Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики металлов имени М.Н. Михеева Уральского отделения Российской академии наук

На правах рукописи

Геращенко Александр Павлович

Спектроскопия ЯМР в исследованиях электронных и магнитных свойств сильно коррелированных систем

01.04.11 – Физика магнитных явлений

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени доктора физико-математических наук

> Научный консультант доктор физико-математических наук Михалев Константин Николаевич

Екатеринбург – 2019

Оглавление

Введение				
1 Сис	стемы с сильными электронными корреляциями	19		
1.1	Особенности структуры и магнитных свойств манганитов	19		
1.2	Орбитальное упорядочение в манганитах	22		
1.3	Зарядовое упорядочение в манганитах	25		
1.4	Фазовое расслоение в манганитах	31		
1.5	Особенности магнитной структуры магнетиков ${ m LiCu_2O_2}$ и ${ m NaCu_2O_2}$	34		
2 Me	тоды и аппаратура ЯМР эксперимента	38		
2.1	Явление ядерного магнитного резонанса	38		
2.2	Описание импульсных спектрометров ЯМР	40		
2.3	Широкополосная ячейка ЯМР	44		
2.4	Управляющее программное обеспечение спектрометра ЯМР	47		
2.5	Проблема акустического звона при регистрация спектров ЯМР .	49		
2.6	Проблема режима реального времени в ЯМР эксперименте	51		
2.7	Автоматизация процедуры ЯМР эксперимента на спектрометре			
	AVANCE-III	54		
2.8	Методика измерения $T_1,$ стимулирующая одноэкспоненциальный			
	релаксационный процесс в спин-системе ядер с ядерным спином			
	$I > \frac{1}{2}$	58		
2.9	Резюме	63		
3 Me	тоды определения компонент тензоров магнитного и квадру-			
ПО	льного взаимодействия	64		
3.1	Введение	64		
3.2	Аналитическое решение уравнения Шредингера	67		
3.3	Численное решение уравнения Шредингера	69		
3.4	Форма линии спектра	74		

3.5	Программа Simul	õ
3.6	Спектры ЯМР поликристалла	7
3.7	Спектры ЯМР с неэквивалентными позициями	9
3.8	Спектры ЯМР ориентированного образца	3
3.9	Спектр ЯМР в поликристаллах с магнитным упорядочением в	
	нулевом поле	9
3.10	Спектры ЯМР в поликристаллах с магнитным упорядочением во	
	внешнем магнитном поле 93	3
3.11	Спектры ЯМР, записанные с разверткой по полю	3
3.12	Спектры ЯМР в соединениях с геликоидальной структурой в	
	нулевом магнитном поле	7
3.13	Спектры ЯМР в соединениях с геликоидальной структурой в	
	магнитном поле	3
3.14	Резюме	3
4 Заря;	цовое и орбитальное упорядочение в манганитах по данным	
4 Заря; ЯМ	цовое и орбитальное упорядочение в манганитах по данным Р	5
4 Заря ЯМ 4.1	довое и орбитальное упорядочение в манганитах по данным Р))
4 Заря ЯМ 4.1 4.2	довое и орбитальное упорядочение в манганитах по данным Р	5
4 Заря ЯМ 4.1 4.2	довое и орбитальное упорядочение в манганитах по данным Р	557
4 Заряд ЯМ 4.1 4.2 4.3	довое и орбитальное упорядочение в манганитах по данным Р	557
4 Заря ЯМ 4.1 4.2 4.3	довое и орбитальное упорядочение в манганитах по данным Р	5 5 7 5
4 Заряд ЯМ 4.1 4.2 4.3 4.4	довое и орбитальное упорядочение в манганитах по данным Р 115 Условия эксперимента и синтеза образцов 115 Зарядовый беспорядок в парамагнитном состоянии в Pr _{0.5} Ca _{0.5} MnO ₃ , 115 Ві _{0.5} Ca _{0.5} MnO ₃ , Ві _{0.5} Sr _{0.5} MnO ₃ по данным ЯМР ¹⁷ O 117 ЯМР ¹⁷ O как убедительный зонд верификации моделей зарядового упорядочения в половинодопированных манганитах 125 Формирование фаз зарядового упорядочения в парамагнитном 125	5 5 7 5
 4 Заряд ЯМ 4.1 4.2 4.3 4.4 	довое и орбитальное упорядочение в манганитах по данным Р 118 Условия эксперимента и синтеза образцов 118 Зарядовый беспорядок в парамагнитном состоянии в Pr _{0.5} Ca _{0.5} MnO ₃ , 118 Ві _{0.5} Ca _{0.5} MnO ₃ , Ві _{0.5} Sr _{0.5} MnO ₃ по данным ЯМР ¹⁷ O 117 ЯМР ¹⁷ O как убедительный зонд верификации моделей зарядового упорядочения в половинодопированных манганитах 128 Формирование фаз зарядового упорядочения в парамагнитном состоянии 131	5 5 7 5
 4 Заряд ЯМ 4.1 4.2 4.3 4.4 4.5 	довое и орбитальное упорядочение в манганитах по данным Р 115 Условия эксперимента и синтеза образцов 115 Зарядовый беспорядок в парамагнитном состоянии в Pr _{0.5} Ca _{0.5} MnO ₃ , 115 Ві _{0.5} Ca _{0.5} MnO ₃ , Ві _{0.5} Sr _{0.5} MnO ₃ по данным ЯМР ¹⁷ O 117 ЯМР ¹⁷ O как убедительный зонд верификации моделей зарядового упорядочения в половинодопированных манганитах 125 Формирование фаз зарядового упорядочения в парамагнитном состоянии 131 Зарядовое и орбитальное упорядочение в антиферромагнитной 131	5 5 7 5
 4 Заряд ЯМІ 4.1 4.2 4.3 4.4 4.5 	довое и орбитальное упорядочение в манганитах по данным Р 114 Условия эксперимента и синтеза образцов 115 Зарядовый беспорядок в парамагнитном состоянии в Pr _{0.5} Ca _{0.5} MnO ₃ , 115 Ві _{0.5} Ca _{0.5} MnO ₃ , Ві _{0.5} Sr _{0.5} MnO ₃ по данным ЯМР ¹⁷ O 117 ЯМР ¹⁷ O как убедительный зонд верификации моделей зарядового упорядочения в половинодопированных манганитах 125 Формирование фаз зарядового упорядочения в парамагнитном состоянии 131 Зарядовое и орбитальное упорядочение в антиферромагнитной фазе Pr _{0.5} Ca _{0.5} MnO ₃ во внешнем магнитном поле 136	5 5 7 5 1 3
 4 Заряд ЯМІ 4.1 4.2 4.3 4.4 4.5 4.6 	довое и орбитальное упорядочение в манганитах по данным Р 118 Условия эксперимента и синтеза образцов 118 Зарядовый беспорядок в парамагнитном состоянии в Pr _{0.5} Ca _{0.5} MnO ₃ , 118 Ві _{0.5} Ca _{0.5} MnO ₃ , Ві _{0.5} Sr _{0.5} MnO ₃ по данным ЯМР ¹⁷ O 117 ЯМР ¹⁷ O как убедительный зонд верификации моделей зарядового упорядочения в половинодопированных манганитах 128 Формирование фаз зарядового упорядочения в парамагнитном состоянии 131 Зарядовое и орбитальное упорядочение в антиферромагнитной фазе Pr _{0.5} Ca _{0.5} MnO ₃ во внешнем магнитном поле 136 Зарядовое и орбитальное упорядочение в антиферромагнитной 136	5 5 7 5
 4 Заряд ЯМІ 4.1 4.2 4.3 4.4 4.5 4.6 	довое и орбитальное упорядочение в манганитах по данным P 111 Р 111 111 Условия эксперимента и синтеза образцов 111 Зарядовый беспорядок в парамагнитном состоянии в Pr _{0.5} Ca _{0.5} MnO ₃ , 111 Зарядовый беспорядок в парамагнитном состоянии в Pr _{0.5} Ca _{0.5} MnO ₃ , 117 Sin_5Ca _{0.5} MnO ₃ , Bi _{0.5} Sr _{0.5} MnO ₃ по данным ЯМР ¹⁷ O 117 ЯМР ¹⁷ O как убедительный зонд верификации моделей зарядового упорядочения в парамагнитном 122 Формирование фаз зарядового упорядочения в парамагнитном 131 Зарядовое и орбитальное упорядочение в антиферромагнитной 136 Зарядовое и орбитальное упорядочение в антиферромагнитной 136	5 5 7 5 1

	4.7	Нетипично большое сверхтонкое магнитное поле на ядрах Ві в
		соединениях $Bi_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$ и $Bi_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$
	4.8	Формирование статических спиновых корреляций в состоянии
		зарядового и орбитального упорядочения по данным ЯМР 148
	4.9	Спектры ЯМР ¹⁷ О. ¹³⁹ La в соелинении LaMnO ₂ , вылеление
		сигнала и илентификация линий от ялер кислорода
	4.10	Плавление орбитального порядка в LaMnO ₂ по данным ЯМР 155
	4 11	Определение орбитального состава водновой функции е. электро-
	1.11	нов в соединении LaMn O_2 методом ЯМР 160
	A 19	Резоме 167
	7.12	1 CSIOME
5	Heoд	нородное магнитное состояние в манганитах по данным
	MR	P
	5.1	Синтез образцов
	5.2	Прямое детектирование магнитного полярона методом ЯМР в ан-
		тиферромагнитно упорядоченной фазе в соединении CaMnO _{3-б}
	5.3	Скорость спин-спиновой релаксации как зонд для измерения
		времени междоузельных перескоков полярона
	5.4	Зарождение магнитного полярона в парамагнитной фазе по
		данным ЯМР ¹⁷ О в соединении $CaMnO_{3-\delta}$
	5.5	Определение и расчет тензора градиента электрического поля в
		соединении $CaMnO_{3-\delta}$
	5.6	Определение степени переноса спиновой плотности на орбитали
		немагнитного иона в соелинении CaMnO ₃₋₅ метолом ЯМР 192
	5.7	Магнитная восприимчивость в SrMnO ₃
	5.8	Определение степени дефицита кислорода δ в соединениях SrMnO ₂ _201
	5.9	Магнитная неолноролность в магнитоупорядоченной фазе по
	0.0	ланным ЯМР на магнитных ядрах 55 Mn в Sr ₁ "La. MnO ₂ 202
		a

5.10	Формирование скошенной магнитной структуры в упорядочен-	
	ной фазе во внешнем магнитном поле в соединении $\mathrm{SrMnO}_{3-\sigma}$ по	
	данным ЯМР	205
5.11	Локализация допированных электронов в соединениях ${\rm SrMnO}_{3-\sigma}$	
	в зависимости от температуры	208
5.12	ЯМР на центральном катионе как критерий совершенства сим-	
	метрии кубического кристалла в $\mathrm{Sr}_{1-x}\mathrm{La}_x \ \mathrm{MnO}_3$	214
5.13	Контролируемое магнитным полем фазовое расслоение в соеди-	
	нении (La _{0.25} Pr _{0.75}) _{0.7} Ca _{0.3} Mn ¹⁸ O ₃ по данным ЯМР ⁵⁵ Mn	220
5.14	Резюме	225
Заключение		231
Список	тубликаций	234
Список	х литературы	236

Введение

В диссертационной работе представлены результаты изучения методом ядерного магнитного резонанса особенностей магнитной структуры, электронных свойств, зарядового, орбитального упорядочения и спиновой динамики магнитных ионов в соединениях с сильными электронными корреляциями. Рассмотрены методы определения компонент тензора магнитного и электрического квадрупольного взаимодействий ядра-зонда с электронным окружением.

В соединениях с сильными электронными корреляциями, содержащих ионы с частично заполненной d(f) оболочкой конкуренция, сравнимых по величине обменных взаимодействий между коллективизированными электронами и локализованными спинами приводит к электронным свойствам, которые не описываются в рамках одноэлектронной зонной теории. Сильные электронные корреляции в основном состоянии являются причиной зарядового и орбитального упорядочения в магнитных оксидах, гигантского магнетосопротивления в манганитах, высокотемпературной сверхпроводимости в купратах и пниктидах, сегнетоэлектричества в магнитных оксидах – квантовых многочастичных явлений, используемым в современных микроэлектронных и спинтронных технологиях. При построении микроскопической модели явлений крайне востребованы экспериментальные результаты о распределении зарядовой и спиновой плотности коллективизированных электронов в кристалле и ее перераспределения при изменении электронной концентрации, степени структурного беспорядка, внешнего магнитного поля.

Манганиты, оксиды переходного металла марганца с перовскитной кристаллической структурой, являются ярким примером систем с сильными электронными корреляциями. Фундаментальным аспектом физики манганитов является наличие тесной взаимосвязи спиновых, зарядовых и решеточных степеней свободы. При изменении электронной концентрации реализуется разнообразие фазовых состояний, магнитные и транспортные свойства которых зависят от концентрации и типа допирования. Среди актуальных проблем физики манганитов в данной работе основное внимание уделено термической устойчивости фаз зарядового и орбитального упорядочения, а также микроскопике формирования неоднородного магнитного состояния в допированных электронами оксидах.

Важным фактором физики зарядового и орбитального упорядочения в манганитах является наличие иона Mn³⁺($t_g^3 e_g^1$), у которого e_g уровень двукратно вырожден, что может приводить к структурной нестабильности (эффект Яна-Теллера). Это приводит к тому, что системе оказывается выгодным понизить симметрию локального окружения. Поскольку вырождение орбиталей зависит от кристаллического поля, создаваемого решеткой, то возможными причинами возникновения орбитального упорядочения считаются электрон-решеточные и электрон-электронные взаимодействия. Изучение механизмов орбитального и зарядового упорядочения относится к актуальным направлениям изучения свойств манганитов.

В многочисленных исследованиях манганитов все больше экспериментальных фактов свидетельствуют о том, что в основном состоянии данные системы в значительной степени неоднородны, то есть имеется тенденция к фазовому расслоению, представляющему собой совокупность ферромагнитных металлических и антиферромагнитных непроводящих областей. Вопрос влияния допированных электронов на магнитную структуру антиферромагнитных изоляторов был поднят еще в начале 1960-х годов. Было предсказано образование скошенной антиферромагнитной структуры, возникающей вследствие двойного обмена между подвижными и локализованными электронами при добавлении допированных электронов в антиферромагнитный диэлектрик. Позднее было показано, что в магнитных оксидах с сильными электронными корреляциями однородная фаза антиферромагнитного металла является неустойчивой. Накопленный за последние годы экспериментальный материал свидетельствует о том, что многие из таких веществ, относящихся к системам с сильными корреляциями, являются неоднородными на наномасштабе, поэтому локальные методы исследования являются востребованными.

Соединения LiCuO₂ и NaCu₂O₂, принадлежащие к семейству сильно коррелированных систем, являются фрустрированными квазидвумерными магнетиками, в которых имеет место конкуренция ферро - и антиферромагнитных обменных взаимодействий между соответственно ближайшими и следующими за ближайшими спинами в цепочке CuO₂. При низких температурах в данных соединениях наблюдается переход в магнитоупорядоченное состояние с несоизмеримой геликоидальной магнитной структурой. В LiCu₂O₂ этот переход сопровождается возникновением спонтанной макроскопической электрической поляризации, при этом величина и направление вектора поляризации зависят от внешнего магнитного поля. Низкоразмерный магнетик NaCu₂O₂ является соединением, изоструктурным мультиферроику LiCu₂O₂, но в отличие от него не становится сегнетоэлектриком. Причина этого до сих пор неизвестна. На сегодняшний день имеется несколько микроскопических теорий, объясняющих возникновение (или отсутствие) сегнетомагнетизма в соединениях со спиральной магнитной структурой. Поэтому для экспериментальной проверки имеющихся теоретических моделей сегнетомагнетизма крайне важно знать реальную пространственную ориентацию планарных спиновых спиралей в кристалле и ее эволюцию в зависимости от величины и направления внешнего магнитного поля. Этим обусловлена актуальность исследования данного класса соединений. В последнее время, в связи с возможностью практического применения этих объектов в современной микроэлектронике и спинтронике, интенсивно исследуется возникновение сегнетомагнетизма в спиральных спин-цепочечных системах; в первую очередь - для создания на их основе новейших магнитоэлектрических преобразователей. В первую очередь для создания на их основе новейших магнитоэлектрических преобразователей.

Эффективными методами изучения электронных и магнитных свойств в системах с сильными корреляциями общепризнанно являются локальные методы, такие как: нейтронная дифракция, рентгеновская эмиссионная и фотоэлектронная спектроскопия, электронная микроскопия, а также ядерный магнитный резонанс. Электронная микроскопия, при всех своих очевидных достоинствах, зондирует лишь поверхность массивных образцов, к тому же, этим методом трудно получить количественную информацию. Более того, большая часть экспериментальных работ в этой области выполнена только при комнатной температуре, что существенно ограничивает экспериментальные возможности методики. Метод нейтронной дифракции позволяет с высокой надежностью определять магнитную структуру исследуемого вещества, однако при исследовании магнитного фазового расслоения этот метод не позволяет изучать магнитную структуру неоднородностей в наноразмерных областях и не способен надежно различить ферромагнитную и скошенную антиферромагнитную фазы, а также направление магнитных моментов в системе координат кристалла.

Среди локальных методов исследования важное место занимает ядерный магнитный резонанс, который эффективно используется для изучения микроскопических особенностей магнитных и зарядовых неоднородностей разного типа, в том числе и при электронном фазовом расслоении, которое имеет место в соединениях, исследуемых в данной работе. ЯМР является мощным методом, который обеспечивает получение микроскопической информации о твердотельной системе. Поскольку ядра связаны с электронной системой с помощью магнитных сверхтонких и электрических квадрупольных взаимодействий, это позволяет исследовать электронные и магнитные свойства материала, тем самым проясняя микроскопику в системах с сильными электронными корреляциями.

ЯМР исследования, особенно в магнитоупорядоченном соединении, являются нетривиальными с точки зрения эксперимента. Регистрация неискаженного спектра в достаточно большом диапазоне частот, однозначность интерпретации спектра – далеко не полный перечень проблем, для решения которых необходимо развитие современных методологических подходов к постановке ЯМР эксперимента и к анализу полученных данных. Такие подходы рассматриваются в данной работе.

Приведенное выше описание научной проблемы обуславливает актуаль-

9

ность исследования электронных и магнитных свойств в сильно коррелированных системах.

Актуальность диссертационной работы подтверждается также тем, что исследования по теме диссертации были выполнены в рамках нескольких государственных программ: «Сверхтонкие взаимодействия и электронная структура в конденсированных средах», № гос. рег. 01.200103146; «Многоэлектронные эффекты и электронная кинентика в переходных, редкоземельных, актиноидных металлах, сплавах, соединениях и полупроводниковых системах», № гос. рег. 01.2.00613395, при поддержке проектов РФФИ № 99-02-16974, 99-02-16975, 03-02-16673, 06-02- 91171, 06-02-17386, 08-02-00029, 09-02-00310, 11-02-00354, 12-02- 31814), РНФ (грант № 16-12-10514), а также ряда программ Президиума УрО РАН.

Цель работы

Цель настоящей работы выявить особенности распределения спиновой и зарядовой плотности, зарядового, магнитного и орбитального упорядочения в соединениях с сильными электронными корреляциями методом ядерного магнитного резонанса, а также установить закономерности их изменения в зависимости от температуры и магнитного поля. Для достижения поставленной цели требовалось решение следующих задач.

Задачи исследования:

- Разработать инструментарий и методы определения компонент тензоров магнитного и квадрупольного взаимодействия по данным экспериментов ЯМР на монокристаллических, ориентированных, поликристаллических соединениях в парамагнитном и в магнитно-упорядоченном состояниях.
- Выяснить пространственную ориентацию магнитных моментов в магнитоупорядоченном состоянии в соединениях с несоизмеримой геликоидальной магнитной структурой LiCu₂O₂ и NaCu₂O₂ в зависимости от внешнего

магнитного поля и ориентации кристалла. Выявить существующие возможные отличия магнитной структуры этих изоструктурных соединениях.

- Выбрать модель зарядового упорядочения в манганитах в половиннодопированных манганитах Pr_{0.5}Ca_{0.5}MnO₃, Bi_{0.5}Sr_{0.5}MnO₃, Bi_{0.5}Ca_{0.5}MnO₃ из числа обсуждаемых в литературе.
- Определить орбитальный состав волновой функции e_g электрона иона марганца в соединении LaMnO₃ выше и ниже температуры орбитального упорядочения. Выявить особенности анизотропии орбитального порядка в зависимости от температуры.
- Установить особенности формирования неоднородного магнитного состояния в слабодопированных электронами манганитах CaMnO_{3- δ}, SrMnO_{3- δ}, SrMnO_{3- δ}, Sr_{1-x}La_xMnO₃. Оценить время диффузионных междоузельных перескоков полярона в соединениях CaMnO_{3- δ}, SrMnO_{3- δ}. Выяснить наличие локальных искажений кубической структуры в Sr_{1-x}La_xMnO₃ при слабом гетеровалентном допировании (x < 0.04).
- Изучить влияние изотопического замещения ${}^{16}O \rightarrow {}^{18}O$ на контролируемое внешним магнитным полем фазовое расслоение в соединении $(La_{0.25}Pr_{0.75})_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$. Определить область устойчивости основного состояния антиферромагнитного изолятора, возникающего в манганите $(La_{0.25}Pr_{0.75})_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ при изотопическом замещении.

Научная и практическая значимость работы

В диссертационной работе развито направление экспериментальных исследований локальных особенностей зарядовой и спиновой плотности в оксидных системах с сильными электронными корреляциями с использованием зонда ЯМР ¹⁷О. С его помощью получены новые данные о формировании зарядового, орбитального упорядочения и магнитных неоднородностях в допированных манганитах. Данные полученные в этой работе могут быть использованы при построении теоретических моделей, описывающих фундаментальные свойства систем с сильными электронными корреляциями.

Реализованные в работе экспериментальные методы определения компонент тензоров магнитных сдвигов и градиента электрического поля позволяют получить детальную картину распределения спиновой и зарядовой плотности и используются в лаборатории кинетических явлений ИФМ УрО РАН, Высшей школе химии и физики г. Парижа, университете Хоккайдо (Япония) не только для решения задач, затронутых в данной работе, но также для решения таких задач, как: определение магнитной структуры в соединениях с несоизмеримой магнитной структурой (CuCrO₂,CuFeO₃, Ni₃VO₈, Co₃VO₈,Cr_{1/3}Nb₂), определение компонент тензоров квадрупольного и магнитного взаимодействия наночастиц на основе 3d металлов, исследования зарядового распределения и подвижности ионов лития в соединениях Li₂TiO₃, Li₂ZrO₃.

Методология и методы исследования

В настоящей диссертации для решения поставленных задач совместно использовались методы ЯМР в локальном и внешнем магнитном поле, ЯКР и магнитометрии, а также компьютерное моделирование и *ab* – *initio* расчеты. Сигналы ЯМР и ЯКР детектировались методом спинового эха. Методика инвертирования и последующего восстановления ядерной намагниченности применялась при измерении времени спин-решеточной релаксации. Компьютерное моделирование спектров магнитного резонанса в магнитоупорядоченной фазе применялось для установления пространственной ориентации магнитных моментов и их величин, а также для определения компонент и направления главных осей тензора градиента электрического поля.

Научная новизна

Методом ЯМР получены новые данные о формировании зарядового, орбитального упорядочения и магнитных неоднородностях в допированных манганитах. Определена область устойчивости основного состояния антиферромагнитного изолятора, возникающего в манганите $(La_{0.25}Pr_{0.75})_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ при изотопическом замещении ¹⁶O \rightarrow ¹⁸ O. Определена пространственная ориентация магнитных моментов в соединениях с несоизмеримой геликоидальной магнитной структурой LiCu₂O₂. Предложены и апробированы методы определения компонент тензоров магнитного и квадрупольного взаимодействия по данным ЯМР экспериментов. Развито направление экспериментальных исследований с использованием зонда ЯМР ¹⁷О локальных особенностей зарядовой и спиновой плотности в оксидных системах с сильными электронными корреляциями.

Положения и результаты, выносимые на защиту:

- Пространственная ориентация магнитных моментов в соединениях с несоизмеримой геликоидальной магнитной структурой LiCu₂O₂ и NaCu₂O₂ и их изменения под влиянием внешнего магнитного поля, направленного вдоль различных осей кристалла. Установлены различия пространственных ориентаций магнитных моментов в изоструктурных соединениях LiCu₂O₂ и NaCu₂O₂.
- Для манганитов Pr_{0.5}Ca_{0.5}MnO₃, Bi_{0.5}Ca_{0.5}MnO₃, Bi_{0.5}Sr_{0.5}MnO₃ выбрана модель зарядового упорядочения из числа обсуждаемых в литературе, представляющая собой чередование в шахматном порядке в плоскости *ab* ионов марганца с электронными конфигурациями t³_ge¹_g и t³_g. Установлено, что при формировании зарядового упорядочения трехмерное движение *e_g*-электронов преобразуется преимущественно в двумерное в пределах *ab* плоскости.

- Определен орбитальный состав волновой функции e_g электрона иона марганца в соединении LaMnO₃ выше и ниже температуры орбитального упорядочения (T_{oo} = 750 K). При температуре T* = 550 K в области орбитального упорядочения обнаружена особенность в температурной зависимости магнитного сдвига, свидетельствующая о начале разрушения дальнего орбитального порядка вдоль оси *č*.
- Выполнено прямое детектирование магнитного полярона малого радиуса в антиферромагнитной фазе оксида CaMnO₃. На основе данных магнитной восприимчивости и изотропного сдвига на ядрах кислорода установлено, что в соединении CaMnO_{3-δ} зарождение наноразмерных магнитных кластеров (поляронов) начинает происходить уже в парамагнитной фазе. Получены оценки времени диффузионных междоузельных перескоков полярона для CaMnO_{3-δ} и SrMnO_{3-δ}.
- Экспериментально установлено существование неоднородного магнитного состояния в кубических манганитах с разной степенью и типом допирования SrMnO_{3-δ}, Sr_{1-x}La_xMnO₃. Установлено, что в SrMnO_{3-δ} скошенная магнитная структура формируется только во внешнем магнитное поле. Показано, что при малом допировании лантаном в соединениях Sr_{1-x}La_xMnO₃ симметрия зарядового окружения центрального иона (Sr²⁺, La³⁺) близка к кубической, что свидетельствует об отсутствии локальных Яна-Теллеровских искажений вблизи лантана.
- Выявлено, что после непродолжительного выдерживания образца (La_{0.25}Pr_{0.75})_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃, обогащенного изотопом ¹⁸O, в магнитном поле *H_o* > 55 кЭ, наблюдается фазовое расслоение и сосуществование ферромагнитных и антиферромагнитных фаз. Согласно результатам ЯМР ⁵⁵Mn соотношение этих фаз зависит от величины приложенного магнитного поля. Для соединения с природным содержанием изотопа кислорода обнаружена только ферромагнитная фаза.

 Методы определения компонент тензоров магнитного и квадрупольного взаимодействия по данным ЯМР экспериментов для монокристаллических, ориентированных, поликристаллических образцов соединений в парамагнитном и в упорядоченном состоянии.

Достоверность полученных результатов

Достоверность представленных результатов обеспечивается применением широко апробированных методов регистрации спектров ЯМР и измерения релаксационных характеристик, хорошей повторяемостью результатов, сравнением результатов с данными, полученными другими авторами на близких по структуре образцах, надежной аттестацией образцов. Часть результатов, включенных в диссертацию, была получена в ведущих лабораториях мира (Франция, Высшая школа промышленной физики и химии; Япония, Университет Хоккайдо), используя взаимоисключающие экспериментальные возможности.

Апробация результатов

Полученные в диссертации материалы и выводы обсуждались на многочисленных конференциях, совещаниях и семинарах, в том числе на Научной сессии Института физики металлов УрО РАН (2001; 2005; 2007; 2011; 2015;2016); Международном симпозиуме "Новые направления в физике" (Саппоро, Япония, 2003); Международном междисциплинарном симпозиуме «Порядок, беспорядок и свойства оксидов» (Ростов-на-Дону, 2008, 2011, 2013, 2017); Национальной конференции «Рентгеновское, синхротронное излучения, нейтроны и электроны для исследования наносистем и материалов» (Москва, 2009); Международной конференции «Совещание по физике низких температур» (Черноголовка, 2009; Санкт-Петербург, 2012); Международном Евро-Азиатском симпозиуме «Trends in Magnetism» (Екатеринбург, 2010; Красноярск, 2016); Международных зимних школах физиков-теоретиков "Коуровка" (Екатеринбург, 2010, 2012, 2014, 2016); Московском международном симпозиуме по магнетизму (Москва, 2011, 2017); Международном симпозиуме «Упорядочение в металлах и сплавах» (Ростов-на-Дону, 2013); Международной конференции «Magnetic Resonance: Fundamental Research and Pioneering Applications» (Казань, 2014).

Личный вклад соискателя

Результаты, изложенные в работе, получены автором совместно с сотрудниками лаборатории кинетических явлений ИФМ УрО РАН, сотрудниками ведущих научных центров России (ИФМ УрО РАН, ИХТТ УрО РАН, МГУ, РНЦ «Курчатовский институт») и ряда зарубежных научных центров (Высшая школа промышленной физики и химии, Франция; Университет Хоккайдо, Япония). Личный вклад автора включает выбор темы исследования, постановку цели и задач диссертационной работы, разработку и усовершенствование экспериментальных установок, разработку программного обеспечения компьютерного моделирования спектров, системы управления и сбора информации спектрометра ЯМР, измерение значительной части спектров, времен спин-спиновой и спин-решеточной релаксации, анализ и интерпретацию полученных экспериментальных данных, а также обобщение результатов работы в публикациях.

Соответствие диссертации паспорту специальности

Содержание диссертации соответствует 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» и 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 научной специальности 01.04.11 – Физика магнитных явлений.

Публикации

Основные результаты работы изложены в 23 статьях в журналах, включённых ВАК в Перечень ведущих рецензируемых журналов. Имеется Государственная регистрация одной программы ЭВМ.

Структура диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, заключения и списка цитируемой литературы. Полный объем диссертации составляет 256 страниц, включая 85 рисунков, 12 таблиц и список цитируемой литературы из 211 наименований.

Первая глава «Системы с сильными электронными корреляциями». В данной главе приводится краткий литературный обзор, затрагивающий такие темы, как: особенности структуры и магнитных свойств, орбитальное и зарядовое упорядочение, фазовое расслоение в манганитах, особенности магнитной структуры магнетиков LiCu₂O₂ и NaCu₂O₂.

Вторая глава «Методы и аппаратура ЯМР эксперимента». В данной главе приводятся структурные схемы спектрометров ЯМР, описание программного обеспечения для этих спектрометров и ячейки ЯМР с широким диапазоном перестройки. Отдельный параграф посвящен системе автоматизированной процедуры ЯМР измерений. Описывается метод измерения скорости спин-решеточной релаксации, стимулирующий одноэкспоненциальный релаксационный процесс в спин-системе ядер с ядерным спином $I > \frac{1}{2}$, являющимся хорошим инструментом для исследования неоднородного состояния в образце; в частности, в системах с сильными корреляциями.

Третья глава «Методы определения компонент тензоров магнитного и квадрупольного взаимодействия». В данной главе рассмотрены предложенные методы определения компонент тензора магнитного и квадрупольного взаимодействия методом ядерного магнитного резонанса. Рассмотрена теоретическая база, необходимая при компьютерном моделировании спектров ЯМР. На примере конкретных экспериментальных спектров рассмотрены наиболее типичные примеры обработки ЯМР эксперимента. Более подробно рассматривается ЯМР эксперимент на ядрах ^{63,65}Cu, ⁷Li, ²³Na в соединениях LiCu₂O₂ и NaCu₂O₂ с несоизмеримой геликоидальной магнитной структурой для установления пространственной ориентации магнитных моментов и их величин, а также их изменения под влиянием внешнего магнитного поля, направленного вдоль различных осей кристалла.

Четвертая глава «Зарядовое и орбитальное упорядочение в манганитах по данным *ЯМР*». В данной главе обсуждаются особенности зарядового и орбитального упорядочения в манганитах с половинным допированием, таких как: Pr_{0.5}Ca_{0.5}MnO₃, Bi_{0.5}Ca_{0.5}MnO₃, Bi_{0.5}Sr_{0.5}MnO₃, при последовательном переходе из парамагнитной фазы в состоянии зарядового беспорядка, в парамагнитную фазу в состоянии зарядового и орбитального упорядочения и далее в антиферромагнитно упорядоченную фазу в состоянии зарядового и орбитального упорядочения. Также обсуждаются особенности орбитального упорядочения стехиометрического манганита LaMnO₃.

Пятая глава «Неоднородное магнитное состояние в манганитах по данным $\mathcal{M}P$ ». Данная глава посвящена исследованию формирования неоднородного магнитного состояния в слабодопированных электронами манганитах CaMnO_{3- δ}, SrMnO_{3- δ}, Sr_{1-x}La_xMnO₃ и изучению влияния изотопического замещения ¹⁶O \rightarrow ¹⁸ O на контролируемое внешним магнитным полем фазовое расслоение в соединении (La_{0.25}Pr_{0.75})_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃.

1 Системы с сильными электронными корреляциями

1.1 Особенности структуры и магнитных свойств манганитов

Манганиты, оксиды переходного металла марганца с перовскитной кристаллической структурой, являются ярким примером систем с сильными электронными корреляциями [1–4]. Основная химическая формула манганитов – это AMnO₃, где A – La, Sr, Pr, Ca,....который представляет собой почти кубический перовскит, в вершинах которой находятся катионы A, в центрах граней – атомы кислорода, в середине, на пересечении пространственных диагоналей куба, – атомы марганца (рисунок 1.1). Манганиты относятся к классу материалов, известных как искаженные перовскиты, в которых, как правило, перовскитная структура немного искажена: во-первых, за счет поворота октаэдров относительно друг друга; во-вторых, за счет искажений Яна-Теллера; в-третьих, в следствие смещения A - катиона в центр элементарной ячейки. Вклад в искажения может также вносить наличие вакансий. В результате решетка может быть как кубической, так и орторомбической и ромбоэдрической.



Рисунок 1.1 – Структура идеального перовскита AMnO₃.

Элементарная ячейка исследуемых в данной работе соединений SrMnO_{3- δ}, Sr_{1-x}La_xMnO₃, является кубической с группой симметрии *Pm3m*; остальные манганиты, обсуждаемые в данной работе, имеют орторомбическую структуру с группой симметрии *Pbnm*(или *Pnma*). В LaMnO₃ орторомбическая фаза имеет две модификации. Первая - высокотемпературная O* квазикубическая фаза с параметрами ячейки, удовлетворяющим соотношениям $c\sqrt{2} \sim a \sim b$. Вторая – O'-фаза с параметрами $c\sqrt{2} < a \leq b$, которая формируется при понижении температуры [5]. Структурный переход из одной фазы в другую сопровождается также переходом орбитальный порядок-беспорядок при температуре порядка 750 К [6]. Подробный кристаллохимический анализ перовскитных структур выполнен в [7].

Электронная структура и магнитные свойства манганитов напрямую связаны с кристаллической структурой. Октаэдрическое окружение марганца из ионов кислорода является причиной снятия вырождения энергетических уровней *d* орбитали и образования трехкратно вырожденного подуровня t_{2g} с более низкой энергией, и двукратно вырожденного e_g подуровня с более высокой энергией. Наличие сильного Хундовского взаимодействия препятствует заселению одной орбитали двумя электронами. В случае занятия электроном $d_{3z^2-r^2}$, орбиты октаэдр будет вытягиваться вдоль оси c, а заполнение $d_{x^2-y^2}$ орбиты приведёт к вытягиванию октаэдра вдоль а и b. В силу симметрии волновых функций трёх электронов на t_{2g} подуровне, основной вклад в перекрытие оболочек М
п — О вносят e_g электроны за счет ориентированных
 σ связей орбиталей марганца, а электроны t_{2g} подуровней менее гибридизованы с орбиталями кислорода. В результате степень локализации t_{2g} электронов существенно выше, и они формируют локальный магнитный момент $\vec{\mu} = 3\vec{\mu}_B$. В случае, если интеграл перескоков довольно мал по сравнению с обменным взаимодействием [8], е_д электроны становятся локализованными. Одной из причин локализации являются сильные электронные корреляции между t_{2g} и e_g электронами, в следствие которой возникает сильная гибридизация e_g электронов и 2pорбиталей кислорода. При отсутствии допированных носителей заряда это



Рисунок 1.2 – Фазовая диаграмма монокристаллов La_{1-x}Sr_xMnO₃ [10]. Кристаллические структуры: *O*, *O*['], *O*^{''} – орторомбические; Т – тетрагональная, Mc – моноклинная, H – гексагональная, R – ромбоэдрическая. Магнитные структуры: PM – парамагнитная, FM – ферромагнитная, AFM – антиферромагнитная, CA – скошенная антиферромагнитная. Электронные состояния: PS – фазовое расслоение, I – диэлектрическое, M – металлическое.

приводит к состоянию Моттовского диэлектрика [9], а при дырочном или электронном допирования e_g электроны могут стать коллективизированными и играть роль электронов проводимости.

Гетеровалентное замещение катиона в решетке манганита приводит к колоссальному многообразию фазовых состояний в этих соединениях. Так, например, для системы $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ рассматриваются следующие фазовые состояния: парамагнитный металл, парамагнитный диэлектрик, антиферромагнетик с подкошенной структурой А-типа, ферромагнитный диэлектрик, ферромагнитный металл, антиферромагнитный металл, антиферромагнитный диэлектрик, антиферромагнетик со структурой G-типа. На рисунке 1.2 приведена фазовая диаграмма для соединения $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ [11]. В соответствии с данной фазовой диаграммой при слабом допировании лантаном (x>0.94) в соединении $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ при низких температурах реализуется диэлектрическое антиферромагнитное состояние. Следует отметить, что вблизи значения x = 1 при построении фазовой диаграммы были использованы результаты измерений свойств гексагонального соединения SrMnO₃. В работе [10] для x>0.94 приведена фазовая диаграмма для кубической модификации фазы. Там отмечается, что эта область соответствует диэлектрической антиферромагнитной решетке G-типа. Однако, в работе [12] был обнаружен переход диэлектрик-металл в кубическом монокристалле La_{1-x}Sr_xMnO₃ при слабом допировании лантаном (0.96 < x < 1). Металлический характер поведения электросопротивления в зависимости от температуры наблюдается как в парамагнитном, так и в магнитоупорядоченном состояниях, тогда как исходный SrMnO₃ образец является диэлектриком. Намагниченность в этих соединениях демонстрирует слабый ферромагнетизм при низких температурах. Авторы статьи [12] утверждают, что при 0.96 < x < 1 наблюдается уникальная фаза однородного антиферромагнитного металла с подкошенной решеткой, В то же время многие авторы склоняются к тому, что допированные манганиты являются неоднородными магнитными системами [10;13–17]. В данной работе будет рассмотрен этот принципиальный вопрос об однородном или неоднородном состоянии соединения La_{1-x}Sr_xMnO₃ при малом допирования.

Фазовая диаграмма системы La_{1-x}Ca_xMnO₃ была детально исследована в [18]. Крайняя точка фазовой диаграммы CaMnO₃ является антиферромагнитным диэлектриком G-типа, где наборы ферромагнитных плоскостей чередуются с противоположным направлением спина в соседних плоскостях [18; 19]. Детальные описания магнитных фазовых диаграмм для других манганитов, исследуемых в данной работе, приведены в обзоре [20], а также [11; 21; 22].

1.2 Орбитальное упорядочение в манганитах

Орбитальное упорядочение связано с сильными корреляциями электронов, которые обусловлены кулоновским взаимодействием между электронами на одном узле, и играет ключевую роль в физике явлений гигантского магнитосопротивления [23–26], фрустрированного магнетизма [27; 28], сегнетоэлектричества [29; 30], состояния спинового стекла [31]. Соединения, содержащие ионы с орбитальным вырождением (ян-теллеровские ионы), встречаются среди магнитных диэлектриков практически всех классов. При этом их свойства заметно отличаются от свойств соответствующих веществ с «обычными» ионами: кристаллическая структура оказывается искаженной, в них часто наблюдаются структурные фазовые переходы, более сложной оказывается обычно и магнитная структура, во многих случаях они обладают аномально сильной магнитной анизотропией и магнитострикцией [32].

В работе Канамори [33] было подробно исследовано и показано, что обменные взаимодействия зависят от типа заполненных орбиталей ионов переходного металла. Взаимосвязь орбитальных степеней свободы со спиновыми и решеточными степеней свободы часто приводит к сложным фазовым диаграммам, которые включают орбитальное упорядочение [34]. Поскольку вырождение орбиталей зависит от кристаллического поля, создаваемого решеткой, возможными причинами возникновения орбитального упорядочения считаются электрон-решеточные и/или электрон-электронные взаимодействия. Несмотря на то, что спиновая и орбитальная структуры соединений переходных металлов были предметом многочисленных теоретических исследований [9; 35– 41], причины орбитального порядка до сих пор однозначно не установлены.

Оксид LaMnO₃ является одним из ключевых систем для экспериментальных и теоретических исследований физики орбитального упорядочения [42]. Система LaMnO₃ широко известна благодаря своим необычным электронным, магнитным и решеточным свойствам [43; 44]. При температуре $T_N = 140$ К наблюдается переход в антиферромагнитное упорядоченное состояние [18]. Исходный стехиометрический LaMnO₃ со структурой перовскита (рисунок 1.3) содержит только ионы Mn³⁺ с электронной конфигурацией $t_{2g}^3 e_g^1$. Вследствие эффекта Яна-Теллера, двукратно вырожденный уровень e_g расщепляется на $|3z^2 - r^2\rangle$ и $|x^2 - y^2\rangle$ и приводит к тетрагональному искажению октаэдров и их взаимному антиферро-орбитальному упорядочению [36], при котором в плоскости *ab* происходит чередование орбитальных состояний ($|3x^2 - r^2\rangle$, $|3y^2 - r^2\rangle$) локализованного e_g электрона.



Рисунок 1.3 – Псевдокубическая ячейка орторомбической структуры оксида LaMnO₃ с указанием неэквивалентных позиций атомов кислорода O1 и O2.

Данный эффект экспериментально наблюдался вплоть до температур $T_{JT} \approx 750 \, {\rm K}$ [45; 46]. Выше данной температуры в LaMnO₃ наблюдается структурный фазовый переход в структуру близкую к кубической, в которой отсутствует орбитальное упорядочение и искажения Яна-Теллера. Волновую функцию основного e_g состояния можно представить в виде $|\psi_g
angle$ = $\cos \Phi \left| 3z^2 - r^2 \right\rangle + \sin \Phi \left| x^2 - y^2 \right\rangle$, где Φ – угол орбитального смешивания. В работе [46] при оценке искажения MnO₆ октаэдра при комнатной температуре была получена величина $\Phi = 108^{\circ}$. Это значение значительно меньше $\Phi = 120^{\circ}$, предсказанного в модели, учитывающей только электрон-фононные взаимодействия в структуре кубического перовскита [9], и больше $\Phi = 90^\circ$ в модели, учитывающей только суперобменное взаимодействие [40]. Это указывает на важную роль как механизма суперобменого взаимодействия, так и электронфононного взаимодействия в пространственном ориентировании заселенных e_a орбиталей. Учет реальной структуры в расчетах динамической теории среднего поля (DMFT) [47] [48] и учет электрон-фононных и электрон-электронных взаимодействий приводит к значению $\Phi = 108^{\circ}$ [48]. Согласно этим расчетам, орбитальное состояние близко к $\left|3z^2-r^2
ight
angle$ в локальной системе координат даже при $T > T_{JT} = 750 \,\mathrm{K}$, где статические искажения октаэдров MnO_6 становятся пренебрежимо малыми и орбитальное упорядочение не наблюдается. В отличие от этого предсказания эксперименты по рамановской спектроскопии свидетельствуют о том, что выше температуры T_{JT} присутствуют флуктуации орбитального порядка [49], что указывает на нестабильность высокотемпературной и низкотемпературных фаз [50]. Причем кристаллическая структура высокотемпературной фазы, в среднем по времени, выглядит почти кубической [46]. В то же время динамические искажения октаздров MnO₆ остаются примерно до $T = 1150 \,\mathrm{K}$ [51]. Наличие орбитального упорядочения в LaMnO₃ позволяет объяснить тип антиферромагнитного упорядочения при температурах ниже Нееля [35]. Кроме того, оценки обменного интеграла [52] показывают, что вдоль оси \vec{c} антиферромагнитный обмен меньше, чем ферромагнитный обмен в плоскости *ab*. В связи с этим крайне востребованы экспериментальные свидетельства на основе измерения электронных свойств об изменении вблизи температуры перехода орбитальный порядок – орбитальный беспорядок структуры волновой функции e_q электрона. Для этой задачи уникальность метода ЯМР состоит в том, что спектры на ядрах кислорода зависят от вида волновой функции e_q электрона и общей картины орбитального упорядочения.

