, K. Mikhalev // Proceedings of XIX International Youth Scientific School «Actual Problems of Magnetic Resonance and its Application». – Kazan: Kazan State University. – 2016. – P. 64.
- A11 Исследование кубического $\text{SrMnO}_{3-\delta}$ со слабым электронным допированием методом ЯМР ^{17}O и ^{55}Mn / З.Н.Волкова, С.В.Верховский, А.П.Геращенко, А.Ю.Гермов, К.Н.Михалев // Тезисы докладов XVI Конференции молодых ученых «Проблемы физики твёрдого тела и высоких давлений. Идеи и методы физики конденсированного состояния, II». – Сочи: ФИАН. – 2017. – С. 57.

A12 Неоднородное магнитное состояние и спиновая динамика в электронно-допированных кубических манганитах по данным ЯМР / З.Н.Волкова, А.Ю.Гермов, С.В.Верховский, К.Н.Михалёв, А.П.Геращенко, А.В.Королев // Тезисы докладов научной сессии Института физики металлов УрО РАН по итогам 2016 года. – Екатеринбург: ИФМ УрО РАН. – 2017. – С. 92.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Nanocrystalline SrMnO₃ powder as catalyst for hydrocarbon combustion / C. Doroftei, P. D. Popa, E. Rezlescu, N. Rezlescu // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2014. – Vol. 584. – P. 195-198.
2. Scheffe, J. R. Lanthanum-strontium-manganese perovskites as redox materials for solar thermochemical splitting of H₂O and CO₂ / J. R. Scheffe, D. Weibel, A. Steinfeld // *Energy Fuels*. – 2013. – Vol. 27. – P. 4250–4257.
3. Mahnaz, G. Structural Features of (Ce, La or Sr)(Mn or Co)O₃ Nano-Perovskites as a Catalyst for Carbon Monoxide Oxidation / G. Mahnaz, M. Azim // *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)*. – 2014. – Vol. 27. – P. 635-641.
4. Levasseur, B. Effect of the rare earth in the perovskite-type mixed oxides AMnO₃ (A = Y, La, Pr, Sm, Dy) as catalysts in methanol oxidation / B. Levasseur, S. Kaliaguine. // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2008. – Vol. 181. – P. 2953–2963.
5. Mn-based perovskite oxides for Hg⁰ adsorption and regeneration via a temperature swing adsorption (TSA) process / H. Xu, Z. Qu, C. Zong, W. Zhu, W. Chen, N. Yan // *Fuel*. – 2016. – Vol. 182. – P. 428-436.
6. Insulator-metal transition and giant magnetoresistance in La_{1-x}Sr_xMnO₃ / A. Urushibara, Y. Moritomo, T. Arima, A. Asamitsu, G. Kido, and Y. Tokura. // *Physical Review B*. – 1995. – Vol. 51. – P. 14103–14109.
7. Tuning conductivity and magnetism in isopolar oxide superlattices via compressive and tensile strain: A case study of SrVO₃/SrMnO₃ and SrCrO₃/SrMnO₃ heterostructure / A. Tseng, A. Pham, S. C. Smith, S. Li. / *Journal of Applied Physics*. – 2016. – Vol. 119. – P. 075301.
8. SrMnO₃ thermochromic behavior governed by size-dependent structural distortions / I. N. González-Jiménez, E. Climent, A. Torres-Pardo, M. Hernando, A. E. Sánchez-Peláez, F. Fernández-Martínez, M. T. Fernández-Díaz, J. M.

- González-Calbet, A. de Andrés, Á. Varela, M. Parrasc // *Inorganic Chemistry*. – 2016. – Vol. 55. – P. 3980-3991.
9. *Нагаев, Э.Л.* Манганиты лантана и другие магнитные полупроводники с гигантским магнитосопротивлением / Э.Л. Нагаев // *Успехи физических наук* – 1996. – Т. 166, № 8. – С. 833–858.
 10. Electron doping in the cubic perovskite SrMnO₃ : Isotropic metal versus chainlike ordering of Jahn-Teller polarons / H. Sakai, S. Ishiwata, D. Okuyama, A. Nakaо, H. Nakaо, Y. Murakami, Y. Taguchi, Y. Tokura // *Physical Review B*. – 2010. – Vol. 82. – P. 180409(R).