1.3 Зарядовое упорядочение в манганитах

Многообразие кристаллических и магнитных структур, реализуемое в оксидах переходных металлов, связано с явлениями зарядового и орбитального упорядочения [32;44;53;54]. Зарядовое упорядочение, возникающее в результате фазового перехода типа беспорядок – порядок в системе допированнных дырок/электронов, предполагает формирование упорядоченной сверхструктуры из подрешеток ионов переходных металлов с различно заполненной валентной оболочкой.

Одними из наиболее интересных систем для изучения состояния зарядового, спинового и орбитального упорядочения являются оксиды марганца со структурой перовскита при половинном допировании R_{0.5}A_{0.5}MnO₃ (R редкоземельный ион или Bi; A - Ca, Sr). Колоссальный эффект магнитосопротивления, возникающий в этой области допирования на границе перехода ферромагнитный металл – антиферромагнитный полупроводник с зарядовым упорядочением, является предметом интенсивных исследований, ставящих цели: выяснить микроскопические механизмы неустойчивости металлической фазы, определяющей магнитотранспортные свойства манганитов [19;42;55–57]; установить особенности распределения зарядовой плотности допированных электронов, их орбитальные состояния в зарядово-упорядоченном состоянии оксида [58–62]; оценить характерные размеры и величину энергии формирования ферромагнитно поляризованных нанообластей (магнитных поляронов), определяющих устойчивость фазы с зарядовым и орбитальным упорядочением [37; 63; 64]; обосновать взаимосвязь структур орбитального и спинового упорядочений.

Впервые наличие зарядового упорядочения было обнаружено методом дифракции нейтронов в 1950 году [35] в соединении La_{0.5}Ca_{0.5}MnO₃, представляющей собой чередование в шахматном порядке ионов ${\rm Mn^{3+}}$ и ${\rm Mn^{4+}}$ в плоскости ab и названного антиферромагнитным упорядочением CE типа (charge exchange). Для манганитов с половинным допированием в литературе обсуждаются две базовые микроскопические модели зарядово-орбитального упорядочения. В первоначально предложенной для La_{0.5}Ca_{0.5}MnO₃ [35] ионной модели предполагается, что допированный электрон локализуется на e_a орбитали атома переходного металла. В результате зарядовое упорядочение представляет собой чередование в шахматном порядке и
онов ${\rm Mn}^{3+}$ и ${\rm Mn}^{4+}$ в плоскости ab с электронными конфигурациями $t_g^3 e_g^1$ и t_g^3 соответственно. Наряду с зарядовым упорядочением в данном соединении реализуется орбитальное упорядочение с лепестками заполненной e_g орбитали и
она ${\rm Mn}^{3+},$ направленными вдоль связи $Mn^{3+} - O - Mn^{4+}$, как показано на рисунке 1.4. В согласии с полуэмпирическими правилами Гуденафа-Канамори [35; 65] суперобменное взаимодействие на 180°-связи ${\rm Mn^{3+}}-{\rm O}(2p_\sigma)-{\rm Mn^{4+}}$ является ферромагнитным [66; 67], тогда как между изовалентными соседними ионами марганца $\operatorname{Mn}^{3+}(t_{2g}^3 e_g^1) - \operatorname{O}(2p_{\pi}) - \operatorname{Mn}^{3+}(t_{2g}^3 e_g^1)$ или $\operatorname{Mn}^{4+}(t_{2g}^3) - \operatorname{O}(2p_{\pi}) - \operatorname{Mn}^{4+}(t_{2g}^3)$



Рисунок 1.4 – Типы зарядового/орбитального упорядочения в рамках ионной модели (верхний левый рисунок и нижний рисунок) и в модели зенеровских поляронов (верхний правый рисунок). Зигзагообразные цепочки с ферромагнитным упорядочением обозначены сплошной линией, штрихпунктирной линией обозначены границы элементарной ячейки, стрелками обозначены направления магнитных моментов в упорядоченной фазе при низкой температуре.

доминирует антиферромагнитный суперобмен $t_g - t_g$ и лепестки e_g орбиталей направлены перпендикулярно связи Mn – O – Mn.

Ниже температуры Нееля T_N конкуренция обменных взаимодействий приводит к антиферромагнитному упорядочению СЕ типа [18]. Идеальная магнитно упорядоченная структура СЕ типа с орбитальным упорядочением представляет из себя чередующиеся зигзагообразные цепочки, например, $e_g(3x^2 - r^2)$ и $e_g(3y^2 - r^2)$ орбиталей. Причем в рамках одной зигзагообразной цепочки в плоскости *ab* магнитные моменты сонаправлены, а в соседних цепочках в плоскости *ab* направлены противоположно. В направлении оси **с** упорядочение также антиферромагнитно. Следует отметить, что чисто ионную картину с конфигурациями $3d^3/3d^4$ не следует воспринимать слишком буквально. Фактически, реализуется только частичное зарядовое упорядочение типа Mn^{3.5+ δ}/Mn^{3.5- δ}, где δ принимает значения в диапазоне 0.1 \div 0.2 [63; 68]. Альтернативная модель зарядово-орбитального упорядочения (a bondcentered charge density wave) состоит в том, что допированный электрон уже не принадлежит какому-либо одному иону, а его плотность заряда распределена на связи Mn - O - Mn между изовалентными ионами марганца $Mn^{3.5}$. В результате в плоскости *ab* формируется упорядоченная структура димеров поляронов Зенера (Zener-polaron state) [69; 70]. Таким образом, образуются димеры так, что оба иона марганца в связи Mn-O-Mn эквивалентны и имеют средний заряд +3.5. Так же, как и в предыдущей модели, в рамках одной цепочки магнитные моменты упорядочены ферромагнитно, а соседние цепочки имеют антиферромагнитное упорядочение. Вопрос о том, какая из моделей более предпочтительна для описания транспортных свойств допированных манганитов, остается открытым и является предметом интенсивных исследований, как теоретических [58; 59; 71], так и экспериментальных [69; 72–75].

Важным фактором физики зарядового упорядочения в манганитах является наличие иона $Mn^{3+}(t_g^3e_g^1)$, у которого e_g уровень двукратно вырожден и может приводить к структурной нестабильности (эффект Яна-Теллера), приводящей к тому, что системе оказывается выгодным понизить симметрию локального окружения. В рамках ионной модели рассматриваются два сорта ионов марганца, для одного из которых $(Mn^{3+}(t_a^3e_a^1))$ октаэдр из атомов кислорода существенно деформирован. Поэтому многие исследования были посвящены изучению структурных искажений в состоянии зарядового упорядочения, с целью прояснить тип зарядового упорядочения. Так, в работе [73] методами рентгеновской и нейтронной дифракции было отмечено, что искажения Яна-Теллера начинают развиваться ниже T_{CO} , что свидетельствует о наличии Mn³⁺. Эксперименты по рентгеновской спектроскопии [74; 75], электронной микроскопии [76] и дифракции нейтронов [72; 74; 77; 78] подтверждают ионную модель. В ряде работ было найдено, что разница зарядов между двумя конфигурациями Mn составляет 0.25 [74], 0.16 [79], 0.15 [80], что находится в хорошем согласии с теоретическими расчетами [63; 68]. Фактически эти результаты не «поддерживают» чисто ионную модель, а скорее предполагают



Рисунок 1.5 – Фазовая диаграмма для манганитов Re_{0.5}Ca_{0.5}MnO₃ в зависимости от среднего радиуса катиона < r_A > [82] (рисунок слева). Зависимость температуры зарядового упорядочения для Ln_{0.5}MnO₃ (M−Ca, □ и Sr, ■) в зависимости от фактора толерантности Гольдшмидта [83] (рисунок справа).

наличие симметрии близкой к предсказаниям ионной модели. Результаты расчетов [58; 67] свидетельствуют в пользу модели зенеровских поляронов.

Оксиды $\Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$ (0.3 $\leq x \leq 0.75$) являются удобными объектами для исследования явления зарядового упорядочения, поскольку переходы в состояния зарядового и магнитного упорядочения существенно разнесены по температуре при x = 0.5: $T_{CO} = 240$ K и $T_N = 170$ K соответственно. $\Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$ сохраняет орторомбическую структуру (пространственная группа, *Pbnm*, *Pnma*) и остается в полупроводниковом состоянии в широком диапазоне температур и магнитных полей (< 120 кЭ) в отличие от $\Pr_{1-x}Sr_xMnO_3$, $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ и $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ [22; 72; 81], демонстрирующих более сложную диаграмму фазовых состояний (рисунок (1.5)).

Соединения ${
m Bi}_{0.5}{
m Ca}_{0.5}{
m MnO}_3$, ${
m Bi}_{0.5}{
m Sr}_{0.5}{
m MnO}_3$ также являются достаточно интересными объектами для исследования особенностей зарядового упорядочения. Одним из широко обсуждаемых является вопрос, почему в манганитах на основе Ві температура зарядового упорядочения намного выше, чем в манганитах с редкоземельными элементами. Так, для ${
m Bi}_{0.5}{
m Ca}_{0.5}{
m MnO}_3$ температура зарядового упорядочения $T_{CO} = 325 {
m K}$ [84] и 475 K для ${
m Bi}_{0.5}{
m Sr}_{0.5}{
m MnO}_3$ [83].

29

Другим открытым вопросом является отсутствие зависимости температуры T_{CO} от среднего радиуса катиона $\langle r_A \rangle$. Так, для редкоземельных составов в RE_{0.5}(Ca, Sr)_{0.5}MnO₃ было установлено [82], что меньший радиус катиона (рисунок 1.5) способствует локализации e_g дырок, тем самым увеличивается температура перехода в состояние зарядового упорядочения T_{CO} . В работе [83] было показано, что для манганитов Bi_{0.5}(Ca, Sr)_{0.5}MnO₃ подобная корреляция между T_{CO} и $\langle r_A \rangle$ не наблюдается. Из рисунка 1.5 видно, что для редкоземельных элементов прослеживается хорошо выраженная тенденция. Для соединений Bi_{0.5}Ca_{0.5}MnO₃, Bi_{0.5}Sr_{0.5}MnO₃ на рисунке крестиками показана «ожидаемая» температура в рамках общей тенденции.

Для исследования особенностей зарядового и орбитального упорядочения ЯМР на ядрах кислорода является очень удобным и информативным инструментом, поскольку кислород находится между двумя атомами марганца и ядерный спин ¹⁷О чувствителен к зарядовому и спиновому окружению соседних магнитных ионов. Таким образом, на основании данных ЯМР на кислороде можно судить о спиновой и орбитальной конфигурации соседних атомов марганца, а также получить информацию о переносе спиновой плотности с марганца на орбиталь кислорода. Так, например, в состоянии зарядового беспорядка ($T > T_{CO}$) спектр ¹⁷О представлен одной линией, тогда как при переходе в состояние зарядового упорядочения ($T < T_{CO}$) спектр расщепляется на несколько линий, соответствующих позициям кислорода с различными спиновыми конфигурациями соседних и
онов марганца. В то же время, $^{55}\mathrm{Mn}$ – менее удобный зонд для решения подобных задач, поскольку ЯМР сигнал от $\mathrm{Mn}^{4+}(t_q^3)$ наблюдается только при низких температурах в антиферромагнитно упорядоченной фазе, а сигнал от ${\rm Mn}^{3+}(t_q^3 e_q^1)$ тяжело детектировать в силу экстремально большой скорости спин-спиновой релаксации по причине аномальной низкочастотной спиновой динамики локализованных e_g электронов.

В данной работе обсуждаются особенности зарядового упорядочения в манганитах с половинным допированием, таких как: $Pr_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$, $Bi_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$, $Bi_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$ при последовательном переходе из парамагнитной фазы в состоянии зарядового беспорядка, в парамагнитную фазу в состоянии зарядового и орбитального упорядочения и далее в антиферромагнитно упорядоченную фазу в состоянии зарядового и орбитального упорядочения.

1.4 Фазовое расслоение в манганитах

Одним из основных вопросов в исследованиях сильно коррелированных материалов является основное состояние, возникающее из конкуренции антиферромагнитного суперобменного взаимодействия между локализованными спинами и двойного обмена локализованных ферромагнитных спинов. Магнитное основное состояние слабодопированных оксидов рассматривается как неоднородное с ферромагнитными наноразмерными кластерами, замороженными в антиферромагнитными наноразмерными кластерами, замороженными в антиферромагнитной матрице при допировании дырками [85; 86] или электронами [87–89]. Вопрос влияния допированных электронов на магнитную структуру антиферромагнитных изоляторов был поднят еще в начале 1960-х годов Пьером де Женом [67]. Было предсказано образование скошенной антиферромагнитной структуры, возникающей вследствие двойного обмена между подвижными электронами и локализованными электронами при добавлении допированных электронов в антиферромагнитный диэлектрик. Позднее было показано, что в магнитных оксидах с сильными электронными корреляциями однородная фаза антиферромагнитного металла является неустойчивой [90;91].

В частности, при низкой степени допирования локализованные антиферромагнитно упорядоченные спины, сосуществующие с кластерами модифицированной ферромагнитной фазы малого размера [90], получили название магнитного полярона, представляющего из себя один электрон, окруженный ферромагнитно поляризованным облаком соседних магнитных ионов [92; 93]. Под поляроном, в общепринятом значении, понимают квазичастицу, представляющую собой один электрон проводимости (дырку), движущийся вместе с вызванной им деформацией кристаллической решетки. Впервые задача о поляроне была рассмотрена Ландау [94], который предложил идею об автолокализации электрона в потенциальной яме, созданной им самим деформацией решетки.

Согласно [95] магнитный полярон может быть связанным или автолокализованным. В связанном магнитном поляроне допированные электроны за счет кулоновского взаимодействия локализуются в области дефектов и поляризуют окружающие магнитные моменты на атомах. Подвижность связанного магнитного полярона носит активационный характер, с энергией активации определяемой положением электрона в запрещенной зоне. В автолокализованном случае электрон, окруженный ферромагнитно поляризованным облаком, стабилизируется за счет обменного взаимодействия со спинами соседних атомов. Как было отмечено в [67], трехмерный антиферромагнитный характер упорядочения, например, G-типа должен препятствовать подвижности электронов, создавая локальное искажение магнитного упорядочения, являющееся потенциальной ямой, тем самым электрон локализуется.

Для слабодопированных электронами манганитов $Ca_{1-x}La_xMnO_3$ (x = 0.02) в экспериментах по неупругому рассеиванию нейтронов [49] было подтверждено наличие областей (~ 10 Å) с ферромагнитным упорядочением. По данным электропроводности и намагниченности [87], наблюдалось формирование магнитных поляронов с энергией связи $E_b \approx 100$ мэВ, демонстрирующих активационный характер проводимости. В работе [88] показано, что в слабодопированном SrMnO_{3- δ} формируются связанные магнитные поляроны малого радиуса. В то же время в ряде работ слабый магнетизм в подобных составах объясняется подкосом магнитных моментов [12], что противоречит модели неоднородного состояния. Таким образом, вопрос о том, являются ли манганиты со слабым электронным допированием однородными с наличием подкоса антиферромагнитной структуры или неоднородными с включением ферромагнитных областей, до сих пор обсуждается.

Среди различных типов манганитов кубический перовскит SrMnO₃ представляет собой редкий пример кубического антиферромагнетика G-типа. Наличие высокой симметрии кардинально влияет на некоторые физические свойства кристалла, например, на конкуренцию обменных взаимодействий. Действительно, из-за более прямой геометрии связей Mn - O - Mn возрастает ковалентная связь и усиливается сверхобменное взаимодействие между локализованными спинами $Mn(t_{2g})$ ($T_N = 240$ K) [12; 15; 96; 97]. В отличие от орторомбического CaMnO₃ с изогнутыми связями Mn - O - Mn в SrMnO₃ широкая зона проводимости вырожденной e_g -орбитали позволяет реализовать большую кинетическую энергию для допированных электронов, помещая стехиометрический кубический SrMnO₃ близко к границе между металлическим и изолирующим состоянием [98–100]. По данным работы [12], кубический SrMnO₃, допированный гетеровалентным замещением атомов Sr²⁺ атомами La³⁺ и Ce⁴⁺, демонстрирует металлическую проводимость вплоть до низких температур уже при малой степени допирования 0.01 на ион Mn [12], реализуя скошенную антиферромагнитную структуру G-типа в основном состоянии [67].

Одной из наиболее удобных для изучения эффектов фазового расслоения является система (La_xPr_{1-x})_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃. В этих соединениях с ростом концентрации лантана наблюдается концентрационный переход от ферромагнитного металлического к антиферромагнитному диэлектрическому основному состоянию при низких температурах. В составах, вблизи x = 0.25, было обнаружено, что система является сильно неустойчивой, и даже изотопное замещение $^{16}{
m O} \rightarrow^{18}{
m O}$ сильно влияет на транспортные и магнитные свойства манганита [101; 102]. В отсутствие внешнего магнитного поля для состава с изотопом кислорода ¹⁶О при $T < T_{CO} = 180 \,\mathrm{K}$ обнаружено зарядовое упорядочение в подрешетке марганца. При температуре $T_N = 150 \,\mathrm{K}$ наблюдается переход в антиферромагнитное состояние, а при дальнейшем понижении температуры ниже T_c = 120 K основным состоянием является металлическое с ферромагнитным упорядочением магнитных моментов, и (La_{0.25}Pr_{0.75})_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃ становится проводником, о чем свидетельствует поведение электросопротивления в этой области температур. При изотопном замещении ${}^{16}\text{O} \rightarrow {}^{18}\text{O}$ фазовая диаграмма кардинально изменяется, и соединение сохраняет антиферромагнитное упорядочение вплоть до самых низких температур. Электросопротивление в данном случае резко возрастает с понижением температуры, и образец остается

изолятором. В то же время, по данным ЯМР на лантане [103], охлаждение того же самого образца в магнитном поле, превышающем критическое поле $H_0 = 53 \,\mathrm{k}\Im$ при температуре $T = 5 \,\mathrm{K}$, приводит, при низких температурах, к основному ферромагнитному состоянию с намагниченностью насыщения, идентичной исходному (¹⁶O) образцу. Поскольку ¹³⁹La чувствителен только к среднему значению наведенного поля от ядер марганца и не чувствителен к валентному состоянию марганца (Mn⁴⁺, Mn³⁺), наиболее информативным в этом случае является ядро ⁵⁵Mn.

1.5 Особенности магнитной структуры магнетиков LiCu₂O₂ и NaCu₂O₂

Соединения LiCu₂O₂ и NaCu₂O₂ являются представителями семейства сильно-коррелированных систем. Изоструктурные соединения LiCu₂O₂ и NaCu₂O₂ относятся к классу фрустрированных квазиодномерных магнетиков, в которых имеет место конкуренция ферро- и антиферромагнитных обменных взаимодействий между ближайшими и следующими за ближайшими спинами в цепочке CuO₂, приводящая к возникновению несоизмеримой геликоидальной магнитной структуры.

Кристаллическая структура изоструктурных соединений LiCu₂O₂ и NaCu₂O₂ относится к ромбической пространственной группе *Pnma*. Параметры элементарной ячейки для LiCu₂O₂ составляют: a = 5.730(1) Å, b = 2.8606(4) Å, c = 12.417(2) Å [104] и для NaCu₂O₂ a = 6.2087(1) Å, b = 2.9343(1) Å, c = 13.0648(3) Å [105]. Кристаллическую структуру для этих двух соединений можно представить как последовательное чередование вдоль оси \vec{c} трех слоев: 1) $-Cu^+-$, 2)-O - Cu²⁺ - O - Li- и 3)-Li - O - Cu²⁺ - O - [106], как показано на рисунке 1.6.

Элементарная ячейка, представленная на рисунке, содержит четыре кристаллографически эквивалентных позиции Cu²⁺ ионов, расположенных в плоскостях (I, II, III, IV), и четыре немагнитных катиона Cu⁺, находящихся между



Рисунок 1.6 – Кристаллическая структура $MCu_2O_2(M = Li, Na)$ и пространственная ориентация магнитных моментов Cu^{2+} в упорядоченном состоянии в LiCu₂O₂ [107].

двумя соседними I и II (III и IV) плоскостями. Двухвалентные Cu²⁺ ионы меди в этих бислоях смещены относительно друг друга на четверть параметра решетки вдоль оси \vec{a} и на половину параметра решетки вдоль \vec{b} . Цепочки одновалентных Cu⁺ ионов разделяют бислои вдоль оси \vec{c} . Ионы Cu²⁺ и Li⁺(Na⁺) имеют ближайшее окружение из пяти атомов кислорода, образующих квадратные пирамиды CuO₅ и Li(Na)O₅. Четыре Cu – О связи в базисной плоскости CuO₅ пирамид имеют близкие межатомные расстояния Cu – O (1.98 Å), пятая связь заметно длиннее (2.48 Å), что связывается с проявлением эффекта Яна-Теллера $3d^9$ - электронов меди. В пирамидах Li(Na)O₅ длины связей Li(Na) – О мало различаются (2.08 Å). Катионы Cu⁺ вместе с ближайшими двумя атомами кислорода образуют O^{2–}–Cu⁺–O^{2–} гантели с длиной Cu – O связи (1.87 Å) [104].

Магнитные свойства исследуемых объектов определяются в основном магнитными моментами ионов Cu²⁺, температурные зависимости магнитной восприимчивости в NaCu₂O₂ [105; 108–110] и в LiCu₂O₂, полученные как на двойниковых кристаллах [107; 111–116], так и на однодоменных [117–119], демонстрируют характерное кюри-вейсовское поведение выше T = 100 K.

Ниже критической температуры $T_N = 23 \,\mathrm{K} \,(\mathrm{LiCu}_2\mathrm{O}_2), T_N = 12 \,\mathrm{K} \,(\mathrm{NaCu}_2\mathrm{O}_2)$ в данных соединениях наблюдается переход в магнитоупорядоченное состояние с несоизмеримой геликоидальной магнитной структурой

35

[107; 108; 120]. В LiCu₂O₂ этот переход сопровождается возникновением спонтанной макроскопической электрической поляризации, при этом величина и направление вектора поляризации зависят от внешнего магнитного поля [121]. Низкоразмерный магнетик NaCu₂O₂ является соединением, изоструктурным мультиферроику LiCu₂O₂, но в отличие от него не становится сегнетоэлектриком. Причина этого до сих пор неизвестна. На сегодняшний день имеется несколько микроскопических теорий, объясняющих возникновение (или отсутствие) сегнетомагнетизма в соединениях со спиральной магнитной структурой [41; 122; 123]. Они дают различные предсказания относительно взаимосвязи между пространственной ориентацией спиновой спирали, наличием или отсутствием дефектов замещения в системе и направлением электрической поляризации. Поэтому для экспериментальной проверки имеющихся теоретических моделей сегнетомагнетизма крайне важно знать реальную пространственную ориентацию планарных спиновых спиралей в кристалле и ее эволюцию в зависимости от величины и направления внешнего магнитного поля.

В экспериментах по упругому рассеянию нейтронов было обнаружено, что при низких температурах реализуются несоизмеримые магнитные структуры с соответствующими волновыми векторами $\vec{q} = (\pi/a, 0.174 \cdot 2\pi/b, 0)$ [107; 111; 124] и $\vec{q} = (\pi/a, 0.228 \cdot 2\pi/b, 0)$ [108; 125]. Данные значения \vec{q} говорят о том, что в обоих соединениях соседние магнитные моменты ионов Cu²⁺ вдоль оси \vec{a} антипараллельны, а спины, связанные трансляцией на постоянную решетки \vec{c} , сонаправлены, в то время как угол между соседними магнитными моментами в цепочке в случае LiCu₂O₂ составляет 62.2°, а в случае NaCu₂O₂ - 82.082°. Методом резонансного магнитного рентгеновского рассеяния были подтверждены значения компонент векторов \vec{q} [109; 115; 126].

Несмотря на большое количество экспериментальных работ, посвященных исследованию магнитных и электрических свойств LiCu₂O₂ [107; 111; 120; 124; 127; 128], детальная картина магнитной структуры в основном состоянии этого оксида все еще обсуждается. Так, в работе по нейтронной дифракции [107] была предложена *ab*-плоскостная спиральная модель, в [121] предложили другую,
bc-плоскостную, геликоидальную магнитную структуру, которая была отчасти подтверждена в экспериментах по рассеянию поляризованных нейтронов [111]. В работе [112; 124] на основании данных по нейтронной дифракции и ⁷Li ЯМР была предложена модель планарной геликоидальной структуры, в которой нормаль \vec{n} к плоскости спиновой спирали лежит в плоскости *ab* и составляет с осями \vec{a} и \vec{b} угол 45°. К такому же выводу о пространственной ориентации спиновой спирали в LCO пришли авторы работы [11], в которой исследовалась диэлектрическая проницаемость вдоль оси \vec{c} – кристалла в зависимости от величины и направления внешнего магнитного поля.

Результаты ЯМР экспериментов, изложенные в настоящей работе, позволяют дополнить полученную дифракционными методами информацию о взаимосвязи электронных магнитных моментов в LiCu₂O₂ и NaCu₂O₂. Ядерный магнитный момент ядра-зонда в основном взаимодействует с ближайшим электронным и решеточным окружением. Метод ЯМР позволяет непосредственно измерить распределение локальных магнитных полей, индуцируемых на ядрах магнитными моментами электронов. Это распределение будет зависеть от той или иной магнитной структуры, реализованной в исследуемом объекте. Таким образом, изучение формы линии ЯМР, сдвига резонансной частоты этой линии позволяет определить тип магнитной структуры в веществе.

2 Методы и аппаратура ЯМР эксперимента

2.1 Явление ядерного магнитного резонанса

Первый ядерный резонансный эксперимент был выполнен И. И. Раби и др. в 1938 году, в котором впервые измерили ядерный магнитный момент Cl и Li в молекулярном пучке LiCl [129]. Годом открытия ядерного магнитного резонанса (ЯМР) считается 1945-й, когда Феликс Блох из Стэнфорда [130; 131] и независимо от него Эдвард Парселл и Роберт Паунд из Гарварда [132] впервые наблюдали сигнал ядерного магнитного резонанса на протонах. Впоследствии за это открытие в 1952 году Блоху и Парселлу была присуждена Нобелевская премия по физике. До этого в 1944 году в Казани, Евгений Константинович Завойский впервые наблюдал сигнал электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) от ионов парамагнетика, таким образом, за СССР и, в частности, за Казанью остается приоритет в экспериментальном обнаружении магнитного резонанса. Создателем современной импульсной методики является профессор Ричард Эрнст. Он получил Нобелевскую премию по химии в 1991 году «За вклад в развитие методологии ядерной резонансной спектроскопии высокого разрешения». В общей сложности по тематике ЯМР было присуждено четыре нобелевских премии в области физики, химии, физиологии и медицины.

За последние годы методы, основанные на ЯМР, стали очень популярными в аналитической химии, позднее в молекулярной биологии (ЯМР-спектроскопия высокого разрешения), в медицине (магнитная томография). В области исследований физики твердого тела ядерный магнитный резонанс является мощным средством для получения информации о локальных электронных и магнитных характеристиках материалов.

Суть явления ЯМР [133–135] заключается в том, что если воздействовать на магнитные ядра переменным магнитным полем, частота которого равна разнице энергий между энергетическими уровнями ядра, то магнитные ядра начинают переходить с одного уровня на другой, при этом поглощая энергию переменного поля. Имеется также не совсем точное, но наглядное объяснение этого явления, основанное на законах классической физики. Магнитное ядро можно представить как электрически заряженный шарик, вращающийся вокруг своей оси. Вращение заряда приводит к появлению магнитного поля, то есть к возникновению магнитного момента ядра, который направлен вдоль оси вращения. Магнитный момент, помещенный в постоянное внешнее поле, начинает прецессировать, вращаться вокруг направления внешнего поля. Частота прецессии, наряду со свойствами ядра, определяется величиной магнитного поля: чем сильнее поле, тем выше частота. При воздействии переменного магнитного поля ядро начинает взаимодействовать с этим полем, амплитуда прецессии увеличивается и ядро атома поглощает энергию переменного поля. Поглощение энергии происходит только при условии резонанса, когда совпадают частоты прецессии ядра и частоты внешнего переменного поля. В свою очередь резонансная частота ядра зависит не только от внешнего магнитного поля, но и от локального окружения, зарядовых и магнитных характеристик соединения. Зная частоту ядра-зонда, можно получить информацию о локальных свойствах исследуемого соединения.

Первые ЯМР спектрометры работали следующим образом: образец помещался в постоянное магнитное поле, и на него непрерывно подавалось радиочастотное излучение. Затем плавно менялась либо частота переменного поля, либо напряженность постоянного магнитного поля. Поглощение энергии переменного поля регистрировалось приборами. Данный метод получил название «метод непрерывного прохождения». Несмотря на то, что у метода непрерывного прохождения имеются свои преимущества, как, например, возможность регистрации спектров при аномально коротких временах спин-спиновой релаксации. В настоящий момент он практически вытеснен импульсным методом ЯМР, который, безусловно, имеет ряд преимуществ перед непрерывным прохождением. Суть импульсного метода заключается в том, что магнитные моменты ядер возбуждаются коротким мощным импульсом, после которого регистрируется сигнал, наводимый в радиочастотной катушке свободно прецессирующими магнитными моментами. Этот сигнал постепенно спадает к нулю по мере возвращения магнитных моментов в состояние термодинамического равновесия. Спектр ЯМР получается из этого сигнала с помощью Фурье-преобразования. В настоящей работе все эксперименты выполнены с использованием импульсной методики ЯМР. В этой главе описываются методы регистрации ЯМР сигнала и особенности экспериментального оборудования, использованные в диссертационной работе.

2.2 Описание импульсных спектрометров ЯМР

Результаты, представленные в данной работе, были выполнены на спектрометрах в ИФМ УрО РАН (Екатеринбург), Высшей школе химии и физики (Париж), а так же в университете Хоккайдо (Саппоро, Япония). Основные характеристики оборудования сведены в таблице 2.1. Для каждого спектрометра из этого списка автором данной работы в той или иной мере были произведены усовершенствования с целью получения более достоверных экспериментальных результатов. Автор принимал участие в модернизации спектрометров старого поколения фирмы «Брукер» (ИФМ УрО РАН), а именно: в разработке концепции, подборе узлов оборудования, конструировании электронных схем, разработке программного обеспечения. В результате была заменена полностью вся схемотехника и программное обеспечение. Для спектрометров фирмы «Брукер» AVANCE III, один из которых находится в ИФМ УрО РАН, а два в Высшей школе химии и физики (ESPI) г. Парижа, был разработан программный пакет в рамках программы TopSpin, позволяющий частично автоматизировать процедуру измерения спектров ЯМР и времен релаксации. Для спектрометра ИФМ УрО РАН фирмы «Брукер» была разработана и реализована полностью автоматизированная система ЯМР измерений, и разработана перестраиваемая в широком диапазоне частот ячейка ЯМР для работы в сверхпроводящем соленоиде. Для спектрометров, собранных в университете Хоккайдо (Япония), были разработаны и изготовлены две широкополосные высокочастотные ячейки

	Производитель	Диапазон частот	Диапазон температур	Магнитное поле
ИФМ УрО РАН	Bruker	10 — 300МГц	$4.2 - 900 \mathrm{K}$	120 кЭ
ИФМ УрО РАН	ИФМ, Bruker	$10 - 400 \mathrm{M}\Gamma$ ц	$4.2 - 500 \mathrm{K}$	94 кЭ
ИФМ УрО РАН	$\mathrm{M}\Phi\mathrm{M},\mathrm{Bruker}$	$10-150\mathrm{M}\Gamma$ ц	$4.2-300\mathrm{K}$	$5-22 к \Im$
ESPI, Париж	Bruker	$10-500\mathrm{M}\Gamma$ ц	$4.2-900\mathrm{K}$	120 кЭ
ESPI, Париж	Bruker	$10 - 300 \mathrm{M}\Gamma$ ц	$4.2-300\mathrm{K}$	70 кЭ
Унив. Хоккайдо	Унив. Хоккайдо	$10 - 400 \mathrm{M}\Gamma$ ц	$4.2-300\mathrm{K}$	10 - 90 кЭ
Унив. Хоккайдо	Унив. Хоккайдо	$10 - 400 \mathrm{M}\Gamma$ ц	$1.5-100\mathrm{K}$	локальное
Япония				

Таблица 2.1 – Основные характеристики спектрометров ЯМР, на которых производились ЯМР измерения, представленные в данной работе.

ЯМР с коэффициентом перекрытия по частоте 2.3 для работы как в локальном поле, так и в магнитном поле. Аналог данной ячейки для работы в локальном поле также был изготовлен в Екатеринбурге.

Большая часть измерений, выполненных в настоящей работе, была проведена на спектрометрах ЯМР в ИФМ УрО РАН. Первой строчкой в таблице 2.1 представлен спектрометр фирмы «Брукер» AVANCE-III, укомплектованный сверхпроводящим соленоидом ($H_0 = 120 \,\mathrm{k}\Theta$). Фирма «Брукер» является признанным лидером в мире в области разработки и производства научного оборудования, в частности импульсных спектрометров ЯМР. Данное оборудование хорошо известно в научной среде и подробно описано в буклетах и документации¹, поэтому в данном разделе ограничимся только основными характеристиками (таблица 2.1). По этой же причине не приводится описание спектрометров в Высшей школе физики и химии г. Парижа.

Остановимся более подробно на структурных схемах спектрометров ЯМР, модернизированных в ИФМ УрО РАН (вторая и третья строчка в таблице). Один из них укомплектован электромагнитом фирмы «Брукер», диапазон изменения магнитного поля от 5кЭ до 22кЭ, другой укомплектован сверхпроводящим соленоидом фирмы «Oxford Instruments» с полем $H_0 = 94$ кЭ. Схемотехника этих двух спектрометров очень похожа и выполнена на основе одинаковых блоков. Основное отличие заключается в том, что спектрометр с

 $^{^{1}}$ https://www.bruker.com/tw/products/mr/nmr.html



Рисунок 2.1 – Блок схема супергетеродинного спектрометра.

электромагнитом является одноканальным прямого усиления, а спектрометр с соленоидом работает в двух режимах: в диапазоне частот до 150 МГц двухканальном с приемником прямого усиления, в диапазоне выше 150 МГц одноканальном с супергетеродинным приемом.

На рисунке 2.1 изображена блок-схема одного канала двухканального спектрометра с супергетеродинным приемом. Для генерации видеоимпульсов различной длительности и скважности используется специализированная PCI плата, разработанная компанией «SpinCore»². Данное устройство имеет 24 независимых ТТЛ выходных канала с частотой внутреннего кварца 100 МГц, что позволяет реализовывать длительность и скважность импульсов с точность до 10 нс. Объем памяти позволяет формировать до 1000 импульсов в импульсной последовательности. Импульсы с генератора видеоимпульсов и непрерывный синусоидальный сигнал с выхода синтезатора частоты PTS-D620³ поступают на импульсный модулятор, в котором формируется радиоимпульс.

² http://www.spincore.com/applications/

 $^{^{3}}$ http://www.programmedtest.com/pts620.html

Синтезатор частоты PTS-D620 на основе цифрового прямого синтеза частоты позволяет синтезировать частоты от 10 до 620 Мгц и заданной фазой сигнала. Управление фазой синтезатора, для формирования импульсной последовательности, происходит с помощью PCI платы «SpinCore». Сформированные на выходе модулятора радиоимпульсы (амплитуда $\sim 0.2\,\mathrm{B}$) поступают на широкополосный усилитель мощности (УМ). Мощные высокочастотные импульсы ~ 100 – 200 В с выхода усилителя мощности подаются на блок согласования, выполненный на линии $\lambda/4$ и защитных встречных диодов. Настройка и согласование резонансного контура производится на основе отраженного сигнала, то есть в режиме передачи сигнала достигается 50-омное согласование. Сигнал спиновой системы, возникающий в катушке резонансной ячейки, поступает на вход малошумящего предусилителя фирмы «Doty»⁴, имеющего коэффициент усиления ~ 20 дБ и и фактор шума ~ 1 дБ. Предусилитель и блок согласования находится в непосредственной близости от резонансной ячейки. Дальнейшее усиление сигнала ЯМР происходит в усилителе высокой частоты (УВЧ) на промежуточной частоте $\nu = 117 \, \mathrm{MF}$ ц в режиме супергетеродинного приема, либо на несущей частоте в режиме прямого усиления. Во избежание длительного времени восстановления радиочастотного тракта после мощного импульса во время действия радиочастотного импульса усилитель высокой частоты (УВЧ) блокируется. После необходимого усиления (10 – 30 дБ) сигнал поступает на квадратурный фазовый детектор (ФД). Опорная частота для фазового детектора поступает с синтезатора PTS-D620. Далее низкочастотный сигнал усиливается до 0.1-1 В и поступает на вход двухканального 12 битного аналого цифрового преобразователя ЛА-н20-12PCI.⁵ выполненного в виде PCI платы. Используемый АЦП произведен в ЗАО «Руднев-Шиляев». Минимальное время дискретизации сигнала составляет 20 нс и позволяет сохранять во внутренней памяти до 128 килослов. Управление работой спектрометра и постобработка накопленного сигнала производится с помощью программного

⁴ http://dotynmr.com/

 $^{^5}$ http://www.rudshel.ru/show.php?dev=41

обеспечения WinPulse, разработанного автором данной работы, и будет описано в следующем разделе. Стабилизация и измерение температуры осуществляется температурным контроллером фирмы «Oxford Instruments».

2.3 Широкополосная ячейка ЯМР

Ячейка (датчик) ЯМР является, по сути, центральной частью ЯМР оборудования. С радиотехнической точки зрения ячейка ЯМР представляет из себя резонансный контур, функционал которого заключается в создании поперечного магнитного поля для возбуждения спиновой системы ядер и детектировании магнитной индукции, возникающей в результате прецессирующих ядерных магнитных моментов. С точки зрения конструкции ячейка должна быть выполнена из немагнитных материалов. Как правило это медь, латунь, нержавеющая сталь. При эксплуатации ячейки при криогенных температурах необходимо минимизировать тепловой поток от верхней части, поскольку она находится при комнатной температуре, а резонансный контур при низкой температуре, поэтому часть конструкции, по возможности, изготавливается из материалов с низкой теплопроводностью, таких как фторопласт, пластмасса. При наличии разного типа материалов в конструкции необходимо учитывать разный коэффициент расширения этих материалов, поскольку при таком перепаде температур этот эффект является существенным.

В свою очередь центральной, основной частью ЯМР ячейки является конденсатор, необходимый для перестройки резонансного контура. К вышеперечисленным требованиям к ячейке в целом для конструкции конденсатора добавляется еще несколько требований: обеспечить собственную добротность конденсатора в широком частотном диапазоне не менее 200; обеспечивать отсутствие материалов, которые провоцируют акустический звон в резонансном контуре; конденсатор должен выдерживать электрические пробои в импульсе вплоть до 5-10 киловольт (именно такое напряжение возникает в резонансном контуре при добротности $Q = 100 \div 150$). Наиболее остро проблема пробоев



Рисунок 2.2 – Ячейка ЯМР с широким диапазоном перестройки. На верхнем левом рисунки изображен блок переменных конденсаторов, на правом верхнем рисунке изображена верхняя часть ячейки с механизмами передачи вращательного в поступательное движение. На нижнем рисунке общий вид ячейки. На верхнем центральном рисунке конденсаторов КВК-3.

возникает при экспериментах в парах жидкого гелия. Так, например, электрическая прочность воздуха составляет 30 к^B/см, а гелия – в пять раз ниже 6 к^B/см. Поэтому при конструировании конденсаторов необходимо тщательно выбирать диэлектрик между пластинами и обеспечить отсутствие открытых проводящих частей. Немаловажным является вопрос размера. Диаметр описываемой ячейки составляет в диаметре 50 мм, и в ней необходимо разместить несколько конденсаторов. В качестве диэлектрика между пластинами конденсатора была использована керамика от советских воздушно-керамические конденсаторов КВК-3 (рисунок 2.2). Номинальная емкость этих конденсаторов в заводской конструкции составляет 5 пФ. Используя медный сердечник с внешним диаметром, хорошо подогнанным под внутренний диаметр керамической трубки конденсатора КВК-3, нам удалось реализовать перестройку конденсатора в диапазоне от 4 пФ до 40 пФ и добротность контура не менее 100.

На рисунках 2.3а и 2.3b показаны типичные схемы резонансного контура



Рисунок 2.3 – а) и b) – типичные схемы резонансного контура ЯМР ячейки, c) и d) – схемы резонансного контура, реализуемого в описываемой ЯМР ячейке.

ЯМР ячейки. Конденсатор Cm в данных схемах отвечает за 50 омное согласование между длинной линией и контуром, конденсатор Ct за резонансную частоту контура. В зависимости от диапазона частот, в котором производится эксперимент, та или иная схема бывает более предпочтительной. В конструкции нашей ячейки мы предусмотрели три перестраиваемых конденсатора одинаковой емкости от $4 \, \mathrm{n} \Phi$ до $40 \, \mathrm{n} \Phi$, принципиальная схема приведена на рисунке 2.3с. Данная конструкция позволяет, в зависимости от того, каким образом припаяна катушка с образцом к контактам A, B, C, реализовать разные типы схемы и возможность параллельного или последовательного объединения конденсаторов C2 и C3. Одна из возможных реализаций изображена на рисунке 2.3d.

Рассмотрим численное моделирование резонансного контура в программе RFSim99, ⁶ предназначенного для моделирования высокочастотных цепей. Цель данного численного эксперимента – определить возможности перестройки контура в зависимости от схемы включения. Будем рассматривать для примера высокочастотный диапазон от 250 МГц и ниже. Для схемы на рисунке 2.3а при номиналах перестроечного конденсатора от 4 пФ до 40 пФ и добротности

 $^{^{6}}$ http://dl2kq.de/soft/6-1.htm

контура Q = 50 индуктивности катушки L = 35 нГ перестройка контура находится в диапазоне от 250 МГц до 140 МГц. Для схемы, изображенной на рисунке 2.3b, удается настроиться только при большом количестве витков в катушке L = 120 нГ, и перестройка в этом случае составляет всего лишь 70 МГц, в диапазоне от 250 МГц до 180 МГц. При применении схемы на рисунке 2.3c с индуктивностью катушки L = 90 нГ расчетная перестройка контура составляет от 250 МГц до 100 МГц при использовании всех трех конденсаторов. На практике, при реализации схемы резонансного контура, изображенного на рисунке 2.3c, мы достигали величины перестройки контура близкой к расчетной $F_{max}/Fmib \approx 2.3$ как при низких, так и при высоких частотах.

2.4 Управляющее программное обеспечение спектрометра ЯМР

Для сбора, обработки и анализа данных ЯМР на модернизированных спектрометрах (ИФМ УрО РАН) автором данной работы разработано программное обеспечение WinPulse. Программное обеспечение (ПО) предоставляет пользователю весь базовый функциональный набор для проведения и дальнейшей обработки ЯМР эксперимента. ПО разработано для работы в операционной системе Windows. Программа WinPulse обладает следующими возможностями и характеристиками:

• Полное управление режимами работы ЯМР спектрометра, включающее в себя сбор данных ЯМР сигнала, задание частоты, амплитуды и фазы синтезатора частоты, установку параметров аналого-цифрового преобразователя, установку параметров генератора импульсных последовательностей, считывание и установку требуемой температуры, считывание сигнала отраженной волны в режиме настройки резонансного контура, установку коэффициента усиления усилителя мощности и коэффициента затухания приемника.

- В программное обеспечение WinPulse встроен интерпретатор языка c/c++ «CINT»⁷. Это предоставляет пользователю возможность создания и выполнения макросов (минипрограмм) для автоматизации эксперимента. Существует интегрированный в программное обеспечение отладчик (дебаггер), который позволяет выявлять ошибки в исполняемых макросах в процессе их написания пользователем. Имеется функция раскраски синтаксиса. Реализованы макросы, предназначенные для автоматизации эксперимента: записи спектров и измерения скоростей релаксации.
- Реализован полный набор «классических» ЯМР функций, таких как: Фурье-преобразование, аподизация, фазовая коррекция первого и второго рода, спектр мощности и другие.
- Реализована возможность создания собственных импульсных последовательностей. Удобный интерфейс для задания параметров импульсных последовательностей.
- Интуитивно понятный, удобный 2D графический модуль позволяет отображать данные различными символами, поддерживаются режимы масштабирования, автомасштабирования, лупы, логарифмического масштаба и др. Имеется опция вывода различных экспериментальных данных в одном окне.
- Расчет параметров релаксационных кривых восстановления намагниченности (амплитуды, времени релаксации для каждой компоненты).
- Отличительная особенность данного программного обеспечения от аналогов, состоит в том, что в WinPulse встроена внутренняя база данных, позволяющая структурировать все ЯМР эксперименты, выполненные на приборе и выполнять поиск в истории по таким параметрам как дата, время, пользователь, название исследуемого образца, ядро, тип

 $^{^7 \ \}rm https://root.cern.ch/root/Cint.html-$

измерения, параметры импульсной последовательности и др. Имеется возможность сетевого пользования базой ЯМР эксперимента.



Рисунок 2.4 – Графический интерфейс программы «WinPulse».

2.5 Проблема акустического звона при регистрация спектров ЯМР

Сигнал спинового эха f(t) формировался при воздействии на систему ядерных спинов импульсной последовательностью, состоящей из двух радиочастотных импульсов $(\tau_{1,pulse})_x - \tau_{del} - (\tau_{2,pulse})_y - \tau_{del}$ -эхо и схематично изображенной на рисунке 2.5. Воздействующие радиоимпульсы создают в резонансной катушке с образцом переменное магнитное поле с амплитудой $H_1 = 50 - 200 \, \Im$, близкой к резонансной частотой. Здесь τ_{pulse} – длительность импульса, индексы x и y показывают направление поля \vec{H}_1 во вращающейся системе координат, τ_{del} – время задержки второго импульса относительно первого. При записи спектров с шириной большей полосы частот, возбуждаемой радиочастотным импульсом, применяется либо суммирование массива фурье-сигналов от второй половины спинового эха, накопленных в требуемом частотном диапазоне с шагом порядка $50 - 200 \, \kappa \Gamma$ ц, либо, в случае очень широких спектров, записывается спектр в виде отдельных точек, соответствующих частотам ν_i и численно равных интегральной интенсивности спектра в диапазоне частот $\nu_i - \Delta \nu \div \nu_i + \Delta \nu$. Для увеличения отношения сигнал/шум осуществляется многократное накопление сигнала.



Рисунок 2.5 – Импульсная последовательность формирования сигнала спинового эха.

Одной из наиболее сложных проблемой в ЯМР эксперименте является наличие паразитного сигнала вследствие акустического звона резонансного контура после воздействия мощного радиоимпульса. Эта проблема особенно актуальна в случае, если исследуемое соединение имеет короткое время спинспиновой релаксации (T₂ < 15 мкс). В этом случае для формирования спинового эха нужно воздействовать на спин-систему импульсной последовательностью с малым расстоянием между импульсами $\tau_{del} \leq T_2$. При таких условиях эксперимента, как правило, сигнал от резонансного контура содержит смесь сигнала ЯМР и паразитного сигнала – акустического «звонка». Для того, чтобы устранить искажение сигнала за счет интерференционных эффектов и переходных процессов в резонансном контуре, применяются последовательности с альтернированием фазы радиочастотного импульсов. Идея этого метода заключается в следующем: фаза ЯМР сигнала зависит от фазы импульсов в импульсной последовательности. Так, например, при использовании импульсных последовательностей $\pi_0 - \tau_{del} - \pi_0$ и $\pi_{180} - \tau_{del} - \pi_{180}$ (нижний индекс π импульса обозначает начальную фазу) наблюдаемое спиновое эхо будет отличаться по фазе на 180°. В то же время паразитный сигнал, как правило, не зависит от фазы. Простейшая альтернированная последовательность формируется следующим образом: $\pi_0 - \tau_{del} - \pi_0 - t_D - \pi_{180} - \tau_{del} - \pi_{180} - t_D$, где t_D время повторения импульсной последовательности. Если численно из первого накопления вычесть второе, ЯМР сигнал просуммируется, а паразитный сигнал

взаимно компенсируется. На практике применяются более сложные альтерированные последовательности, в которых используется сдвиг фаз на 0°, 90°, 180°, 270°, а также относительный сдвиг фаз между импульсами. Данный подход в большинстве случаев решает проблему паразитного сигнала.

Одна из наиболее эффективных альтернированных импульсных последовательностей, применяемых в нашей практике, была предложена нашим коллегой из Высшей школы химии и физики г. Парижа Б.Бруно и представляет из себя 16 альтернированную последовательность следующего вида:

$$[\pi_{0} - \tau - \pi_{90}]_{270} \dots [\pi_{180} - \tau - \pi_{90}]_{90} \dots [\pi_{0} - \tau - \pi_{270}]_{270} \dots [\pi_{180} - \tau - \pi_{270}]_{90} [\pi_{90} - \tau - \pi_{180}]_{0} \dots [\pi_{270} - \tau - \pi_{180}]_{180} \dots [\pi_{90} - \tau - \pi_{0}]_{0} \dots [\pi_{270} - \tau - \pi_{0}]_{180} [\pi_{0} - \tau - \pi_{0}]_{90} \dots [\pi_{180} - \tau - \pi_{0}]_{270} \dots [\pi_{180} - \tau - \pi_{180}]_{270} \dots [\pi_{0} - \tau - \pi_{180}]_{90} [\pi_{270} - \tau - \pi_{270}]_{0} \dots [\pi_{90} - \tau - \pi_{270}]_{180} \dots [\pi_{90} - \tau - \pi_{90}]_{180} \dots [\pi_{270} - \tau - \pi_{90}]_{0}$$

Здесь $\pi_{0,90,180,270}$ – фаза регистрирующего радиоимпульса, [....]_{0,90,180,270}– угол численного поворота комплексного ЯМР сигнала после преобразования АЦП. Наши многочисленные эксперименты на разных ядрах позволяют утверждать, что предложенная последовательность наиболее эффективно решает проблему акустического звона, по сравнению с традиционными последовательностями, в частности входящими в пакет программного обеспечения спектрометра AVANCE-III.

2.6 Проблема режима реального времени в ЯМР эксперименте

Как уже отмечалось выше, в предыдущем разделе, для устранения искажения сигнала вследствие акустического звона на практике применяются последовательности с альтернированием фазы радиочастотных импульсов.

При такой реализации эксперимента критически важным становится передача из АЦП в компьютер цифрового сигнала без потерь каждого спинового эха. В случае потери одного из сигналов происходит десинхронизация, и ЯМР сигнал может начать подавляться, а не аккумулироваться. Таким образом, в эксперименте ЯМР необходимо обеспечивать режим реального времени работы аппаратуры. При малом времени повторения импульсной последовательности, составляющим 5 – 10 мс, время повторения эксперимента начинает быть сравнимо с суммарным временем передачи данных из памяти АЦП в память компьютера и операцией комплексного умножения и сложения с предыдущим накоплением ЯМР сигнала. С учетом развивающейся электроники в мире, эта задача в настоящий момент решается с использованием специализированных плат, на которых интегрирована микросхема ПЛИС (программируемая логическая интегральная схема) и АЦП. Но в начале 2000-х годов это было достаточно экзотическое и дорогое решение. На тот момент АЦП на базе РСІ платы без микроконтроллера было наиболее доступным реализуемым решением.

Для решения этой задачи мы использовали два подхода. Первый заключается в том, чтобы реализовать по возможности наиболее быструю и надежную передачу сигнала по шине PCI. Второй подход заключается в наличии контроля десинхронизации и исправления ошибки в случае их обнаружения. Решение первой задачи было возложено на организацию работы драйвера аналогоцифрового преобразователя, позволяющей максимально поднять приоритет обработки сигнала от АЦП. В общем случае операционная система Windows не является системой реального времени и имеет несколько колец уровней привилегий программ. Четыре уровня привилегий можно интерпретировать в виде колец защиты. Центр – уровень «0» предназначен для сегментов, содержащих наиболее критичные программы (обычно ядро операционной системы). Внешние кольца предназначены для сегментов с менее критичными программами или данными. UNIX и Windows используют только два уровня привилегий – «0» (для ядра системы) и «3» (для всего остального). В нулевом кольце, предназначенном для ядра системы, по спецификации Windows разрешена только обработка внутренних и внешних аппаратных прерываний с дальнейшей обработкой исключительно в третьем кольце. Эта рекомендация

основана на том, чтобы была возможность реализации многозадачности в операционной системе. Мы реализовали драйвер АЦП, не следуя спецификации Windows таким образом, чтобы все математические операции во время ЯМР эксперимента выполнялись в нулевом кольце уровня привилегий. Тем самым, во время передачи и обработки сигнала компьютер выполняет единственную задачу – накопление сигнала ЯМР. Реализация данного драйвера позволила уменьшить время повторения импульсной последовательности до 10 мс при длине буфера двух каналов АЦП не менее 8 К.

При уменьшении времени повторения или увеличении длины буфера система работала менее надежно и иногда наблюдалась десинхронизация, что приводило к порче данных. Для увеличения надежности была реализована следующая аппаратная схема. Программируемый генератор импульсов, имеющий 24 независимых выхода наряду с основными импульсами и импульсами бланкирования приемника и передатчика, вырабатывал дополнительный служебный набор импульсов, в которых в двоичном коде была закодирована фаза радиочастотных импульсов. Этот сигнал подавался на цифровой вход АЦП и, наряду с сигналом ЯМР, передавался в компьютер. На основании этой информации делался анализ о возникшей или не возникшей десинхронизации. Производился подсчет потерянных сигналов эха и в случае десинхронизации производилось докопление сигнала. В итоге нам удалось уменьшить время повторения импульсной последовательности до 4 мс. На практике такие короткие времена повторения импульсной последовательности применяются редко, это в первую очередь связано с опасностью вывести из строя усилитель мощности. Но для ряда экспериментов, в которых не требуется большая мощность (например, магнитоупорядоченные системы), наблюдаются короткие времена T₁ и ЯМР сигнал достаточно слаб, возможность работы с импульсной последовательностью с временем повторения $\lesssim 5\,\mathrm{mc}$ является чрезвычайно актуальной, поскольку позволяет выполнить большее количество накоплений в единицу времени. Так, в частности, к этому описанию относятся ЯМР эксперименты в упорядоченной фазе в манганитах, исследованных в работе.

2.7 Автоматизация процедуры ЯМР эксперимента на спектрометре AVANCE-III

ЯМР эксперименты в твердом теле, в отличие от экспериментов в жидкости, характеризуются достаточно широкими в частотном диапазоне спектрами. Случаи, когда для записи спектра достаточно возбуждения на одной частоте, скорее являются исключением. Так, в частности, среди результатов, обсуждаемых в данной работе, ширина спектра на ядрах меди в соединениях LiCu₂O₂, NaCu₂O₂ составляет 80 МГц, в соединениях Bi_{0.5}Sr_{0.5}MnO₃, Bi_{0.5}Ca_{0.5}MnO₃ на ядрах висмута – 110 МГц, в большинстве соединений на ядрах марганца в манганитах более – 150 Мгц. При использовании контура с добротностью $Q \sim$ 100 и шириной импульсов $\sim 2\,{\rm мкc}$ спектральная ширина возбуждения ядерной системы составляет не более 300 кГц. В этом случае для записи широких спектров необходимо до сотни раз перестраивать резонансный контур. Эта процедура достаточно кропотливая и требует определенной аккуратности от оператора. Безусловно, возникает вопрос об автоматизации этого процесса. Тем более, это позволит использовать дорогостоящую аппаратуру круглосуточно и по выходным. Как это ни странно, ведущие фирмы – производители ЯМР оборудования не предлагают таких систем для экспериментов в физике твердого тела. Возможно, это чисто коммерческий подход, поскольку ЯМР аппаратура наиболее востребована в химии, биологии, медицине, где специфика ЯМР спектров принципиально другая. Автору известны подобные установки, выполненные силами сотрудников лабораторий, в частности, в ЯМР лабораториях Университета Орсе (Франция) и Университета Штутгарта (Германия). К тому же, с точки зрения достоверности, повторяемости и надежности физического эксперимента, лично я считаю, что концепция переноса рутинных операций от человека к роботу является правильной и необходимой. Единственное существующее исключение с точки зрения педагогического и обучающего процесса – это случай молодого сотрудника, начинающего научную деятельность, которому просто необходимо прочувствовать «руками» физический эксперимент.

Полностью автоматизированная система проведения ЯМР эксперимента была реализована на базе спектрометра фирмы «Брукер» AVANCE-III в лаборатории кинетических явлений ИФМ УрО РАН. Комплекс состоит из двух основных составляющих: программной и аппаратной частей, отвечающих за настройку и контроль резонансного контура и пакета микропрограмм в рамках управляющей программы **TopSpin**, которая прзволяет выполнять практически весь спектр ЯМР экспериментов, необходимых в физике твердого тела, а именно:

«SPECMESS» - программа для записи широких спектров ЯМР, позволяет задать начальную и конечную частоту спектра, шаг изменения частоты, параметры импульсной последовательности, количество накоплений, мощность передатчика, требуемую температуру образца, параметры обработки такие, как ширина цифрового фильтра, позиция обрезания спинового эха, аподизация. При работе с данной программой в полуавтоматическом режиме оператору (по звуковому сигналу) требуется только при каждой следующей частоте производить настройку контура. В полностью автоматическом режиме настройка контура производится роботом.

Имеется полезная опция – запись нескольких спектров с разными параметрами импульсной последовательности одновременно. Очень часто требуется выполнить запись спектра, например, с разными задержками между импульсами для подавления сигнала от определенной части ядер имеющих короткое T_2 . При записи спектров магнитоупорядоченных соединений, где существует частотная зависимость коэффициента усиления ЯМР от частоты, для корректной записи также необходимо записывать спектры при разных уровнях мощности. Так, в частности при записи спектров на ядрах марганца в упорядоченном состоянии в манганитах при каждой настройке контура производилось накопление до 10 сигналов с различной мощностью. После полного прохождения частотного диапазона имеется возможность построить несколько спектров при различных уровнях мощности и итоговый спектр, полученный из субспектров, имеющих максимальную интенсивность сигнала в зависимости от уровня мощности.

- «ТІМЕМЕSS» программа для измерения времен спин-решеточной и спин-спиновой релаксации. Позволяет задать массив временных задержек, параметры импульсной последовательности, количество накоплений, мощность передатчика, требуемую температуру образца, параметры обработки. В полностью автоматическом режиме после окончания измерения текущей задержки производится контроль корректности настройки резонансного контура. В случае ухода от оптимальных условий производится подстройка контура роботом и повторное накопление.
- «SUMSPEC» программа для обработки ЯМР данных, позволяющая получить спектр посредством суммирования массива Фурье спектров, накопленных на разных равноудаленных частотах.
- «DELFIT» программа для настройки оптимального импульса и мощности передатчика.
- «MULTIAU» программа, позволяющая запускать вышеперечисленные программы для записи спектров и измерения времен релаксации с заранее подготовленными параметрами определенное количество раз. Это позволяет запрограммировать требуемые экспериментальные задачи и организовать работу спектрометра полностью в автономном режиме в течение продолжительного времени.

Другая составляющая системы автоматизации ЯМР эксперимента включает в себя систему сбора информации амплитудно-частотной характеристики резонансного контура, механическую и программную часть управления перемещением конденсаторов ячейки ЯМР. Фирма «Брукер» предоставляет для всей цепочки современного производимого оборудования очень удобный стандартный модуль HPPR/2 для контроля за настройкой резонансного контура посредством снятия амплитудно-частотной характеристики контура перед



Рисунок 2.6 – Вид окна программы **TopSpin** при различных случаях настройки и согласования резонансного контура.

экспериментом. На рисунке 2.6 показан вид окна программы **TopSpin** при разных случая настройки и согласования резонансного контура. Идеальная настройка изображена на правом нижнем рисунке. Положение пика вдоль Ox является критерием корректной настройки резонансной частоты контура, положение пика вдоль оси Oy определяет входное волновое сопротивление контура, минимальное значение соответствует 50 омному согласованию. С технической точки зрения, система должна найти положение двух переменных подстроечных конденсаторов или катушки индуктивности при которых минимум кривой амплитудно-частотной характеристики соответствует необходимой резонансной частоте и имеет минимально возможное значение по оси ординат.

На рисунке 2.7 приведена фотография механической части системы настройки, представляющая из себя два независимых модуля для выполнения настройки и согласования. Модуль включает в себя шаговый двигатель, механизм ограничения момента вращения для предотвращение поломки ЯМР ячейки, микрокарданы и направляющие для передачи вращательного движения от двигателя к настроенным конденсаторам(катушкам индуктивности). Управление двигателями осуществляется с персонального компьютера по шине состоящей



Рисунок 2.7 – Механическая часть системы автоматической настройки, представляющая из себя два независимых модуля для выполнения настройки резонанса и согласования.

из трех ТТЛ линий. Программа управления интегрирована в управляющую программу TopSpin.

2.8 Методика измерения T₁, стимулирующая одноэкспоненциальный релаксационный процесс в спин-системе ядер с ядерным спином I > ¹/₂

Корректное измерение скорости спин-решеточной релаксации для спина $I > \frac{1}{2}$ является на самом деле не совсем тривиальной задачей. В общем случае для системы ядерных спинов решение релаксационных уравнений приводит к многоэкспоненциальной функции восстановления намагниченности. В частности, для спина $I = \frac{3}{2}$, если механизм релаксации магнитный, для центрального перехода следует ожидать двухэкспоненциального поведения намагниченности, а для сателлитной линии – трехэкспоненциального. При измерении времени релаксации в соединениях, где имеется одна позиция исследуемого ядерного спина, достаточно производить подгонку кривой вос-

становления намагниченности с фиксированными параметрами. В этом случае точность измерений достаточно высока.

Ситуация кардинально меняется, если в системе присутствует несколько неэквивалентных позиций ядер или более сложный случай, когда возникает распределение T_1 по образцу; например при фазовом расслоении которое наблюдается в системах с сильными корреляциями. При условии неодноэкспоненциального восстановления намагниченности математически задача становится практически неразрешимой. Для того чтобы более достоверно анализировать время релаксации и его распределение, нами была предложена методика, стимулирующая одноэкспоненциальный релаксационный процесс в спин-системе ядер. Рассмотрим применение данного подхода в соединении разупорядоченным потоком тепловых нейтронов. В процессе облучения в образце возникают области с различной степенью дефектности и возникает неоднородность. В этом случае следует ожидать различной скорости релаксации в неоднородных областях с разной степенью дефектности.

Рассмотрим этот вопрос более подробно. Пусть $N_m(t)$ - зависящая от времени населенность энергетического уровня *m* спиновой системы, $a_m(t) = N_m(t) - N_{m-1}(t)$ – разность населенностей соседних уровней. Введем переменную $a'_m(t) = a_m(t) - n_0$, где n_0 – разность населенностей уровней при термодинамическом равновесии, подчиняющаяся распределению Больцмана. Несмотря на то, что разность населенностей уровней при термодинамическом равновесии различна для разных переходов, можно считать, что n_0 одинакова для всех переходов, поскольку $\mu_n H_0 \ll k_B T$. Тогда поведение намагниченности после вывода ядерной спиновой системы из состояния равновесия описывается 21 линейными дифференциальными уравнениями:

$$\frac{\partial a'_m(t)}{\partial t} = W \sum_{m'} A_{m,m'} a'_m(t), \qquad (2.1)$$

где $W = \frac{1}{2T_1}$ – вероятность перехода. Коэффициенты $A_{m,m'}$ в случае магнитной

релаксации определяются следующим образом:

$$A_{m,m+1} = I(I+1) - m(m+1),$$

$$A_{m,m} = -2I(I+1) - m(m-1),$$

$$A_{m,m-1} = I(I+1) - (m-1)(m-2).$$

(2.2)

И решение этой системы уравнений записывается в общем виде:

$$a'_{m}(t) = \sum_{m'} \alpha_{mm'} \exp(\lambda_{m'} t), \qquad (2.3)$$

где $\lambda_m/W = (m+I)(m+1+1)$. Так. например, при воздействии на центральный переход трехимпульсной последовательности с первым инвертирующим π импульсом $\pi - \tau - (\frac{\pi}{2}) - \tau_{del} - (\frac{\pi}{2})$ на спиновую систему с $I = \frac{3}{2}$, начальные условия записываются в следующем виде: $a'_{\frac{1}{2}}(t=0) = -n_0$, $a'_{\frac{3}{2}}(t=0) = a'_{-\frac{1}{2}}(t=0) = \frac{1}{2}n_0$. В этом случае решением является двухэкспоненциальная функция: $M_{0-}M(t)/M_0 = a'_{\frac{1}{2}}(t) = \frac{1}{10}exp(-\frac{t}{T_1}) + \frac{9}{10}exp(-\frac{6t}{T_1})$. При выравнивании населенностей всех энергетических уровней, что характеризуется следующими начальными условиями спин-системы: $a'_{\frac{3}{2}}(t=0) = a'_{\frac{1}{2}}(t=0) = a'_{-\frac{1}{2}}(t=0) = const \approx 0$, решение системы уравнений сводится к одноэкспоненциальной зависимости: $M_{0-}M(t)/M_0 = a'_{\frac{1}{2}}(t) = exp(-\frac{t}{T_1})$.

Для того, чтобы выровнять населенности энергетических уровней в системе ядерных спинов, мы использовали многоимпульсную последовательность $\frac{\pi}{2} \cdot \frac{\pi}{2} \cdot \dots \cdot \frac{\pi}{2} \cdot \frac{\pi}{2} - \tau - (\frac{\pi}{2}) - \tau_{del} - (\frac{\pi}{2})$, состоящую из 50 насыщающих импульсов и регистрирующей пары. Длительности импульсов и частоты случайным образом изменялись в течение действия насыщающей последовательности. Длина импульсов варьировалась в пределах $\pm 30\%$ от $\frac{\pi}{2}$ -импульса. Диапазон изменения частоты $\delta \nu$ выбирался в соответствии с шириной спектра ЯМР, включающий все переходы. Девиация частоты при измерении скорости релаксации на ядрах ¹¹В составляла $\delta \nu = 1$ МГц. Применяемая в течение интервала времени $t \sim$



Рисунок 2.8 – Кривые восстановления намагниченности для исходного соединения MgB₂, полученные при температуре 100 K с использованием (○) и без использования (□) методики насыщения [A20].

 $T_2 \ll T_1$ широкополосная насыщающая последовательность высокочастотных импульсов позволила выровнять заселенности магнитных уровней в спиновых системах ядер ¹¹В. В результате мы получили, что в исходном образце MgB₂ восстановление ядерной намагниченности M(t) подчиняется одноэкспоненциальной зависимости $M(t) \sim 1 - exp(-\frac{t}{T_1})$.

На рисунке 2.8 изображены кривые восстановления намагниченности для соединения MgB₂ полученной, при температуре 100 K с использованием и без использования методики насыщения. При использовании «классической» методики кривая восстановления намагниченности в логарифмическом масштабе имеет характерный перегиб, указывая на то, что закон восстановления двухэкспоненциальный. При использовании многоимпульсной насыщающей последовательности, как хорошо видно из рисунка, восстановление ядерной намагниченности строго одноэкспоненциально. Обработка этих двух кривых по двух- и одноэкспоненциальной зависимости дает одинаковый результат $T_1 = 1.55$ с.

Используя описанную экспериментальную процедуру измерения времени T_1 , мы имеем возможность проанализировать распределение скорости спин-



Рисунок 2.9 – Кривые восстановления намагниченности для исходного (□) и облученного (●) нейтронами сверхпроводника MgB₂ [A20].

решеточной релаксации, возникающую из-за структурного беспорядка вследствие облучения нейтронами. На рисунке 2.9 приведены кривые восстановления намагниченности для исходного и облученного нейтронами сверхпроводника MgB₂. Неодноэкспоненциальное поведение кривой восстановления намагниченности свидетельствует о том, что в образце существует распределение T_1^{-1} . Действительно, из эксперимента следует, что в облученном MgB₂ часть ядер 11 В, составляющих 5 — 10 %, находятся в областях, где скорость спин-решеточной релаксации уменьшилась до 10 раз по сравнению с исходным MgB₂. Мы полагаем, что эти ядра принадлежат бору, расположенному в окрестности треков нейтронов, возникших при облучении, в которых ближний атомный структурный беспорядок существенно больше по сравнению с атомами ¹¹В, расположенными в основной фракции облученного MgB₂. Таким образом, мы показали, что метод измерения T₁, стимулирующий одноэкспоненциальный релаксационный процесс в спин-системе ядер с ядерным спином $I > \frac{1}{2}$, является хорошим инструментом для исследования неоднородного состояния в образце, в частности в системах с сильными корреляциями.

2.9 Резюме

В данном разделе рассмотрены методы регистрации ЯМР сигнала и особенности экспериментального оборудования использованные, в диссертационной работе. Приводятся структурные схемы модернизированных в ИФМ УрО РАН спектрометров ЯМР, описание программного обеспечения для этих спектрометров и ячейки ЯМР с широким диапазоном перестройки, описана система автоматизированной процедуры ЯМР измерений. Также затрагивается проблема акустического звона и необходимости режима реального времени при регистрации спектров ЯМР. Показано, что метод измерения скорости спин-решеточной релаксации стимулирующий, одноэкспоненциальный релаксационный процесс в спин-системе ядер с ядерным спином $I > \frac{1}{2}$, является хорошим инструментом для исследования неоднородного состояния в образце, в частности в системах с сильными корреляциями.

3 Методы определения компонент тензоров магнитного и квадрупольного взаимодействия

3.1 Введение

Для ядер со спином $I > \frac{1}{2}$ гамильтониан системы ядерных спинов можно записать как сумму гамильтониана магнитного взаимодействия и гамильтониана квадрупольного взаимодействий. В общем случае точное решение уравнения Шрёдингера для такого гамильтониана невозможно. Рассмотрим простейший случай, когда направление внешнего магнитного поля \vec{H}_0 совпадает с главной осью градиента электрического поля (ГЭП), параметр асимметрии η равен нулю, а гамильтониан магнитного взаимодействия включает в себя только зеемановский вклад – взаимодействие с внешним магнитным полем. В этом случае гамильтониан имеет следующий вид [133; 134]:

$$\widehat{\mathscr{H}} = -\gamma \hbar \widehat{I}_z \vec{H}_0 + \frac{e Q V_{zz}}{4I(2I-1)} \left[3\widehat{I}_z^2 - \widehat{I}^2 \right].$$
(3.1)

Для определения уровней энергий E_m ядерной системы необходимо рассчитать матричные элементы гамильтониана $\langle m | \widehat{\mathscr{H}} | m \rangle$. Для данного простого случая гамильтониан имеет только секулярные члены, и энергетические уровни определяются как:

$$E_m = -\gamma \hbar m H_0 + \frac{e Q V_{zz}}{4I(2I-1)} (3m^2 - I(I+1)), \qquad (3.2)$$

а частота перехода как $\hbar\omega_{m,m-1} = E_m - E_{m-1}$. Таким образом, в спектре ЯМР, при наличии квадрупольного взаимодействия, будет наблюдаться 2*I* линий. Линию, соответствующую переходу $-\frac{1}{2} \leftrightarrow \frac{1}{2}$, принято называть центральным переходом ($\omega_0 = \gamma H_0$), эта линия наблюдается и при отсутствии квадрупольного взаимодействия. Также в спектре ЯМР появляются 2I - 1 дополнительных, симметрично расположенных относительно центрального перехода линий, они называются сателлитными линиями. Выражение для частоты переходов выглядит следующим образом:

$$\omega_{m \leftrightarrow m-1} = -\gamma H_0 + \frac{3eQV_{zz}(2m-1)}{4I(2I-1)\hbar}.$$
(3.3)

Интенсивность ЯМР линии определяется вероятностью соответствующего перехода и вычисляется с помощью выражения $W_{m\leftrightarrow m-1} = |\langle m|\hat{I}_x|m-1\rangle|^2$. Интенсивность линий ЯМР с $\Delta m \neq 1$ для данного гамильтониана равна нулю. Для переходов с $\Delta m = 1$ для спина $I = \frac{3}{2}$ относительные интенсивности будут равны $W_{\frac{3}{2}\leftrightarrow\frac{1}{2}}: W_{\frac{1}{2}\leftrightarrow-\frac{1}{2}}: W_{-\frac{1}{2}\leftrightarrow-\frac{3}{2}} = 3:4:3$, для спина $I = \frac{5}{2}$: 5:8:9:8:5. Следует отметить, что нулевая вероятность для переходов $\Delta m \neq 1$ наблюдается в данном простейшем случае, когда $\eta = 0$ и внешнее магнитное поле направлено вдоль главного значения ГЭП. В общем случае, когда в гамильтониане присутствуют несекулярные члены, такие как $\hat{I}_+\hat{I}_z, \hat{I}_-\hat{I}_z$, вероятности переходов с $\Delta m = \pm 2, \pm 3$ становятся отличными от нуля. Более того, в случае, когда квадрупольное и магнитное взаимодействие сравнимо по величине, и, тем самым, секулярные члены сравнимы по величине с несекулярными, не представляется возможным говорить в терминах «центральный переход», «сателлитный переход», поскольку несекулярные члены не только изменяют положение уровней, но и «смешивают» волновые функции.

Наряду с перечисленными выше членами в гамильтониан системы ядерных спинов входит член магнитного сверхтонкого взаимодействия, который записывается в виде [133]:

$$\widehat{\mathscr{H}} = g\mu_B\gamma_n\hbar\widehat{\vec{I}}\left[\left(3\frac{\vec{r}(\widehat{\vec{S}}\vec{r})}{r^5} - \frac{\widehat{\vec{S}}}{r^3}\right) + \frac{8}{3}\pi\widehat{\vec{S}}\delta(\vec{r}) + \frac{\widehat{\vec{L}}}{r^3}\right],\qquad(3.4)$$

здесь \vec{r} – радиус вектор электрона, $\hat{\vec{S}}$ и $\hat{\vec{L}}$ – операторы спинового и орбитального моментов электрона. Первое слагаемое в квадратных скобках выражения 3.4 представляет собой дипольное магнитное поле, создаваемое на ядре магнитными моментами электронов. Следующее слагаемое описывает контактное магнитное поле, обусловленное спиновыми моментами электронов в *s*-состоянии. Последний член определяет поле, создаваемое электронным и орбитальными токами. Таким образом, гамильтониан можно представить как энергию ядерного магнитного момента $\hat{\vec{\mu}} = \gamma_n \hbar \hat{\vec{l}}$ в локальном магнитном поле \vec{H}_{loc} , создаваемом электронным окружением:

$$\widehat{\mathscr{H}} = -\gamma_n \hbar \widehat{\vec{I}} \vec{H}_{loc}.$$
(3.5)

Введя следующим образом понятие тензора магнитного сдвига частоты ЯМР $K_{\alpha,\beta} = \frac{H_{in,\alpha}}{H_{0,\beta}} (\alpha,\beta \equiv x,y,z,)$, выражение 3.5 можно переписать в следующем виде:

$$\widehat{\mathscr{H}} = -\gamma_n \hbar \widehat{\vec{I}} K_{\alpha,\beta} \vec{H}_0.$$
(3.6)

В системе главных осей тензор магнитных сдвигов имеет диагональный вид, в этом случае компоненту $\{K_{\alpha\alpha}\}$ будем записывать как $\{K_{\alpha}\}$. Для задания тензора удобно использовать изотропную, аксиальную и анизотропную составляющие, связанные с декартовыми компонентами следующим образом:

$$K_{iso} = \frac{K_x + K_y + K_z}{3},$$

$$K_{ax} = \frac{1}{3} (K_z - \frac{K_x + K_y}{2}),$$

$$K_{aniso} = \frac{1}{2} (K_y - K_x).$$

(3.7)

Рассмотрим некоторые свойства такого определения. В случае изотропного тензора три компоненты диагонального магнитного тензора равны между собой $(K_x = K_y = K_z)$, в этом случае K_{iso} (изотропный) отличен от нуля, а K_{ax} (аксиальный) и K_{aniso} (анизотропный) в соответствии с определением (3.7) равны нулю. В случае если тензор имеет аксиальную симметрию, а именно $K_x = K_y \neq K_z$, K_{ax} отличен от нуля и $K_{aniso} = 0$. В случае если тензор имеет только отличный от нуля аксиальный сдвиг, шпур тензора равен нулю, действительно: $K_x = K_{iso} - K_{ax} - K_{aniso} = -K_{ax}$; $K_y = K_{iso} - K_{ax} + K_{aniso} = -K_{ax}$; $K_z = K_{iso} + 2K_{ax} = 2K_{ax}$. Это очень важное следствие, поскольку разделение сдвигов, полученных в эксперименте, на два вклада, изотропный и аксиальный, позволяет в дальнейшем анализировать отдельные слагаемые в гамильтониане магнитных сверхтонких взаимодействий, разделить вклады взаимодействий в гамильтониан магнитного сдвига; например, изотропное контактное взаимодействие, ствие, дающее вклад в K_{iso} , и анизотропное диполь-дипольное взаимодействие, дающее вклад в K_{ax} и K_{aniso} .



Рисунок 3.1 – Типичный вид спектров в случае а) изотропного тензора магнитного сдвига $K_x = K_y = K_z$, b) тензора с аксиальной симметрией $K_x = K_y \neq K_z$, c) анизотропного тензора магнитного сдвига $K_x \neq K_y \neq K_z$

В случае анизотропного тензора магнитного сдвига и тензора с аксиальной симметрией форма линии спектра ЯМР существенно видоизменяется. Типичные виды спектров в случае магнитного взаимодействия приведены на рисунке 3.1. Ниже в этой главе подробно обсуждаются особенности формы линии спектров ЯМР в зависимости от типа взаимодействия, упорядоченного или неупорядоченного состояния, поликристаллического, ориентированного соединения либо монокристалла, а также инструментарий и методы определения компонент тензоров магнитного и квадрупольного взаимодействия.

3.2 Аналитическое решение уравнения Шредингера

В общем случае гамильтониан системы ядерных спинов можно представить в виде трех членов $\widehat{\mathscr{H}} = \widehat{\mathscr{H}}_Z + \widehat{\mathscr{H}}_M + \widehat{\mathscr{H}}_Q$, Зеемановского гамильтониана, магнитного взаимодействия и квадрупольного взаимодействия. Аналитическое решение уравнения Шредингера можно получить в рамках теории возмущений, если предположить, что один из членов гамильтониана является основным и преобладает по энергиям, а остальные рассматриваются в качестве возмущения. Обычно ограничиваются вторым порядком теории возмущений. Впервые анализ второго порядка теории возмущений для асимметричного тензора квадрупольного взаимодействия был представлен в работах [136; 137], позднее расширен в работах [138–140].

В случае сильных магнитных полей, когда $|\gamma_n \hbar H_0| \gg |eQV_{zz}|$, в качестве возмущения рассматривается гамильтониан $\widehat{\mathscr{H}}_Q$. В первом и во втором порядке теории возмущений было получено следующее выражение для резонансных частот, соответствующих переходам $\Delta m = 1$:

$$\begin{split} &\hbar\omega_{m\leftrightarrow m-1} = \gamma H_0 + \gamma H_0 \left[K_{iso} + K_{ax} (3\mu^2 - 1) + K_{aniso} (1 - \mu^2) \cos 2\psi \right] + \\ &+ \gamma \left[(1 + K_z) H_{loc,z} \cos \theta + (1 + K_y) H_{loc,y} \sin \theta \sin \psi + (1 + K_x) H_{loc,x} \sin \theta \cos \psi \right] - \\ &- \frac{\hbar \nu_Q}{2} (m - \frac{1}{2}) \left[3\mu^2 - 1 - \eta (1 - \mu^2) \cos 2\psi \right] + \\ &+ \frac{\hbar \nu_Q^2}{32\gamma H_0} \left[2I(I + 1) - 6m(m - 1) - 3 \right] \cdot \\ &\cdot \left\{ (1 - \mu^2)^2 - \frac{2}{3}\eta (1 - \mu^4) \cos 2\psi + \frac{4}{9}\eta^2\mu^2 (1 - \cos^2 2\psi) + \frac{1}{9}\eta^2 (1 + \mu^2)^2 \cos^2 2\psi \right\} - \\ &- \frac{\hbar \nu_Q^2}{8\gamma H_0} \left[(4I(I + 1) - 24m(m - 1) - 9) \right] \cdot \\ &\cdot (1 - \mu^2) \left\{ \mu^2 + \frac{2}{3}\eta\mu^2 \cos 2\psi + \frac{1}{9}\eta^2\mu^2 \cos^2 2\psi + \frac{1}{9}\eta^2 (1 - \cos^2 2\psi) \right\}, \quad (3.8) \end{split}$$

где $\nu_Q = \frac{3eQV_{zz}}{2I(I-1)h}$ – квадрупольная частота, $\mu = \cos\theta$; θ и ψ – полярный и азимутальный углы, определяющие направление магнитного поля \vec{H}_0 в главных осях тензора градиента электрического поля. K_{iso} , K_{ax} , K_{aniso} – соответственно изотропная, аксиальная и анизотропная компоненты тензора магнитного сдвига линии ЯМР, \vec{H}_{loc} – локальное поле, создаваемое спинами электронов в упорядоченном состоянии.

Данное выражение используется в программе Simul для расчета формы

линии спектра, которая будет обсуждаться в параграфе 3.5. В данной программе аналитическое решение используется только для случая $|\gamma_n \hbar H_0| \gg |eQV_{zz}z|$, для других случаев применяется численное решение уравнение Шредингера, которое будет рассмотрено в следующем разделе.

3.3 Численное решение уравнения Шредингера

Введем четыре системы координат:

- Лабораторная система координат (Lab), в которой внешнее магнитное поле *H*₀||*z*, а ось ЯМР катушки *c* || *x*.
- Система координат кристалла (Cr), определяемая кристаллографическими осями.
- Система координат магнитного сдвига (MS), в которой тензор магнитного сдвига *K* диагонален.
- Система координат градиента электрического поля (EFG), в которой тензор градиента электрического поля диагонален.

А также следующие переменные: ψ_{CL} , θ_{CL} , γ_{CL} – углы Эйлера для вращения системы координат кристалла в лабораторную систему координат; ψ_{CM} , θ_{CM} , γ_{CM} – углы Эйлера для вращения системы координат кристалла в систему координат магнитного сдвига; ψ_{CE} , θ_{CE} , γ_{CE} – углы Эйлера для вращения системы координат кристалла в систему координат ГЭП. Ниже в формулах верхние индексы (Lab, Cr, MS, EFG) обозначают соответствующую систему координат, для которой записано выражение.

Для всех матриц поворота используется правостороннее ZYZ определение углов Эйлера: последовательный поворот вокруг оси \vec{z} на угол ψ , поворот вокруг оси \vec{y} на угол θ , поворот вокруг оси \vec{z} на угол γ . Матрица поворота является композицией трех элементарных матриц поворота вокруг осей декартовой системы координат. Выбор данной системы определения углов Эйлера удобен тем, что углы θ , ψ – определяют полярный и азимутальный углы в сферической системе координат, θ – угол между осями \vec{z} и \vec{z}' , а ψ – угол между \vec{x} и проекцией \vec{z}' на плоскость Oxy, \vec{z}' - ось в системе координат после поворота.

$$R(\psi,\theta,\gamma) = R_z(\gamma)R_y(\theta)R_z(\psi) =$$

$$= \begin{bmatrix} \cos\gamma & \sin\gamma & 0\\ -\sin\gamma & \cos\gamma & 0\\ 1 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \cos\theta & 0 & -\sin\theta\\ 0 & 1 & 0\\ \sin\theta & 0 & \cos\theta \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \cos\psi & \sin\psi & 0\\ -\sin\psi & \cos\psi & 0\\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} = (3.9)$$

$$= \begin{bmatrix} \cos\gamma\cos\theta\cos\psi - \sin\gamma\sin\psi & \cos\gamma\cos\theta\sin\psi + \sin\gamma\cos\psi & -\cos\gamma\sin\theta\\ -\sin\gamma\cos\theta\cos\psi - \cos\gamma\sin\psi & -\sin\gamma\cos\theta\sin\psi + \cos\gamma\cos\psi & \sin\gamma\sin\theta\\ \sin\theta\cos\psi & \sin\theta\sin\psi & \cos\theta \end{bmatrix}$$

Ядра со спином $I > \frac{1}{2}$ обладают квадрупольным моментом, который взаимодействует с градиентом электрического поля, создаваемое окружением в месте нахождения ядра. Гамильтониан, описывающий квадрупольное взаимодействие в системе координат ГЭП, можно записать в виде [133; 135]

$$\widehat{\mathscr{H}}_{Q}^{EFG} = \frac{eQV_{zz}}{4I(2I-1)} \left[3\widehat{I}_{z}^{2} - \widehat{I}(\widehat{I}+1) + \frac{1}{2}\eta(\widehat{I}_{+}^{2} + \widehat{I}_{-}^{2}) \right], \qquad (3.10)$$

здесь η – параметр градиента электрического поля $\eta = \frac{|V_{xx} - V_{yy}|}{|V_{zz}|}, V_{\alpha,\beta}$ – тензор градиента электрического поля кристалла, $\alpha, \beta \equiv x, y, z, Q$ – квадрупольный момент ядра.

Полный гамильтониан системы ядерных спинов, помещенных во внешнее магнитное поле, является суммой гамильтониана магнитного взаимодействия и гамильтониана квадрупольного взаимодействия. Разобьем гамильтониан магнитного взаимодействия на две части, зависящую от внешнего магнитного поля и независящую от внешнего магнитного поля. В свою очередь, гамильтониан магнитного взаимодействия может включать в себя зеемановское взаимодействие с внешним магнитным полем, диполь-дипольное, сверхтонкие взаимодействия, такие как прямое диполь-дипольное, ферми-контактное взаимодействие ядерного момента с орбитальным движением электрона. В данном разделе не конкретизируется тип взаимодействия, поскольку запись гамильтониана для перечисленных типов всегда можно свести к одному виду: $\widehat{\mathscr{H}} = -\gamma \hbar \widehat{\vec{I}} \vec{H}_{sum}$.