 11. *Neumeier, J. J.* Possible signatures of magnetic phase segregation in electron-doped antiferromagnetic CaMnO₃ / J. J. Neumeier, J. L. Cohn // *Physical Review B*. – 2000. – Vol. 61. – P. 14319 – 14322.
 12. *Goodenough, J. B.* Crystallographic and Magnetic Properties of Perovskite and Perovskite-Related Compounds / J. B. Goodenough, J.M. Longo, K.H. Hellwege // *Landolt-Börnstein Tabellen*. –1970. – Vol. 4a. – P. 126.
 13. *Glazer, A. M.* The Classification of Tilted Octahedra in Perovskites / A. M. Glazer // *Acta Crystallographica*. – 1972. – Vol. 28. – P. 3384 – 3392.
 14. Electronic structure and magnetic properties of cubic and hexagonal SrMnO₃ / R. Søndena, P. Ravindran, S. Stølen, T. Grande, M. Hanflan // *Physical Review B*. – 2006. – Vol. 74. – P. 144102.
 15. A Structural phase transition and magnetism in hexagonal SrMnO₃ by magnetization measurements and by electron, x-ray, and neutron diffraction studies / A. Daoud-Aladine, C. Martin, L. C. Chapon, M. Hervieu, K. S. Knight, M. Brunelli, P. G. Radaelli // *Physical Review B*. – 2007. – Vol. 75. – P. 104417.
 16. *Goodenough, J. B.* Electronic and ionic transport properties and other physical aspects of perovskites / J. B. Goodenough // *Reports on Progress in Physics*. – 2004. – Vol. 67. – P. 1915.
 17. *Blundell, S.* Magnetism in condensed matter / S. Blundell. – New York: Oxford university press, 2001. – 256 P.

18. *Hubbard, J.* (1963). Electron Correlations in Narrow Energy Bands / J. Hubbard // *Proceedings of the Royal Society of London.* – 1963. – Vol. 276. – P. 238 – 257.
19. *Kanamori, J.* Crystal Distortion in Magnetic Compounds / Kanamori J // *Journal of Applied Physics.* – 1960. – Vol. 31. – P. 14S.
20. *Singh, D.J.* Density functional theory and applications to transition metal oxides / D.J. Singh // *Lecture Notes of the Autumn School Correlated Electrons 2012.* – Forschungszentrum Jülich. – 2012. – Vol. 2. – P. 2.1 – 2.24.
21. *Shannon, R. D.* Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides / R. D. Shannon // *Acta Crystallographica.* – 1976. – Vol. A32. – P. 751 – 767.
22. Electron doping in CaMnO_3 induced by Mo for Mn substitution: An efficient route to orbital and charge ordering / C. Martin, A. Maignan, M. Hervieu, B. Raveau, J. Hejtmanek // *Physical Review B.* – 2001. – Vol. 63. – P. 100406.
23. Structural–magnetic phase diagram of Mo-substituted CaMnO_3 : consequences for thermoelectric power properties / A. Maignan, C. Martin, C. Autret, M. Hervieu, B. Raveau, J. Hejtmanek // *Journal of Materials Chemistry.* – 2002. – Vol. 12. – P. 1806-1811.
24. Magnetic study of $\text{CaMn}_{0.96}\text{Mo}_{0.04}\text{O}_3$, canting vs. phase separation / C. Martin, M. Mielau, S. Hebert, M. Giot, A. Maignan, G. Andre, F. Bouree-Vigneron // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials.* – 2009. – Vol. 321. – P. 3938 – 3944.
25. Magnetic correlations and spin dynamics in $\text{CaMn}_{0.96}\text{Mo}_{0.04}\text{O}_3$ manganite compound: EPR study / E. Rozenberg, M. Auslender, A. I. Shames, C. Martin, S. Hebert // *Journal of Applied Physics.* – 2008. – Vol. 103. – P. 07F720.