Гамильтониан магнитного взаимодействия, зависящий от внешнего магнитного поля в системе координат магнитного сдвига, записывается в виде:

$$\widehat{\mathscr{H}}_{M}^{MS} = -\gamma \hbar \widehat{\vec{I}} K_{\alpha,\beta} \vec{H}_{0} = -\gamma \hbar \begin{bmatrix} \widehat{I}_{x} & \widehat{I}_{y} & \widehat{I}_{z} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} K_{x} & 0 & 0 \\ 0 & K_{y} & 0 \\ 0 & 0 & K_{z} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} H_{0,x}^{MS} \\ H_{0,y}^{MS} \\ H_{0,z}^{MS} \end{bmatrix}, \quad (3.11)$$

где \vec{H}_0 – внешнее магнитное поле, $K_{\alpha,\beta}$ – диагональный тензор магнитного поля, $\alpha, \beta \equiv x, y, z$. Индекс снизу у гамильтониана $\widehat{\mathscr{H}}_M$ говорит о типе взаимодействия, индекс сверху $\widehat{\mathscr{H}}^{MS}$ о системе координат, в которой гамильтониан записан. Тензор магнитного сдвига также может быть записан в другом виде:

$$K_{\alpha,\beta} = diag \begin{bmatrix} K_x; & K_y; & K_z \end{bmatrix} =$$
$$= diag \begin{bmatrix} K_{iso} - K_{ax} - K_{aniso}; & K_{iso} - K_{ax} + K_{aniso}; & K_{iso} + 2K_{ax} \end{bmatrix}.$$
(3.12)

Пусть \vec{H}_{loc} – вектор локального поля на ядре, не зависящий от внешнего магнитного поля. Гамильтониан магнитного взаимодействия, не зависящий от внешнего магнитного поля в системе координат кристалла, записывается в виде:

$$\widehat{\mathscr{H}}_{M}^{Cr} = -\gamma \hbar \widehat{\vec{I}} \vec{H}_{loc} = -\gamma \hbar \begin{bmatrix} \widehat{I}_{x} & \widehat{I}_{y} & \widehat{I}_{z} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} H_{loc,x}^{Cr} \\ H_{loc,y}^{Cr} \\ H_{loc,z}^{Cr} \end{bmatrix}.$$
(3.13)

Для численного расчета уровней энергии и вероятности перехода реального кристалла необходимо записать гамильтониан в одной системе координат для этого необходимо подействовать матрицей поворота на магнитное поле или оператором поворота на гамильтониан. Выбор системы координат, в которой производятся расчеты, основан на получении менее громоздких формул. В нашем случае наиболее оптимально работать в системе координат ГЭП, поскольку гамильтониан квадрупольного взаимодействия является наиболее сложным с точки зрения записи формулы. Выразим внешнее магнитное поле \vec{H}_0^{Lab} в системе координат кристалла и в системе координат ГЭП.

$$\vec{\boldsymbol{H}}_{0}^{Cr} = (R_{CL})^{-1}(\psi_{CL}, \theta_{CL}, \gamma_{CL}) \begin{bmatrix} 0\\ 0\\ H_{0} \end{bmatrix} = H_{0} \begin{bmatrix} \cos\psi_{CL}\sin\theta_{CL}\\ \sin\psi_{CL}\sin\theta_{CL}\\ \cos\theta_{CL} \end{bmatrix}, \quad (3.14)$$

$$\vec{\boldsymbol{H}}_{0}^{EFG} = R_{CE}(\psi_{CE}, \theta_{CE}, \gamma_{CE}) \vec{\boldsymbol{H}}_{0}^{Cr} = R_{CE} \vec{\boldsymbol{H}}_{0}^{Cr} = R_{CE}(R_{CL})^{-1} \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ H_{0} \end{bmatrix}, \quad (3.15)$$

магнитное поле от локальных моментов в системе координат ГЭП:

$$\vec{\boldsymbol{H}}_{loc}^{EFG} = R_{CE}(\psi_{CE}, \theta_{CE}, \gamma_{CE}) \vec{\boldsymbol{H}}_{loc}^{Cr} = R_{CE} \begin{bmatrix} H_{loc,x}^{Cr} \\ H_{loc,y}^{Cr} \\ H_{loc,z}^{Cr} \end{bmatrix}, \qquad (3.16)$$

тензор магнитного сдвига в системе координат ГЭП:

$$K_{\alpha,\beta}^{EFG} = (R_{EM})^{-1} K_{\alpha,\beta}^{MS} R_{EM} = R_{CE} (R_{CM})^{-1} \begin{bmatrix} K_x & 0 & 0 \\ 0 & K_y & 0 \\ 0 & 0 & K_z \end{bmatrix} R_{CM} (R_{CE})^{-1}.$$
(3.17)

В итоге суммарное поле, наведенное на ядре, включающее в себя внешнее магнитное поле, поле наведенное за счет магнитного сдвига и локальное поле, независящее от внешнего поля, а также гамильтониан в системе координат ГЭП можно записать следующим образом:
$$\vec{\boldsymbol{H}}_{Sum}^{EFG} = (K_{\alpha,\beta}^{EFG} + \hat{1})(\vec{\boldsymbol{H}}_{0}^{EFG} + \vec{\boldsymbol{H}}_{loc}^{EFG}) =$$
(3.18)
$$\begin{pmatrix} K_{x} & 0 & 0 \\ 0 & K_{y} & 0 \\ 0 & 0 & K_{z} \end{bmatrix}^{R_{CM}(R_{CE})^{-1}+1} \begin{pmatrix} 0 \\ R_{CE}(R_{CL})^{-1} \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ H_{0} \end{bmatrix}^{+R_{CE}} \begin{bmatrix} H_{loc,x}^{Cr} \\ H_{loc,y}^{Cr} \\ H_{loc,z}^{Cr} \end{bmatrix} \end{pmatrix},$$

$$\widehat{\mathscr{H}}^{EFG} = -\gamma \hbar \begin{bmatrix} \widehat{I}_x & \widehat{I}_y & \widehat{I}_z \end{bmatrix} \begin{bmatrix} H_{Sum,x}^{EFG} \\ H_{Sum,y}^{EFG} \\ H_{Sum,z}^{EFG} \end{bmatrix} + \frac{eQV_{zz}}{4I(2I-1)} \left(3\widehat{I}_z^2 - \widehat{I}(\widehat{I}+1) + \frac{1}{2}\eta(\widehat{I}_+^2 + \widehat{I}_-^2)\right)$$

$$(3.19)$$

Для расчета уровней E_i ядерной системы и частот перехода необходимо рассчитать матричные элементы гамильтониана $\langle m_i | \mathscr{H}^{EFG} | m_j \rangle$. В общем случае матрица не диагональна. Далее проводится операция диагонализации матрицы и находятся собственные значения и собственные вектора гамильтониана \mathscr{H}^{EFG} .

На основании рассчитанных собственных значений E_i и собственных векторов $|\psi_j\rangle$ рассчитываются частоты переходов и соответствующие вероятности переходов:

$$\hbar\omega_{i,j} = E_i - E_j, \tag{3.20}$$

$$W_{i,j} = \left| \left\langle \psi_i \right| \widehat{\vec{I}} \widehat{\vec{x}} |\psi_j \rangle \right|^2 = \left| \left\langle \psi_i \right| \begin{bmatrix} \widehat{I}_x & \widehat{I}_y & \widehat{I}_z \end{bmatrix} R_{CE} (R_{CL})^{-1} \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} |\psi_j \rangle \Big|^2, \qquad (3.21)$$

где $\widehat{\vec{x}}$ – единичный вектор, направленный вдоль оси детектируемой ЯМР катушки в системе координат ГЭП.

3.4 Форма линии спектра

Пусть $\nu(\lambda)$ – функция частоты резонанса от некоторый переменной λ , задающая ориентацию в пространстве, $W(\lambda)$ – вероятность перехода. Спектр ЯМР есть суперпозиция линий при различных значениях переменной λ ; другими словами, сумма спектров от монокристаллов при различных значениях λ . Таким образом, для расчета формы линии спектра необходимо провести суммирование по пространственной переменной λ . В частности, если спектр моделируется для поликристаллического образца $\lambda \equiv \Omega$, необходимо проводить суммирование по телесному углу Ω ($0 < \cos \theta \le 1$, $0 < \psi \le 2\pi$), для монокристалла λ принимает конкретное значение $\lambda \equiv \theta_i, \psi_i$, для ориентированного образца, например, в плоскости xy ($\theta = \frac{\pi}{2}$) – $\lambda \equiv \psi$ ($0 < \psi \le 2\pi$). Для получения функции формы линии $S(\nu)$ поступают следующим образом: для каждого дискретного значения λ_i рассчитывается функция $\nu(\lambda_i)$ и $W(\lambda_i)$ и строится гистограмма, где по оси Ox откладывают $\nu(\lambda_i)$, а по оси Oy – сумму значений $W(\lambda_i)$ в интервале значений от λ_i до λ_{i+1} .

$$S(\nu) = \sum_{\lambda_i} \delta(\nu - \nu(\lambda_i))\nu(\lambda_i)W(\lambda_i) \left[1 - e^{h\nu/k_B T}\right], \qquad (3.22)$$

величина в квадратных скобках учитывает ядерную намагниченность в зависимости от температуры. Для учета неидеальности кристалла, приводящей к уширению линии, функция $S(\nu)$ подвергается свертке с Гауссовой или Лоренцевой функцией. В случае моделирования спектра, записанного методом развертки по полю при фиксированной частоте ν_0 , для каждого значения поля H_i рассчитывается $S(\nu, H)$, и функция формы линии $\tilde{S}(H)$ выражается как:

$$\tilde{S}(H) = S(\nu, H)\delta(\nu - \nu_0). \tag{3.23}$$

3.5 Программа Simul

Для анализа экспериментальных данных разработана программа Simul, позволяющая моделировать спектры ядерного магнитного и квадрупольного резонанса. Программа исследовательского уровня Simul обеспечивает простую и удобную среду для моделирования и анализа спектров, программное обеспечение предназначено для работы в операционной системе Windows и разработана на языке программирования C++, зарегистрирована в Российском агентстве по патентам и правовым знакам [A24]. Перечислим основные функциональные возможности, опции и режимы работы. Математическое ядро программного обеспечения построено на основе двух методов решения уравнения Шредингера: аналитического и численного. Гамильтонианы взаимодействия, методы получения решений и конечные формулы подробно рассмотрены выше, в разделах 3.2 и 3.3. С учетом набора подгоночных параметров методы сгруппированы в следующие группы:

- $\widehat{\mathscr{H}}_Z + \widehat{\mathscr{H}}_{MS} \gg \widehat{\mathscr{H}}_Q$ аналитическое решение; подгоночные параметры: компоненты тензоров ГЭП и магнитного сдвига;
- $\widehat{\mathscr{H}}_{Z} + \widehat{\mathscr{H}}_{MS} + \widehat{\mathscr{H}}_{loc} \gg \widehat{\mathscr{H}}_{Q}$ аналитическое решение; подгоночные параметры: компоненты тензоров ГЭП и магнитного сдвига, вектор магнитного локального поля;
- $\widehat{\mathscr{H}_Q}$ численное решение; подгоночные параметры: компоненты тензора ГЭП;
- $\widehat{\mathscr{H}}_Z + \widehat{\mathscr{H}}_{MS} \simeq \widehat{\mathscr{H}}_Q$ численное решение; подгоночные параметры: компоненты тензоров ГЭП и магнитного сдвига;
- $\widehat{\mathscr{H}_Z} + \widehat{\mathscr{H}_{MS}} + \widehat{\mathscr{H}_{loc}} \simeq \widehat{\mathscr{H}_Q}$ численное решение; подгоночные параметры: компоненты тензоров ГЭП и магнитного сдвига, векто магнитного локального поля.

При расчете функции формы линии спектра имеются следующие типы усреднения: поликристалл, ориентированное соединение, монокристалл. В режиме монокристалла возможны два способа задания относительной ориентации системы координат ГЭП. В первом способе система координат ГЭП задается тремя Эйлеровыми углами относительно лабораторной системы координат. Во втором случае вводится система координат кристалла, которая задается относительно лабораторной системы координат, в свою очередь, система координат ГЭП задается относительно системы координат кристалла. Дополнительно имеется опция выбора системы координат, в которой задается вектор локального магнитного поля либо в системе координат ГЭП, либо в системе координат кристалла. Общий вид интерфейса приведен на рисунке 3.2, ниже приведены основные возможности данного программного обеспечения:

- возможность обработки сложных спектров, состоящих из нескольких неэквивалентных позиций;
- учет распределения подгоночных параметров, таких как параметр асимметрии, квадрупольная частота, компоненты тензора магнитного сдвига.
 Распределение может быть гауссовой, лоренцевой функцией либо задаваться пользователем;
- возможность «синхронизации» подгоночных параметров при моделировании сложных спектров, состоящих из нескольких линий. Например, если спектр включает в себя линии от разных изотопов, удобно связать параметрически компоненты магнитного сдвига, параметр асимметрии, квадрупольную частоту;
- переопределение подгоночных параметров посредством функции, задаваемой пользователем. Как правило, применяется для переопределения компонент локального магнитного поля, при моделировании спектров с несоизмеримой магнитной структурой;

- моделирование спектров, записанных как при развертке поля, так и частоты;
- режим моделирования функций, являющихся производной от спектра, актуально для спектров записанных методом непрерывного наблюдения ЯМР;
- интерфейсные функции, такие как ручное масштабирование по оси ОХ и ОҮ, автомасштабирование, изменение интенсивности отдельных линий и подгоночных параметров с помощью мыши, импортированние экспериментального спектра, экспортирование спектра и субспектров.



Рисунок 3.2 – Графический интерфейс программы Simul.

3.6 Спектры ЯМР поликристалла

Как было отмечено выше, при наличии квадрупольного и ядерного спина *I* в спектре ЯМР наблюдается 2*I* линий. В первом порядке теории возмущений при нулевом параметре асимметрии частоты переходов определяются выражением $\omega_{m\leftrightarrow m-1} = -\gamma H_0 + \frac{3eQV_{zz}(2m-1)}{4I(2I-1)\hbar}$. Более точное выражение, учитывающее второй порядок теории возмущения, приведено в выражении (3.8). При моделировании спектра поликристалла производится пространственное усреднение по



Рисунок 3.3 – Спектр ЯМР поликристаллического соединении SrMnO₃ и результат компьютерного моделирования программой Simul [A2].

телесному углу Ω ($0 < \cos \theta \le 1, 0 < \psi \le 2\pi$) и рассчитывается форма линии, как это было описано в разделе 3.4.

На рисунке 3.3 приведен типичный спектр для поликристаллического соединения и результат моделирования в программе Simul. Спектр получен для соединения SrMnO_{3- δ}. Как видно из рисунка, моделирование спектра близко к идеальному. Это в первую очередь связано с высоким качеством образца, очень близкого с стехиометрическому состав. Для данного соединения, как это будет показано в 5 главе, параметр δ составляет 0.0021. На рисунке отчетливо видны все особенности, характеризующие спектр поликристаллического соединения, для каждого сателлитного перехода на рисунке обозначены крупным шрифтом особенности, соответствующие углу $\theta = 90^{\circ}$ между направлением главного значения градиента электрического поля и внешним полем, наиболее мелким шрифтом обозначены особенности соответствующие углу $\theta = 0^{\circ}$. Для центрального перехода также отмечены особенности, соответствующие углу $\theta = 0^{\circ}(K_{\parallel})$ и $\theta = 90^{\circ}(K_{\perp})$. Для наглядности на рисунке приведены результаты моделирования отдельно для переходов $-\frac{3}{2} \leftrightarrow -\frac{1}{2}$ и $\frac{3}{2} \leftrightarrow \frac{5}{2}$. В данном соединении величина квадрупольной частоты $\nu_Q = 1.06$ МГц, что на

полтора порядка меньше ларморовской частоты ${}^{17}\nu = 67.789 \,\mathrm{MFu}$, поэтому при моделировании достаточно использовать аналитическое решение уравнения Шредингера с учетом второго порядка теории возмущения (формула (3.8)), что соответствует опции $\widehat{\mathscr{H}_Z} + \widehat{\mathscr{H}_{MS}} \gg \widehat{\mathscr{H}_Q}$ в интерфейсе программы Simul.

3.7 Спектры ЯМР с неэквивалентными позициями

Достаточно часто при ЯМР исследованиях возникает ситуация, когда в соединении имеется несколько неэквивалентных позиций. Это связано с неодинаковым зарядовым или магнитным окружением исследуемого ядра. Для компьютерного моделирования подобных спектров в программе **Simul** предусмотрен режим одновременной обработки нескольких субспектров и визуализации суммарного спектра от этих линий. Рассмотрим данную опцию на примере спектров ¹⁷О в соединениях BaPb_{1-x}Bi_xO₃ [A19]. На представленных рисунках 3.4 видно, что при добавлении Bi форма линии спектра усложняется, особенно ярко это видно на спектрах, где x = 0.09. Качественно видно, что спектр нельзя описать одной линией, это свидетельствует о наличии неэквивалентных позиций ядер ¹⁷О. При x = 0, в исходном соединении BaPbO₃ имеется одна эквивалентная позиция кислорода, при добавления Bi эквивалентность позиций атомов кислорода нарушается, поскольку теперь в ближайшее окружение ¹⁷О могут, наряду с ионами Pb, входить ионы Bi.

В общем случае задача выделения нескольких линий из спектра ближе к нерешаемой. Действительно, чрезвычайно сложно при наличии большого количества варьируемых параметров произвести правдоподобную подгонку спектра. Поэтому с необходимостью нужно вводить дополнительные физичные предположения и ограничения. Для решения текущей задачи логика рассуждений может быть следующей: делаем предположение, что в исходном соединении BaPbO₃ имеется одна эквивалентная позиция. Это подтверждается спектром ЯMP, который хорошо моделируется одной линией (рисунок 3.4 и таблица 3.1). При добавлении Bi возникают дополнительные позиции, в которых в



Рисунок 3.4 – Спектры ЯМР ¹⁷О (переход $-\frac{1}{2} \leftrightarrow \frac{2}{2}$) в соединениях ВаРb_{1-х}Bi_хO₃ в полях $H_0 = 120 \,\mathrm{k\Im}$ (x=0, x=0.09, x=0.21, x=0.33) и $H_0 = 20 \,\mathrm{k\Im}$ (x=0.21, x=0.33), при температуре $T = 300 \,\mathrm{K}$ [A19]. Пунктирная линия и сплошные линии под спектрами (line-1, line-2, line-3) представляют результат компьютерного моделирования программой Simul.



Рисунок 3.5 – Относительная интенсивность линий спектра в соединениях BaPb_{1-x}Bi_xO₃, приведенных на рисунке 3.4, line1-■, line2-▲, line3-●. Пунктирными линиями обозначены вероятности соответствующей конфигурации в рамках биномиальной модели.

ближайшем окружении ¹⁷О имеются ионы Ві. Далее предполагаем, что в позициях ¹⁷О, где присутствует только Pb, величины компонент тензора такие же, как в исходном соединении. Делается также предположение, что относительная интенсивность линий меняется монотонно при изменении х. Данные предположения позволяют «связать» независимые варьируемые параметры, тем самым уменьшить их количество. В итоге все спектры обрабатывались тремя линиями с одинаковыми параметрами, но разной интенсивностью (в предельном случае отсутствия линии I = 0). При обработке у линии 3 варьировался параметр асимметрии *η* в зависимости от концентрации ионов Bi. Обработка производилась с учетом полного спектра с сателлитными линиями. В данном тексте полный спектр не приведен, см. [А19]. Для ряда составов, спектры были записаны также в поле $H_0 = 20$ кЭ. Это сделано для того, чтобы повысить достоверность обработки экспериментальных данных, поскольку в соответствии с формулой 3.8 квадрупольные эффекты в низком поле более выражены и спектр является более рельефным, что хорошо видно на рисунке 3.4. Результаты моделирования сведены в таблице 3.1.

Дополнительные аргументы в пользу правильной логики при обработке

$BaPb_{1-x}Bi_xO_3$									
x	0.0	0.03	0.09	0.15	0.21	0.27	0.33		
	линия 1	350 ppm				отсутствует			
K_{iso}	линия 2	отсутствует 510				ppm			
	линия 3	отсутствует 700 р					ppm		
	линия 1	_4	l0 ppn	1		отсутствует			
K_{ax}	линия 2	отсутствует -50 р				opm			
	линия 3	отсутствует -70 р					ppm		
	линия 1	1.13 МГц			отсутствует				
$ u_Q $	линия 2	отсутствует 1.15					МΓц		
	линия З	отсутствует 1.1 М				МГц			
	линия 1	< 0.05			отсутствует				
η	линия 2	отсутствует <0			< 0.	0.05			
	линия З	отсутствует	0.05	0.015	0.2	0.3	0.35	0.5	
Интенсивность	линия 1	1.0	0.81	0.41	0.12	ото	утств	ует	
	линия 2	отсутствует	0.14	0.43	0.69	0.7	0.65	0.6	
	линия З	отсутствует	0.05	0.16	0.19	0.3	0.35	0.4	

Таблица 3.1 – Параметры компонент тензора квадрупольного и магнитного взаимодействия на ядрах ¹⁷О в соединениях BaPb_{1-x}Bi_xO₃.

эксперимента можно привести, используя оценки относительной концентрации соответствующих областей на основе биномиального распределения и сравнить их с экспериментальными интенсивностями линий (таблица 3.1). Чтобы понять происхождение трех линий, мы проанализировали изменение спектров как функцию от x. Выше мы предположили, что линия 1 соответствует позициям кислорода у которого в ближайшем окружении только атомы Pb. Вероятность того, что в первой (2 иона) и во второй (8 ионов) координационных сферах отсутствуют ионы Bi, составляет $P_1 = (1 - x)^{10}$. Линия 2 может быть отнесена к кислороду с ионами Bi, расположенными только во второй координационной сфере. Вероятность такой конфигурации составляет $P_2 = (1 - x)^2(1 - (1 - x)^8)$. К третьей линии мы относим диапазон конфигураций от ситуации с одним ионом Bi в ближайшей катионной оболочке $P_{3,down} = 2x(1 - x)$ для случая, когда в ближайшем окружении присутствуют один или два иона висмута $P_{3,up} = x(2-x)$. На рисунке 3.5 этот диапазон обозначен в виде заштрихованной области. Как видно из рисунка, полученные оценки в рамках биномиальной модели хорошо согласуются с экспериментальными данными, что подтверждает правомерность подхода, который использовался при моделировании спектров с неэквивалентными позициями.

3.8 Спектры ЯМР ориентированного образца

Для определения компонент тензоров магнитного и квадрупольного взаимодействия иногда применяют методику ориентирования образцов. Вследствие анизотропии восприимчивости χ момент сил, действующий на частички в магнитном поле, ориентирует их так, что ось \vec{R} кристаллитов, где χ_R – максимальна, совпадает с направлением \vec{H}_0 . Методика ориентации образцов зависит от многих параметров и вырабатывается опытным путем для каждого соединения, в частности в работе [A23] использовалась следующая методика: образец тщательно размельчался в ступке до размеров частиц, не превышающих 10 мкм и смешивался в отношении 1:3 с эпоксидной смолой, помещался в магнитное поле при температуре 320 – 330 К и выдерживался в течение 2-х часов, затем температура уменьшалась до комнатной, и образец выдерживался в течение суток.

Основное отличие при моделировании спектра ориентированного образца от поликристаллического соединения заключается в том, что усреднение необходимо проводить не по всей сфере, а только по выделенной плоскости. В программе Simul имеются следующие опции для случая ориентированного соединения. Можно выбрать варианты ориентации образца: $\vec{R} \parallel V_{zz}$, $\vec{R} \parallel V_{yy}$, $\vec{R} \parallel V_{xx}$, а также направление внешнего магнитного поля $\vec{H}_0 \parallel \vec{R}$ и $\vec{H}_0 \perp \vec{R}$, где \vec{R} ось – вдоль которой происходит ориентация образца, H_0 – внешнее магнитное поле в ЯМР эксперименте. В таблице 3.2 сведены возможные варианты ориентации при моделировании спектров и применяемое усреднение.

Поскольку суммирование производится не по всем возможным телесным углам, а только в определенной плоскости, форма линии спектра ориентированного соединения существенно отличается от поликристаллического спектра.

	$ec{m{R}} \parallel V_{zz}$	$ec{oldsymbol{R}} \parallel V_{yy}$	$ec{oldsymbol{R}} \parallel V_{yy}$
$egin{array}{c} ec{m{H}}_0 \parallel ec{m{R}} \end{array}$	$\theta = 0;$	$\theta = 0;$	$\theta = 0;$
	$0 < \psi \le 2\pi;$	$0 < \psi \le 2\pi;$	$0 < \psi \le 2\pi;$
$\vec{\boldsymbol{u}} \mid \vec{\boldsymbol{p}}$	$\theta = 0$	$\theta = 0;$	$\theta = 0;$
$\mathbf{n}_0 \perp \mathbf{R}$	$0 < \psi \le 2\pi;$	$0 < \psi \le 2\pi;$	$0 < \psi \le 2\pi;$

Таблица 3.2 – Применяемое усреднение по углам для моделирования спектров ориентированного соединения.

На рисунке 3.6 приведены результаты компьютерного моделирование спектров поликристаллического и ориентированного соединений. Моделирование произведено для спина $I = \frac{5}{2}$, квадрупольной частоты $\nu_Q = 1 \,\mathrm{MFu}$, параметра асимметрии $\eta = 0$, $\nu_0 = 12 \,\mathrm{MFu}$. На верхнем рисунке изображен спектр поликристалла, на среднем и нижнем – спектры ориентированного образца при различных типах ориентации $\vec{R} \parallel V_{zz}$, $\vec{R} \parallel V_{yy,xx}$ и направлении внешнего магнитного поля. Для нулевого параметра асимметрии спектры для двух типов ориентации $\vec{R} \parallel V_{xx}$ эквивалентны, поэтому здесь они объедены в один рисунок.

Как уже отмечалось, форма линии спектра существенно отличается для каждого типа ориентации и направления внешнего магнитного поля. В случае, когда внешнее магнитное поле совпадает с осью ориентации ($\vec{H}_0 \parallel \vec{R}$), все кристаллиты соединения резонируют на одной частоте (формула (3.8), таблица 3.2). Таким образом, «с точки зрения ЯМР» соединение является монокристаллом. Следует обратить внимание на то, что этот эффект справедлив только при единственном направлении внешнего магнитного поля, а именно при $\vec{H}_0 \parallel \vec{R}$. При перпендикулярной ориентации $\vec{H}_0 \perp \vec{R}$ вклад в спектр вносят кристаллиты, имеющие различные углы между осью главного значения ГЭП (V_{zz}) и внешним магнитным полем \vec{H}_0 и, тем самым, резонирующие на разных частотах. В этом случае форма линии спектра ближе по форме к спектру поликристаллического образца. Более того, при моделировании спектров ориентированного соединения появляются дополнительные варьируемые параметры по сравнению с поликристаллическим соединением, а именно направление оси главного значения ГЭП относительно \vec{R} (таблица 3.2). С дру-



Рисунок 3.6 – Компьютерное моделирование спектров поликристаллического и ориентированного соединений при различных типах ориентации и направлении внешнего магнитного поля. Моделирование произведено для спина $I = \frac{5}{2}$, квадрупольной частоты $\nu_Q = 1 \text{ M}\Gamma$ ц, параметра асимметрии $\eta = 0$, $\nu_0 = 12 \text{ M}\Gamma$ ц.

гой стороны, это является преимуществом, поскольку возникает возможность определить не только значения компонент тензора, но также и ориентацию. Таким образом, методика ориентирования является мощным инструментом в задачах расшифровки спектров и определения компонент тензоров магнитного и квадрупольного взаимодействия.

Рассмотрим два конкретных примера, на основе ориентированного соединения высокотемпературного сверхпроводника $Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10-\delta}$ [A23]. Для данных соединений ось \vec{R} , вдоль которой восприимчивость χ максимальна, совпадает с кристаллографической осью \vec{c} . Другими словами, образец сориентировался вдоль кристаллографической оси \vec{c} . На рисунке 3.7 приведены спектры центрального перехода для двух позиций ⁶³Cu при ориентациях $\vec{H}_0 \parallel \vec{c}, \vec{H_0} \perp \vec{c}$



Рисунок 3.7 – Спектры центрального перехода для двух позиций ⁶³Си в соединении Tl₂Ba₂Ca₂Cu₃O_{10-δ} в поле H₀ = 79.9 кЭ [A23]. Верхний рисунок – спектр поликристаллического соединения, средний и нижний – при ориентациях $\vec{H}_0 \perp \vec{c}$ и $\vec{H}_0 \parallel \vec{c}$. Штрихпунктирные линии представляют собой результат компьютерного моделирования спектров программой Simul.

и спектр поликристаллического соединения.

Наличие данного набора спектров существенно упрощает и повышает надежность процедуры подгонки параметров для определения компонент тензоров. Для параллельной ориентации форма линии спектра описывается как для монокристалла; более того, для данного конкретного случая главное значение тензора ГЭП параллельно внешнему магнитному полю, и тсходя извыражения (3.8), позиция пика центрального перехода не зависит от величины квадрупольного взаимодействия и компонент тензора магнитного сдвига $K_{x,y}$. Таким образом, на основании спектра $\vec{H}_0 \parallel \vec{c}$ можно получить «напрямую» величину компоненты тензора магнитного сдвига вдоль главного значения ГЭП. В то же время форма линии спектра для перпендикулярной ориентации

86

Таблица 3.3 – Параметры тензоров магнитного и квадрупольного взаимодействия на ядрах меди в соединении Tl₂Ba₂Ca₂Cu₃O_{10-δ}

	K_x	K_y	K_z	$ u_Q$	η
Cu-1	0.31%	0.31%	1.07%	16.5 МГц	0
Cu-2	0.23%	0.23~%	0.86%	10.8 МГц	0

не чувствительна к K_z компоненте тензора. Совместный анализ спектров поликристаллического и ориентированного соединения позволил определить полный набор компонент тензоров магнитного и квадрупольного взаимодействия. Результаты сведены в таблице 3.3.

Рассмотрим еще один пример компьютерного моделирования спектра ЯМР ¹⁷О ориентированного соединения Tl₂Ba₂Ca₂Cu₃O_{10- δ}. На рисунке 3.8 представлены спектры ЯМР ¹⁷О (I = 5/2) ориентированного соединения Tl₂Ba₂Ca₂Cu₃O_{10- δ}, записанные в широком диапазоне частот, включающим линии ЯМР всех переходов. Спектры получены при температуре T = 120 K в поле $H_0 = 79.9$ кЭ, для случая, когда ось \vec{c} кристаллитов параллельна (а) и перпендикулярна (б) направлению внешнего магнитного поля H_0 . В этом соединении имеется три неэквивалентных позиции кислорода, относящихся к разным слоям элементарной ячейки: CuO₂, BaO, TlO. Будем обозначать эти позиции O1, O2, O3 соответственно. Соответствие позиций кислорода и линий на спектре произведено следующим образом: линия с наибольшим сдвигом и наименьшей скоростью спин-решеточной релаксации отнесена к медному слою, линия с отличным от нуля параметром асимметрии – к слою TlO и позиция с нулевым параметром асимметрии к слою BaO [141].

При моделировании спектра ЯМР ориентированного образца, для уменьшения варьируемых параметров, полезно сделать предположение о направлении главной оси тензора ГЭП относительно оси кристалла. На основании симметрии Tl₂Ba₂Ca₂Cu₃O_{10- δ} мы предположили, что в слое CuO₂ направление главной оси тензора ГЭП направлено вдоль связи Cu – O – Cu; таким образом, $V_{ZZ}||\vec{a}, \vec{b},$ для других двух слоев направление главной оси тензора лежит вдоль оси \vec{c} кристалла ($V_{ZZ}||\vec{c}$). Как это было показано в начале этой главы, для



Рисунок 3.8 – Спектры ¹⁷Си в соединении Tl₂Ba₂CaCu₂O_{10- δ} при температуре T = 120 К в поле $H_0 = 79.9$ кЭ. Верхние рисунки – спектры ориентированного образца, включающие линии ЯМР всех переходов, нижние рисунки – спектры центрального перехода, при ориентациях $\vec{H}_0 \perp \vec{c}$ и $\vec{H}_0 \parallel \vec{c}$ [A23]. Штрихпунктирные линии представляют собой результат компьютерного моделирования спектров программой Simul.

каждого слоя необходимо выбирать различные параметры ориентации образца. Для слоя CuO₂ ось \vec{R} кристаллитов параллельна V_{XX} , а для слоев BaO, TlO ось \vec{R} кристаллитов параллельна V_{ZZ} . Также будем предполагать, что тензор магнитного сдвига имеет аксиальную симметрию. Как уже отмечалось выше, при ориентации образца, когда ось кристаллитов параллельна внешнему магнитному полю, экспериментальный спектр идентичен спектру монокристалла. Поэтому при подгонке удобнее переходить в режим варьирования параметров K_X , K_Y , K_Z . В этом случае при параллельной ориентации подгоняется параметр K_X , а при перпендикулярной – K_Y , K_Z . На рисунке 3.8 представлены экспериментальные спектры и результат компьютерного моделирования спек-

88

	Тип ориентации		$\nu_Q, M\Gamma$ ц	η		^{17}K , ppm	$^{17}K_{iso}$
					$\parallel a$	$K_Z = 2000$	
$O1 CuO_2$	$ec{m{R}} \parallel V_{XX}$	$ V_{ZZ} \vec{a}$	1.09	0.337	$\parallel b$	$K_X = 1400$	1800
					$\parallel c$	$K_Y = 2000$	
O2 BaO	$ec{m{R}} \parallel V_{ZZ}$	$V_{ZZ} ec{m{c}}$	1.32	0	$\parallel a, \parallel b$	$K_{X,Y} = 510$	670
					$\parallel c$	$K_Z = 1000$	
O3 TlO	$ec{m{R}} \parallel V_{ZZ}$	$V_{ZZ} ec{c}$	0.7	0.2	$\parallel a, \parallel b$	$K_{X,Y} = 1410$	1280
					$\parallel c$	$K_Z = 1030$	

Таблица 3.4 – Параметры тензоров магнитного и квадрупольного взаимодействия на ядрах кислорода в соединении Tl₂Ba₂Ca₂Cu₃O_{10-δ}

тров программой Simul. Стрелками обозначены особенности на спектре для каждой позиции кислорода, нижний индекс С обозначает центральный переход, S1, S2 – сателлитные линии. Параметры тензоров магнитного и квадрупольного взаимодействия на ядрах кислорода в соединении Tl₂Ba₂Ca₂Cu₃O_{10-δ} сведены в таблицу 3.4.

3.9 Спектр ЯМР в поликристаллах с магнитным

упорядочением в нулевом поле

Рассмотрим особенности ЯМР спектра поликристалла, находящегося в нулевом магнитном поле в упорядоченном состоянии. В формуле для суммарного магнитного поля (3.18) остается только член, не являющийся функцией от внешнего магнитного поля:

$$\boldsymbol{H}_{\boldsymbol{S},\boldsymbol{loc}}^{\boldsymbol{\vec{E}FG}} = (K_{\alpha,\beta}^{EFG} + \widehat{1}) \boldsymbol{H}_{\boldsymbol{loc}}^{\boldsymbol{\vec{E}FG}}.$$
(3.24)

В отсутствие внешнего магнитного поля в поликристаллическом образце все кристаллиты с точки зрения магнитного и зарядового окружения эквивалентны. Поэтому, с точностью до интенсивности линий, данный случай можно рассматривать как ЯМР в монокристалле. В соответствии с формулой (3.21) вероятность перехода зависит от относительной ориентации системы координат кристалла, и систем координат ГЭП, и магнитного сдвига. Таким образом, для монокристалла интенсивность линии рассчитывается по формуле (3.21), а для порошкового образца вероятность перехода рассчитывается как среднее по телесному углу. В то же время, как отмечалось выше, в нулевом поле резонансные частоты для монокристалла и поликристаллического образца одинаковы. Также следует отметить, что при анализе спектров в локальном поле не представляется возможным выделение вклада магнитного сдвига $K^{E}_{\alpha,\beta}$, в отличие, например, от спектров во внешнем магнитном поле, где по форме линии возможно определение компонент тензора магнитного сдвига.

Для моделирования спектров ЯМР в локальном и нулевом магнитном поле в программе Simul имеется специальная опция, позволяющая задавать компоненты локального поля в системе координат кристалла или в системе координат ГЭП по выбору пользователя. В дополнение реализована графическая визуализация взаимного расположения одной системы координат относительно другой в зависимости от углов Эйлера (см. параграф 3.5).

На рисунке 3.9 представлен ЯМР спектр 63,65 Си в локальном магнитном поле в магнитоупорядоченной фазе антиферромагнетика SrCuO₂ при температуре T = 1.4 K [A14]. На нем имеется характерное расщепление, обусловленное квадрупольным взаимодействием, левые три пика относятся к 63 Си, правые три пика к 65 Си. Ширина линий на половине высоты одинакова для центрального перехода и сателлитов. Это свидетельствует о том, что уширение линий связано с распределением магнитных сверхтонких полей, и вклад в ширину линии, обусловленный распределением ГЭП, незначителен.

Хотелось бы обратить внимание на одну особенность. Из формулы (3.8) при учете первого порядка теории возмущения следует, что расстояние между центральным переходом и сателлитом пропорционально $\frac{\hbar\nu_Q}{2}(m-\frac{1}{2})$ [$3\cos^2\theta-1$]. Таким образом, учитывая только первый порядок теории возмущений, из анализа спектра ЯМР в локальном поле невозможно одновременно определить квадрупольную частоту и угол между направлением главного значения тензора ГЭП и локальным полем, наведенном на ядре. В рамках этого приближения сателитные линии располагаются строго симметрично относительно централь-



Рисунок 3.9 – Спектр ЯМР ^{63,65}Си в локальном магнитном поле в антиферромагнетике SrCuO₂ при температуре *T* = 1.4 K (●) [A14]. Сплошная линия представляет собой результат компьютерного моделирования спектра программой Simul.

ного перехода. В связи с этим возникает неоднозначность: для любого угла θ возможно подобрать соответствующее значение ν_Q , при котором описываются экспериментальные данные. При учете более высоких порядков сателитные линии не симметричны относительно центрального перехода, и неоднозначность между выбором квадрупольной частоты и ориентацией локального поля относительно главной оси ГЭП снимается. Используя этот тонкий эффект, по спектрам удается определить как направление локального поля, так и параметры квадрупольного взаимодействия. На основании вышесказанного, при обработке спектров в программе **Simul**, даже при условии, когда квадрупольное взаимодействие намного больше магнитного, рекомендуется использовать опцию численного решения уравнения Шредингера, то есть диагонализацию матрицы гамильтониана квадрупольного и магнитного взаимодействия.

Из анализа спектра мы получили, что локальное наведенное на ядре поле составляет $H_{loc} = 110.1 \,\mathrm{k}\Theta$, квадрупольный частота $^{63}\nu_Q = 7.4(2) \,\mathrm{M}\Gamma$ ц, параметр асимметрии $\eta = 0$ и угол между направлением главного значения



Рисунок 3.10 – Спектр ЯМР ²⁰⁹Ві в локальном магнитном поле антиферромагнетика Ві_{0.5}Са_{0.5}МпО₃ при температуре $T = 4.2 \,\mathrm{K}(ullet)$ [A13]. Сплошная линия представляет собой результат компьютерного моделирования спектра программой Simul. Узкие пики результат моделирования без учета распределения локального поля δH_{loc} и квадрупольной частоты $\delta \nu_Q$.

тензора ГЭП и локальным полем, наведенном на ядре, составляет 90(5)°, это означает, что магнитные моменты лежат в плоскости CuO₂.

Рассмотрим еще один пример спектра поликристаллического соединения в состоянии магнитного упорядочения. На рисунке 3.10 представлен спектр ²⁰⁹Ві поликристаллического $Bi_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$ в нулевом магнитном поле при T = 4.2 К [A13].

По сравнению с предыдущим примером, данный спектр более сложный с точки зрения расшифровки. Ядро ²⁰⁹Ві имеет спин $I = \frac{9}{2}$, и следует ожидать как минимум 9 линий, а также имеет достаточно большой квадрупольный момент и, как следствие, сигнал ЯМР наблюдается в очень широком диапазоне от 25 до 140 МГц. Более того, на низких частотах квадрупольное взаимодействие сравнимо с зеемановским, тем самым происходит смешивание волновых функций, и мы наблюдаем в эксперименте суперпозицию состояний. Таким образом, при компьютерном моделировании в любом случае необходимо использовать опцию диагонализации матрицы гамильтониана квадрупольного и магнитного взаимодействия. С учетом того, что спин ядра $I = \frac{9}{2}$, время расчета в режиме поликристаллического образца на типичном офисном компьютере (Intell I5) составляет порядка нескольких секунд, что доставляет дискомфорт при подгонке спектра. Как уже обсуждалось выше, в случае поликристалла в отсутствие внешнего магнитного поля, соединение можно рассматривать как монокристалл, с точностью до интенсивности линии. Таким образом, для оптимизации времени расчета возможна следующая схема: первичная подгонка производится в режиме монокристалла, тем самым уменьшается время расчета на два порядка, окончательная подгонка производится в режиме поликристалла. При компьютерном моделировании спектра в данной работе мы также использовали удобную опцию Simul - распределение подгоночного параметра. Эта опция подразумевает, что данный подгоночный параметр имеет не единственное значение, а распределение, например, гауссово, величиной δ . Введение такого распределения является более физичным, чем стандартное уширение набора дельта функций, возникающее при моделировании от одной определенной частоты переходов. Из анализа спектров, приведенного на рисунке 3.10, определены следующие параметры: ${}^{209}|\vec{H}|_{loc} = 85(5)$ кЭ, $H_x^{EFG} = 0$ кЭ, $H_{u}^{EFG} = 33$ кЭ, $H_{z}^{EFG} = 78$ кЭ, $\delta H_{loc} = 6$ кЭ, $\nu_{Q} = 14(1)$ МГц, $\delta \nu_{Q} = 3$ МГц, $\eta = 0.75.$

3.10 Спектры ЯМР в поликристаллах с магнитным упорядочением во внешнем магнитном поле

В предыдущем разделе были рассмотрены особенности ЯМР спектра поликристалла, находящегося в нулевом магнитном поле в упорядоченном состоянии. Было отмечено, что в отсутствие внешнего магнитного поля в поликристаллическом образце все кристаллиты с точки зрения магнитного и зарядового окружения эквивалентны. Поэтому спектры подобны спектрам в монокристалле. При включении внешнего магнитного поля вырождение по направлению снимается, и спектр значительно усложняется. Так например, если система ядерных спинов в нулевом поле резонировала на частоте ν_0 , то



Рисунок 3.11 – ЯМР спектры ¹⁷О в парамагнитной (T=295 K) и магнитоупорядоченной (T=20 K) фазе CaMnO₃ [A11]. Штрихпунктирная линия представляет собой результат компьютерного моделирования спектра программой Simul.

при включении поля спектр является суммой субспектров с резонансными частотами $\nu_0 - \gamma H_{loc}$ до $\nu_0 + \gamma H_{loc}$, где H_{loc} – наведенное локальное поле на ядре. На рисунке 3.11 приведен спектр в соединении CaMnO₃ [A11], записанной с разверткой по частоте в поле $H_0 = 94$ кЭ в парамагнитной и антиферромагнитной фазе. Ниже температуры $T_N = 123$ К линия уширяется и имеет трапециевидную форму с шириной на половине высоты $\delta \nu = \gamma \delta H$, где γ – гиромагнитное отношение ¹⁷O.

Ширина спектра в парамагнитном состоянии составляет порядка 1.8 МГц, ширина спектра в упорядоченном состоянии порядка 9 МГц; таким образом основной вклад в форму линию дает эффект магнитного упорядочения спинов. Для простоты рассмотрим моделирование спектра, пренебрегая квадрупольным взаимодействием. В этом случае задача становится очень простой, поскольку отпадает необходимость понимать взаимную ориентацию системы координат ГЭП, кристалла и направление наведенного магнитного поля. В отсутствие квадрупольного взаимодействия спектр системы эквивалентных спинов представляет собой дельта функцию, при наличии магнитного упорядочения в магнитном поле, ядра резонируют в диапазоне от $\nu_0 - \gamma H_{loc}$ до $\nu_0 + \gamma H_{loc}$, где H_{loc} – локальное поле, наведенное на ядре. В этом случае, с точностью до учета энергии кванта, спектр представляет собой прямоугольную форму линии. В эксперименте (рисунок 3.11) спектр имеет трапециевидную форму. Этот эффект мы связываем с подкосом антиферромагнитной решетки в сильном магнитном поле (кантинг). В достаточно грубом приближении кантинг в антиферромагнитной решетке может быть описан тензором магнитного сдвига следующего вида:

 $K_{\alpha,\beta} = \begin{bmatrix} K_x & 0 & 0 \\ 0 & K_y & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$, говорящий о том, что подкос решетки возникает только в направлении, когда магнитное поле перпендикулярно направлению магнитных моментов. Данный тензор записан в системе координат, где ось \vec{z} параллельна направлению магнитного момента в антиферромагнитной решетке.

В этом случае дополнительное магнитное поле, которое возникает вдоль внешнего магнитного поля за счет подкоса антиферромагнитной решетки, будет ~ $\mu \sin \theta$, где μ – магнитный момент электрона, θ – угол между направлением внешнего магнитного поля и магнитным моментом электрона. Удовлетворительную симуляцию можно получить при следующих параметрах $K_y = 1.5 \%$ и $H_{loc,z} = 6.3$ кЭ. Таким образом, наведенное поле, возникающее за счет кантинга, составляет оценочно $H_{loc,cant} \approx 1.4$ кЭ, что соответствует 12°.

Расчет классического дипольного поля в кластере 10 на 10 параметров решетки дает следующие величины: при ориентации магнитного момента $\mu = 2.8\mu_B$ [142] вдоль оси \vec{c} для позиции O1 $\vec{H}_{loc} = \begin{bmatrix} 0 & 5.26 & 0 \end{bmatrix} \kappa \Im$ и для позиции O2 $\vec{H}_{loc} = \begin{bmatrix} 0 & 1.5 & 3.64 \end{bmatrix} \kappa \Im$ ($|\vec{H}_{loc}| = 3.95 \kappa \Im$). На рисунке 3.11 штрихпунктирной линией показан результат компьютерного моделирования для двух позиций кислорода и их суммарный спектр с учетом того, что количество атомов на позиции O2 в два раза больше чем на позиции O1. Хорошее согласие наведенных локальных полей полученных из расчета и моделирования спектров указывает на то, что в гамильтониан сверхтонкого взаимодействия (3.4) основной вклад вносит диполь-дипольное взаимодействие.

3.11 Спектры ЯМР, записанные с разверткой по полю

При моделировании спектров, записанных с помощью развертки по полю, ситуация кардинальным образом отличается от спектров, полученных при развертке по частоте. Дело в том, что для каждого значения поля H_i система ядерных спинов, в соответствии с гамильтонианом (3.5), находится в неодинаковых условиях и строго в каждой точке необходимо решать уравнение Шредингера. Так, если, как было показано выше в разделе 3.4, форма линии для случая развертки по частоте определяется выражением $S(\nu) = \sum_{\lambda_i} \delta(\nu - \nu(\lambda_i))\nu(\lambda_i)W(\lambda_i) \left[1 - e^{h\nu/k_BT}\right]$, то в случае моделирования спектра, записанного методом развертки по полю при фиксированной частоте ν_0 , для каждого значения поля H_i рассчитывается $S(\nu, H)$, и функция формы линии $\tilde{S}(H)$ выражается как $\tilde{S}(H) = S(\nu, H)\delta(\nu - \nu_0)$. Для получения функции формы линии $S(\nu)$ поступают следующим образо: для каждого дискретного значения H_i рассчитывается функция $\nu(H_i)$ и $W(H_i)$ и строится гистограмма, где по оси Ox откладывают $\nu(H_i)$, а по оси Oy – сумму значений W() в интервале значений от H_i до H_{i+1} .

Такой подход является математически верным, но влечет за собой достаточно большие вычислительные ресурсы. Поэтому, для оптимизации расчетов, решение уравнения Шредингера производится не в каждой точке спектра, а только в нескольких $H_{0,calc}$. На практике эта величина, в зависимости от ширины спектра, принимает значение от одной расчетной точки до десяти. В точках, где не производился расчет, используется следующий алгоритм: пусть ν_j , I_j – частота и интенсивность спектра, полученные при решении уравнения Шредингера при условии, что эксперимент производился при внешнем магнитном поле $H_{0,calc}$ при частоте ν_0 . Тогда поле, соответствующее частоте ν_j , определяется выражением:

$$H_j = \frac{H_0 \nu_0}{\nu_j}.\tag{3.25}$$

На правом рисунке 5.18 приведен спектр ЯМР ¹⁷О в соединении SrMn03,



Рисунок 3.12 – Спектры ЯМР на ядрах ¹⁷О, полученные в парамагнитной и упорядоченной антиферромагнитной фазе в соединениях SrMnO_{3-δ} [A2].

полученный при температуре $T = 90 \,\mathrm{K}$ и записанный методом развертки полем при частоте $\nu_0 = 10.19 \,\mathrm{MFq}$. Данный спектр был обработан при использовании опции «спектр с разверткой по полю» методом, описанным выше. Для сравнения, на рисунке 5.18 слева приведен спектр, записанный для этого же соединения в постоянном магнитном поле $H_0 = 117.46 \,\mathrm{k}$ с разверткой по частоте. Результаты компьютерного моделирования спектров приведены на рисунках кривыми серого цвета и хорошо воспроизводят все особенности экспериментальных спектров при одинаковых параметрах тензора ГЭП и параметров компонент магнитного сдвига (K_{iso}, K_{ax}) как в развертке по полю, так и при развертке по частоте.

3.12 Спектры ЯМР в соединениях с геликоидальной структурой в нулевом магнитном поле

В этом и следующем разделах, на примере соединений LiCu₂O₂ и NaCu₂O₂, рассмотрим методы моделирования спектров ЯМР в соединениях с геликоидальной структурой. В монокристалле LiCu₂O₂ были проведены ЯМР измерения ^{63,65}Cu (I = 3/2) при температурах T = 4.2K в отсутствие магнитного поля при ориентации оси \vec{c} кристалла перпендикулярно оси ЯМР катушки (рисунок 3.14) [A9]. В данном соединении имеются две кристаллографически неэквивалентные позиции меди: ионы в магнитном состоянии Cu²⁺ и в немагнитном Cu⁺. В наших экспериментах сигнал ЯМР наблюдался только от одной позиции меди. Причина невозможности детектирования сигнала ЯМР на магнитной меди – крайне малая величина времени спин-спиновой релаксации ядерного спина $T_2 < 10^{-6}$ с.

При данных условиях, когда производится эксперимент в отсутствие внешнего магнитного поля, величина квадрупольного взаимодействия по величине сравнима с величиной магнитного взаимодействия (3.19), поэтому для моделирования спектров использовался метод численного решения уравнения Шредингера, когда $\widehat{\mathscr{H}_Z} + \widehat{\mathscr{H}_{MS}} + \widehat{\mathscr{H}_{loc}} \simeq \widehat{\mathscr{H}_Q}$ (раздел 3.5). В случае ядерного квадрупольного резонанса (ЯКР) при температуре выше точки Нееля и внешним нулевым магнитным полем спектр представляет из себя две узкие одиночные линии, каждая из которых соответствует разным изотопам меди: $^{63}\mathrm{Cu}$ и $^{65}\mathrm{Cu}.$ При включении слабого произвольно направленного внешнего магнитного поля $\gamma H_0 \ll \nu Q$ одиночная линия ЯКР трансформируется в 5 резонансных пиков (для спина $I = \frac{3}{2}$) [133]. Такое усложнение спектра происходит вследствие снятия вырождения состояния $\left|\pm\frac{3}{2}\right\rangle$ и смешивания состояний $\left|-\frac{1}{2}\right\rangle$ и $\left|\pm\frac{1}{2}\right\rangle$. Положение, количество пиков и их интенсивность зависят от направления внешнего магнитного поля. При анализе экспериментальных данных предполагалось, что в LiCu₂O₂ реализуется несоизмеримая спиральная магнитная структура [107; 120], в которой изменение магнитного момента и
она меди ${\rm Cu}^{2+}$ вдоль цепочки определяется следующим образом:

$$\vec{\mu}(\vec{r}_i) = |\mu| \, \vec{l}_1 \cos(q_y y + \psi_0) + |\mu| \, \vec{l}_2 \sin(q_y y + \psi_0), \qquad (3.26)$$

где \vec{l}_1 , \vec{l}_2 – пара единичных ортогональных векторов, $q_y = 0.1742 \times \frac{2\pi}{b}$ [107] – компонента волнового вектора несоразмерности магнитной структуры, $|\mu|$

– амплитуда магнитного момента ионов Cu^{2+} в магнитоупорядоченной фазе, $\vec{n} = \vec{l}_1 \times \vec{l}_2$ – нормаль к плоскости магнитных моментов. Другими словами, магнитные моменты на ядрах вдоль цепочки находятся в одной плоскости и каждый следующий повернут на 62.7 градуса. Значение локального магнитного поля $\vec{H}_{loc}(\vec{R})$ в точке \vec{R} (\vec{R} – позиция меди Cu^+), расположенной на расстоянии $\vec{r}_i - \vec{R}$ от ближайшего соседнего иона меди Cu^{2+} , можно записать в виде следующего выражения:

$$\vec{\boldsymbol{H}}_{loc}(\vec{\boldsymbol{R}}) = \sum_{i=1}^{4} A_{\alpha,\alpha} \vec{\boldsymbol{\mu}}(\vec{\boldsymbol{r_i}}), \qquad (3.27)$$

где $\vec{\mu}(\vec{r}_i)$ – спиновая поляризация на позициях ионов Cu²⁺, а $A_{\alpha,\alpha}$ – изотропный тензор наведенного сверхтонкого поля $\alpha \equiv x, y, z$, суммирование производится по четырем ближайшим соседям магнитных ионов меди. Расчет дипольных магнитных полей на позициях Cu⁺, $\vec{H}_{dip} = \sum_i (3\vec{r}_i(\vec{\mu}\vec{r}_i) - \vec{\mu}|\vec{r}|_i^2)/|\vec{r}|_i^5$ показал, что $\vec{H}_{dip} \approx 2 \, \kappa \Im$ много меньше экспериментально определенного локального поля $\vec{H}_{loc}(\vec{R})$. Поэтому при дальнейшем анализе спектров мы пренебрегали вкладом \vec{H}_{dip} и считали, что $\vec{H}_{loc}(\vec{R})$ определяется главным образом изотропным наведенным полем \vec{H}_{hf} . Спектр ЯМР ^{63,65}Cu при определенном направлении \vec{H}_0 характеризует распределение по кристаллу проекции локального магнитного поля $\vec{H}_{loc}(\vec{R})$ в месте расположения ядра-зонда на направление внешнего поля \vec{H}_0 . В модели планарной спирали [106], пространственная ориентация магнитных моментов задается набором углов Эйлера γ , θ , ψ (см. параграф 3.3). Здесь и ниже будет употребляться термин «геликс», описывающий пространственное распределение магнитных моментов в цепочке (Рис. 3.13).

Следует обратить внимание, что геликс – это некоторое гипотетическое понятие. В реальном кристалле, в цепочке вдоль оси \vec{b} , каждый следующий магнитный момент на Cu²⁺ повернут на 62° (3.26) относительно предыдущего. Если все магнитные моменты мысленно транслировать в одну точку, то это



Рисунок 3.13 – Пространственная ориентация магнитных моментов в LiCu₂O₂

будет представлять веер магнитных моментов, лежащих в одной плоскости (рисунок 3.13). С точки зрения ЯМР данное представление распределения магнитных моментов является удобным. ЯМР является локальным методом, что означает чувствительность только к соседям, но это не означает, что он способен определить зарядовое и магнитное окружение на конкретном ядре. Сигнал ЯМР – это сумма сигналов от всех ядер системы. Поэтому при расчете формы линии спектра математически задача может быть поставлена так: определить резонансные частоты на ядре, если магнитный момент может принимать одно из любых направлений геликса. Следует отметить, что ЯМР на меди не способен определить на какой конкретно угол (по данным нейтронографии 62.7°) повернут магнитный момент относительно соседа. Но принципиально важно, что в среднем по кристаллу направление магнитного момента может быть любым с точностью до плоскости. Таким образом, выражение для суммарного магнитного поля (3.18), входящее в гамильтониан (3.18), переписывается в следующем виде:

$$\vec{\boldsymbol{H}}_{S}^{E}(\vec{\boldsymbol{R}}) = \vec{\boldsymbol{H}}_{loc}^{E}(\vec{\boldsymbol{R}}), \qquad (3.28)$$

где \vec{R} – позиция меди Cu⁺.

Выразим проекцию магнитного момента на ядре Cu⁺ в зависимости от θ и ψ геликса. Пусть α – угол между магнитным моментом и осью Oy в плоскости

геликса. В системе координат, где нормаль геликса *й* параллельна *Oz*, величина магнитного момента:

$$\vec{\boldsymbol{H}}_{loc}^{g} = \left| \vec{\boldsymbol{H}}_{loc} \right| \begin{bmatrix} \sin \alpha \\ \cos \alpha \\ 0 \end{bmatrix}.$$
(3.29)

Тогда в системе координат кристалла проекции локального магнитного поля \vec{H}_{loc} на оси \vec{a} , \vec{b} и \vec{c} кристалла задаются следующими выражениями:

$$\vec{\boldsymbol{H}}_{loc}^{C} = R_{z}(\psi)^{-1}R_{y}(\theta)^{-1}\vec{\boldsymbol{H}}_{loc}^{g} = \begin{bmatrix} \cos\psi & -\sin\psi & 0\\ \sin\psi & \cos\psi & 0\\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \cos\theta & 0 & \sin\theta\\ 0 & 1 & 0\\ -\sin\theta & 0 & \cos\theta \end{bmatrix} |\vec{\boldsymbol{H}}_{loc}| \begin{bmatrix} \sin\alpha\\ \cos\alpha\\ 0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \vec{\boldsymbol{H}}_{loc} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \cos\psi\cos\theta\sin\alpha - \sin\psi\cos\alpha\\ \sin\psi\cos\theta\sin\alpha + \cos\psi\cos\alpha\\ -\sin\theta\sin\alpha \end{bmatrix}.$$
(3.30)

Поскольку при несоизмеримой модуляции локального поля в кристалле $\vec{H}_{loc}(\vec{R})$ непрерывно принимает все значения между минимальной и максимальной величиной, когда \vec{R} пробегает по всем позициям Cu^{2+} в цепочке, для расчета спектра необходимо проводить усреднение по углу α , $f(\omega) \propto \gamma_n |\partial H_{loc}/\partial \alpha|$ ($0 \leq \alpha \leq 2\pi$).

Для моделирования спектров ЯМР с зависящим от координаты локального поля $\vec{H}_{loc}(\vec{R})$ имеется опция, позволяющая задавать пространственное распределение. В рассматриваемом случае локальное поле задано формулой (3.30). Для этого необходимо создать текстовый файл, в котором будет определена функция переопределения локального поля и описаны дополнительные переменные и их параметры. Разберем конкретный пример файла, с помощью которого проводилось компьютерное моделирование спектра ^{63,65}Cu в LiCu₂O₂. Ниже приведен листинг файла:

[REDEFINE]

```
Hx=(cos(p1)*cos(p2)*sin(p0)-sin(p1)*cos(p0))*p3
Hy=(sin(p1)*cos(p2)*sin(p0)+cos(p1)*cos(p0))*p3
Hz=-sin(p2)*sin(p0)*p3
[P1] NAME="Psi" POINT=1 SHOWDLG=1 MIN=-180 MAX=180 SCALE=0.01745 STEP=1
[P2] NAME="Theta" POINT=1 SHOWDLG=1 MIN=-180 MAX=180 SCALE=0.01745 STEP=1
[P3] NAME="Hloc" POINT=1 SHOWDLG=1 MIN=-0 MAX=30 STEP=0.1
[P0] NAME="Alpha" POINT=256 SHOWDLG=0 FROM=0 T0=6.28
```

В нем в секции [REDEFINE] определена функция локального поля, в соответствии с формулой (3.30), в зависимости от следующих параметров: θ , ψ – задают нормаль геликса, $|\vec{H}_{loc}|$ – величина магнитного момента на ядре и α – угол между магнитным моментом и осью Oy в плоскости геликса. В секциях [P1], [P2], [P3], [P0] определяются параметры этих переменных, в частности такие как имя переменной, визуализация переменной в диалоговом окне, пределы, в которых данная переменная может изменяться. В секции [P0] задано, что переменная α изменяется от 0 до 2π и принимает 256 различных значений. С учетом заданных в диалоговом окне переменных θ , ψ , $|\vec{H}_{loc}|$ решается POINT=256 уравнений Шредингера, рассчитываются энергии переходов и их вероятности. На основании этих данных строится гистограмма, показывающая сколько ядер резонируют на определенной частоте, далее производится свертка с функцией Гаусса.

Сплошные линии на рисунке 3.14 демонстрируют результат моделирования спектров с помощью программы Simul. В качестве варьируемых параметров использовалась амплитуда локального поля на позициях $\operatorname{Cu}^{2+} \left| \vec{H}_{loc} \right|$, а также углы ψ и θ , задающие пространственную ориентацию спирали. Наилучшее согласие между экспериментальными и расчётными спектрами было достигнуто при следующих параметрах: $\theta = 40(2)^{\circ}$ и $\left| \vec{H}_{loc} \right| = 12.0(1)$ кЭ. Суммируя полученные результаты, отметим, что полученные спектры ЯМР немагнитных ионов меди Cu⁺ при температурах ниже T_c удовлетворительно описываются в модели планарной спиральной магнитной структуры. При этом выяснено, что в оксиде LiCu₂O₂ спиновая спираль при $H_0 = 0$ не лежит в плоскости ab.



Рисунок 3.14 – Спектр ЯМР ^{63,65}Си в локальном магнитном поле в магнитоупорядоченной фазе монокристалла LiCu₂O₂ при температуре *T* = 4.2 K (●) [А9]. Сплошная линия представляет собой результат компьютерного моделирования спектра программой Simul.

3.13 Спектры ЯМР в соединениях с геликоидальной структурой в магнитном поле

Элементарная ячейка LiCu₂O₂ и NaCu₂O₂, представленная на рисунке 1.6, содержит четыре кристаллографически эквивалентных позиции Cu²⁺ ионов, расположенных в плоскостях (I, II, III, IV). С другой стороны, во внешнем магнитном поле позиции Cu²⁺ становятся магнитно неэквивалентными, поскольку для каждой плоскости направление магнитных моментов различно. Таким образом, в отличие от ЯМР в нулевом магнитном поле, рассмотренным в предыдущем разделе, для компьютерного моделирования спектров в магнитном поле необходимо учитывать пространственное распределение магнитного момента для всех четырех магнитно неэквивалентных позиций Cu²⁺. В этом разделе также рассматривается моделирование формы линий спектра на немагнитных ядрах лития и натрия, где отсутствует собственный магнитный момент и основной вклад определяется дальнодействующим дипольным полем от магнитных моментов. В этом случае необходимо учитывать эволюцию магнитного момента не только вдоль цепочки, как это было сделано в предыдущем разделе, а по всему кристаллу.

Для описания экспериментальных данных использовалась модель планарной спиральной структуры. В данной модели поворот магнитных моментов относительно друг друга при переходе с одного магнитного иона на другой, находящихся в пределах одного слоя m (m = I, II, III, IV), происходит в одной плоскости – плоскости геликса. Пространственная ориентация магнитного момента иона меди Cu²⁺, $\vec{\mu}_{m,i,j,k}$, расположенного на позиции m, i, j, k, выражается по аналогии с формулой (3.26) предыдущего раздела следующим образом:

$$\vec{\boldsymbol{\mu}}_{m,j,i,k} = \begin{bmatrix} \cos\psi\cos\theta\sin\alpha_{m,j,i,k} - \sin\psi\cos\alpha_{m,j,i,k} \\ \sin\psi\cos\theta\sin\alpha_{m,j,i,k} + \cos\psi\cos\alpha_{m,j,i,k} \\ -\sin\theta\sin\alpha_{m,j,i,k} \end{bmatrix}.$$
(3.31)

Здесь θ_m (m = I, II, III, IV) – угол между осью кристалла \vec{c} и нормалью \vec{n}_m (рисунок 3.13) к плоскости геликса; ψ_m – угол между проекцией \vec{n} на плоскость ab и осью \vec{a} ; $\alpha_{m,i,j,k}$ – угол между направлением магнитного момента в спиновой спирали и линией пересечения плоскости геликса с плоскостью ab. Углы $\alpha_{m,i,j,k}$ для четырех плоскостей I–IV могут быть выражены через начальную фазу α_{m0} и волновой вектор магнитной структуры $\vec{k} = (\frac{\pi}{a}, 0.174 \cdot \frac{\pi}{b}, 0)$ [107; 111; 124] для LiCu₂O₂ и $\vec{k} = (\frac{\pi}{a}, 0.228 \cdot \frac{\pi}{b}, 0)$ [108] для NaCu₂O₂:

$$\alpha_{m,i,j,k} = \vec{k} \begin{bmatrix} i_a \\ j_b \\ k_c \end{bmatrix} + \alpha_{m0}.$$
(3.32)

Значение локального магнитного поля $\vec{H}_{loc}(\vec{R})$, создаваемого в точке \vec{R} (\vec{R} – позиция Cu⁺,Na⁺,Li⁺) магнитными моментами ионов Cu²⁺ с радиус-вектором $\vec{r}_{m,i,j,k}$, определяется дальнодействующим дипольным полем \vec{H}_{dip} и наведенным сверхтонким полем \vec{H}_{hf} [143]:

$$\boldsymbol{H}_{loc}(\boldsymbol{R}) = \boldsymbol{H}_{dip}(\boldsymbol{R}) + \boldsymbol{H}_{hf}(\boldsymbol{R}) =$$

$$= \sum_{m,i,j,k} \frac{(3\vec{\boldsymbol{r}}'_{m,i,j,k}(\vec{\boldsymbol{\mu}}_{m,i,j,k}\vec{\boldsymbol{r}}'_{m,i,j,k}) - \vec{\boldsymbol{\mu}}_{m,j,i,k}|\vec{\boldsymbol{r}}'_{m,i,j,k}|^2)}{\left|\vec{\boldsymbol{r}'}_{m,i,j,k}\right|^5} + \sum_{n=1}^4 A_{hf}\vec{\boldsymbol{\mu}}_{n}. \quad (3.33)$$

Здесь $\vec{\mu}$ - магнитный момент, измеряемый в магнетонах Бора μ_B иона Cu²⁺, $\vec{r}'_{m,i,j,k} = \vec{r}_{m,i,j,k} - \vec{R}$, A_{hf} – константа сверхтонкого взаимодействия, суммирование во второй сумме производится по четырем ближайшим соседям.

Как уже отмечалось выше, во внешнем магнитном поле возникают четыре магнитно неэквивалентные позиции меди, и формулы переопределения становятся более громоздкими. Более того, для описания спектров, где присутствует прямое дипольное взаимодействие, элементарным переопределением обойтись невозможно. Поэтому для решения данной задачи, было разработано более мощное средство для переопределения параметров, входящих в гамильтониан взаимодействия, в частности наведенное локальное поле. Это средство основано на написании плагина на стандартном языке С++, создания динамически подключаемой библиотеки (DLL), и вызова плагина из программы Simul. Безусловно, написание кода С++ требует от исследователя необходимой квалификации, и программа Simul теряет свои преимущества в простоте ее использования, но, с другой стороны, введение средства плагинов делает ее очень гибкой. Также следует отметить, что владение навыками элементарного программирования в настоящее время является требованием для выпускника физического вуза и необходимостью при использовании современной научной аппаратуры. В этом режиме файл переопределения параметров будет выглядеть следующим образом:

[REDEFINE]
Hx=rdfdll.dll Hx
Hy=rdfdll.dll Hy
Hz=rdfdll.dll Hz

[P1]	NAME="Psi"	POINT=1	SHOWDLG=1	MIN=-180	MAX=180	SCALE=0.01745	STEP=1
[P2]	NAME="Theta"	POINT=1	SHOWDLG=1	MIN=-180	MAX=180	SCALE=0.01745	STEP=1
[P3]	NAME="Hloc"	POINT=1	SHOWDLG=1	MIN=0	MAX=30	STEP=0.1	
[P0]	NAME="Alpha"	POINT=256	SHOWDLG=0	FROM=0	TO=6.28		

В нем, в отличие от рассмотренного в предыдущем разделе нет явного задания величин компонент локального поля, а только ссылка на динамически подключаемую библиотеку плагина и входную функцию для переопределения параметра. Наиболее ярко преимущество использования плагинов проявляется при описании спектров, где присутствует вклад прямого диполь-дипольного взаимодействия.

При моделировании спектров на ядрах меди в предыдущем разделе, при несоизмеримой модуляции локального поля в кристалле $\vec{H}_{loc}(\vec{R})$ не было необходимости понимать, где именно в пространстве находится ядро с магнитным моментом, достаточно было знать, что наведенное магнитное поле непрерывно принимает все значения между минимальной и максимальной величиной, и для расчета спектра проводилось усреднение по углу α , $f(\omega) \propto \gamma_n |\partial H_{loc}/\partial \alpha|$ $(0 \leq \alpha \leq 2\pi)$. Суть в том, что при контактном взаимодействии магнитный момент «передается» коллинеарно. Для случая дипольного взаимодействия необходимо закладывать пространственное распределение магнитного момента, привязываясь конкретно к координате (x, y.z) магнитного момента.

При расчете наведенных локальных полей при написании плагина учитывалось реальное расположение атомов в кристалле, данные взяты из работ [105; 106], расчет проводился для кластера размером порядка 10 параметров решетки.

В процессе анализа спектров, записанных во внешнем магнитном поле в магнитоупорядоченном состоянии, было выяснено, что спектры могут быть описаны в предположении расщепления каждой из представленных на рисунках узких линий (парамагнитная фаза) на характерную двугорбую спектральную линию. При этом центр симметрии получившегося дублета соответствует резонансной частоте нерасщепленной линии. Такой характер расщепления



Рисунок 3.15 – ЯМР спектры ^{63,65}Си в магнитоупорядоченной фазе монокристалла NaCu₂O₂ при температуре T = 7 К и ориентации внешнего магнитного поля $\vec{H}_0||\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}(\bullet)$ [A4].Узкие спектральные пики на рисунке соответствуют ЯМР спектрам в парамагнитном состоянии при комнатной температуре. Для случая $\vec{H}_0||\vec{c}$ проиллюстрировано, какому именно переходу и изотопу меди соответствует каждый из наблюдаемых пиков. Вертикальными стрелками показаны пики, соответствующие центральному переходу (^{63}C , ^{65}C) и сателлитам (^{63}S , ^{65}S); также показаны величины расщепления центрального перехода $-\frac{1}{2} \leftrightarrow \frac{1}{2}$ и сателлитов $-\frac{3}{2} \leftrightarrow -\frac{1}{2}$ и $\frac{1}{2} \leftrightarrow \frac{3}{2}$ каждого из изотопов меди при переходе из парамагнитного в магнитоупорядоченное состояние. Сплошные линии представляют собой результат компьютерного моделирования спектра программой Simul.

спектров при переходе в упорядоченное магнитное состояние может являться признаком того, что эффективное локальное поля $\vec{H}_{loc}(\vec{R})$ в месте расположения ионов Cu^{2+} индуцируется магнитной структурой с волновым вектором, несоизмеримым с параметрами решетки [144]. На рисунке 3.15 для случая \vec{H}_0 || \vec{c} в соединении NaCu₂O₂ проиллюстрировано, какому именно переходу и изотопу меди соответствует каждый из наблюдаемых пиков. Вертикальными стрелками показаны пики, соответствующие центральному переходу (^{63}C , ^{65}C) и сателлитам (^{63}S , ^{65}S); также показаны величины расщепления ($\Delta^{63}\nu$, $\Delta^{65}\nu$) центрального перехода $-\frac{1}{2} \leftrightarrow \frac{1}{2}$ и сателлитов $-\frac{3}{2} \leftrightarrow -\frac{1}{2}$ и $\frac{1}{2} \leftrightarrow \frac{3}{2}$ каждого из изотопов меди при переходе из парамагнитного в магнитоупорядоченное состояние.



Рисунок 3.16 – ЯМР спектры ^{63,65}Си в магнитоупорядоченной фазе монокристалла LiCu₂O₂ при температуре T = 4.2 К и ориентации внешнего магнитного поля $\vec{H}_0 || \vec{a}, \vec{b}, \vec{c}(\bullet)$ [A7].Узкие спектральные пики на рисунке соответствуют ЯМР спектрам в парамагнитном состоянии при комнатной температуре. Сплошные линии представляют собой результат компьютерного моделирования спектра программой Simul.

Поскольку элементарная ячейка содержит четыре магнитно-неэквивалентные позиции ионов Cu²⁺, расположенных в слоях m = I-IV, моделирование ЯМР спектров требует использования довольно большого количества варьируемых параметров. Это припятствие удается частично обойти. При произвольных значениях углов θ_m , ψ_m и фаз α_m можно ожидать расщепления каждой линии ЯМР ^{63,65}Cu в сложный спектр с четырьмя парами максимумов. Реальные же, экспериментально полученные спектры на меди, в NaCu₂O₂ при $\vec{H}_0||\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ (рисунок 3.15 [A4]) и в LiCu₂O₂ при $\vec{H}_0||\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ (рисунок 3.16 [A7]) представляют собой набор симметрично расщепленных двугорбых линий, которые могут быть описаны только вполне ограниченным набором взаимных пространственных ориентаций плоскостей геликсов в цепочках I, II, III, IV. Так нами было выяснено, что двухпиковое расщепление ЯМР линий ^{63,65}Cu возможно лишь в случае, если для углов ψ_m выполняется условие: $\psi_i - \psi_j = 0$ или $\psi_i - \psi_j = 180$ (i, j = I, II, III, IV), а нормали геликсов \vec{n}_m попарно коллинеарны. Это согласуется с результатом работы [145], в которой авторы, минимизируя
спиновый гамильтониан относительно параметров \vec{k} , θ_m , ψ_m , α_m и учитывая симметрийные свойства пространственной группы *Pnma*, получили единое значение ψ_m для всех m. С учетом вышеназванных ограничений на углы θ_m , ψ_m , становятся возможными только 6 различных моделей пространственной ориентации спиновых спиралей в слоях I, II, III, IV. Это три модели, в которых нормали геликсов \vec{n}_m попарно параллельны:

- $\vec{n}_{I} || \vec{n}_{IV}$ и $\vec{n}_{II} || \vec{n}_{III};$
- $\vec{n}_{I} || \vec{n}_{II}$ и $\vec{n}_{III} || \vec{n}_{IV};$
- $\vec{n}_{I} || \vec{n}_{III}$ и $\vec{n}_{II} || \vec{n}_{IV};$

плюс три модели, в которых нормали \vec{n}_m попарно антипараллельны. Полный набор спектров ЯМР $\vec{H}_0 || \vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ удалось полностью смоделировать в рамках только одной из шести моделей.

Отметим некоторое несоответствие интенсивностей экспериментальных и теоретических линий ЯМР на отдельных участках полных спектров ^{63,65}Сu. Дело в том, что некоторые ЯМР параметры, влияющие на интенсивность спектров, например, такие как времена спин-решеточной и спин-спиновой релаксации, коэффициент усиления сигнала ЯМР в магнитоупорядоченном состоянии вещества, являются зависимыми от резонансной частоты. Вследствие этого при измерениях спектров в широком диапазоне частот не всегда удается записать все участки этих спектров в оптимальных для данного частотного диапазона условиях. Это и приводит к достаточно значительным расхождениям в интенсивностях экспериментальных и теоретических линий ЯМР. Однако выводы, сделанные в данной работе, основываются на данных о положении пиков в спектрах ЯМР, а не на их интенсивностях.

На спектрах, изображенных на рисунке 3.17, линии ЯМР ²³Na при $T < T_N$ имеют асимметричную форму. Это может свидетельствовать о том, что распределение числа магнитных ионов меди в цепочке по углу вращения неравномерно. Такая ситуация может возникать при воздействии достаточно



Рисунок 3.17 – ЯМР спектры ²³Na в магнитоупорядоченной фазе монокристалла NaCu₂O₂ при температуре T = 7 K и ориентации внешнего магнитного поля $\vec{H}_0 || \vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ (сплошные линии) [A4]. Узкие спектральные пики на рисунке соответствуют ЯМР спектрам в парамагнитном состоянии при комнатной температуре. Штрихпунктирные линии представляют собой результат компьютерного моделирования спектра программой Simul.

высокого внешнего магнитного поля на магнитные моменты, составляющие спиновую спираль. Некоторые направления магнитных моментов (например, вдоль поля) становятся энергетически более выгодными, чем другие направления (в частности против поля), что и приводит к перекосу краевых сингулярностей линий ЯМР. При этом форма асимметрии зависит как от знака сверхтонкого взаимодействия, так и от фазового сдвига соседних моментов. Отметим также, что наиболее сильное искажение спектра будет иметь место, когда внешнее магнитное поле направлено вдоль плоскости геликса, а наименьшее – когда вдоль нормали плоскости геликса [144]. Проведя анализ искажения спектров, подобный выполненному в [146] и требующий введения в схему моделирования двух дополнительных варьируемых параметров, мы выяснили, что анизотропия спектров ЯМР на натрии может быть описана в модели, предлагаемой нами. Хотя учет дополнительных параметров и описывает асимметрию наблюдаемых спектров, он не оказывает влияния на определенную нами пространственную ориентацию спиновых спиралей. Чтобы не увеличивать число варьируемых

110



Рисунок 3.18 – ЯМР спектры ⁷Li в магнитоупорядоченной фазе монокристалла LiCu₂O₂ при температуре *T* = 4.2 К и ориентации внешнего магнитного поля $\vec{H}_0 || \vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ (сплошные линии) [A7]. Узкие спектральные пики на рисунке соответствуют ЯМР спектрам в парамагнитном состоянии при комнатной температуре. Штрихпунктирные линии представляют собой результат компьютерного моделирования спектра программой Simul.

параметров, мы отказались от количественного описания асимметрии спектров в данной работе.

При анализе спектров ЯМР ²³Na (рисунок 3.17 [A4]) и ⁷Li (рисунок 3.18 [A7]) в качестве варьируемых параметров использовались амплитуда локального сверхтонкого поля $|\vec{H}_{loc,hf}| = A_{\alpha,\alpha}\vec{\mu}$ (для спектров ^{63,65}Cu), наведенного на позициях Cu⁺ одним соседним магнитным моментом иона Cu²⁺ и величина эффективного магнитного момента на ионе Cu²⁺ в магнитоупорядоченной фазе (для спектров ²³Na, ⁷Li). Также варьировались углы θ_m , ψ_m с учетом ограничений, накладываемых на них каждой из шести вышеописанных моделей, и разности начальных фаз магнитных моментов в плоскостях m = I, II, III, IV. Значения варьируемых параметров, соответствующих наилучшему согласию между расчётными и экспериментальными спектрами, записанными в нулевом внешнем магнитном поле и в поле $\vec{H}_0 = 92.8$ кЭ при ориентациях $\vec{H}_0 || \vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$, представлены в таблице 3.5.

		$\left \left ec{m{h}}_{loc} ight ight $	$\mu, \ \mu_B$	$\theta_m(I,II,III,IV)$	$\psi_m(I,II,III,IV)$
$H_0 = 0$	$LiCu_2O_2$	5.4(1)	1.10(3)	-29°	-45°
	$NaCu_2O_2$	5.3(1)	0.59(3)	$150^{\circ}, -150^{\circ}, 30^{\circ}, -30^{\circ}$	-45°
$ec{m{H}}_0 ec{m{c}}$	$LiCu_2O_2$	5.4(1)	1.10(3)	-29°	-45°
	$NaCu_2O_2$	5.3(1)	0.59(3)	$145^{\circ}, -145^{\circ}, 35^{\circ}, -35^{\circ}$	-45°
$ec{m{H}}_0 ec{m{a}}$	$LiCu_2O_2$	5.4(1)	1.10(3)	$-20^{\circ}, 20^{\circ}, 20^{\circ}, -20^{\circ}$	0°
	$NaCu_2O_2$	5.3(1)	0.59(3)	$102^{\circ}, -102^{\circ}, 78^{\circ}, -78^{\circ}$	180°
$ec{m{H}}_0 ec{m{b}}$	$LiCu_2O_2$	5.4(1)	1.10(3)	-57°	$80^{\circ}, -80^{\circ}, -80^{\circ}, 80^{\circ}$
	$NaCu_2O_2$	5.3(1)	0.59(3)	$128^{\circ}, -128^{\circ}, 52^{\circ}, -52^{\circ}$	-90°

Таблица 3.5 – Параметры моделирования ЯМР спектров в NaCu₂O₂ и LiCu₂O₂.

Картина магнитной структуры в NaCu₂O₂ и LiCu₂O₂ и ее эволюция во внешнем магнитном поле представляется следующей. В случае NaCu₂O₂ в слоях I и IV и в слоях II, III плоскости спиновых геликсов параллельны. Нормаль \vec{n} к плоскости геликса в слое отклонена от оси \vec{c} . Таким образом, спиновые спирали внутри бислоя (II-III) и (I-IV) имеют противоположные направления закручивания магнитных моментов. Вышеописанная магнитная структура изображена на рисунке 3.19. Отметим, что такая же последовательность направлений закручивания спиновых спиралей в слоях m = I, II, III, IV была предложена для объяснения результатов исследований методом нейтронной дифракции магнитной структуры NaCu₂O₂ [125].

В случае LiCu₂O₂ во всех слоях m = I, II, III, IV плоскости спиновых спиралей параллельны, а нормаль \vec{n} к этим плоскостям отклонена от оси \vec{c} на угол 29°. Пространственные ориентации планарных геликсов в спиновых цепочках представлены на рисунке 3.19. Данный результат подтверждает вывод о неидентичности магнитных структур оксидов LiCu₂O₂и NaCu₂O₂, а именно о противоположности направлений вращения магнитных моментов в соседних цепочках CuO₂ в NaCu₂O₂ и их совпадении в LiCu₂O₂, впервые сделанном в работе [147; 148].

При замораживании образцов NaCu₂O₂ и LiCu₂O₂, соответственно, в магнитных полях $H_0 = 92.8 \,\mathrm{k}$ Э и $H_0 = 94.8 \,\mathrm{k}$ Э, направленных вдоль оси кристалла \vec{c} , магнитные структуры соединений практически не изменяются.



Рисунок 3.19 – Ионы Cu⁺, Cu²⁺, Na⁺ и Li⁺ в кристаллической решетке, а также пространственная ориентация планарных спиновых спиралей в Cu²⁺–О цепочках слоев m=I, II, III, IV во внешнем магнитном поле $\vec{H}_0 = 92.8 \text{ к}$ Э, направленном вдоль оси кристалла \vec{c} , в случае NaCu₂O₂ (справа) и $\vec{H}_0 = 94 \text{ к}$ Э в случае LiCu₂O₂ (слева).

Магнитные поля \vec{H}_0 , направленные вдоль оси \vec{a} , поворачивают плоскости спиновых спиралей в цепочках, стремясь соориентировать нормаль \vec{n} геликсов вдоль или против направления поля. При этом в LiCu₂O₂ параллельность друг другу спиновых плоскостей сохраняется только внутри бислоев (II-III) и (I-IV). Направления закручивания спиралей в бислоях: в NaCu₂O₂ – противоположное, в LiCu₂O₂ – в одном направлении. Подобное стремление к расположению спиновых плоскостей, перпендикулярному относительно магнитного поля, наблюдается и при замораживании кристаллов в поле при $\vec{H}_0 || \vec{b}$ ниже температур магнитного перехода. При этом, в случае NaCu₂O₂, проекции нормали \vec{n} на плоскость ab в каждом слое m лежат вдоль оси \vec{b} , а в случае LiCu₂O₂ отклонены от этой оси на ~ 10 градусов. Взаимная ориентация спиновых плоскостей в бислоях и направления закручивания в них аналогичны случаю $\vec{H}_0 || \vec{a}$.

3.14 Резюме

В данной главе рассмотрены методы определения компонент тензора магнитного и квадрупольного взаимодействия методом ядерного магнитного резонанса. Рассмотрена теоретическая база, необходимая при компьютерном моделировании спектров ЯМР. Описана процедура аналитического и численного решения уравнений Шредингера, и даны рекомендации по выбору метода для конкретных ситуаций. Описаны основные функции программы **Simul**. На примере конкретных экспериментальных спектров рассмотрены наиболее типичные примеры обработки ЯМР эксперимента. Рассмотрены случаи поликристаллического, ориентированного соединения и монокристалла при записи спектров как с разверткой по частоте, так и с разверткой по полю. Обсуждены подходы при обработке экспериментов как в парамагнитном, так и упорядоченном состоянии, включая системы с неизмеримой магнитной структурой. Так, для соединениях с несоизмеримой геликоидальной магнитной структурой LiCu₂O₂ и NaCu₂O₂ методом ЯМР на ядрах 63,65 Cu, ⁷Li, ²³Na установлена пространственная ориентация магнитных моментов и их величин, а также их изменения под влиянием внешнего магнитного поля, направленного вдоль различных осей кристалла. Экспериментальные ЯМР данные, приведенные в главе 2, опубликованы в следующих работах [A4;A7;A9;A13;A14;A19;A23;A24]

4 Зарядовое и орбитальное упорядочение в манганитах по данным ЯМР

4.1 Условия эксперимента и синтеза образцов

Поликристаллический образец $Pr_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$ был синтезирован методом химической гомогенизации [149]. Для приготовления образца были использованы водные растворы нитратов Mn, Pr, Ca, взятые в соответствующих соотношениях. Пропитанные этим раствором беззольные бумажные фильтры были просушены при температуре 120° C и сожжены. Полученный таким образом оксидный продукт отжигался на воздухе при 700° C в течение 2 часов и затем был спрессован в таблетки. Окончательная термическая обработка заключалась в отжиге прессованных гранул на воздухе при 1200° C в течение 12 часов. Далее образец был медленно охлажден до комнатной температуры. Средний размер гранул составлял порядка 2 мкм. При синтезе данным методом отношение катионного состава Pr/Ca = 1.00(5) для каждой гранулы. Образец был обогащен изотопом ¹⁷O до ≈ 25 %. Однофазность образца контролировалась методом рентгеновской спектроскопии при комнатной температуре.

Поликристаллический образцы Bi_{0.5}Ca_{0.5}MnO₃, Bi_{0.5}Sr_{0.5}MnO₃ были синтезированы методом твердофазного синтеза. Образцы был обогащены изотопом ¹⁷О до ≈ 20 %. Однофазность образцов контролировалась методом дифракции электронов при комнатной температуре. Средний размер гранул составлял порядка 5 мкм.