26. Diamagnetism, transport, magnetothermoelectric power, and magnetothermal conductivity in electron-doped $\text{CaMn}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_3$ manganites / R. Ang, Y.P. Sun, Y.Q. Ma, B.C. Zhao, X.B. Zhu, W.H. Song // *Journal of Applied Physics.* – 2006. – Vol. 100. – P. 063902.

27. Magnetic properties of «two electron» doped manganites: $\text{CaMn}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_3$ ($0.05 \leq x \leq 0.20$) / L. Pi, S. Zhang, W. Tong, S. Tan, Y. Zhang // *Solid State Communications*. – 2006. – Vol. 139. – P. 460 – 464.
28. Comparison of $\text{CaMn}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_3$ and $\text{CaMn}_{1-y}\text{Mo}_y\text{O}_3$ perovskites / L. Pi, S. Hebert, C. Martin, A. Maignan, B. Raveau // *Physical Review B*. – 2003. – Vol. 67. – P. 024430.
29. Neutron diffraction evidence for a new ferromagnetic phase in Cr doped $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ / F. Damay, C. Martin, A. Maignan, M. Hervieu, B. Raveau, F. Boure, G. Andre // *Applied Physics Letters*. – 1998. – Vol. 73. – P. 3772 – 3374.
30. Effects of the relative proportion of ferromagnetic and charge-ordered phases on the metal–insulator transition temperature in $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Mn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{O}_3$ / R.-W. Li, J.-R. Sun, Z.-H. Wang, S.-Y. Zhang, N. Tang, B.-G. Shen // *Journal of Applied Physics*. – 2000. – Vol. 88. – P. 7041 – 7044.
31. Magnetic and structural transitions in $\text{CaMn}_{0.96}\text{Mo}_{0.04}\text{O}_3$ / E.V. Mostovshchikova, R. I. Zainullina, N. G. Bebenin, T. I. Arbutzova, N. I. Solin, S. V. Naumov // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2014. – Vol. 615. – P. 761 – 764.
32. *Jahn, H. A.* Stability of polyatomic molecules in degenerate electronic states I – Orbital degeneracy / H. A. Jahn, E. Teller // *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical & Engineering Sciences*. – 1937. – Vol. 161. – P. 220.
33. Inhomogeneous magnetism in La-doped CaMnO_3 . II. Nanometric-scale spin clusters and long-range spin canting / E. Granado, C. D. Ling, J. J. Neumeier, J. W. Lynn, D. N. Argyriou // *Physical Review B*. – 2003. – Vol. 68. – P. 134440.
34. *Jonker, G.H.* Ferromagnetic compounds of manganese with perovskite structure / G.H. Jonker and J.H. van Santen // *Physica*. – 1950. – Vol. 16. – P. 337.
35. Structural, magnetic, and electrical properties of single crystalline $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($0.4 < x < 0.85$) / J. Hemberger, A. Krimmel, T. Kurz, H.-A. Krug von Nidda, V. Yu. Ivanov, A. A. Mukhin, A. M. Balbashov, A. Loidl // *Physical Review B*. – 2002. – Vol. 66. – P. 094410.

36. *van Santen, J.H.* Electrical conductivity of ferromagnetic compounds of manganese with perovskite structure / J.H. van Santen and G.H. Jonker // *Physica*. – 1950. – Vol. 16. – P. 599 – 600.
37. Ferromagnetism-induced reentrant structural transition and phase diagram of the lightly doped insulator $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x < \sim 0.17$) / H. Kawano, R. Kajimoto, M. Kubota, and H. Yoshizawa // *Physical Review B*. – 1996. – Vol. 53. – P. R14709 – R14712.
38. The phase diagram and optical properties of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ for $x \leq 0.2$ / M. Paraskevopoulos, F. Mayr, C. Hartinger, A. Pimenov, J. Hemberger, P. Lunkenheimer, A. Loidl, A. A. Mukhin, V. Yu. Ivanov, A. M. Balbashov // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2000. – Vol. 211. – P. 118 – 127.
39. Polaron ordering in low-doping $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ / Y. Yamada, O. Hino, S. Nohdo, R. Kanao, T. Inami, S. Katano // *Physical Review Letters*. – 1996. – Vol. 77. – P. 904 – 907.
40. Pressure-induced polaronic to itinerant electronic transition in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ crystals / J.-S. Zhou, J.B. Goodenough, A. Asamitsu, Y. Tokura // *Physical Review Letters*. – 1997. – Vol. 79. – P. 3234 – 3237.
41. *Fujishiro, H.* Phase transition to antiferromagnetic state in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x \geq 0.5$) / H. Fujishiro, M. Ikebe, Y. Konno // *Journal of the Physical Society of Japan*. – 1998. – Vol. 67. – P. 1799 – 1800.
42. Structural and magnetic phase diagrams of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ and $\text{Pr}_{1-y}\text{Sr}_y\text{MnO}_3$ / O. Chmaissem, B. Dabrowski, S. Kolesnik, J. Mais, J. D. Jorgensen, S. Short // *Physical Review B*. – 2003. – Vol. 67. – P. 094431.
43. *Михалёв К.Н.* Ядерный магнитный резонанс в манганитах / К. Н. Михалёв, З. Н. Волкова, А. П. Геращенко // *Физика металлов и металловедение*. – 2014. – Vol. 115. – С. 1204.
44. *Арбузова, Т.И.* Спиновые поляроны при высоких температурах в нестехиометрических манганитах $\text{La}_{1-x}\text{Mn}_{1-y}\text{O}_3$ / Т. И. Арбузова, С. В. Наумов, Н. Г. Бебенин // *Письма в ЖЭТФ*. – 2013. – Т. 98. – С. 88–91.

45. Electronic phase separation in lanthanum manganites: Evidence from ^{55}Mn NMR / G. Allodi, R. De Renzi, G. Guidi, F. Licci, M. W. Pieper // *Physical Review B*. – 1997. – Vol. 56. – P. 6036 – 6046.
46. Structural and magnetic phase diagram of the two-electron-doped $(\text{Ca}_{1-x}\text{Ce}_x)\text{MnO}_3$ system: Effects of competition among charge, orbital, and spin ordering / E. N. Caspi, M. Avdeev, S. Short, J.D. Jorgensen, M. V. Lobanov, Z. Zeng, M. Greenblatt, P. Thiyagarajan / *Physical Review B*. – 2004. – Vol. 69. – P. 104402.
47. Zeng, Z. Charge ordering and magnetoresistance of $\text{Ca}_{1-x}\text{Ce}_x\text{MnO}_3$ / Z. Zeng, M. Greenblatt, M. Croft / *Physical Review B*. – 2001. – Vol. 63. – P. 224410.
48. Relationship between structural parameters and the Neel temperature in $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($0 \leq x \leq 1$) and $\text{Sr}_{1-y}\text{Ba}_y\text{MnO}_3$ ($y \leq 0.2$) / O. Chmaissem, B. Dabrowski, S. Kolesnik, J. Mais, D. E. Brown, R. Kruk, P. Prior, B. Pyles, J.D. Jorgensen // *Physical Review B*. – 2001. – Vol. 64. – P. 134412.
49. Inhomogeneous magnetism in La-doped CaMnO_3 . II. Nanometric-scale spin clusters and long-range spin canting / E. Granado, C. D. Ling, J. J. Neumeier, J. W. Lynn, D.N. Argyriou // *Physical Review B*. – 2003. – Vol. 68. – P. 134440.
50. Allodi, G. ^{139}La NMR in lanthanum manganites: Indication of the presence of magnetic polarons from spectra and nuclear relaxations / G. Allodi, R. De Renzi, G. Guidi // *Physical Review B*. – 1998. – Vol. 57. – P. 1024 – 1034.
51. Lattice effects in $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0 \rightarrow 1$) : Relationships between distortions, charge distribution, and magnetism / C. H. Booth, F. Bridges, J. M. Lawrence, A. L. Cornelius, J. J. Neumeier // *Physical Review B*. – 1998. – Vol. 57. – P. 10440 – 10454.
52. Займан, Дж. Модели беспорядка. Теоретическая физика однородно неупорядоченных систем / Дж. Заиман. – Москва: Мир, 1982. – 582 С.