Поликристаллические образец LaMnO₃ синтезирован методом твердофазных реакций. Исходными веществами для синтеза являлись оксиды La₂O₃ (99.9%) и MnO₂. Исходные оксиды были смешаны и спекались на воздухе при температуре 1200° С в течение 24 часов. Получившийся порошок был плотно упакован в форму стержня. Далее производился отжиг стержня при 1300° С в течение 48 часов. Получившийся образец изотопно обогащался при температуре 950° С в атмосфере, содержащей 74% изотопа ¹⁷О при давлении более 1 бар. Данная процедура была повторена 3 раза. Концентрация ¹⁷О в образце определялась химическими методами и составила 25(1)%. Дифракция рентгеновских лучей при комнатной температуре показала, что исследуемый нами манганит — стехиометрический однофазный образец с орторомбической структурой.

ЯМР эксперименты были выполнены на спектрометрах фирмы «Брукер» в Высшей Школе Химии и Физики г.Парижа (в полях 70 кЭ и 120 кЭ), в ИФМ УрО РАН (в полях 120 кЭ), на фазокогерентном спектрометре, собранном в ИФМ УрО РАН, в полях 90 кЭ, а также на спектрометре, собранном в университете Хокайдо (Япония). ЯМР спектры на ядрах ²⁰⁹Ві и ¹⁷О были записаны разверткой по частоте с шагом от 500 кГц до 1 МГц, сигнал формировался с помощью импульсной последовательности $(\frac{\pi}{2}) - \tau_{del} - (\frac{\pi}{2}).$ Для устранения искажения спектров за счет интерференционных эффектов и переходных процессов в резонансном контуре («звонки»), а также для исключения искажений за счет неидентичности двух каналов приемного тракта, применялась последовательность с альтернированием фазы радиочастотного импульса. При записи спектров $^{17}{\rm O}$ в ${\rm Pr}_{0.5}{\rm Ca}_{0.5}{\rm MnO}_3$ в поле 70 кЭ ширина импульсов составляла $t(\frac{\pi}{2}) = (2 - 4.5)$ мкс и расстояние между импульсами $au_{del} = (40 - 80)$ мкс. При записи в нулевом поле и поле 120 кЭ ширина импульса составляла 1.2 мкс, расстояние между импульсами варьировалось в диапазоне 15 - 200 мкс. При записи спектров ²⁰⁹Ві и ¹⁷О в соединениях ${\rm Bi}_{0.5}{\rm Ca}_{0.5}{\rm MnO}_3,$ $Bi_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$ ширина импульсов не превышала 1.2 - 1.5 мкс.

Добротность ЯМР контура, частота резонанса, согласование и мощность передатчика контролировались в каждой точке при записи широкого спектра. Интенсивность спинового эха корректировалась на величину $\tau_{del} = 0$ посредством измерения скорости спин-спиновой релаксации. Все спектры при температурах ниже зарядового упорядочения были измерены при охлаждении от комнатной температуры для исключения эффектов гистерезиса. Сигнал ¹⁷О от H₂O использовался как референс для расчета тензора магнитного сдвига.

4.2 Зарядовый беспорядок в парамагнитном состоянии в Рг_{0.5}Са_{0.5}MnO₃, Ві_{0.5}Са_{0.5}MnO₃, Ві_{0.5}Sr_{0.5}MnO₃ по данным ЯМР ¹⁷О

На рисунке 4.1 представлены спектры ЯМР ¹⁷О в соединении $Pr_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$ в парамагнитном состоянии. В состоянии зарядового разупорядочения при $T > T_{CO} \approx 240$ K спектр содержит по крайней мере две линии: основную с интенсивностью ~ 95% и линию с малой интенсивностью порядка 5%. Основная линия имеет положительный и чрезвычайно большой магнитный сдвиг, превышающий 6% даже при самой высокой измеренной температуре (T = 330 K) по сравнению с наблюдаемыми сдвигами в немагнитных соединениях. Линия с малой интенсивностью имеет близкий к нулю магнитный сдвиг, ее появление отнесено за счет незначительной (< 2%) атомной доли кислорода в оксиде CaO, одного из исходных продуктов твердофазного синтеза. Хорошо известно, что небольшую концентрацию паразитной фазы, образованной легкими атомами, такими, как Ca, трудно обнаружить рентгеновским путем.

Рассмотрим квадрупольные и магнитные взаимодействия ядерного спина кислорода с окружением. Атомы кислорода расположены в углах октаэдра, в центре которого находится атом марганца. Отличная от кубической локальная симметрия позиций кислорода приводит к взаимодействию электрического квадрупольного момента eQ с градиентом электрического поля eV_{ZZ} . В данном случае можно ожидать, что результирующий спектр ЯМР ¹⁷О будет иметь 2I+1 линий (параграф 3.6). Экспериментально это характерное квадрупольное расщепление первого порядка не наблюдалось в данном соединении. Это свидетельствует о том, что ¹⁷ ν_Q не превышает ширину линии ЯМР, измеренную при T = 330 K, то есть $\nu_Q < 1.4$ МГц. Можно отметить, что приблизительная оценка квадрупольной частоты на атомах кислорода в $Pr_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$ ($\nu_Q < 1.4$ МГц) находится в диапазоне ¹⁷ $\nu_Q = 0.95 - 1.6$ МГц, полученных для других оксидов, имеющих перовскитную или слоисто-перовскитную кристал-



Рисунок 4.1 – Спектры ЯМР ¹⁷О в соединении $Pr_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$ в парамагнитном состоянии в поле $H_0 = 70$ кЭ [A17]. Штрих пунктирная линия представляет аппроксимацию позиций пиков спектров функцией $K_0 + a/(T - \theta)$ для температур выше T_{CO} .

лические структуры, таких как (BaK)(PbBi)O₃ [128] [A19] и YBaCuO [150]. Таким образом, квадрупольное взаимодействие в данном соединении оказывает только уширяющее влияние на наблюдаемую картину ЯМР-спектров, причем эти квадрупольные эффекты малы по сравнению с эффектами магнитного взаимодействия (см. ниже в этом разделе).

Спектр основной линии $\Pr_{0.5}$ Ca_{0.5}MnO₃ в состоянии зарядового разупорядочения является слегка асимметричным и может быть описан с учетом осевой симметрии тензора магнитного сдвига { $K_{\perp}, K_{\perp}, K_{\parallel}$ }. Нижние индексы \perp и || относятся соответственно к компоненте сдвига K_{α} кислорода с Mn – О связью, направленной перпендикулярно или параллельно внешнему магнитному полю \vec{H}_0 . Анализ спектра дает следующие значения компонент тензора магнитного сдвига: $K_{\perp} = K_{iso} - K_{ax} = 7.0$ %, $K_{\parallel} = K_{iso} + 2K_{ax} = 11.5$ % ($K_{iso} = 8.5$ %, $K_{ax} = 1.5$ %) при T = 295 K.



Рисунок 4.2 – Температурная зависимость сдвига пика линии ЯМР ¹⁷О (\blacksquare) и ¹⁷ $K_{\perp}(\bullet)$ в соединении $\Pr_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$ [A17], штрихпунктирная линия представляет аппроксимацию данных функцией $K_0 + a/(T - \theta)$ с $K_0 = 1.0(6)\%$ и $\theta = 130(10)$; сплошная линия аппроксимация позиций пиков спектров функцией $K_0 + a/(T - \theta)$ для температур выше T_{CO} .

Сдвиг линии кислорода, изображенный на рисунке, хорошо описывается законом Кюри-Вейсса $K = K_0 + a/(T - \theta)$ со следующими параметрами: $K_0 = -1.0(5)$ % и $\theta = 130(20)$ К. Близкое значение $\theta \approx 150$ К для соединения Pr_{0.5}Ca_{0.5}MnO₃ было получено также на основе данных магнитной восприимчивости χ [72], измеренных в диапазоне $T = 250 \div 300$ К. Положительное значение θ свидетельствует о том, что спиновые ферромагнитные корреляции между соседними ионами Mn являются доминирующими в состоянии зарядового разупорядочения выше T_{CO} . Аналогичный вывод о распространенности спиновых ферромагнитных корреляций между ионами Mn был сделан на основе данных сдвига линии ¹³⁹La ЯМР в La_{0.5}Ca_{0.5}MnO₃, который становится ферромагнитным металлом в поле 40 кЭ ниже $T_c \approx 220$ K [151].

Для оценки локального поля на ядрах кислорода воспользуемся данными магнитной восприимчивости, приведенными в статье [72], $\chi_m(300\text{K}) = 2.2 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3/\text{r}$, что соответствует среднему магнитному моменту на марганце $\langle \mu(\text{Mn}) \rangle = \chi_F H_0 = \frac{\chi_m M}{N_A} H_0 \approx \frac{2.2 \cdot 10^{-4} \cdot 193.5 \cdot 70 \cdot 10^3}{6.022 \cdot 10^{23} \cdot 9.27 \cdot 10^{-21}} \mu_B = 0.53 \,\mu_B$. Здесь χ_F – магнитная восприимчивость приведенная на формульную единицу. Локальное поле, наведенное по данным ЯМР сдвига (рисунок 4.2), равно $H_{loc} =$

119

 $K_{iso}H_0 = 6 \,\mathrm{k}\Theta$, что превышает величину классического дипольного поля, индуцированного на атомах кислорода от двух соседних ионов Mn: $H_{dip} = 2 \frac{\langle \mu(\mathrm{Mn}) \rangle}{r_{\mathrm{Mn-O}}^3} \approx 2 \cdot \frac{0.53 \cdot 9.27 \cdot 10^{-21}}{(1.94 \cdot 10^{-8})^3} = 1.3 \,\mathrm{k}\Theta$, $r_{\mathrm{Mn-O}}$ – расстояние Mn – O [72]. Таким образом, мы предполагаем, что классическое дипольное взаимодействие ядра кислорода с эффективным магнитным моментом ближайшего марганца не является доминирующим вкладом и не оказывает сильного влияния на форму линии спектра.

Наиболее вероятной причиной наблюдения гигантского изотропного магнитного сдвига $K_{iso} \equiv (2K_{\perp} + K_{\parallel})/3$ является сверхтонкое ферми-контактное взаимодействие ядерных спинов ¹⁷*I* со спиновой плотностью электронов за счет перекрытия O(2s) и Mn(e_g) орбиталей. В общем случае гамильтониан сверхтонкого взаимодействия [133] $\widehat{\mathscr{H}}_{HFI} = g\mu_B\gamma_n\hbar \widehat{I} \left[\left(3\frac{\vec{r}(\hat{S}\vec{r})}{r^5} - \frac{\hat{S}}{r^3} \right) + \frac{8}{3}\pi \hat{S}\delta(\vec{r}) \right]$ между ядерным спином *I* на немагнитном ионе и спином электрона *S* в незаполненной 3*d* оболочке может быть записан в тензорном виде, где суммирование ведется по позициям соседних магнитных ионов:

$$\widehat{\mathscr{H}}_{HFI} = g\mu_B \gamma_n \hbar \widehat{\vec{I}} \sum_i A_{\alpha\alpha,i} \widehat{\vec{S}}_i, \qquad (4.1)$$

здесь $A_{\alpha\alpha,i}$ – тензор сверхтонкого взаимодействия, характеризующий наведенное сверхтонкое поле от магнитного иона, также применим термин «константа сверхтонкого взаимодействия», когда речь идет о главном значении тензора либо когда тензор изотропный. Размерность величины ($A_{\alpha\alpha,i}$) в системе СИ [$T\pi^2/A$], в СГС [\Im/emu] \equiv [см⁻³], здесь еmu – внесистемная единица СГС, обозначающая размерность магнитного момента. Очень часто величину тензора сверхтонкого взаимодействия нормируют на величину магнетона Бора и записывают значение как [\Im/μ_B]. Выражение [\Im/μ_B] следует понимать, что размерность данной величины есть [\Im/emu] \equiv [см⁻³], а значение необходимо разделить на число $\mu_B = 9.21 \cdot 10^{-21}$. В литературе также можно встретить запись, когда в формулу уже вводится коэффициент $1/\mu_B$ и в этом случае тензор сверхтонкого взаимодействия принимает размерность напряженности магнитного поля – эрстед [Э]. В данной работе компоненты тензора сверхтонкого взаимодействий приводятся в системе СГС и имеют размерность [Э/µ_в]. Под термином «сверхтонкое поле» понимается магнитное поле, наведенное на ядре за счет сверхтонкого взаимодействия, измеряемое в эрстедах [Э].

В соответствии с гамильтонианом (4.1) энергия взаимодействия электронного и ядерного спина может быть выражена через усредненные по времени электронные $\langle \vec{\mu} \rangle$ и ядерные $\langle \vec{\mu}_n \rangle$ магнитные моменты: $U_{HFI} = -\langle \vec{\mu}_n \rangle A_{\alpha\alpha} \langle \vec{\mu} \rangle$. Тогда сверхтонкое локальное поле, наведенное на ядре за счет взаимодействия с электронами 3*d* оболочками, равно $\vec{H}_{loc} = \frac{\partial U_{HFI}}{\partial \vec{\mu}_n} = A_{\alpha\alpha} \langle \vec{\mu} \rangle = A_{\alpha\alpha} \chi_F \vec{H}_0$. Таким образом, константа сверхтонкого взаимодействия может быть измерена в парамагнитном состоянии на основе данных ЯМР и магнитной восприимчивости:

$$A_{\alpha\alpha} = \frac{\Delta H_{loc}}{H_0 \Delta \chi_F} = \frac{\Delta K_{\alpha\alpha}}{\Delta \chi_F}.$$
(4.2)

Используя данные по магнитной восприимчивости из работы [72] и данные ЯМР, было получено, что изотропная часть тензора сверхтонкого взаимодействия $A_{iso} = \frac{\Delta K/2}{\Delta \chi_F} \approx \frac{3.6 \cdot 10^{-2} \cdot 0.5 \cdot 9.27 \cdot 10^{-21}}{1.03 \cdot 10^{-4} \cdot 193.5/6.022 \cdot 10^{23}} = 5.1(2) \,^{\kappa \Im}/\mu_B$, фактор 2 в формуле учитывает, что локальное поле наведено от двух соседних ионов марганца, а восприимчивость приведена на формульную единицу (один ион марганца).

Сверхтонкое магнитное поле, обусловленное контактным взаимодействием Ферми с одним локализованным электроном на 2*s* орбитали может быть рассчитано численными методами и выражено через плотность состояний волновой функции в следующем виде:

$$H_{FC}(2s) = \mu_B \frac{8\pi}{3} | \phi_{2s}(0) |^2.$$
(4.3)

Следует отметить, что в записи формулы опущен множитель $\frac{1}{2}g \approx 1$, где $\frac{1}{2}$ – спин электрона с величиной g = 2. В работе [152] используется значение $|\phi_{2s}(0)|^2 = 52 \cdot 10^{24} \,\mathrm{cm}^{-3}$, что соответствует $H_{FC}(2s) = \frac{8 \cdot 3 \cdot 14}{3} \cdot 9 \cdot 21 \cdot 10^{-21} \cdot 52 \cdot 10^{24} = 4.036 \cdot 10^6 \,\mathrm{S}$, в работе [153] приводится значение в единицах Боровского радиуса | $\phi_{2s}(0)$ |²= 8.669 а.u⁻³. На основании этих данных, $H_{FC}(2s) = \frac{8\cdot3.14}{3}9.21 \cdot 10^{-21} \cdot 8.669 \cdot \frac{1}{(5\cdot291\cdot10^{-9})^3} = 4.545 \cdot 10^6$ Э. По данным работы [154] | $\phi_{2s}(0)$ |²= 7.64 а.u⁻³ для конфигурации 2s2p4 и | $\phi_{2s}(0)$ |²= 7.24 а.u⁻³ для конфигурации 2s2p5, что соответствует полям $H_{FC}(2s) = 4.004 \cdot 10^6$ Э и $H_{FC}(2s) = 3.794 \cdot 10^6$ Э соответственно. Здесь и в дальнейшем для численных расчетов мы используем значение $H_{FC}(2s) = 4\cdot10^6$ Э.

Для оценки степени спиновой поляризации на орбитали введем параметр $f_s = \left|\psi_{2s}^{\uparrow}(0)\right|^2 - \left|\psi_{2s}^{\downarrow}(0)\right|^2$, характеризующий перенос спиновой плотности с $Mn(e_g)$ на O(2s) орбиталь. Значение $f_s = 1$ означает, что перенесенный суммарный магнитный момент составляет один $\vec{\mu}_B$, что может соответствовать одному локализованному электрону на 2s орбитали. Тогда следуя работам [152; 155; 156] локальное поле, наведенное на ядре кислорода от двух соседних ионов Mn в соединении $Pr_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$, можно записать в следующем виде :

$${}^{17}\vec{\boldsymbol{H}}_{loc,iso} = \sum_{i=1}^{2} A_{i,iso} \left\langle \vec{\boldsymbol{\mu}}_{i}(\mathrm{Mn}) \right\rangle = H_{FC}(2s) \cdot f_{s} \frac{\left\langle \vec{\boldsymbol{\mu}}(\mathrm{Mn}) \right\rangle}{gS_{z}\mu_{B}}, \tag{4.4}$$

где $\langle \vec{\mu}(Mn) \rangle$ – средний магнитный момент на атоме марганца, множитель $\frac{\langle \vec{\mu}(Mn) \rangle}{gS\mu_B}$ учитывает изменение магнитного момента от температуры, являясь, по сути, нормировочным коэффициентом к не усредненному по времени магнитному моменту $\vec{\mu}_{eff}$, $gS_z = 3.5$. Мы определили, что степень спиновой поляризации на *s*-орбитали составляет ${}^{17}f_s = \frac{2gSA\mu_B}{H_{FC}(2s)} \approx \frac{2\cdot3.5\cdot5.1\cdot10^3}{4\cdot10^6} = 0.89(10)\%$.

На рисунке 4.3 представлены спектры ЯМР ¹⁷О, полученные при различных температурах в соединениях $Bi_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$ и $Br_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$ в парамагнитном состоянии. Все измерения проводились при охлаждении от высокой температуры для избежания эффектов гистерезиса. На основании данных по измерению сопротивления [22; 157], при охлаждении образцов $Bi_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$, $Br_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$ во внешнем магнитном поле подавление перехода в состояние зарядового упорядочения не наблюдается.



Рисунок 4.3 – Спектры ЯМР ¹⁷О в соединениях Ві_{0.5}Са_{0.5}MnO₃ и Ві_{0.5}Sr_{0.5}MnO₃ в парамагнитном состоянии [A13]. Штрихпунктирная линия представляет аппроксимацию позиций пиков спектров функцией $K_0 + a/(T - \theta)$ для температур выше T_{CO} .

При температуре выше T_{CO} в состоянии зарядового беспорядка спектры ¹⁷О для двух соединений демонстрируют наличие только одной линии. При уменьшении температуры сдвиг ¹⁷K и, соответственно, наведенное локальное поле на ядрах кислорода уменьшается и подчиняется закону Кюри-Вейса ¹⁷K ~ h_{loc} ~ $(T - \theta)^{-1}$ с положительной константой θ , указывающей на присутствие ферромагнитных корреляций магнитных моментов Mn. Для соединения Bi_{0.5}Ca_{0.5}MnO₃ было определено $\theta = 170(10)$ K, а для Bi_{0.5}SrMnO₃ $\theta = 250(10)$ K.

Для определения константы сверхтонкого взаиможействияального поля мы воспользовались данными магнитной восприимчивости, приведенных в работе [84; 158] и получили значения $A = \frac{\Delta K/2}{\Delta \chi_F} \approx \frac{1.61 \cdot 10^{-2} \cdot 0.5 \cdot 9.27 \cdot 10^{-21}}{3.47 \cdot 10^{-5} \cdot 227/6.022 \cdot 10^{23}} \approx 5.7(2)^{\kappa 9}/\mu_{\rm B}$ для ${\rm Bi}_{0.5}{\rm Ca}_{0.5}{\rm MnO}_3$ и $A = \frac{\Delta K/2}{\Delta \chi_F} \approx \frac{0.96 \cdot 10^{-2} \cdot 0.5 \cdot 9.27 \cdot 10^{-21}}{5.6 \cdot 10^{-3} \cdot 1/6.022 \cdot 10^{23}} \approx 4.8(2)^{\kappa 9}/\mu_{\rm B}$ для ${\rm Br}_{0.5}{\rm Sr}_{0.5}{\rm MnO}_3$. Зависимость сдвига ЯМР ¹⁷О от магнитной восприим-



Рисунок 4.4 – Зависимость сдвига ЯМР ¹⁷О от магнитной восприимчивости выраженную на формульную единицу в соединениях PrCa_{0.5}MnO₃, Bi_{0.5}Ca_{0.5}MnO₃ и Br_{0.5}Sr_{0.5}MnO₃.

чивости выраженную на формульную единицу в соединениях $PrCa_{0.5}MnO_3$, $Bi_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$ и $Br_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$ приведена на рисунке 4.4 и значения величин температуры T_{CO} , параметра θ и констант сверхтонкого взаимодействия A сведены в таблице 4.1.

Для редкоземельных составов RE_{0.5}(Ca, Sr)_{0.5}MnO₃ было установлено [82], что меньший радиус катиона (рисунок 1.5) способствует локализации e_g дырок, тем самым увеличивается температура перехода в состояние зарядового упорядочения T_{CO} . В то же время для манганитов Bi_{0.5}(Ca, Sr)_{0.5}MnO₃ подобные корреляции между T_{CO} и фактором толерантности Гольдшмидта $t = r_A + r_0/\sqrt{2}(r_{B+}r_0)$ не наблюдается [83]; здесь r_A – радиус катиона Pr или Bi, r_B – радиус катиона

Таблица 4.1 – Значения величин температуры зарядового упорядочения T_{CO} , параметра θ при аппроксимации температурной зависимости сдвига формулой $K = K_0 + a/(T - \theta)$ и константы сверхтонкого взаимодействия A для соединений $Pr_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$, $Bi_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$, $Bi_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$.

	$Pr_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$	$\operatorname{Bi}_{0.5}\operatorname{Ca}_{0.5}\operatorname{MnO}_3$	$\operatorname{Bi}_{0.5}\operatorname{Sr}_{0.5}\operatorname{MnO}_3$
T_N, K	170 K	140 K	$155\mathrm{K}$
T_{CO}, K	$240\mathrm{K}$	$325\mathrm{K}$	$475\mathrm{K}$
θ, K	$130(20) \mathrm{K}$	$170(10) \mathrm{K}$	$250(20) \mathrm{K}$
$A, \kappa Э/\mu_{\rm B}$	$5.1(2)$ к $^{9}/\mu_{ m B}$	$5.7(2)$ к $^{9}/\mu_{ m B}$	$4.8(2)$ к $^{9}/\mu_{B}$
$^{17}f_{s}$	0.89(2)%	0.99(2)%	0.82(2)%

Мп и r_0 – радиус аниона кислорода. На основе наших экспериментальных данных мы обнаружили, что значение константы сверхтонкого взаимодействия, которая характеризует перенос спиновой плотности с e_g орбитали марганца на *s* орбиталь кислорода, коррелирует с величиной фактора толерантности. При большем значении фактора толерантности наблюдается меньшее значение константы сверхтонкого взаимодействия. Таким образом, можно сделать вывод, что температура зарядового упорядочения, в частности аномальная большая температура для составов на основе висмута, не является следствием степени локализации e_q дырок.

На основе экспериментальных данных в соединениях $\Pr_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$, Bi_{0.5}Ca_{0.5}MnO₃, Bi_{0.5}Sr_{0.5}MnO₃ следует, что положение линии ЯМР в состоянии зарядового разупорядочения в парамагнитном состоянии в основном определяется изотропной частью сверхтонкого взаимодействия, возникающей в результате гибридизации Mn(3d) и O(2s) орбиталей. В идеальной структуре *Pbnm* не существует перекрытия орбиталей Mn(t_{2g}) – O(2s) вследствие их ортогональности, а e_g орбитали ионов Mn имеют довольно сильное перекрытие с s орбиталью соседнего кислорода. В дальнейшем мы ограничимся только эффектами перекрытия и ковалентности между Mn(e_g) и O(2s) орбиталями.

4.3 ЯМР ¹⁷О как убедительный зонд верификации моделей зарядового упорядочения в половинодопированных манганитах

В состоянии антиферромагнитного упорядочения при достаточно низких температурах, моменты Mn³⁺ и Mn⁴⁺ можно рассматривать как статические в масштабе времени ЯМР эксперимента. В этом случае выражение для локального поля, наведенное на ядрах кислорода за счет сверхтонкого контактного взаимодействия Ферми можно записать аналогично выражению



Рисунок 4.5 – Спектр ЯМР ¹⁷О в нулевом магнитном поле в соединении $Pr_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$ при температуре T = 4.2 K [A12].

4.4, следующим образом:

$${}^{17}H_{loc,iso} = H_{FC}(2s) \sum_{i=1}^{2} f'_{s,i}, \qquad (4.5)$$

где $f'_{s,i}$ – парциальный вклад наведенной спиновой поляризации от *i* соседнего магнитного иона, $H_{FC}(2s) = \frac{8\pi}{3}g\mu_B | \phi_{2s}(0) |^2 = 4 \cdot 10^6 \, \Im$ – сверхтонкое поле, наведенное от 2s оболочки с одним локализованным неспаренным электроном. Знак и величина переносимой спиновой поляризации обусловлена степенью ковалентной орбитали 2s(O) с частично заполненной/пустой $e_g(Mn)$ орбиталью [159]. Соответствующий интеграл перекрытия, определяемый скалярным произведением $S_s = \langle \psi_{2s(O)} | \psi_{e_g(Mn)} \rangle$, зависит в гораздо меньшей степени $|\Delta S_s/S_s| \leq 0.1$ от межатомного расстояния Mn – O – Mn , $d_{Mn-O} = 1.9 - 2.06 \, \text{Å}$ [72], чем от степени ковалентности $2s(O) - e_g(Mn)$ орбиталей. Таким образом, ¹⁷O ЯМР – чувствительный инструмент для изучения орбитальной конфигурации кислорода и марганца.

Спектр ЯМР ¹⁷О в соединении $Pr_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$ при температуре T = 4.2 K

126



Рисунок 4.6 – Типы зарядового/орбитального упорядочения в рамках ионной модели (левый верхний рисунок), и в модели зенеровских поляронов (правый верхний рисунок). Зигзагообразные цепочки с ферромагнитным упорядочением обозначены сплошной линией, штрихпунктирной линией обозначены границы элементарной ячейки, стрелками обозначены направления магнитных моментов в упорядоченной фазе при низкой температуре. На нижних рисунках представлены ожидаемые спектры ЯМР на ядрах кислорода для соответствующей модели.

в нулевом внешнем магнитном поле представлен на рисунке 4.5. Спектр записан в диапазоне частот от 15 МГц до 50 МГц и содержит только две линии. Особое внимание было уделено поиску сигнала в диапазоне частот 15 - 28 МГц (см.ниже), в этом диапазоне частот сигнала ЯМР обнаружено не было. Две линии спектра имеют максимум на частотах 31(1) МГц и 41(1) МГц, что соответствует локальному полю на ядрах кислорода ${}^{17}H_{loc} = \nu/{}^{17}\gamma = 54(2)$ кЭ и ${}^{17}H_{loc} = 71(2)$ кЭ соответственно. Относительные интенсивности линий равны 0.46 и 0.54.

Обсудим полученный спектр ЯМР в рамках двух возможных моделей зарядово-орбитального упорядочения. Как уже отмечалось во введении, для манганитов с половинным допированием в литературе описано как минимум две микроскопические модели зарядово-орбитального упорядочения. Первая модель, первоначально предложенная для La_{0.5}Ca_{0.5}MnO₃ [35], представляет собой чередование в шахматном порядке атомов Mn в плоскости *ab* с электронными конфигурациями $t_g^3 e_g^1$ и t_g^3 соответственно. Наряду с зарядовым упорядочение, нием в данном соединении реализуются орбитальное и спиновое упорядочение, как показано на рисунке 4.6. Альтернативная модель зарядово-орбитального упорядочения состоит в том, что электрон уже не принадлежит какому-либо одному иону, а распределен между двумя ионами марганца. Это приводит к формированию структуры в плоскости ab, получившей название зенеровские поляроны (Zener-polaron state) [69]. Таким образом, образуются димеры, так что оба иона марганца в связи Mn - O - Mn эквивалентны и имеют средний заряд +3.5. Так же, как и в предыдущей модели, в рамках одной цепочки магнитные моменты упорядочены ферромагнитно, соседние цепочки имеют антиферромагнитное упорядочение.

Можно выделить четыре группы неэквивалентных атомов кислорода, с различным зарядовым, орбитальным или спиновым окружением соседних ионов марганца [72; 160]. К первой группе относятся атомы кислорода в вершинах октаэдра MnO₆ (апикальный), расположенные между двумя ионами Mn³⁺ (O1 - позиция, см. рисунок 4.6), к второй группе относятся атомы, расположенные между Mn⁴⁺ (O2/O3-позиция), которые ферромагнитно упорядоченны и находятся в смежных *ab*-плоскостях. Третья группа образована кислородом (O4) в *ab*-плоскости антиферромагнитно упорядоченных соседних ионов Mn⁴⁺, Mn³⁺ от соседних зигзагообразных цепочек. Четвертая группа (O5) образована кислородом в *ab*-плоскости, расположенной между двумя ферромагнитно упорядоченными ионами Mn⁴⁺ и Mn³⁺ внутри цепочки.

Кислород в вершинах MnO₆ октаэдра (O1,O2/O3) расположен между двумя антиферромагнитно упорядоченными ионами марганца. Локальное магнитное поле ¹⁷ H_{loc} на атомах кислорода создается в основном за счет 2*s*-спиновой поляризации, перенесенной с атомов Mn из-за наличия перекрытия $e_g(Mn)-2s(O)$. Учитывая антиферромагнитное упорядочение соседних атомов марганца для позиций O1,02/O3 за счет взаимной компенсации, следует ожидать близкую к нулю спиновую поляризацию на кислороде и тем самым близкое к нулю наведенное локальное поле; таким образом, данная линия не может наблюдаться в экспериментах ЯМР в нулевом магнитном поле.

В рамках ионной модели в спектре ядерного магнитного резонанса ожи-

дается две линии, как это показано на рисунке 4.6. В плоскости *ab* имеется две неэквивалентные позиции кислорода О4 и О5 внутри и между зигзагами соответственно. В экспериментальном спектре на рисунке 4.5 низкочастотный пик $\nu = 31 \,\mathrm{MF}$ ц относится к позиции кислорода O4, а высокочастотный пик $\nu = 41 \,\mathrm{M}$ Гц к позиции О5. Действительно, для линии О5 наведенная спиновая поляризация максимальна, поскольку соседнии спины сонаправлены в отличее от позиции О4. В то же время для О4 мы ожидаем ненулевое локальное поле ¹⁷ H_{loc} по следующей причине: хотя спины Mn в соседних зигзагах антипараллельны, кислород O4 «зажат» между ${\rm Mn^{3+}}$ и ${\rm Mn^{4+}}$ с разными значениями магнитного момента. Так что переносимая поляризация этих двух ионов Mn не должна компенсироваться так же, как и для апикального кислорода (O1, O2/O3), и это приводит к существенному локальному полю, хотя и меньшему, чем для О5. Кроме того, предполагается, что спиновая поляризация от иона Mn⁴⁺ отрицательна из-за эффектов ковалентного смешивания с пустыми e_g орбиталями [159; 161]. Наведенное сверхтонкое локальное поле на позициях кислорода, по аналогии с формулой 4.5, может быть записано в следующем виде:

$${}^{17}H_{loc}(\text{O5}) = H_{FC}(2s)[f'_{s,3+} + f'_{s,4+}], \qquad (4.6)$$

$${}^{17}H_{loc}(\text{O4}) = H_{FC}(2s)[0.25f'_{s,3+} - f'_{s,4+}], \qquad (4.7)$$

где $f'_{s,3+}, f'_{s,4+}$ – парциальный вклад наведенной спиновой поляризация от ионов Mn³⁺ и Mn⁴⁺ соответственно, знак +/– в 4.6, 4.7 учитывает тот факт, что соседние магнитные моменты Mn³⁺ и Mn⁴⁺ ферромагнитно и антиферромагнитно корректированы. Фактор 0.25 означает, что для позиции O4 лепесток e_g орбитали ортогонален Mn – O связи, в то время как для O5 сонаправлен. Для $e_g(3z^2 - r^2)$ орбитали волновая функция имеет следующий вид: $\Psi_{l=2,m=0}(\theta, r) \sim (3\cos^2\theta - 1)e^{-r}$, тогда отношение интегралов $\frac{\int_{2}^{\frac{\pi}{2} + \delta\theta} \int_{0}^{\pi} \int_{0}^{\infty} (3\cos^2\theta - 1)e^{-r}d\theta d\varphi dr}{\int_{0}^{\delta\theta} \int_{0}^{2\pi} \int_{0}^{\infty} (3\cos^2\theta - 1)e^{-r}d\theta d\varphi dr}$ для ориентаций вдоль и перпендикулярно Mn – O связи равно 0.25.

В случае реализации модели зенеровского полярона вымышленный спектр ЯМР должен состоять из четырех линий, как показано на правом нижнем рисунке 4.6. В плоскости *ab* для данной модели имеется четыре неэквивалентных позиции кислорода O4a, O4b, O5a O5b. Несмотря на то, что в данной модели атом кислорода окружают эквивалентные ионы марганца с зарядом +3.5, неэквивалентность возникает за счет различного взаимного направления магнитных моментов ионов марганца, а также за счет пространственной ориентации e_g орбиталей. Ожидаемые наведенные сверхтонкие поля можно записать в следующем виде:

$${}^{17}H_{loc}(\text{O5}a) = H_{FC}(2s)[f'_{s,3.5+} + f'_{s,3.5+}], \qquad (4.8)$$

$${}^{17}H_{loc}(\text{O5}b) = H_{FC}(2s)[f'_{s,3.5+} + 0.25 \cdot f'_{s,3.5+}], \qquad (4.9)$$

$${}^{17}H_{loc}(\text{O4}a) = H_{FC}(2s)[f'_{s,3.5+} - 0.25 \cdot f'_{s,3.5+}], \qquad (4.10)$$

$$^{17}H_{loc}(\text{O4}b) = H_{FC}(2s)[0.25 \cdot f'_{s,3.5+} - 0.25 \cdot f'_{s,3.5+}] = 0.$$
 (4.11)

Все эти четыре линии должны иметь одинаковую интенсивность и соотноситься по частотам, как: ν_{O5a} : ν_{O5b} : $\nu_{O4a} = 1$: 0.625 : 0.375, $\nu_{O4b} = 0$. Принимая во внимание количество пиков, а также положение пиков, предсказанный спектр в случае модели зенеровского полярона не согласуется с экспериментальным, представленным на рисунке 4.6.

В итоге мы показали, что эксперименты по ядерному магнитному резонансу на ядрах кислорода могут обеспечивать убедительный зонд для выявления особенностей магнитного состояния на атомах Mn, орбитального и зарядового упорядочения. Анализ количества наблюдаемых линий в спектре ЯМР в нулевом поле в антиферромагнетике в состоянии зарядового упорядочения показывает, что для полудопированного соединения $\Pr_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$ ионная модель, представляющая из себя чередование в шахматном порядке атомов Mn в плоскости *ab* с электронными конфигурациями $t_g^3 e_g^1$ и t_g^3 , наиболее предпочтительна по сравнению с моделью зенеровских поляронов.

4.4 Формирование фаз зарядового упорядочения в парамагнитном состоянии

При температуре ниже температуры зарядового упорядочения T_{CO} спектр ¹⁷О в $Pr_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$ существенно уширяется и расщепляется на две части, как показано на рисунке 4.1 в разделе 4.2. Низкочастотная часть спектра в диапазоне $K = (-2 \div 10)\%$ представляет из себя асимметричную линию, ее ширина постепенно уменьшается по мере приближения к температуре магнитного упорядочения T_N . Высокочастотная часть спектра примерно в два раза больше по интегральной интенсивности и имеет довольно сложную форму, центр тяжести смещен на чрезвычайно большой положительный сдвиг K >20%, и при температуре около температуры Нееля $T_N = 170$ K спектр вновь расщепляется на две широкие линии. Эти линии имеют равную интенсивность и имеют сдвиги $K \approx 40\%$ и $K \approx 55\%$ соответственно. В диапазоне температур выше точки Нееля и ниже T_{CO} эти две линии не разрешены, но хорошо прослеживается зарождение этих линий, что означает формирование фазы зарядового и орбитального упорядочения.

Соотношение интенсивностей трех наблюдаемых линий при температуре вблизи точки перехода в антиферромагнитное состояние приблизительно равны, при сравнении с ожидаемой интенсивностью на основе структурного соотношения 1: 1: 2: 2 можно сделать предположение, что одна из трех линий является суммой линий от позиций O1 и O2/O3. Следуя логике сопоставления линий, описанной в предыдущем разделе 4.3, низкочастотную линию вблизи нулевого сдвига мы приписываем к апикальным (O1 и O2/O3) позициям. Это сопоставление сделано на основании того, что магнитный сдвиг линии мал и локальное поле, наведенное на ядре, сравнимо по величине с классическим дипольным полем ($H_{dip} = 2 \frac{\langle \mu(\mathrm{Mn}) \rangle}{r_{\mathrm{Mn-O}}^3} \approx 1.3 \,\mathrm{kS}$). Для позиций кислорода на апикальных участках (O1/ O2/O3) сверхтонкие магнитные сдвиги значительно уменьшены, так как оба соседних иона Mn находятся в одном и том же валентном состоянии и магнитные моменты $g_e \mu_B \langle s_z \rangle$ антиферромагнитно



Рисунок 4.7 – Относительная интенсивность линии ЯМР ¹⁷О атомов кислорода, находящихся в зарядово–неупорядоченной фазе в парамагнитном состоянии оксида $Pr_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$.

упорядоченны и, тем самым, взаимно компенсируются. Две остальные высокочастотные линии мы относим к кислороду в позициях в плоскости *ab* (O4,O5). Линия, демонстрирующая наибольший сдвиг, может быть отнесена к кислороду, расположенному в O5 позициях, тогда как линия с наименьшим сдвигом обусловлена кислородом, расположенным в O4-поициях.

На рисунке 4.7 показана температурная зависимость относительной интенсивности линии ЯМР ¹⁷О атомов кислорода, находящихся в зарядово неупорядоченной фазе в парамагнитном состоянии оксида $Pr_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$. Относительная интенсивность этой линии уменьшается с температурой и становится пренебрежимо малой только вблизи температуры антиферромагнитного упорядочения $T_N = 170$ К. Это может означать, что почти до T_N существуют области зарядового беспорядка в общей матрице в состоянии зарядового упорядочения парамагнитной фазы.

На рисунке 4.8 представлены спектры ЯМР ¹⁷О в соединениях $Bi_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$ и $Bi_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$ в парамагнитном состоянии в диапазоне от температуры перехода в состояние зарядового упорядочения T_{CO} до точки Нееля T_N . Для $Bi_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$ спектры ¹⁷О ниже температуры T_{CO} существенно изменяются.



Рисунок 4.8 – Спектры ЯМР ¹⁷О в соединении $Bi_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$ и $Bi_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$ в парамагнитном состоянии [A13]. Штрихпунктирная линия представляет аппроксимацию позиций пиков спектров функцией $K_0 + a/(T - \theta)$ для температур выше T_{CO} .

Кроме того, форма линии, показанная на рисунке 4.9, становится чрезвычайно чувствительной к временной задержке τ_{del} между возбуждающими импульсами в импульсной последовательности $(\frac{\pi}{2}) - \tau_{del} - (\frac{\pi}{2})$. Мы обнаружили, что скорость спин-спиновой релаксации различна в разных точках спектра ЯМР, и это изменение достаточно сильное. На рисунке 4.9 приведена скорость спин-спиновой релаксации ¹⁷ T_2 в зависимости от частоты. Так, например, на высокочастотной и низкочастотной части ¹⁷ T_2 отличается почти в 10 раз. На основании этой информации мы попытались реконструировать спектр, аппроксимируя интенсивность спинового эха на $\tau_{del} = 0$. На рисунке 4.9 приведены спектры, измеренные при достаточно короткой задержке $\tau_{del} = 12$ мкс(на графике они обозначены сплошной линией), а также спектры при большой задержке между регистрирующими импульсами $\tau_{del} = 100$ мкс, обозначенные квадратами. Как это и следует из частотной зависимости ¹⁷ T_2 , два вида спектров, записанных при разных условиях, существенно отличаются, высокочастотная часть спектра



Рисунок 4.9 – Эволюция спектров ¹⁷О для $Bi_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$, демонстрирующая расщепление спектра на две линии при переходе ($T_{CO} = 325 \text{ K}$) из зарядо-неупорядоченной фазы в состояние зарядового упорядочения в парамагнитной фазе и частотная зависимость скорости спин-спиновой релаксации для $Bi_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$ при температуре T = 170 K [A13].

практически не детектируется при задержке $\tau_{del} = 100$ мкс; таким образом спектр при данной задержке можно рассматривать исключительно от позиции O4 кислорода. Предполагая, что интенсивность спинового эха пропорциональна $\sim \exp(\frac{-2\tau_{del}}{T_2})$, мы аппроксимировали спектры при разных задержках на $\tau_{del} = 0$ и вычли один из другого, получив, таким образом, разностный спектр от позиции O5 кислорода. Как уже отмечалось выше, такая особенность проявляется только начиная с определенной температуры ниже T = 320 K, именно эту температуру можно считать температурой перехода в состояние зарядового упорядочения, определенную методом ЯМР, что согласуется с данными, полученными другими методами [84]. Здесь мы привели данные по реконструкции спектров только для соединения Bi_{0.5}Ca_{0.5}MnO₃. Следует отметить, что для соединения Bi_{0.5}Sr_{0.5}MnO₃ наблюдается аналогичный эффект зависимости ¹⁷T₂ от частоты, который начинает проявляться при температуре



Рисунок 4.10 – Температурная зависимость скорости спин-спиновой релаксации в парамагнитной и антиферромагнитной фазах: ▲ - в Bi_{0.5}Ca_{0.5}MnO₃ в нулевом магнитном поле на позициях кислорода O4, ■ - в Bi_{0.5}Ca_{0.5}MnO₃ в поле $H_0 = 50 \text{ k}$, ● - в Bi_{0.5}Sr_{0.5}MnO₃ в поле $H_0 = 120 \text{ k}$ [A13].

ниже точки перехода в состояние зарядового упорядочения. Также необходимо отметить, что при понижении температуры, как показано на рисунке 4.9, расстояние между пиками О4 и О5 позиций кислорода возрастает, что свидетельствует о формировании фазы зарядового/орбитального порядка.

Для того, чтобы понять, почему ниже температуры перехода в состояние зарядового упорядочения высокочастотную часть спектров $Bi_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$ и $Bi_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$, в отличие от $Pr_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$, трудно детектировать, мы произвели температурные измерения времени спин-спиновой релаксации на ядрах ¹⁷О в обоих фазах, где наблюдается зарядовое упорядочение, в парамагнитной и антиферромагнитной фазе. На рисунке 4.10 представлены результаты этого эксперимента. Скорость спин-спиновой релаксации ¹⁷ T_2^{-1} для соединения $Bi_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$, измеренная в нулевом внешнем магнитном поле на низкочастотном пике соответствующей О4 позиции кислорода, показана на рисунке в виде треугольников. Видно, что для этой позиции наблюдается резкое возрастание скорости спин-спиновой релаксации при увеличении температуры, при изменении температуры от T = 4.2 K до T = 40 K наблюдаемое изменение составляет почти порядок, величина скорости спин-спиновой релаксации при температуре T = 40 К составляет меньше 20 мкс. Также на этом графике приведены данные по скорости спин-спиновой релаксации для апикального кислорода в соединениях Bi_{0.5}Ca_{0.5}MnO₃ и Bi_{0.5}Sr_{0.5}MnO₃. Для данной позиции также наблюдается возрастание величины ${}^{17}T_2^{-1}$ в этом же температурном диапазоне, однако величина изменения намного меньше, чем для плоскостного кислорода. Таким образом, в состоянии зарядового упорядочения наблюдается достаточно низкое значение времени спин-спиновой релаксации для плоскостного кислорода в соединениях на основе Bi, что затрудняет детектирование сигнала от высокочастотной части спектра при температурах чуть выше гелиевых.