53. Шкловский, Б. И. Теория протекания и проводимость сильно неоднородных сред / Б. И. Шкловский, А. Л. Эфрос // *Успехи физических наук*. – 1975. – Т.117. – С. 401 – 435.

54. Zener, C. Interaction between the d-shells in the transition metals. II. Ferromagnetic compounds of manganese with perovskite structure / C. Zener // *Physical Review*. – 1951. – Vol. 82. – P. 403 – 405.
55. Zener, C. Interaction between the d-shells in the transition metals. / C. Zener // *Physical Review*. – 1951. – Vol. 81. – P. 440.
56. Anderson, P. W. Considerations on Double Exchange / P. W. Anderson, H. Hasegawa // *Physical Review*. – 1955. – Vol. 100. – P. 675 – 681.
57. de Gennes, P.-G. Effects of double exchange in magnetic crystals / P.-G. de Gennes // *Physical Review*. – 1960. – Vol. 118. – P. 141 – 154.
58. van den Brink, J. Double Exchange via Degenerate Orbitals / J. van den Brink, D. Khomskii // *Physical Review Letters*. – 1999. – Vol. 82. – P. 1016.
59. Oles, A. M. Dimensional crossover and the magnetic transition in electron-doped manganites / A. M. Oles, G. Khaliullin // *Physical Review B*. – 2011. – Vol. 84. – P. 214414.
60. Нагаев, Э.Л. Проводимость магнитных полупроводников в случае сильной связи носителей с локализованными спинами / Э.Л. Нагаев // *Физика твердого тела*. – 1971. – Т. 13. – С. 1163 – 1170.
61. Mott, N. F. Metal-Insulator Transitions / N.F. Mott. – London: Taylor and Francis, 1974. – 270 P.
62. Kasuya, T. Stability condition for the paramagnetic polaron in a magnetic semiconductor/ T. Kasuya, A. Yanase, T. Takeda // *Solid State Communications*. – 1970. – Vol. 8. – P. 1543 – 1546.
63. Meskine, H. Self-trapped magnetic polaron in electron-doped CaMnO_3 / H. Meskine, S. Satpathy // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2005. – Vol. 17. – P. 1889 – 1906.
64. Millis, A.J. Dynamic Jahn-Teller Effect and Colossal Magnetoresistance in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ / A. J. Millis, B.I. Shraiman, R. Mueller // *Physical Review Letters*. – 1996. – Vol. 77. – P. 175 – 178.

65. Нагаев, Э. Л. Разделение фаз в оксидных вырожденных магнитных полупроводниках / Э. Л. Нагаев // // *Физика твердого тела*. – 1998. – Т. 40. – С. 2069 – 2073.
66. Chiorescu, C. Impurity conduction and magnetic polarons in antiferromagnetic oxides / C. Chiorescu, J. L. Cohn, J. J. Neumeier // *Physical Review B*. – 2007. – Vol. 76. – P. 020404(R).
67. Mori, S. Pairing of charge-ordered stripes in (La;Ca)MnO₃ / S. Mori, C.H. Chen, S.-W. Cheong // *Nature*. – 1998. – Vol. 392. – P. 473 – 476.
68. Волкова, З. Н. Ядерный магнитный резонанс в слабодопированных манганитах: дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.11 / Волкова Зоя Насимьяновна. – Екатеринбург, 2013. – 133 С.
69. Coherent waves of magnetic polarons propagating in La_{1-x}Ca_xMnO₃: an inelastic-neutron-scattering study / M. Hennion, F. Moussa, G. Biotteau, J. Rodriguez-Carvajai, L. Pinsard, A. Revcolevschi // *Physical Review B*. – 1997. – Vol. 81. – P. R497 – R500.
70. Liquidlike spatial distribution of magnetic droplets revealed by neutron scattering in La_{1-x}Ca_xMnO₃ / M. Hennion, F. Moussa, G. Biotteau, J. Rodriguez-Carvajai, L. Pinsard, A. Revcolevschi // *Physical Review Letters*. – 1998. – Vol. 81. – P. 1957 – 1960.
71. Magnetic coupling induced by hole doping in perovskites La_{1-x}Ca_xMnO₃: a neutron scattering study / M. Hennion, F. Moussa, G. Biotteau, J. Rodriguez-Carvajai, L. Pinsard, A. Revcolevschi // *Physical Review B*. – 1999. – Vol. 60. – P. 12299 – 12308.
72. EPR linewidths in La_{1-x}Ca_xMnO₃ : 0 < x < 1 / D. L. Huber, G. Alejandro, A. Caneiro, M. T. Causa, F. Prado, M. Tovar, S. B. Oseroff // *Physical Review B*. – 1999. – Vol. 60. – P. 12155 – 12161.
73. EPR evidence of Jahn-Teller polaron formation in La_{1-x}Ca_xMnO_{3+y} / A. Shengelaya, G. Zhao, H. Keller, K. A. Muller // *Physical Review Letters*. – 1996. – Vol. 77. – P. 5296 – 5299.

74. *Walstedt, R.E.* Spin-lattice relaxation of nuclei spin-echoes in metals / R. E. Walstedt // *Physical Review Letters*. – 1967. – Vol. 19. – P. 146 – 149.
75. *Walstedt, R. E.* $^{63,65}\text{Cu}$ and ^{17}O spin-echo decay and the static susceptibility $\chi'(q)$ in $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ / R. E. Walstedt, S. W. Cheong // *Physical Review B*. – 1995. – Vol. 51. – P. 3163 – 3175.
76. *Mehring, M.* What does NMR tell us about the electronic state of high- T_c superconductors? / M. Mehring // *Applied Magnetic Resonance*. – 1992. – Vol. 3. – P. 383 – 421.
77. *Rigamonti, A.* Basic aspects and main results of NMR-NQR spectroscopies in high-temperature superconductors / A. Rigamonti, F. Borsa, P. Carretta // *Reports on Progress in Physics*. – 1998. – Vol. 61. – P. 1367 – 1439.
78. *Абрагам, А.* Ядерный магнетизм / А. Абрагам. – Москва: ИЛ., 1963. – 551 С.
79. *Фаррар, Т.* Импульсная и фурье-спектроскопия ЯМР / Т. Фаррар, Э. Беккер. – Москва: Мир, 1973. – 165 С.
80. *Сликтер, Ч.* Основы теории магнитного резонанса / Ч. Сликтер. – Москва: Мир, 1981. – 448 С.
81. *Курмаев, Э.З.* Рентгеновские спектры твердых тел / Э. З. Курмаев, В. М. Черкашенко, Л.Д. Финкельштейн. – Москва: Наука, 1988. – 175 С.
82. *Галахов В. Р.* Рентгеновская спектроскопия соединений переходных металлов и гетерообразований на их основе: дис. ... д-ра физ.-мат. наук 01.04.07 / Галахов Вадим Ростиславович. – Екатеринбург, 2002. – 322 С.
83. NMR nomenclature. Nuclear spin properties and conventions for chemical shifts / R. K. Harris, E. D. Becker, S. M. Cabral de Menezes, R. Goodfellow, P. Granger // *Pure Applied Chemistry*. – 2001. – Vol. 73. – P. 1795 – 1818.
84. *Matsumoto, G.* Study of $(\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{MnO}_3$ / G. Matsumoto // *Journal of the Physical Society of Japan*. – 1970. – Vol. 29. – P. 606 – 615.
85. *Freeman, A.J.* Hyperfine interactions / A.J. Freeman, R.B. Frankel. – New York: Academic Press, 1967. – 758 P.

86. Magnetic field dependence of the magnetic phase separation in $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ manganites studied by small-angle neutron scattering / D. Saurel, A. Brûlet, A. Heinemann, C. Martin, S. Mercone, C. Simon // *Physical Review B*. – 2006. – Vol. 73. – P. 094438.
87. ^{17}O NMR study of the doped electrons in lightly oxygen-deficient cubic SrMnO_{3-x} / A. Trokiner, S. Verkhovskii, Z. Volkova, A. Gerashenko, K. Mikhalev, A. Germov, A. Yakubovskii, A. Korolev, B. Dabrowski, and A. Tyutyunnik // *Physical Review B*. – 2016. – Vol. 93. – P. 174413.