Данный эксперимент объясняет, почему в соединениях Bi_{0.5}Ca_{0.5}MnO₃ и Bi_{0.5}Sr_{0.5}MnO₃ не обнаружены линии от позиций O4 и O5 в парамагнитной фазе в состоянии зарядового упорядочения, которые хорошо наблюдаются при очень низкой температуре, как приведено на рисунке 4.13 в разделе 3.14 и будет подробнее обсуждаться ниже.

4.5 Зарядовое и орбитальное упорядочение в антиферромагнитной фазе $Pr_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$ во внешнем магнитном поле

В парамагнитной фазе как в состоянии зарядового упорядочения, так и в состоянии зарядового беспорядка позиции кислорода O1 и O2/O3 в спектре ЯМР не разрешены, поскольку локальные поля, наведенные на кислороде, одинаковы. Различные локальные поля для апикального кислорода (O1, O2/O3) ожидаются только в магнитно упорядоченной фазе ниже температуры Нееля T_N . При наличии сильного магнитного поля $H_0 = 70$ кЭ происходит изменение ориентации магнитного момента под действием внешнего магнитного поля (кантинг). В этом случае неколлинеарные антиферромагнитно упорядоченные магнитные моменты атомов марганца в смежных *ab* плоскостях будут созда-



Рисунок 4.11 – Спектры ЯМР ¹⁷О в антиферромагнитной фазе во внешнем магнитном поле $H_0 = 70 \text{ k}$ Э в соединении $\Pr_{0.5}$ Са_{0.5}МпО₃ [A17].

вать на апикальном кислороде дополнительное локальное поле, зависящее от валентного состояния соседних атомов марганца. Для позиции O1 кислорода, имеющего два соседа Mn^{3+} с почти заполненной e_g орбиталью, наведенное магнитное поле будет больше, чем для позиции кислорода O2/O3, у которой в окружении два иона марганца Mn^{4+} с меньшим магнитным моментом.

Действительно, как показано на рисунке 4.11, при температуре T = 100 К низкочастотная линия, относящаяся к апикальному кислороду, расщепляется на две линии примерно равной интенсивности. Данные спектры были записаны при слабоупакованном порошке в ампуле, и образец в сильном внешнем магнитном поле подвергся частичной ориентации $\vec{a}, \vec{b} || \vec{H}_0$, поэтому на данных спектрах отсутствует типичное уширение, характерное для порошковых спектров в магнитно упорядоченном состоянии. Отсутствие существенного ушире-

137



Рисунок 4.12 – Эволюция формы линии спектров апикального кислорода (O1, O2/O3) измеренных при различных длительностях радиочастотного импульса при температуре $T = 100 \,\mathrm{K}$ в антиферромагнитной фазе в соединении $\mathrm{Pr}_{0.5}\mathrm{Ca}_{0.5}\mathrm{MnO}_3$.

ния также свидетельствует о том, что локальное магнитное поле наводится в основном от ближайших соседей в состоянии зарядового и орбитального упорядочения, которое было полностью сформировано в парамагнитной фазе при температуре Нееля T_N . Следует отметить, что наблюдаемое расщепление $\Delta \nu = 4 \,\mathrm{MFu}$ не является результатом классических дипольных полей от соседних ионов Mn, поскольку их эффективные магнитные моменты слишком малы: $\mu_{3+} = 3.18 \mu_B$, $\mu_{4+} = 2.7 \mu_B$ [72]. Экспериментально обнаруженное расщепление линии для апикального кислорода является дополнительным аргументом в пользу ионной модели зарядового упорядочения в соединении $\mathrm{Pr}_{0.5}\mathrm{Ca}_{0.5}\mathrm{MnO}_3$, поскольку основная причина различных наведенных полей на позициях O1 и O2/O3 - разное валентное состояние соседних атомов марганца.

Высокочастотная часть спектра от плоскостного кислорода в позициях О4 и О5 расщеплена на две линии с частотами 57.5(2) МГц и 64.0(2) МГц и практически не изменяется для трех температур, представленных на рисунке 4.11. Это в очередной раз свидетельствует о том, что состояние зарядового и орбитального упорядочения было полностью сформировано в парамагнитной фазе при температуре Нееля Т_N. Соответствующий сдвиг, выраженный в единицах магнитного поля, равен соответственно $\Delta H_{\mathrm{O4}} = \nu/^{17}\gamma - H_0 = 28.8\,\mathrm{k}\Theta$ и $\Delta H_{\mathrm{O5}} = 40.8\,\mathrm{k}$ Э. Как было показано выше, наведенное локальное поле на атомах кислорода в плоскостных позициях О4 и О5, определенное на основе экспериментов в нулевом магнитном поле, составляет ¹⁷ $H_{loc,O4} = 54(2)$ кЭ и ${}^{17}H_{loc,O5} = 71(2)$ кЭ. Локальное поле, полученное на основе ЯМР данных в внешнем магнитном поле $H_0 = 70 \,\mathrm{kS}$, в 1.7 раз превышают величину сдвига в нулевом поле $\Delta H_{\rm O4}$, $\Delta H_{\rm O5}$. Столь большое отличие связано с теми же двумя причинами, в следствие которых наблюдается расщепление спектра ЯМР для апикальных позиций кислорода: частичная ориентация образца вдоль $ec{a}, ec{b} ert H_0$ и изменение ориентации магнитного момента под действием внешнего магнитного поля. Действительно, если в случае ориентации образца внешнее магнитное поле направлено перпендикулярно магнитным моментам на атомах марганца, то результирующее суммарное поле, в котором находится ядро, с учетом кантинга на угол α , может быть выражено следующим образом: $H_{\Sigma} =$ $H_0 + \Delta H = \sqrt{H_0^2 + H_{loc}^2 + 2 \cdot H_0 H_{loc} \sin \alpha}$. На основании экспериментальных данных в нулевом внешнем магнитном поле можно оценить угол изменения ориентации магнитного момента под действием внешнего магнитного поля $H_0 = 70 \,\mathrm{k}$ Э: $\alpha = \arcsin \frac{(70+40.8)^2 - 70^2 - 71^2}{2 \cdot 70 \cdot 71} = 14^\circ$. Полученный угол кантинга также согласуется по порядку величины с величиной расщепления линии, соответствующей апикальному кислороду $\Delta \nu = 4 \,\mathrm{M}\Gamma$ ц.

При температуре ниже T = 110 К при записи спектров в $Pr_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$ было обнаружено, что оптимальная длительность импульса радиочастотного импульса различается примерно в два раза для правого и левого расщепленного пика апикального кислорода, как это показано на рисунке 4.12. Такая же особенность был обнаружена и для высокочастотной части спектра от позиций O4/O5 плоскостного кислорода, когда эти линии разрешены. Обнаруженный эффект усиления спинового эха на немагнитном ионе кислорода, характерный, как правило, для магнитных ионов, может свидетельствовать о довольно сильном изотропном сверхтонком взаимодействием между ядерным спином ¹⁷О и электронно-спиновой системой атомов марганца Mn в состоянии дальнего антиферромагнитного спинового упорядочения.

4.6 Зарядовое и орбитальное упорядочение в антиферромагнитной фазе в $Pr_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$, $Bi_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$, $Bi_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$ в нулевом магнитном поле

На рисунке 4.13 представлены спектры на ядрах кислорода ¹⁷О ЯМР во внешнем нулевом поле в состоянии антиферромагнитного упорядочения для соединений Pr_{0.5}Ca_{0.5}MnO₃, Bi_{0.5}Ca_{0.5}MnO₃, Bi_{0.5}Sr_{0.5}MnO₃, записанные при температуре $T = 4.2 \,\mathrm{K}$. Все три спектра представляют собой два выраженных широких пика, позиции их максимумов приведены в таблице 4.2. Стоит отметить, что в обоих манганитах на основе Ві спектр ЯМР в нулевом внешнем магнитном поле демонстрирует частичное перекрытие низкочастотной части спектра ²⁰⁹Ві и спектра ¹⁷О. В этом диапазоне параметры импульсной последовательности для регистрации спинового эха были выбраны такими, чтобы отношение сигнала ЯМР ¹⁷О к сигналу ²⁰⁹Ві было максимально, $^{17}Int/^{209}Int > 10$. Более того, мы сравнили спектры ²⁰⁹Ві, полученные для обогащенного ¹⁷О ${\rm Bi}_{0.5}{\rm Ca}_{0.5}{\rm MnO}_3$ и того же самого соединения с натуральным содержанием изотопа кислорода. В этом случае спектры были записаны при условиях, когда сигнал от висмута не подавлялся. Мы обнаружили, что разница спектров достаточно хорошо воспроизводит линию двух пиков формы, а также каждого положения пика спектра ¹⁷О. Таким образом, нам удалось достаточно точно выделить ЯМР сигнал кислорода из суммы сигналов висмута и кислорода.

Как было показано в предыдущем разделе, в ионной модели зарядово-орбитального упорядочения, которая представляет собой чередование в шахматном



Рисунок 4.13 – Спектры ЯМР ¹⁷О в нулевом поля для соединений $Pr_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$, $Bi_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$, $Bi_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$, выполненные при температуре T = 4.2 K [A13; A17].

порядке атомов Mn в плоскости ab с электронными конфигурациями $t_g^3 e_g^1$ и t_g^3 , локальное поле, наведенное на ядрах кислорода, может быть записано следующим образом:

$${}^{17}H_{loc}(\text{O5}) = H_{FC}(2s)[f'_{s,3+} + f'_{s,4+}], \qquad (4.12)$$

$$^{17}H_{loc}(\text{O4}) = H_{FC}(2s)[0.25f'_{s,3+} - f'_{s,4+}].$$
 (4.13)

Решая систему уравнений (4.12), (4.13) и принимая в расчет значения локального магнитного поля, наведенного на ядрах кислорода, можно оценить величину переноса спиновой плотности раздельно, от каждого соседнего марганца. Полученные значения приведены в таблице 4.2. Это согласуется с тем, что O(2s)-поляризация обеспечивается преимущественно сигма-перекрытием с e_g орбиталями Mn из-за принципа Паули e_g орбиталь в Mn³⁺

	$Pr_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$	$\operatorname{Bi}_{0.5}\operatorname{Ca}_{0.5}\operatorname{MnO}_3$	$\operatorname{Bi}_{0.5}\operatorname{Sr}_{0.5}\operatorname{MnO}_3$
$^{17}\nu(O4)$	30 МГц	31 МГц	28 МГц
$^{17}H_{loc}({ m O4})$	52 кЭ	54 кЭ	48.5 кЭ
$^{17}\nu(O5)$	40 МГц	40 МГц	36 МГц
$^{17}H_{loc}({ m O5})$	69 кЭ	69 кЭ	62 кЭ
$f'_{s,3+}$	2.42(10)%	2.46(10)%	2.21(10)%
$f'_{s,4+}$	-0.69(10)%	-0.73(10)%	-0.66(10)%

Таблица 4.2 – Значения максимума пика и наведенного локального поля на позициях кислорода О4 и О5 в соединениях $Pr_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$, $Bi_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$, $Bi_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$.

дает более сильную поляризацию, чем в случае ${
m Mn}^{4+}$, где оба $2s_{\uparrow}$ и $2s_{\downarrow}$ - электрона кислорода могут практически переходить на Mn⁴⁺ орбиталь, так что чистая поляризация кислорода из-за ковалентности с ${\rm Mn}^{4+}$ будет меньше, чем для Mn^{3+} . Отрицательное значение $f_{s,4+}$ и положительное $f_{s,3+}$ значение величин указывает на то, что система стремится к «перекачке» спиновой плотности через кислород от иона Mn³⁺ к иону Mn⁴⁺. Большая разница в спиновых плотностях, переносимых из ионов Mn³⁺/Mn⁴⁺, указывает на существенную делокализацию e_q дырки в гибридизованной $e_q({\rm Mn}^{3+}) \rightarrow$ $2p_{\sigma}(O)$ орбитали [68]. Это также показывает, что чисто ионный подход, где e_q дырка полностью локализована на ионе Mn^{3+} , является очень грубым приближением для детального описания зарядового и орбитального фактора. В разделе 4.2 отмечалось, что в состоянии зарядового беспорядка в парамагнетике прослеживается корреляция между константой сверхтонкого взаимодействия, характеризующей перенос спиновой плотности с e_g орбитали марганца на s орбиталь кислорода и величиной фактора толерантности Гольдшмидта. Так, для соединения Bi_{0.5}Ca_{0.5}MnO₃ обнаружено максимальное значение сверхтонкого поля, а для соединения Bi_{0.5}Sr_{0.5}MnO₃ – минимальное. Для антиферромагнитной фазы в состоянии зарядового упорядочения прослеживается аналогичная тенденция (см. таблицу 4.2): при большем значении фактора толерантности наблюдается меньшее значение $f_{s,3+}$ и $f_{s,4+}$. Таким образом, можно сделать вывод, что температура зарядового упорядочения, в частности аномально большая температура для составов на основе висмута, не является следствием

степени локализации e_g дырок. Если рассматривать спиновую поляризацию для каждой позиции О4 и О5, то мы имеем, например, для $\Pr_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$ $f_{s,O4} = 0.25f'_{s,3+} - f'_{s,4+} = 1.29(10)\%$ $f_{s,O5} = f'_{s,3+} + f'_{s,4+} = 1.73(10)\%$, в то же время в состоянии зарядового беспорядка в парамагнитной области было получено меньшее значение: $f_s = 0.89(10)\%$. Таким образом, можно утверждать, что при переходе из парамагнитной фазы в антиферромагнитную фазу в состоянии зарядового упорядочения происходит изменение характера перекрытия орбиталей кислорода и марганца.

Как уже отмечалось выше, в разделе, посвященном обсуждению наиболее предпочтительной модели зарядового упорядочения, для соединений Bi_{0.5}Ca_{0.5}MnO₃, Bi_{0.5}Sr_{0.5}MnO₃ (рисунок 4.13) не проводился целенаправленный поиск низкочастотной линии в широком частотном диапазоне. Отсутствие ЯМР сигнала в этой области является существенным аргументом в пользу ионной модели зарядового упорядочения. Несмотря на это абсолютные значения резонансных частот линий кислорода для трех соединений Pr_{0.5}Ca_{0.5}MnO₃, Bi_{0.5}Ca_{0.5}MnO₃, Bi_{0.5}Sr_{0.5}MnO₃ очень близки, поэтому для соединений Bi_{0.5}Ca_{0.5}MnO₃, Bi_{0.5}Sr_{0.5}MnO₃ на основе ЯМР экспериментов в нулевом магнитном поле мы также делаем вывод о том, что ионная модель, представляющая собой чередование в шахматном порядке атомов Mn в плоскости *ab* с электронными конфигурациями $t_g^3 c_g^1$ и t_g^3 , наиболее предпочтительна по сравнению с моделью Зенеровских поляронов.

4.7 Нетипично большое сверхтонкое магнитное поле на ядрах Ві в соединениях Ві_{0.5}Са_{0.5}МnO₃ и Ві_{0.5}Sr_{0.5}MnO₃

На рисунке 4.14 представлены спектры ЯМР ²⁰⁹Ві в антиферромагнитной фазе для соединений Ві_{0.5}Ca_{0.5}MnO₃ ($T_N = 140$ K) [84] и Ві_{0.5}Sr_{0.5}MnO₃ ($T_N = 155$ K) [158]. Спектры получены в нулевом внешнем магнитном поле при температуре T = 4.2 K. Аномально большая ширина спектра, составляющая более 80 МГц, обусловлена в первую очередь большим квадрупольным



Рисунок 4.14 – Спектры ЯМР ²⁰⁹Ві в соединениях Ві_{0.5}Са_{0.5}МпО₃ и Ві_{0.5}Sr_{0.5}МпО₃ в внешнем нулевом магнитном поле при температуре *T* = 4.2 К (●) [A13]. Сплошная линия представляет собой результат компьютерного моделирования спектра. Узкие пики результат моделирования без учета распределения локального поля δ*H*_{loc} и квадрупольной частоты δν_Q.

моментом висмута ($^{209}Q = -0.35 \cdot 10^{-24} \,\mathrm{cm}^2$) и большим ядерным спином $^{209}I = 9/2$. Спектр получен посредством интегрирования спинового эха при различных резонансных частотах с шагом 1 МГц, интенсивность спектра была скорректирована множителем ν^{-2} .

Компоненты локального магнитного поля ${}^{209}\vec{H}_{loc}$, а также параметры градиента электрического поля (V_{ii}) : квадрупольная частота ${}^{209}\nu_Q = e^2 Q V_{ZZ}/21$ и параметр асимметрии ${}^{209}\eta = (V_{XX} - V_{YY})/V_{ZZ}$ – были определены методом точной диагонализации гамильтониана, включающего как магнитные, так и электрические квадрупольные взаимодействия ядер 209 Bi с учетом внутреннего локального магнитного поля и градиента электрического поля. Расчет выполнен в системе координат XYZ, где тензор электрического квадрупольного

144
Таблица 4.3 – Значения величин температуры зарядового упорядочения T_{CO} , параметра θ при апроксимации температурной зависимости сдвига формулой $K = K_0 + a/(T - \theta)$ и константы сверхтонкого взаимодействия A для соединений $Pr_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$, $Bi_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$, $Bi_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$.

	$\mathrm{Bi}_{0.5}\mathrm{Sr}_{0.5}\mathrm{MnO}_3$	$\operatorname{Bi}_{0.5}\operatorname{Ca}_{0.5}\operatorname{MnO}_3$
$^{209}H_{loc},$ кЭ	101(5)	85(5)
$H_X,$ кЭ	9	0
$H_Y,$ кЭ	37	33
<i>H</i> _Z , кЭ	94	78
$\delta H_{loc},$ кЭ	10	6
$ \nu_Q, M\Gamma$ ц	16(1)	14(1)
$\delta u_Q, M \Gamma$ ц	3	3
η	0.90(5)	0.75(5)

взаимодействия диагонален. Вычисленные переходы с $\Delta m_I = 1$ и $\Delta m_I = 2$ обозначены узкими пиками на рисунке 4.14, соответствующие результаты для $^{209}H_{\alpha\alpha}$, $^{209}\nu_Q$ и $^{209}\eta$ перечислены в таблице 4.3. При моделировании спектра мы предполагали наличие распределения локального поля, а также параметров градиента электрического поля, которые могут возникать из-за распределения заряда Bi/Sr или Bi/Ca. Функции распределения были взяты в виде гауссовской формы с соответствующей шириной δH_{loc} и $\Delta \nu_Q$. Моделированный спектр с учетом распределения параметров представлен на рисунке 4.14.

На основе экспериментальных данных определено, что частота центрального перехода ν_0 , соответствующая переходу $-\frac{1}{2} \leftrightarrow \frac{1}{2}$ для соединения $\operatorname{Bi}_{0.5}\operatorname{Ca}_{0.5}\operatorname{MnO}_3$, равна 65 МГц, а для соединения $\operatorname{Bi}_{0.5}\operatorname{Sr}_{0.5}\operatorname{MnO}_3$ равна 80 МГц. Данные значения резонансной частоты соответствуют очень большому локальному магнитному полю на ядрах Ві в состоянии антиферромагнитного упорядочения, $^{209}H_{loc} =$ $85 \,\mathrm{k}\Im$ и $^{209}H_{loc} = 101 \,\mathrm{k}\Im$ для $\operatorname{Bi}_{0.5}\operatorname{Ca}_{0.5}\operatorname{MnO}_3$ и $\operatorname{Bi}_{0.5}\operatorname{Sr}_{0.5}\operatorname{MnO}_3$ соответственно. Для сравнения, локальное поле на ядрах 139 La в соединении LaMnO₃ в состоянии антиферромагнитного упорядочения составляет порядка $^{139}H_{loc} =$ $3.5 \,\mathrm{k}\Im$ [162]. Кроме того, в ферромагнитно упорядоченном состоянии в полудопированном La_{0.5}Ca_{0.5}MnO₃ полностью поляризованные восемь ближайших моментов Mn создают на ядрах 139 La поле $^{139}H_{loc} = 36.3 \,\mathrm{k}\Im$ [151; 163], что намного меньше, чем наблюдалось в этом исследовании.



Рисунок 4.15 – Окружение атома Ві и направление магнитных моментов Mn в плоскости ab и bc в соединении $Bi_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$. [164].

По данным низкотемпературных $T = 1.5 \,\mathrm{K}$ нейтронографических исследований [164], в соединении Bi_{0.5}Sr_{0.5}MnO₃ может наблюдаться два типа магнитного упорядочения: тип А и СЕ'. Магнитное упорядочение А-типа должно приводить к полному подавлению локальных полей ²⁰⁹ H_{loc} на ядрах Ві, аналогично ситуации позиции La в LaMnO₃ [162]. Для типа CE' антиферромагнитное упорядочение приводит к тому, что перенос спиновой поляризации на атомы Bi происходит от четырех соседних Mn^{3+} (рисунок 4.15). Рассмотрим более подробно, почему при данном типе антиферромагнитного упорядочения перенос спиновой плотности происходит только от четырех соседей ${\rm Mn}^{3+},$ а от четырех соседей Mn⁴⁺ взаимно компенсируется. Атом Ві находится в центре псевдокубической решетки, окруженный восемью атомами марганца. В рамках пространственной группы *Pbnm* в плоскости *ac*, проходящей через Ві, располагаются четыре атома Mn^{4+} , а в плоскости bc – четыре атома Mn^{3+} . Рассмотрим эти две группы по отдельности. В соответствии с [164], магнитные моменты имеют следующие значения: $\vec{\mu_1}^{3+} = [2.1 \ 0 \ 1.4] \mu_B$, $\vec{\mu_2}^{3+} =$ $\begin{bmatrix} -2.1 & 0 & 1.4 \end{bmatrix} \mu_B, \ \vec{\mu_3}^{3+} = \begin{bmatrix} -2.1 & 0 & -1.4 \end{bmatrix} \mu_B, \ \vec{\mu_4}^{3+} = \begin{bmatrix} 2.1 & 0 & -1.4 \end{bmatrix} \mu_B,$ причем в одной псевдокубической решетке находится по два атома типа $\vec{\mu_1}^{3+}$, $\vec{\mu_2}^{3+}$, а в другой по два атома типа $\vec{\mu_2}^{3+}$, $\vec{\mu_3}^{3+}$. Таким образом результирующий магнитный момент на позиции висмута от четырех соседей Mn³⁺ составляет

 $\vec{\mu_4}^{3+} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 4 \cdot \mu_c \end{bmatrix}$. Для атома Mn⁴⁺ приводятся следующие значения магнитных моментов: $\vec{\mu_1}^{4+} = \begin{bmatrix} 1.6 & 0 & 1.6 \end{bmatrix} \mu_B$, $\vec{\mu_2}^{4+} = \begin{bmatrix} -1.6 & 0 & 1.6 \end{bmatrix} \mu_B$, $\vec{\mu_3}^{4+} = \begin{bmatrix} -1.6 & 0 & -1.6 \end{bmatrix} \mu_B$, $\vec{\mu_4}^{4+} = \begin{bmatrix} 1.6 & 0 & -1.6 \end{bmatrix} \mu_B$. В одной псевдокубической решетке находятся по два атома типа $\vec{\mu_1}^{3+}$, $\vec{\mu_3}^{3+}$, а в другой по два атома типа $\vec{\mu_2}^{3+}$, $\vec{\mu_4}^{3+}$. Таким образом происходит взаимная компенсация от атомов Mn⁴⁺. На основании этих рассуждений можно записать выражение для расчета константы сверхтонкого взаимодействия на катионе висмута в соединениях, имеющих структуру магнитного упорядочения типа CE':

$${}^{209}A_{HF} = \frac{{}^{209}H_{loc}}{4 \cdot \mu_c(\mathrm{Mn}^{3+})} = 18\,{}^{\mathrm{\kappa}\Im/\mu_{\mathrm{B}}}.\tag{4.14}$$

С учетом значения $\mu_c(Mn^{3+}) = 1.4 \,\mu_B$ величина константы сверхтонкого взаимодействия для Bi_{0.5}Sr_{0.5}MnO₃ составляет 18 ^кЭ/µ_в. Это значение превышает более чем в четыре раза соответствующее значение ${}^{139}A_{HF} = 4.5 \, {}^{\kappa \Im}/{}_{\mu_{\rm B}},$ полученное для La_{0.5}Sr_{0.5}MnO₃ в состоянии зарядового упорядочения [151]. Стоит отметить, что в манганитах на основе лантана 6sp орбиталь катиона (La³⁺) почти пуста, а в висмутсодержащих манганитах ион Bi⁺³ имеет два электрона в валентной оболочке 6*sp*. На основании этого в работе [151] было предложено, что 6s орбиталь La³⁺ может гибридизоваться с одной из трех $t_{2g}(Mn)$ атомных орбиталей, имеющих один неспаренный электрон, а в манганитах на основе Bi аналогичные $t_{2g}(Mn)$ -6s(Bi) орбитали перекрываются и являются одним из возможных способов переноса поляризации от ионов Mn к катиону Bi. Также возможен перенос спиновой поляризации Mn через $e_a(Mn) - 2p(O) - 6p(Bi)$ орбитали, но этот механизм менее эффективен с точки зрения обеспечения большого локального поля, сравнимого по величине с наблюдаемым. Действительно, соответствующее сверхтонкое поле, обусловленное поляризацией 6p оболочки, соответствует $H_{CP}(6p) \sim 300 \,\mathrm{k}\Im$ на электрон, что примерно на два порядка меньше, чем Ферми контактное сверхтонкое поле $H_{FC}(6s) \sim 2.6 \cdot 10^4 \,\mathrm{k}$ Э на электрон [154] [165]. Данный сценарий переноса спиновой плотности через 6р орбиталь привел бы к нереалистично высоко-

му значению параметра f_{6p} , характеризующий перенос *p*-волновой спиновой поляризации $f_{6p} = {}^{209}H_{loc}/H_{CP}(6p) \sim {}^{100}/300 = 33\%$. В случае $t_{2g}({
m Mn})$ $6s({
m Bi})$ перекрытия, большое Ферми контактное поле $H_{FC}(6s)$ дает гораздо более разумную оценку параметру $f_{6s} = \left|\psi_{6s}^{\uparrow}(0)\right|^2 - \left|\psi_{6s}^{\downarrow}(0)\right|^2$, характеризующему перенос 6*s*-волновой спиновой поляризации $f_{6s} = {}^{209}H_{loc}/H_{FC}(6s) \sim {}^{10^5}/2.6\cdot 10^7 =$ 0.38(2)% для ${
m Bi}_{0.5}{
m Sr}_{0.5}{
m MnO}_3$ и f_{6s} = $^{209}H_{loc}/H_{FC}(6s)$ ~ $^{8.5\cdot10^4}/1.8\cdot10^7$ = 0.33(2)% для Ca_{0.5}Sr_{0.5}MnO₃. Таким образом, можно предположить, что в соединениях ${\rm Bi}_{0.5}{\rm Sr}_{0.5}{\rm MnO}_3$ и ${\rm Bi}_{0.5}{\rm Ca}_{0.5}{\rm MnO}_3$ наблюдаемое очень большое ${}^{209}H_{loc}$, обусловлено в первую очередь Ферми контактным сверхтонким полем, которое создается на ядрах одним неспаренным электроном, расположенным на 6s орбитали. Сравнивая наведенную спиновую поляризацию на 6*s* орбитали для двух соединений на основе Bi, мы получили, что для соединения Bi_{0.5}Sr_{0.5}MnO₃ спиновая поляризация на 15% больше, чем для соединения Bi_{0.5}Ca_{0.5}MnO₃. Столь высокая степень гибридизации $t_{2g}(Mn)$ -6s(Bi) орбиталей, возможно, является причиной достаточно высокой температуры зарядового упорядочения для соединений на основе висмута.

Мы не считаем, что обнаруженное значение ${}^{209}H_{loc}$ в Bi_{0.5}Ca_{0.5}MnO₃ по сравнению с Bi_{0.5}Sr_{0.5}MnO₃ обусловлено изменением характера перекрытия $s^2 \rightarrow sp/p^2$ орбиталей, как предложено в [83]. Различие в наблюдаемом ${}^{209}H_{loc}$, скорее всего, связано с изменением ориентации магнитных моментов ионов Mn³⁺ в Bi_{0.5}Ca_{0.5}MnO₃ по сравнению с Bi_{0.5}Sr_{0.5}MnO₃, как это обсуждается в разделе, посвященном ЯМР ¹⁷О в нулевом магнитном поле.

4.8 Формирование статических спиновых корреляций в состоянии зарядового и орбитального упорядочения по данным ЯМР

Основываясь на приведенных в данной главе экспериментальных данных, мы предлагаем следующую картину развития спиновых корреляции в иссле-

дуемых соединениях в состоянии зарядового упорядочения в парамагнитной фазе. В низкотемпературной части парамагнитной фазы спектр ЯМР ¹⁷О отражает распределение спиновой плотности на ионах кислорода. Форма линии спектра определяется не только эффективным магнитным моментом атомов Mn, но и, в большей степени, типом спиновых корреляций соседних атомов марганца. Наличие нескольких линий в спектре ЯМР, которые соответствуют различным позициям кислорода, показывает, что соответствующие спиновые корреляции и эффективный магнитный момент соседних катионов не изменяется в масштабе времени $t \geq 10/(\Delta \omega) \approx 10^{-6} \, {
m c}$ ($\Delta \omega$ - расщепление линии) [133]. Термически активированный перескок e_g дырок, по-видимому, является основным механизмом изменения зарядового и спинового состояния иона марганца, что приводит к «плавлению» орбитального упорядочения. С повышением температуры тонкая структура спектра размывается, поскольку $\Delta \omega$ обратно пропорциональна характерному времени перескоков e_g дырок. В результате различные спиновые конфигурации не различимы при более высоких температурах.

Как обсуждалось выше, расщепление спектра ЯМР ниже температуры зарядового упорядочения T_{CO} на несколько линий можно объяснить следующим образом. Ядра кислорода в вершинах октаэдра MnO₆, ответственные за низкочастотную линию, расположены между двумя антиферромагнитно корректированными ионами Mn из смежных *ab* плоскостей, тогда как ядра, лежащие в плоскости *ab* и резонирующие при более высокой частоте, имеют два соседних иона Mn в одной и той же *ab* плоскости. То, что низкочастотная линия с близким к нулю сдвигом наблюдается сразу же при переходе в состояние зарядового упорядочения, свидетельствует о том, что время корреляции антиферромагнитных спинов соседних Mn из смежных *ab* плоскостей становится больше по сравнению с характерным временем ЯМР эксперимента. Напротив, высокочастотные линии остаются плохо разрешенными вплоть до температуры антиферромагнитного упорядочения. Таким образом, на первом этапе формирования зарядового упорядочения трехмерное (3D) движение *e*_g электронов преобразуется преимущественно в двумерное (2D), а именно перескок происходит только в пределах *ab* плоскости. Фазовый переход в состояние зарядового упорядочения может рассматриваться как зарождение антиферромагнитных упорядоченных вкраплений, которые затем развиваются за счет фазы зарядового беспорядка. Кроме того, при понижении температуры плохо разрешенные высокочастотные линии от плоскостного кислорода смещаются в сторону высокой частоты, а в низкочастотной части спектра наблюдается характерное плечо (см. спектры для $T \approx 200$ К на рисунке 4.1), температурная зависимость которого следует тому же закону Кюри-Вейсса, как и линия с близким к нулю сдвигом в состоянии зарядового беспорядка (пунктирная линия на рисунка 4.1 и 4.2). Относительная интенсивность этой линии уменьшается с температурой и становится пренебрежимо малой только вблизи температуры антиферромагнитного упорядочения T_N . Это может озпачать, что почти до T_N существуют области зарядового беспорядка в общей матрице в состоянии зарядового упорядочения парамагнитной фазы.

Предлагаемая интерпретация формирования фазы зарядового упорядочения на основе данных ЯМР находится в хорошем согласии с результатами экспериментов по резонансной дифракции рентгеновского излучения [160] и нейтронографии [72; 77; 166]. Следует отметить, что временные масштабы, необходимые для получения квазистатической картины распределения заряда, в экспериментах по ядерному магнитному резонансу ($t_{nmr} > 10^{-6}$ с) и в экспериментах по ядерному магнитному резонансу ($t_{nmr} > 10^{-6}$ с) и в экспериментах по нейтронной дифракции ($t_{nd} \sim 10^{-12}$ с) сильно различаются. Тем не менее, оба метода подтверждают наличие ферромагнитных корреляций между ионами марганца как доминирующие флуктуации спина в состоянии зарядового беспорядка, которые уменьшают интенсивность высокочастотной части спектра ЯМР ниже T_{CO} . В экспериментах по рассеянию нейтронов ближние ферромагнитные корреляции считаются статическими, тогда как в экспериментах по ЯМР в той же области температур регистрируется динамическое явление - низкочастоная динамика ферромагнитных спиновых корреляций соседних ионов марганца.

4.9 Спектры ЯМР ¹⁷О, ¹³⁹La в соединении LaMnO₃, выделение сигнала и идентификация линий от ядер кислорода

В данном и следующих разделах представлены результаты экспериментального исследования стехиометрического соединения LaMnO₃ [A6; A8] методом ядерного магнитного резонанса на ядрах лантана и кислорода, с целью изучения явлений орбитального упорядочения. Измерения проводились на двух поликристаллических соединениях LaMnO₃: обогащенном изотопом ¹⁷О и с природным содержанием кислорода. Спектр ЯМР обогащенного изотопом ¹⁷О образца представляет собой суперпозицию спектров от ¹⁷О и ¹³⁹La, поскольку гиромагнитные отношения этих ядер очень близки и составляют 0.577 кГц/э и 0.601 кГц/э соответственно. Это представляет определенную сложность при ЯМР исследовании на ядрах кислорода в соединении LaMnO₃. Для того, чтобы максимально разнести сигналы от кислорода и лантана по частоте, исследования проводились на оборудовании с максимально возможным внешним магнитным полем, доступным нашей группе: $H_0 = 11.7 \, \mathrm{k}\Theta$. Для выделения и идентификации сигнала от ядер кислорода был записан спектр ЯМР исходного соединения с изотопом ¹⁶О, содержащий только сигнал ¹³⁹La. На рисунке 4.16 показана информационная часть спектров ЯМР ¹⁷О и ¹³⁹La для образца ${\rm LaMn^{17}O_3}$, записанных в поле $H_0 = 11.7\,{\rm \kappa}$ Э при температуре $T = 415\,{\rm K},$ и спектр ЯМР ¹³⁹La для образца LaMn¹⁶O₃, записанного в тех же условиях. На вставке к этому же рисунку приведен полный спектр ¹³⁹La в соединении $LaMn^{16}O_3$.

Для спектра ¹⁷О ожидается наличие двух линий, поскольку в орторомбической структуре LaMnO₃ имеются две кристаллографически неэквивалентные позиции атомов кислорода O1 и O2 в соотношении количества атомов 1 : 2. Позиция O1 находится в вершинах тетраэдра MnO₆ (апикальный кислород), расположена между *ab* плоскостями, и его два ближайших соседних иона



Рисунок 4.16 – Спектры ЯМР ¹⁷О и ¹³⁹Lа для образца LaMn¹⁷O₃, в поле $H_0 = 11.7$ кЭ при температуре T = 415 К, и спектр ЯМР ¹³⁹Lа для образца LaMn¹⁶O₃, записанный в тех же условиях [A8].

марганца антиферромагнитно коррелируют, позиция O2 находится в плоскости *ab* (плоскостной кислород) между двумя ферромагнитно коррелированными ионами марганца .

Оба спектра, приведенные на рисунке 4.16, были получены с одинаковой задержкой $\tau = 12$ мкс, так как масса обоих образцов одинакова, интенсивность спектров отражает количество атомов, резонирующих на определенной частоте, и может быть непосредственно сравнена. Для LaMn¹⁶O₃ спектр обусловлен только ядрами ¹³⁹La, поскольку сигнал от лантана является единственным в этом частотном диапазоне. Спектр LaMn¹⁷O₃ демонстрирует две дополнительные линии на $\nu = 68.5$ МГц и $\nu = 69.4$ МГц, которые мы относим к сигналу от двух позиций атомов кислорода. Сдвиги этих линий, определяемые по максимуму пика, соответственно равны K = 0.98(4) % и K = 2.35(6) %. Следует отметить, что ожидаемые сателитные линии для атомов кислорода ($I = \frac{5}{2}$), в отличие от ¹³⁹La не наблюдаются в данном экспериментею. Это свидетельствует о том, что для обоих позиций атомов кислорода магнитное уширение преобладает над квадрупольным. Для выявления, какой из двух пиков ЯМР сигнала на кислороде соответствует определенной позиции в



Рисунок 4.17 – Спектры ЯМР ¹⁷О для образца LaMn¹⁷O₃ в поле $H_0 = 11.7 \, \text{к}$ Э и температуре $T = 415 \, \text{K}$ при различных задержках между регистрирующими импульсами импульсной последовательности $\frac{\pi}{2} - \tau - \frac{\pi}{2}$ [A8]. На вставке приведены спектры для позиции О1 и О2 выделенные из экспериментального спектра.

кристаллической решетке, обсудим природу и значения величин магнитного сдвига и скорости поперечной релаксации T_2^{-1} . Локальное наведенное поле на позициях кислорода обусловлено переносом спиновой плотности с 3d орбиталей марганца на 2s орбитали кислорода. Для плоскостного кислорода (позиция O2) локальное наведенное поле обусловлено двумя ферромагнитно коррелированными соседями ионов марганца, в то время как для позиции O1 соседние ионы марганца антиферромагнитно упорядочены. На основании этого факта мы относим высокочастотную линию к позиции O2, а низкочастотную линию к позиции O1.

На рисунке 4.17 показаны два спектра в соединении LaMn¹⁷O₃, записанные с различными задержками между регистрирующими импульсами импульсной последовательности $\frac{\pi}{2} - \tau - \frac{\pi}{2}$. Из рисунка видно, что две позиции кислорода имеют очень разные времена спин-спиновой релаксации ¹⁷T₂, так как при $\tau = 90$ мкс сигнал от позиции O2, подавляется и детектируется только линия O1. Для исходного соединения LaMn¹⁶O₃, в котором наблюдается только сигнал от лантана, время ¹⁷T₂ в этом же частотном диапазоне составляет

153

 $^{17}T_2 = 360(15)$ мс, и спад интенсивности спинового эха демонстрирует одноэкспоненциальное поведение. В противоположность этому, для соединения LaMn¹⁷O₃ наблюдается двухэкспоненциальное поведение спада спинового эха. Для позиции О2 были найдены значения ${}^{17}T_2 = 360(15)$ мс и ${}^{17}T_2 = 32(3)$ мс для сигнала от лантана и кислорода. Для позиции О1 разделение на две экспоненты выражено не так ярко, поскольку значения времени ${}^{17}T_2$ близки для кислорода и лантана. Поэтому при подгонке мы фиксировали известное значение для времени ${}^{17}T_2$ на лантане и получили значение для апикального кислорода (O1) $^{17}T_2 = 340(25)$ мс. Таким образом, согдасно данным по сдвигам и релаксации отношение этих величин на двух позициях составляет ${}^{17}T_2(\text{O1})/{}^{17}T_2(\text{O2}) \approx 11$, $\left[{}^{17}H_{loc}({
m O2})/{}^{17}H_{loc}({
m O1}) \right]^2 \approx 6.$ В случае некоррелированных флуктуаций спинов марганца следует ожидать, что отношение времен релаксации ${}^{17}T_2$ обратно пропорционально квадрату отношений локальных сверхтонких полей, наведенных на кислороде [167]. Почти двукратное отличие, наблюдаемое в нашем эксперименте, объясняется наличием спиновых корреляций соседних атомов марганца в парамагнитном орбитально - упорядоченном состоянии.

На вставке к рисунку 4.17 приведены спектры для позиций O1 и O2, выделенные из экспериментального спектра. Для выделения была проведена следующая процедура: для двух спектров, приведенных на рисунке 4.17, была проведена экстраполяция интенсивности на время $\tau = 0$, с учетом известных времен релаксации ¹⁷ T_2 . Такая же процедура была проведена для спектра исходного соединения (рисунок 4.16). Далее были получены разностные спектры, которые приведены на вставке к рисунку 4.17. Исходя из структурных данных, отношения интегральных интенсивностей этих линий находятся в согласии с относительной долей атомов, что является дополнительным аргументом в пользу правильности идентификации линий спектра ЯМР. На основании полученных интенсивностей была получена оценка степени обогащения ¹⁷O, которая составляет порядка 5.5%.

4.10 Плавление орбитального порядка в LaMnO₃ по данным ЯМР

Температурная зависимость магнитной восприимчивости соединения LaMnO₃ представлена на рисунке 4.18. Два типа перехода отчетливо видны на экспериментальных кривых. Изменение поведения магнитной восприимчивости при температуре $T_N = 139(2)$ К соответствует переходу в упорядоченное антиферромагнитное состояние, резкий скачок при температуре $T_{JT} = 750(2)$ К демонстрирует Яна-Теллеровский переход, при котором также наблюдается переход орбитальный порядок-беспорядок. В температурном диапазоне 250-650 К эта зависимость хорошо описывается законом Кюри-Вейсса: $\chi(T) \sim$ $1/T-\Theta$, где $\Theta = 67(5)$ К. Константа Кюри $C = 3.17(10) \,^{\text{см}^3\text{K}}_{\text{моль}}$ соответствует эффективному магнитному $\mu_{eff} = 5.04\mu_B$, что очень близко к расчетному значению $\mu_{eff} = 2\mu_B [S(S+1)]^{1/2} = 4.89\mu_B$ для $\text{Mn}^{3+}(t_{2g}e_g^1)$ состояния, а также к полученному в [168].



Рисунок 4.18 – Температурная зависимость прямой и обратной восприимчивости для соединения LaMnO₃ [A6]. На вставке более подробно показано поведение восприимчивости в области перехода Яна-Теллера.

При переходе из области орбитального порядка в область орбитального беспорядка наблюдается существенное изменение константы Вейсса от $\Theta = 67(5)$ К на участке 250 К < T < 650 К до $\Theta = 197(5)$ К при T > 750 К.



Рисунок 4.19 – Спектры ЯМР ¹⁷О и ¹³⁹Lа в поликристаллическом соединении LaMnO₃ в магнитном поле $H_0 = 117.4 \text{ k}$ [A6]. При температуре T = 945 K узкие сателлитные линии обозначены стрелкой. Для спектров при температурах T = 400 K и T = 945 K приведено компьютерное моделирование спектров в программе Simul.

Причем значение эффективного магнитного момента остается без изменений. Положительное значение константы Вейсса указывает на ферромагнитный тип корреляций при температурах T > 750 K.

Компоненты тензора магнитного сдвига и градиента электрического поля на ядрах ¹³⁹La были определены с помощью компьютерного моделирования спектров (глава 2), примеры которых представлены на рисунке 4.19 для двух выбранных температур: T = 400 K и T = 945 K. На рисунке 4.20 представлена температурная зависимость изотропной части тензора магнитного сдвига $K_{iso} = \frac{1}{3}(K_x + K_y + K_z)$, которая практически повторяет температурную зависимость магнитной восприимчивости в парамагнитной фазе как в состоянии орбитального упорядочения T < 750 K, так и в состоянии орбитального беспорядка. Из графика параметрической зависимости (на вставке к рисунку

156



Рисунок 4.20 – Температурная зависимость изотропного сдвига ¹³⁹La и обратной величины $(K_{iso} - \Theta_{La})^{-1}$ [A6]. На вставке изображена параметрическая зависимость K_{iso} от χ .