88. Каган, М. Ю. Неоднородные зарядовые состояния и фазовое расслоение в манганитах / М. Ю. Каган, К. И. Кугель // *Успехи физических наук*. – 2001. – Т. 171. – С. 577 – 596.
89. Strong spin-phonon coupling in infrared and Raman spectra of SrMnO_3 / S. Kamba, V. Goian, V. Skoromets, J. Hejtmánek, V. Bovtun, M. Kempa, F. Borodavka, P. Vaněk, A. A. Belik, J. H. Lee, O. Pacherová, K. M. Rabe // *Physical Review B*. – 2014. – Vol. 89. – P. 064308.
90. Cohn, J. L. Polaron transport in the paramagnetic phase of electron-doped manganites / J. L. Cohn, C. Chiorescu, J. J. Neumeier // *Physical Review B*. – 2005. – Vol. 72. – P. 024422.
91. Crystal structure and magnetic properties of 6H-SrMnO_3 / A. A. Belik, Y. Matsushita, Y. Katsuya, M. Tanaka, T. Kolodiazhnyi, M. Isobe, E. Takayama-Muromachi // *Physical Review B*. – 2011. – Vol. 84. – P. 094438.
92. Synthesis, structure and superconductivity in the $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_{3-y}$ system / D. G. Hinks, B. Dabrowski, J. D. Jorgensen, A. W. Mitchell, D. R. Richards, S. Pei, D. Shi // *Nature*. – 1988. – Vol. 333. – P. 836 – 838.
93. Оглобличев, В. В. Косвенные взаимодействия ядерных спинов в сверхпроводящих оксидах $\text{Ba}(\text{Pb},\text{Bi})\text{O}_3$: исследования методами двойного ядерного магнитного резонанса: дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.07 / Оглобличев Василий Владимирович. – Екатеринбург, 2006. – 112 С.
94. Гречишкин, В. С. Ядерные квадрупольные взаимодействия в твердых телах / В.С. Гречишкин. – Москва: Наука, 1973. – 267 С.

95. Туров, Е. А. Ядерный магнитный резонанс в ферро- и антиферромагнетиках / Е. А. Туров, М. П. Петров. – Москва: Наука, 1969. – 260 С.
96. Куркин, М. И. ЯМР в магнитоупорядоченных веществах и его применение / М. И. Куркин, Е. А. Туров. – Москва: Наука, 1990. – 248 С.
97. Геращенко, А. П. Спиновая восприимчивость сверхпроводников $Tl_2Ba_2CaCu_2O_{8-\delta}$: ЯМР исследования: дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.07 / Геращенко Александр Павлович. – Екатеринбург, 1998. – 119 С.
98. Садыков А.Ф. Магнитные структуры низкоразмерных соединений $LiCu_2O_2$ и $NaCu_2O_2$ дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.11/ Садыков Алмаз Фаритович. – Екатеринбург, 2018. – 137 С.
99. Jones, W. H. Nuclear magnetic resonance line shapes resulting from effects of nuclear quadrupole and anisotropic shift interactions / W.H. Jones, T.P. Graham, R.G. Barnes // *Physical Review*. – 1963. – Vol. 132. – P. 1898 – 1909.
100. Изюмов, Ю.А. Модель двойного обмена и уникальные свойства манганитов / Ю.А. Изюмов, Ю.Н. Скрябин // *Успехи физических наук*. – 2001. – Т. 171. – С. 121 – 148.
101. Evidence of anisotropic magnetic polarons in $La_{0.94}Sr_{0.06}MnO_3$ by neutron scattering and comparison with Ca-doped manganites / M. Hennion, F. Moussa, G. Biotteau, J. Rodriguez-Carvajal, L. Pinsard, A. Revcolevschi // *Physical Review B*. – 2000. – Vol. 61. – P. 9513.
102. Terashita, H. Bulk magnetic properties of $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ ($0 \leq x \leq 0.14$) : Signatures of local ferromagnetic order / H. Terashita, J. J. Neumeier // *Physical Review B*. – 2005. – Vol. 71. – P. 134402.
103. Savosta, M. M. Two-phase character of metallic ferromagnetism in manganites / M.M. Savosta, P.Novák // *Physical Review Letters*. – 2001. – Vol. 87. – P. 137204.
104. Transition from a paramagnetic metallic to a cluster glass metallic state in electron-doped perovskite manganites / A. Maignan, C. Martin, F. Damay, B. Raveau, J. Hejtmanek // *Physical Review B*. – 1998. – Vol. 58. – P. 2758.
105. Negas, T. The system $SrMnO_3$ / T. Negas, R. S. Roth // *Journal of Solid State Chemistry*. – 1970. – Vol. 1. – P. 409.

106. *Morrish, A.H.* The Physical Principles of Magnetism / A. H. Morrish. – New York: IEEE Press, 2001. – 700 P.
107. *Stanley, H. U.* Introduction to phase transition and critical phenomena / H. U. Stanley. – New York: Oxford university press, 1971. – 308 P.
108. *Keller, H.* Critical exponent of the two-dimensional antiferromagnet $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{FeCl}_4$ / H. Keller, W. Kundig, H. Arend // *Journal de Physique Colloques.* – 1976. – Vol. 37. – P. C6-629.
109. *Куммель, Ч.* Введение в физику твердого тела / Ч. Киттель. – Москва: Наука, 1978. – 790 С.
110. *Goodenough, J.H.* Theory of the role of covalence in the perovskite-type manganites $[\text{La}, \text{M}(\text{II})]\text{MnO}_3$ / J. B. Goodenough // *Physical Review.* – 1955. – Vol. 100. – P. 564.
111. *Kapusta, C.* NMR spectroscopy in mixed valence manganites / C. Kapusta, P. C. Riedi // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials.* – 1999. – Vol. 196 – 197. – P. 446 – 450.
112. *Clogston, A. M.* Interpretation of Knight Shifts and Susceptibilities of Transition Metals: Platinum / A. M. Clogston, V. Jaccarino, Y. Yafet // *Physical Review.* – 1964. – Vol. 134. – P. A650.
113. Локальные особенности неоднородного магнитного состояния в LaMnO_3 с отклонениями от стехиометрии по данным ЯМР ^{139}La , ^{55}Mn / К. Н. Михалев, С. А. Лекомцев, А. П. Геращенко, В. В. Сериков, И. А. Фогель, А. Р. Кауль // *Физика металлов и металловедение.* – 2002. – Т. 93. – С. 32.
114. ЯМР в локальных полях на ядрах ^{139}La в ферромагнитных манганитах с переходом металл-полупроводник / М. К. Губкин, А. В. Залесский, В.Г. Кривенко, Т.М. Перекалина, Т.А. Химич, В.А. Чубаренко // *Письма в ЖЭТФ.* – 1994. – Т. 60. – С. 56 – 59.
115. ^{139}La NMR evidence for sensitivity of local structure to magnetic field in $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ / Y. Yoshinari, P. C. Hammel, J. D. Thompson, S.-W. Cheong // *Physical Review B.* – 1999. – Vol. 60. – P. 9275.

116. Ирхин, В. Ю. Полуметаллические ферромагнетики / В. Ю. Ирхин, М. И. Кацнельсон // *Успехи физических наук*. – 1994. – Т. 164. – С. 705 – 724.
117. Korringa, J. Nuclear magnetic relaxation and resonance line shift in metals / J. Korringa // *Physica*. – 1950. – Vol. 16. – P. 601.
118. Warren, W. W. Nuclear magnetic resonance and relaxation in the «Liquid semiconductors» In_2Te_3 , Ga_2Te_3 , and Sb_2Te_3 / W. W. Warren // *Physical Review B*. – 1971. – Vol. 3. – P. 3708.
119. Changes in the electronic spectrum of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.9}$ under radiative disordering: the ^{89}Y and ^{63}Cu NMR data / Yu. I. Zhdanov, A. M. Bogdanovich, B. A. Aleksashin, K. N. Mikhalev, V. V. Lavrent'ev, S. V. Verkhovskii, V. V. Serikov, M. V. Sadovskii // *Journal of Experimental and Theoretical Physics*. – 1993. – Vol. 76. – P. 868.