4.19) видно, что данные выше и ниже температуры перехода хорошо аппроксимируются одной прямой. Наклон прямой $\Delta K / \Delta \chi$ определяет величину константы сверхтонкого взаимодействия, которая в данном случае составляет $A = 4.3 \, \text{K}^3/\mu_{\text{B}}$. Локальное поле, наведенное на ядрах лантана $H_{loc} = ^{139} K_{iso}H_0$, вызвано ферми-контактным взаимодействием ядерного спина ¹³⁹ I с электронной спиновой плотностью, наведенной на 6s орбиталь лантана от восьми соседей Mn³⁺. Мы полагаем, что основной канал переноса спиновой плотности происходит через $2p_{\pi}$ орбитали кислорода: $\operatorname{Mn}(t_{2q}) \to \operatorname{O2}(2p_{\pi}) \to \operatorname{La}(6s)$ [151]. В этом случае наведенное локальное поле на атомах лантана $^{139}ec{H}_{loc,iso}$ = $H_{FC}(6s) \cdot f_s \frac{\langle \vec{\mu}(\mathrm{Mn}) \rangle}{qS_z \mu_B}$ пропорционально среднему магнитному моменту $\langle \vec{\mu}(\mathrm{Mn}) \rangle$ на атомах марганца и, как следствие, магнитной восприимчивости. Температурная зависимость сдвига ¹³⁹La также описывается обобщенным законом Кюри-Вейса $K_0 + C/_{T-\Theta_{La}}$ со значением $K_0 = 0.07(4)\% \ll K_{iso}(T)$ и константами Вейса в орбитально упорядоченном состоянии $\Theta_{La} = 55(12) \, \mathrm{K}$ и в состоянии орбитального беспорядка $\Theta_{La} = 160(40) \, \text{K}$. Таким образом, данные ЯМР ¹³⁹La свидетельствуют о резком росте ферромагнитного вклада в обменное взаимодействие соседних ионов марганца выше температуры T_{JT} .

За счет ковалентной связи кислорода и марганца и перекрытия орбиталей



Рисунок 4.21 – Температурная зависимость магнитных сдвигов ${}^{17}K$ для позиций О1 и О2 ниже температуры T_{JT} и для одиночной линии ЯМР 17 О выше температуры T_{JT} [A6]. На вставке приведена температурная зависимость обратных сдвигов ${}^{1/17}K-K_0$. Прямые линии – результат обработки данных с помощью закона Кюри-Вейса.

на O(2s) орбитали возникает ненулевая спиновая плотность f_s , приводящая к возникновению сверхтонкого локального поля H_{loc} на ядрах кислорода (формула (4.4)). Поскольку значения гиромагнитного отношения ядер ¹⁷О и ¹³⁹La очень близки, низкочастотная часть спектра ¹³⁹La перекрывается со спектром от ядер ¹⁷О. При температуре ниже $T_{JT} = 750 \,\mathrm{K}$ спектр кислорода состоит из двух линий от позиций О1 и О2. Ввиду значительного неоднородного уширения квадрупольная структура не наблюдается для спектров $^{17}\mathrm{O.}$ Положение пиков этих линий ν_p определяет изотропную часть тензора сверхтонкого взаимодействия: ${}^{17}K_{iso} = {}^{H_{loc}}\!/_{H_0} = {}^{\frac{\nu_p - {}^{17}\gamma H_0}{17\gamma H_0}}$. Температурные зависимости сдвигов, определенные данным способом, приведены на рисунке 4.21. Температурная зависимость линии, обладающая большим сдвигом и относящаяся к кислороду в позиции O2, в области температур от 200 K до $T_{JT} = 750 \,\mathrm{K}$ описывается законом Кюри-Вейса: $K_0 + C/T - \Theta_{02}$ со значением химического сдвига $K_0 = 0.025(10) \%$ и константы Вейсса $\Theta_{02} = 35(10) \,\mathrm{K}$ (рисунок 4.21). Положительное значение Θ_{02} свидетельствует о ферромагнитных корреляциях соседних атомов марганца в плоскости *ab*. Для апикального кислорода (O1) обнаружено, что закон Кюри-Вейсса выполняется только до

температуры $T^* \sim 550 \, {\rm K}$ (вставка к рисунку 4.21) с тем же химическим сдвигом, как и для позиции О1 $K_0 = 0.025(10)\,\%$ и константой Вейсса $\Theta_{01} = -15(20)$. Отрицательный знак и малая величина подгоночного параметра Θ_{01} демонстрирует антиферромагнитный тип корреляций соседних атомов марганца, расположенных вдоль кристаллографической оси \vec{c} . Выше температуры $T^* \sim 550 \, {\rm K}$ температурная зависимость отклоняется от закона Кюри-Вейса, и значение сдвига приближается к значению сдвига плоскостного (O2) кислорода, что свидетельствует о том, что антиферромагнитные корреляции вдоль оси \vec{c} постепенно меняются на ферромагнитные при приближении к температуре T_{JT} . Таким образом, $T* = 550 \,\mathrm{K}$ отражает начало плавления дальнего орбитального порядка. Наличие только одной линии кислорода при температуре перехода орбитальный порядок - орбитальный беспорядок указывает, на то что две структурно различные позиции кислорода имеют одинаковое магнитное окружение. Выше температуры $T_{JT} = 750 \,\mathrm{K}$ обработка данных по закону Кюри-Вейсса дает следующие значения: $K_0 = 0.025(10)$ %, $\Theta_{O1,O2} = 260(50)$ К. Таким образом, экспериментальные данные демонстрируют, что при температуре выше $T_{orb} = 750 \,\mathrm{K}$ анизотропный характер спиновых корреляций ($\Theta_{\mathrm{O1}} =$ -15(20) K, $\Theta_{O2} = 35(10)$ K) претерпевает изменения и становится изотропным $(\Theta_{O1.02} = 260(50) \text{ K})$, причем существенно ферромагнитным.

На рисунке 4.22 приведена температурная зависимость квадрупольной частоты ν_Q и параметра асимметрии $\eta = |V_{xx}-V_{yy}/V_{zz}|$ в соединении LaMnO₃. При температуре ниже T = 500 К величины ν_Q и η остаются практически неизменными и равны $\nu_Q(300\text{K}) = 3.76 \text{ M}\Gamma$ ц и $\eta = 0.93$ соответственно, плавно уменьшаясь при увеличении температуры вплоть до температуры T_{JT} . При фазовом переходе происходит резкое уменьшение как квадрупольной частоты, так и параметра асимметрии. Ненулевое значение параметра асимметрии $\eta \approx$ 0.3 в высокотемпературной фазе находится в соответствии с орторомбической симметрией решетки, которая остается орторомбической выше T_{JT} [46]. Резкое падение ν_Q и η при переходе через T_{JT} обусловлено тем, что, несмотря на отсутствие изменений в симметрии решетки в высокотемпературной области,



Рисунок 4.22 – Температурная зависимость квадрупольной частоты ν_Q и параметра асимметрии η в соединении LaMnO₃ [A6].

октаэдры MnO₆ становятся более регулярными в высокотемпературной фазе, и наблюдаемые значения близки к кубическим $a \approx b \approx c/\sqrt{2}$. Следует отметить, что во всем температурном диапазоне, за исключением узкой области вблизи температуры перехода, все позиции лантана являются эквивалентными с точки зрения зарядового и спинового окружения, поскольку при обработке спектров достаточно одного набора подгоночных параметров: компонент магнитного сдвига и тензора ГЭП. Следовательно, на основании этого экспериментального факта можно предположить, что наличие статических структурных неоднородностей, предсказываемых в [98], не подтверждаются данными ЯМР на ¹³⁹La.

4.11 Определение орбитального состава волновой функции e_g электронов в соединении LaMnO₃ методом ЯМР

Как уже обсуждалось выше, в связи с тем, что ядра кислорода расположены между двумя атомами марганца, ЯМР эксперименты на ядрах кислорода являются хорошим зондом для исследования спиновых корреляций Mn — Mn. В этом разделе будут обсуждаться экспериментальные ЯМР данные на ядрах кислорода в соединении LaMnO₃, в котором реализуется орбитальное упорядочение при температурах ниже $T_{JT} = 750$ K. На основе полученных значений магнитных сдвигов на двух позициях кислорода (рисунок 4.21), апикального (O1) и плоскостного (O2), будет получена величина орбитального смешивания волновых функций e_q электронов.



Рисунок 4.23 – Направление e_g орбиталей, $\left| 3\vec{l}^2 - \vec{r}^2 \right\rangle$ и $\left| 3\vec{m}^2 - \vec{s}^2 \right\rangle$, в искаженных октаэдрах МпО₆. Параметры l,m,s – длинная, средняя и короткая МпО связи соответственно..

Локальное изотропное сверхтонкое поле на кислороде H_{loc} определяется переносом спиновой плотности с e_g орбиталей марганца на 2s орбитали кислорода. Величина переносимой спиновой плотности зависит от степени перекрытия и ковалентности орбиталей кислорода и марганца. Таким образом, от вида волновой функции на атомах марганца будет зависеть наведенное магнитное поле на разных позициях атомов кислорода. Ниже мы будем решать обратную задачу на основе экспериментально определенных локальных полей на кислороде определить вид волновой функции на атомах марганца.

В общем случае волновая функция в локальной системе координат [6;46; 169] (рисунок 4.23) на атомах марганца записывается следующим образом:

$$|\mathrm{Mn}\rangle = c_1 \left| (3z^2 - r^2) + c_2 \left| x^2 - y^2 \right\rangle.$$
 (4.15)

Удобно ввести параметр через тригонометрические функции $c_1 = \cos \frac{\Phi}{2}$ и $c_2 = \sin \frac{\Phi}{2}$, где угол Φ рассматривается как параметр орбитального смешивания

[36; 170]. Углам $\Phi = 0^{\circ}, 60^{\circ}, 120^{\circ}, 180^{\circ}, 240^{\circ}, 300^{\circ}$ соответствуют следующие орбитали: $|(3z^2 - r^2), |z^2 - y^2\rangle, |(3y^2 - r^2), |x^2 - y^2\rangle, |(3x^2 - r^2), |z^2 - x^2\rangle$ соответственно.

Для того, чтобы сравнивать литературные данные, необходимо более подробно остановиться на выборе системы координат (локальной или кристалла), в которой определяются орбитальные функции, а также на типе группы симметрии. Так, для LaMnO₃ структурные данные могут приводиться как в системе *Pbnm*, так и *Pbna*.

Деформация октаэдра вблизи Яна-Телеровского иона определяет параметр орбитального смешивания Φ : $\tan \Phi = \frac{Q_2}{Q_3} = \frac{\sqrt{3}(l-s)}{2m-l-s}$ [32], где l, m, s - соответственно длинная, средняя и короткая ось октаэдра, Q_2, Q_3 - моды колебаний. Тогда волновая функция основного состояния $|\psi\rangle = \cos \frac{\Phi}{2} |3z^2 - r^2\rangle + \sin \frac{\Phi}{2} |x^2 - y^2\rangle$. Если занята орбита $|3z^2 - r^2\rangle$, то, благодаря кулоновскому отталкиванию, становится выгодным растяжение октаэдра по оси \vec{z} . Наоборот орбитали $|x^2 - y^2\rangle$ соответствуют деформации, приводящей к склоняющемуся октаэдру. В предельном случае, когда длинная связь $l \gg s, m$ угол смешивания составляет $\Phi = \arctan(-\sqrt{3}) = 120^\circ$, что соответствует орбитали $|(3y^2 - r^2)\rangle$, то есть длинная связь расположена вдоль оси \vec{y} , а вдоль оси \vec{z} расположена средняя ось кристалла. В рамках пространственной группы *Pbnm* средняя ось октаэдра в LaMnO₃ направлена вдоль $\vec{c}(\vec{z})$, длинная и короткая вдоль $\vec{a} - \vec{b}$ и $\vec{a} + \vec{b}$ соответственно (рисунок 4.23). Таким образом, естественная система координат при определении параметра орбитального смешивания, на основании формулы деформации, является системой координат кристалла.

При определении параметра угла смешивания на основании численных расчетов, или, например, методом ЯМР, часто удобнее работать в локальной системе координат. Как правило, в этом случае ось \vec{z} выбирается вдоль длинной оси октаэдра. Тогда переход из одной системы координат в другую осуществляется с помощью выражения $\Phi_{cristal} = 120^\circ + \Phi_{local}$. Следует особо обратить внимание на то, что весовые коэффициенты c_1, c_2 волновой функции также различны в разных системах координат. Так, например, орбиталь типа d_{z^2} лепестки которой расположены вдоль длинной оси октаэдра в системе координат кристалла описывается параметрами: $\Phi_{cr} = 120^\circ, c_1 = 0.5, c_2 = \sqrt{3}/2,$ а в локальной системе $\Phi_{loc} = 0, c_1 = 1, c_2 = 0$. Орбиталь, равными весами в системе координат кристалла $c_1 = c_2 = 1/\sqrt{2}$ ($\Phi_{cr} = 90^\circ$), в локальной системе координат описывается параметрами: $\Phi_{loc} = -30^\circ, c_1 = 0.966, c_2 = -0.258$.

Считается, что за орбитальное упорядочение в манганитах ответственны три основных взаимодействия: локальный эффект Яна-Теллера, суперобменное и фононное взаимодействия. В рамках теории локального эффекта Яна-Теллера [171], в локальной системе координат преобладает $3z^2 - r^2$ орбиталь, что соответствует осевой симметрии MnO₆ октаэдра. Однако интенсивные экспериментальные исследования, выполненные разными группами [46; 126; 172], показали, что фрагмент MnO₆ октаэдра не имеет локальной осевой симметрии. Как отмечалось в введении, при комнатной температуре для основного e_q состояния из структурных данных была получена оценка величины угла смешивания в системе координат кристалла $\Phi_{cr} = 108^{\circ}$ [46], что отличается от значения $\Phi_{cr} = 0, \pm 120^{\circ}$, вычисленного для упрощенной кубической перовскитной структуры с учетом только лишь электрон-фононного взаимодействия [9] и больше $\Phi_{cr} = 90^{\circ}$ учитывающего только суперобменное взаимодействие [40;173]. Это указывает на важную роль как механизма суперобменного взаимодействия, так и электрон-фононного взаимодействия в пространственном ориентировании заселенных e_g орбиталей [174] [174].

В настоящем исследовании мы пытаемся определить параметр орбитального смешивания Ф на основе данных изотропного сдвига на позициях кислорода. Рассмотрим данный вопрос с качественной стороны. Сверхтонкое изотропное магнитное поле на ядрах кислорода может быть записано по аналогии с формулой 4.4, как это обсуждалось выше для половинодопированных манганитов:

$$\vec{\boldsymbol{H}}_{loc} = H_{FC}(2s) \cdot f_{s,i} \frac{\langle \vec{\boldsymbol{\mu}}(\mathrm{Mn}) \rangle}{g S_z \mu_B}, \qquad (4.16)$$

$$f_s(O1) = 2 \left\langle 2s | \mathrm{Mn} \right\rangle_m \left\langle \mathrm{Mn} | 2s \right\rangle_m, \qquad (4.17)$$

$$f_s(O2) = \langle 2s | \mathrm{Mn} \rangle_l \langle \mathrm{Mn} | 2s \rangle_l + \langle 2s | \mathrm{Mn} \rangle_s \langle \mathrm{Mn} | 2s \rangle_s.$$
(4.18)

Здесь мы предполагаем, что параметр переноса спиновой плотности f_s пропорционален соответствующим интегралам перекрытия вдоль длинной (*α* ≡ l), средней ($\alpha \equiv m$) и короткой ($\alpha \equiv s$) Мп – О связи. В свою очередь, интеграл перекрытия пропорционален степени ковалентности. Рассмотрим кластер с тремя ионами марганца Mn1, Mn2, Mn3 и двумя ионами кислорода O1, O2, как это показано на рисунке 4.23. Исходя из [32; 36], наличие орбитального порядка в данном соединении накладывает следующие условия для волновых функция на ионах марганца: $|Mn1(\Phi)\rangle = |Mn2(-\Phi)\rangle = |Mn3(\Phi)\rangle$. Рассмотрим граничный случай, когда орбиталь на атомах марганца является «чистой» d_{z^2} типа, как это изображено на левой части рисунка 4.15. В системе координат кристалла это соответствует орбиталям $\left| (3y^2 - r^2) \right| (\Phi = 120^\circ)$ для Mn1 и Mn2 и $|(3x^2 - r^2)(\Phi = 240^\circ)$ для Mn3. Для кубической решетки интегралы перекрытия с 2s орбиталью в направлении Mn – О связи соотносятся как 2 : 1 : 1 для позиций Mn1, Mn2, Mn3. В этом случае отношение спиновых плотностей, а, соответственно, и отношение локальных полей можно записать как: $R(d_{z^2}) = \frac{H_{loc}(\text{O2})}{H_{loc}(\text{O1})} = \frac{f_s(\text{O2})}{f_s(\text{O1})} = \frac{\langle 2s|\text{Mn1}\rangle^2 + \langle 2s|\text{Mn2}\rangle^2}{2\langle 2s|\text{Mn3}\rangle^2} = \frac{2^2 + 1^2}{2 \cdot 1^2} = 2.5$. Повторяя подобные рассуждения для «чистой» орбитали d_{xy} типа получаем отношение $R(d_{xy}) = \frac{0^2 + 1^2}{2 \cdot 1^2} = 0.5$. Таким образом, отношение сверхтонких полей на позициях кислорода зависит от типа волновой функции на атомах марганца. На рисунке 4.24 приведена температурная зависимость отношения наведенных локальных полей $R = \frac{H_{loc}(O2)}{H_{loc}(O1)}$. При температуре $T = 150 \,\mathrm{K}$ это соотношение равно ≈ 2.6 , при повышении температуры величина R постепенно уменьшается, а при температуре $T_{JT} = 750 \,\mathrm{K}$, при которой также происходит переход орбитальный порядок-беспорядок, величина R резко уменьшается и становится равной R = 1. На основании данного качественного анализа мы предполагаем, что температурная зависимость отношения локальных полей на двух позициях кислорода отражает эволюцию волновой функции при изменении температуры,

причем при низких температурах орбиталь близка к орбитали d_{z^2} типа, поскольку $R \approx 2.5$. При увеличении температуры наблюдается подмешивание орбитали d_{xy} типа, и величина R уменьшается.

Для количественной оценки угла Ф были рассчитаны значения локального поля H_{loc} на двух позициях кислорода, для этого использовался эффективный гамильтониан электрон-ядерного взаимодействия следующего вида:

$$\widehat{\mathscr{H}} = \frac{8\pi}{3} g\mu_B \gamma_n \hbar \sum_{\eta, \eta' = dz^2, dxy} a_\eta a_{\eta'} [\langle \eta | 2s \rangle + \gamma_{\eta 2s}] \left\langle 2s | \vec{\hat{I}} \vec{\hat{S}} \delta(\vec{r}) | 2s \right\rangle [\langle 2s | \eta' \rangle + \gamma_{2s\eta'}],$$

$$(4.19)$$

здесь $\langle \eta | 2s \rangle$ – интеграл перекрытия $\langle \eta | 2s \rangle$, $\gamma_{\eta 2s}$ – параметр ковалентности. Расчеты интегралов перекрытия произвели О.А.Аникеенок и М.В.Еремин из Казанского федерального университета. Расчеты были выполнены с использованием Хартри-Фоковских волновых функций [175] и атомных позиций ионов марганца и кислорода [46]. Параметры ковалентности считались пропорциональными интегралам перекрытия $\langle 3z^2 - r^2 | 2s \rangle$ вдоль длинной, средней и короткой Mn – О связи. Выражения 4.13, 4.12 могут быть переписаны более развернуто, на основании 4.15, учитывающей параметр орбитального смешивания Φ :

$$f_s(O1) = 2 \left[c_1^2 A_m^2 + c_2^2 B_m^2 + 2A_m B_m c_1 c_2 \right], \qquad (4.20)$$

$$f_s(O2) = c_1^2 A_l^2 + c_2^2 B_l^2 + 2A_l B_l c_1 c_2 +$$

$$+ c_1^2 A_s^2 + c_2^2 B_s^2 + 2A_s B_s c_1 c_2,$$
(4.21)

здесь введены обозначения интегралов перекрытия $A_{\alpha} = \langle 2s|3z^2 - r^2 \rangle = \langle 3z^2 - r^2|2s \rangle$ и $B_{\alpha} = \langle 2s|x^2 - y^2 \rangle = \langle x^2 - y^2|2s \rangle$ вдоль длинной ($\alpha \equiv l$), средней ($\alpha \equiv m$) и короткой ($\alpha \equiv s$) Мп – О связи в локальной системе координат (рисунок 4.23). С учетом того, что интеграл перекрытия $x^2 - y^2$ и 2s орбиталей



Рисунок 4.24 – Температурная зависимость отношения магнитных сдвигов ^{17}K для позиций О1 и О2.

вдоль длинной связи равен нулю,

$$R = \frac{c_1^2 A_l^2 + c_1^2 A_s^2 + c_2^2 B_s^2 + 2A_s B_s c_1 c_2}{2 \left[c_1^2 A_m^2 + c_2^2 B_m^2 + 2A_m B_m c_1 c_2 \right]}.$$
(4.22)

На основе экспериментально определенного значения отношения локальных полей $R = \frac{H_{loc}(O1)}{H_{loc}(O2)}$ (4.24) при известных интегралах перекрытия, используя выражение 4.22, можно вычислить отношение коэффициентов c_2/c_1 и искомый параметр орбитального порядка $\Phi_{cr} = 120^\circ + \arctan \frac{c_2}{c_1}$.

При комнатной температуре экспериментальные данные приводят к значению угла смешивания $\Phi = 109(2)^{\circ}$, что почти совпадает со значением $\Phi = 108(2)^{\circ}$, полученным из структурных данных для стехиометрического образца LaMnO₃ [46]. В области температур $T > T_{JT}$ быстрые флуктуации искаженных MnO₆ октаэдров ($t_s \sim 10^{14}$ с [176; 177] усредняются за время квазистатического эксперимента ЯМР ($t_{nmr} \sim 10^7$ с). Фактически в ЯМР эксперименте регистрируется усредненное по времени значение магнитного поля. За время t_{nmr} , вследствие быстрых флуктуаций кислородных октаэдров, мы видим только одну линию от ядер кислорода. Другими словами, при $T > T_{JT}$ во временном масштабе ЯМР эксперимента t_{nmr} орбитальное состояние

166

LaMnO₃ может быть описано в терминах неполяризованных e_g орбиталей с почти равнозаселенными орбиталями.

4.12 Резюме

В данной главе обсуждались особенности зарядового и орбитального упорядочения в манганитах с половинным допированием таких как, Pr_{0.5}Ca_{0.5}MnO₃, Bi_{0.5}Ca_{0.5}MnO₃, Bi_{0.5}Sr_{0.5}MnO₃, по данным ЯМР ¹⁷О и ²⁰⁹Bi при последовательном переходе из парамагнитной фазы в состоянии зарядового беспорядка, в парамагнитную фазу в состоянии зарядового и орбитального упорядочения и далее в антиферромагнитно упорядоченную фазу в состоянии зарядового и орбитального упорядочения.

Мы показали, что эксперименты по ядерному магнитному резонансу на ядрах кислорода могут обеспечивать убедительный зонд для выявления особенностей магнитного состояния на атомах Mn, орбитального и зарядового упорядоченная. Анализ количества наблюдаемых линий в спектре ЯМР в нулевом поле в антиферромагнетике в состоянии зарядового упорядочения, а также анализ спектра в металлической ферромагнитной фазе однозначно показывает, что для соединения $Pr_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$ ионная модель, представляющая собой чередование в шахматном порядке атомов Mn в плоскости *ab* с электронными конфигурациями $t_g^3 e_g^1$ и t_g^3 наиболее предпочтительна по сравнению с моделью зенеровских поляронов.

В манганитах на основе Ві результаты экспериментов ЯМР в нулевом внешнем магнитном поле показывают, что нетипично большое локальное магнитное поле $^{209}H_{loc}$ обусловлено в первую очередь сверхтонким контактным полем Ферми, которое создается на ядрах одним неспаренным электроном, расположенным на 6*s* орбитали. Сравнивая наведенную спиновую поляризацию на 6*s* орбитали для двух соединений на основе Ві, мы получили, что для соединения Bi_{0.5}Sr_{0.5}MnO₃ спиновая поляризация на 18 % больше, чем для соединения Bi_{0.5}Ca_{0.5}MnO₃. Столь высокая степень гибридизации t_{2g} (Mn)-6*s*(Bi) орбиталей, возможно, является причиной достаточно высокого температуры зарядового упорядочения для соединений на основе висмута.

На основании наших ЯМР экспериментов в парамагнитном состоянии на ядрах кислорода, мы обнаружили, что значения константы сверхтонкого взаимодействия, которая характеризует перенос спиновой плотности с e_g орбитали марганца на *s* орбиталь кислорода, коррелируют с величиной фактора толерантности и не коррелируют с температурой T_{CO} . В результате был сделан вывод о том, что температура зарядового упорядочения, в частности аномально большая температура для составов на основе висмута, не является следствием степени локализации e_q дырок атомов марганца.

Сравнивая эволюцию ЯМР спектров на ядрах кислорода в парамагнитной фазе при переходе из состояния зарядового беспорядка в состояние зарядового упорядочения, мы продемонстрировали качественную модификацию спектров при температуре T_{CO} , ниже которой происходит характерное расщепление спектра. На первом этапе формирования зарядового упорядочения трехмерное (3D) движение e_g электронов преобразуется преимущественно в двумерное (2D), а именно перескок происходит только в пределах *ab* плоскости. Фазовый переход в состояние зарядового упорядочения может быть рассмотрен как зарождение антиферромагнитных упорядоченных вкраплений, которые затем развиваются за счет фазы зарядового беспорядка, и почти до T_N существуют области зарядового беспорядка в общей матрице в состоянии зарядового упорядочения парамагнитной фазы.

В стехиометрическом соединении LaMnO₃ экспериментально исследована эволюция орбитального упорядочения в парамагнитной низкотемпературной и высокотемпературной фазах. По данным ЯМР ¹⁷О и расчетам интегралов перекрытия определено основное состояние волновой функции e_g электрона иона марганца. При комнатной температуре это значение составляет $\Phi =$ $109^{\circ}(2)$. Это значение близко к определенному на основе структурных данных ($\Phi = 108^{\circ}$), с учетом Яна-Теллеровских искажений MnO₆ октаэдра [46]. Этот экспериментальный результат фактически подтверждает расчеты, выполненные в работах [47; 48; 178], авторы которых приходят к выводу, что для объяснения природы орбитального упорядочения необходимо учитывать как суперобменное взаимодействие между электронами, так и электрон-решеточные взаимодействия, приводящие к искажениям Яна-Теллера. В высокотемпературной фазе в состоянии орбитального беспорядка ЯМР данные указывают на равнозаселенное состояние e_g дублета в локальной системе координат.

Наличие двух магнитно неэквивалентных позиций кислорода позволило получить информацию о магнитных корреляциях соседних атомов марганца в различных направлениях. В низкотемпературной парамагнитной фазе, по данным магнитных сдвигов, локальное магнитное окружение для плоскостного кислорода практически неизменно, и ферромагнитный характер суперобменного взаимодействия в плоскости *ab* наблюдается вплоть до температуры перехода T_{JT} . Для апикального кислорода при температуре $T^* = 550$ К наблюдается особенность в температурной зависимости магнитного сдвига, что свидетельствует о том, что антиферромагнитные корреляции вдоль оси \vec{c} постепенно меняются на ферромагнитные при приближении к температуре T_{JT} . Таким образом, $T^* = 550$ К отражает начало разрушения дальнего орбитального порядка.

Основные результаты, приведенные в Главе 3.14, опубликованы в работах [A5; A6; A8; A12; A13; A17].

5 Неоднородное магнитное состояние в манганитах по данным ЯМР

5.1 Синтез образцов

Поликристаллические образцы кубического $\mathrm{SrMnO}_{1-\delta}$ ($\delta < 0.01$) были синтезированы из стехиометрического реагента $SrCO_3$ и Mn методом твердофазного синтеза. На первом этапе кислородно дефицитные перовскиты SrMnO_{2.61} были получены путем спекания SrCO₃ и Mn в атмосфере проточного аргона, содержащего не более 10 м.д. примеси кислорода, при температуре $T = 1400^{\circ}$ C. На втором этапе SrMnO_{2.61} был измельчен в порошок со средним размером зерна, помещен в атмосферу обогащенного (~ 70%) изотопом ¹⁷О кислорода и отожжен при температуре $T = 550^{\circ}$ С в течение 24 часов. Затем обогащенный поликристалл медленно охлаждался до комнатной температуры в течение 26 часов. Этот поликристалл был разделен на несколько частей для получения образцов с различной концентрацией вакансий в подрешетке кислорода. Наиболее стехиометрический состав был получен посредством дополнительного отжига в стеклянной ампуле в потоке сухого воздуха при температуре T = 230° C в течение двух часов. Наиболее кислородно дефицитный состав был получен путем дополнительного отжига в запаянной стеклянной ампуле при температуре T = 280° C в течение трех часов. Степень допирования и параметры решетки, полученные в результате синтеза, будут обсуждаться в разделе 5.8.

Образцы $Sr_{1-\delta}La_{\delta}MnO_3$ ($\delta = 0.02; 0.04$) были синтезированы с использованием цитрат гель метода [179]. 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 добавлялась цитриновая кислота до образования однородной массы и затем была нагрета до возгорания. Полученный

черный порошок был запрессован в таблетки. Первоначально таблетки были отожжены на воздухе при $T = 900^{\circ}$ С в течение двух часов. Затем температура отжига была увеличена до $T = 1300^{\circ}$ С, и после отжига в течение 10 часов при этой температуре образцы были охлаждены до комнатной температуры. Для получения образцов Sr_{1-δ}La_δMnO₃ со структурой кубического перовскита использовался двухступенчатый метод [15]. На первой стадии образцы нагревали в потоке газовой смеси 10% H₂/ 90% Ar до $T = 1000^{\circ}$ С. На второй стадии синтеза образцы были отожжены на воздухе при $T = 400^{\circ}$ С, чтобы довести кислородный индекс до 3 атомов на формульную единицу. Рентгеновская аттестация, выполненная при комнатной температуре, показала, что синтезированные образцы являются однофазными.

Керамический образец CaMnO_{3-б} был синтезирован методом химической гомогенизации. Для приготовления образца CaMnO_{3-б} были использованы водные растворы нитратов металлов, смешанные в соответствующем молярном отношении. Пропитанные этим раствором беззольные бумажные фильтры были просушены при $T = 110^{\circ}$ С и сожжены. Оставшуюся смесь отжигали в течение 1-го часа при $T = 600^{\circ}$ С и спрессовывали в таблетки. Последний отжиг производился при $T = 1200^{\circ} \text{ C}$ в течение 16-ти часов на воздухе. Далее образец был очень медленно охлажден до комнатной температуры. После перемалывания таблеток в порошок со средним размером гранул 15 мкм образец обогащался изотопом 17 О до 15% в течение 140 часов при $T = 930^{\circ}$ С под давлением 1.5 атм с последующим медленным охлаждением. Дифракция рентгеновских лучей при комнатной температуре показала, что обогащенный образец содержит незначительное количество немагнитного CaO (не более 1%). По данным рентгеновской дифракции, структура синтезированного образца орторомбическая (пространственная группа Pnma) с параметрами элементарной ячейки а = 5.2786(1)Å, b = 7.4508(2)Å, c = 5.2670(1)Å, соответствует химическому составу оксида, близкому к стехиометрическому: CaMnO_{3- δ} (δ < (0.01) [180–183].

Образцы состава $(La_{0.25}Pr_{0.75})_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ [102; 184] были приготовлены

в виде порошка с применением «бумажного синтеза». Водный раствор смеси нитратов La, Pr, Ca и Mn, взятых в необходимых соотношениях, наносился на беззольные бумажные фильтры, которые после сушки при $T~=~120^{\circ}\,\mathrm{C}$ подвергались сжиганию. Получившийся при этом оксидный продукт прокаливался при $T = 700^{\circ}$ на воздухе в течение двух часов. Затем порошок прессовался в таблетки, которые отжигались на воздухе при $T = 1200^{\circ} \text{ C}$ в течение 12 часов. Для экспериментов таблетки размалывались в порошок с характерным размером гранул в несколько микрон. Процесс обогащения изотопами кислорода проводился при $T = 950^{\circ}$ при атмосферном давлении. Одновременно отжигались два образца одинакового состава: один в атмосфере ¹⁶О (с обогащением 99.7 %), другой в атмосфере ¹⁸О (с обогащением 93 %). Образцы отжигались в течение 48 часов при температуре $T = 950^{\circ}$ C, а затем медленно охлаждались до комнатной температуры. Методом рентгеновской спектроскопии проверялась однофазность образцов всех составов. Этим же методом было показано, что все образцы имеют орторомбическую кристаллическую структуру *Pbnm*.

5.2 Прямое детектирование магнитного полярона методом ЯМР в антиферромагнитно упорядоченной фазе в соединении CaMnO_{3-δ}

На рисунке 5.1 представлены характерные спектры ¹⁷О в соединении СаМпО_{3- δ}, записанные с разверткой по частоте в поле $H_0 = 94$ кЭ и с разверткой по полю на частоте $\nu_0 = 41.6$ МГц. При комнатной температуре в парамагнитном состоянии спектр состоит из пяти хорошо разрешенных линий и представляет собой типичный спектр для спина $I = \frac{5}{2}$ при наличии взаимодействия между квадрупольным моментом ядра с градиентом электрического поля зарядового окружения. Значение квадрупольной частоты для двух позиций кислорода составляет $\nu_Q = \frac{3eQV_{zz}/2I(I+1)h}{2} = 930$ кГц, параметр асимметрии



Рисунок 5.1 – Спектры ЯМР ¹⁷О, записанные сканированием по полю на частоте $\nu_0 = 41.6 \text{ M}\Gamma$ ц (слева) и с частотной разверткой в поле $H_0 = 94 \text{ k}\Im$ (справа).

 $\eta = |V_{yy-V_{xx}}/V_{zz}| = 0.04.$

Ниже температуры $T_N = 123 \,\mathrm{K}$, при переходе в упорядоченное состояние, спектр кардинально уширяется, и появляется дополнительная линия с меньшей интенсивностью и большим сдвигом порядка $\Delta \nu \approx 25 \,\mathrm{MFu}$ (рисунок 5.2). Ширина спектра в парамагнитном состоянии составляет порядка 1.8 МГц, ширина спектра в упорядоченном - порядка 9 МГц, что значительно больше величины уширения, связанной с квадрупольным взаимодействием (ν_{O} = 930 кГц), поэтому основной вклад в форму линии дает эффект магнитного упорядочения спинов и, в первом приближении, при обсуждении причин уширения можно пренебречь наличием квадрупольного взаимодействия. В этом случае спектр системы эквивалентных спинов во внешнем магнитном поле представляет собой дельта функцию. Поскольку все спины резонируют на одной частоте, при наличии магнитного упорядочения в магнитном поле ядра резонируют уже в диапазоне от $u_0 - \gamma H_{loc}$ до $u_0 + \gamma H_{loc}$, где H_{loc} – локальное поле наведенное на ядре, γ – гиромагнитное отношение. В этом случае, с точностью до учета энергии кванта радиочастотного поля, спектр представляет собой прямоугольную форму линии. В эксперименте



Рисунок 5.2 – Спектры ЯМР ¹⁷О, записанные с частотной разверткой в поле $H_0 = 94 \, \text{к}\Im$ для парамагнитного и антиферромагнитного состояний. Левый нижний рисунок – сигнал от антиферромагнитной матрицы, правый нижний рисунок – сигнал от ферромагнитных областей. Для антиферромагнитной линии приведены результаты компьютерного моделирования в программе Simul.

(рисунок 5.1,5.2) спектры, записанные как с разверткой по полю, так и по частоте имеют характерную трапециевидную форму. Полученную форму линии спектра мы связываем с подкосом антиферромагнитной решетки в сильном магнитном поле (кантинг). Как это было показано в разделе 3.10, расчет формы линии ЯМР для антиферромагнитной фазы в соединении CaMnO₃ при температуре T = 20 K хорошо описывается с помощью классических дипольных магнитных полей, рассчитанных на основе структурных данных с величиной магнитного момента $\mu = 2.8\mu_B$ на ионах Mn^{4+} [142] и наличия подкоса магнитного момента во внешнем магнитном поле порядка 12°. Соответствие результатов расчета и эксперимента позволяет говорить о том, что основной вклад в ширину линии ЯМР вносит прямое диполь-дипольное взаимодействие ядерного спина с электронными спинами марганца и позволяет игнорировать сверхтонкое взаимодействие за счет переноса спиновой плотности, в соединениях с переменной валентность Mn^{3+}/Mn^{4+} , как обсуждалось в предыдущей главе. С одной стороны, вывод о том, что вклад от ферми-контактного взаимодействия мал по сравнению с прямым диполь-дипольным взаимодействием, может показаться неожиданным. Это утверждение ни в коем случае не говорит об отсутствии ферми-контактного взаимодействия на атомах кислорода в антиферромагнитной матрице. Дело в том, что при переносе спиновой плотности от ионов марганца, «стрелка» магнитного момента переносится параллельно, а с учетом того, что соседние атомы марганца антиферромагнитно корректированы, происходит частичная компенсация вкладов от двух соседей марганца. Для прямого диполь-дипольного взаимодействия ситуация другая: в зависимости от взаимной ориентации направления магнитного момента и направления связи Mn – O – Mn локальные поля могут как компенсироваться, так и складываться. Таким образом, в данном конкретном случае, когда мы говорим о том, что основной вклад вносит прямое диполь- дипольное взаимодействие, понимается, что вклад от ферми-контактного взаимодействия компенсируется в силу кубической симметрии кристалла и магнитного упорядочения.

Вторая менее интенсивная линия, демонстрирующая очень большой сдвиг порядка $\Delta \nu \approx 25 \,\mathrm{Mru}$, находится в том же частотном диапазоне, что и в соединениях $\mathrm{Pr}_{0.5}\mathrm{Ca}_{0.5}\mathrm{MnO}_3$, $\mathrm{Bi}_{0.5}\mathrm{Ca}_{0.5}\mathrm{MnO}_3$, $\mathrm{Bi}_{0.5}\mathrm{Sr}_{0.5}\mathrm{MnO}_3$, oбсуждаемых в предыдущей главе. Поэтому основное взаимодействие, которое следует учитывать для этой линии, не может быть таким же, как для позиции кислорода, имеющей сдвиг близкий к нулю. Более того, интенсивность высокочастотной линии составляет всего 3% от полного спектра ЯМР. Это значение согласуется по порядку величины с количеством вакансий в этом образце. Мы относим эту линию к ферромагнитным кластерам, зародившимся вследствие допирования электронами. Действительно, каждая вакансия кислорода приводит к соответствующему уменьшению положительного заряда подрешетки ионов марганца. Как следствие, для δ вакансий кислорода валентное состояние по меньшей мере 2δ ионов марганца изменится от $\mathrm{Mn}^{4+}(t_{2g}^3)$ до состояния $\mathrm{Mn}^{3+}(t_{2g}^3e_g)$ с частично заполненной e_g орбиталью. В результате появления ионов Mn^{3+} происходит зарождение ферромагнитных кластеров внутри антиферромагнитной спиновой решетки CaMnO_{3-δ}. Обнаруженная экспериментально высокочастотная линия в спектре ЯМР в соединении CaMnO_{3-δ} является неопровержимым доказательством наличия ферромагнитных кластеров в этом соединении.

Большое значение локального поля \vec{H}_{loc} , создаваемого на ядрах кислорода в ферромагнитных кластерах, обусловлено ферми-контактным взаимодействием за счет переноса спиновой плотности с атомов марганца на кислород. В состоянии антиферромагнитного упорядочения выражение для локального поля (см. глава 3.14, выражение 5.14) записывается следующим образом:

$${}^{17}\vec{\boldsymbol{H}}_{loc} = H_{FC}(2s) \cdot f_s \frac{\langle \vec{\boldsymbol{\mu}}(\mathrm{Mn}) \rangle}{gS_z \mu_B}, \qquad (5.1)$$

где $f_s = \left|\psi_{2s}^{\uparrow}(0)\right|^2 - \left|\psi_{2s}^{\downarrow}(0)\right|^2$ – параметр, характеризующий перенос спиновой плотности с двух Mn(e_g) орбиталей марганца на O(2s) орбиталь кислорода, $H_{FC}(2s)$ – сверхтонкое поле, наведенное от 2s оболочки с одним локализованным неспаренным электроном, $\langle \vec{\mu}(\mathrm{Mn}) \rangle$ – средний магнитный момент на атоме марганца. Знак и величина переносимой спиновой поляризации обусловлена степенью ковалентности орбитали 2s(O) с частично заполненной/пустой $e_g(\mathrm{Mn})$ орбиталью.

В отличие от экспериментов во внешнем магнитном поле, как это обсуждалось в главе 2.9, в отсутствие внешнего магнитного поля в поликристаллическом образце все кристаллиты с точки зрения магнитного и зарядового окружения эквивалентны. Поэтому, с точностью до интенсивности линий, данный случай можно рассматривать как ЯМР в монокристалле. В этом случае форма линии спектра ЯМР является только мерой распределения внутреннего локального поля \vec{H}_{loc} . Спектры ЯМР ¹⁷О при $H_0 = 0$ при различных температурах в антиферромагнитной фазе приведены на рисунке 5.3. Спектр при температуре T = 4.2 К представляет собой одиночную линию с очень малой шириной $\delta\nu_{FM} \sim 0.2$ МГц на частоте $\nu_0 = 25.7$ МГц. Поиск сигнала осуществлялся в частотном диапазоне $\nu_0 = 15 - 35$ МГц, на рисунке представлена только



Рисунок 5.3 – Спектры ЯМР от сигнала ¹⁷О в ферромагнитных областях, записанные во внешнем нулевом магнитном поле.

информативная часть этого спектра. Локальное поле, наведенное на ядрах кислорода, составляет $H_{loc} = \nu_0/^{17}\gamma = 44.5 \,\mathrm{k}\Theta$ и соответствует положению высокочастотной линии малой интенсивности во внешнем магнитном поле $H_0 = 94 \,\mathrm{k}\Theta$ (рисунок 5.2). Таким образом, оба этих сигнала возникают от одних ядер кислорода, принадлежащих ферромагнитным доменам.

При достаточно низких температурах ($T = 4.2 \,\mathrm{K}$), когда магнитные моменты на ионах $\mathrm{Mn^{3+}}$ и $\mathrm{Mn^{4+}}$ можно рассматривать как статические в масштабе времени ЯМР эксперимента, выражение (5.1) для локального магнитного поля можно переписать в следующем виде:

$$^{17}H_{loc} = H_{FC}(2s) \cdot f_s$$
 (5.2)

В этом случае параметр f_s , характеризующий перенос спиновой плотно-

сти, может быть определен на основе ЯМР эксперимента, без привлечения дополнительных данных по магнитной восприимчивости $f_s = {}^{17}H_{loc}/H_{FC}(2s) pprox$ $\frac{44.5\cdot10^3}{4\cdot10^6}$ = 1.1(2)%. Тогда, соответственно, парциальный вклад f_s' , характеризующий перенос от одного атома марганца, равен $f'_s = 0.55(1)\%$. При анализе экспериментальных данных, при более высоких температурах, где наблюдается усреднение магнитного момента под действием температуры, для определения степени поляризации орбитали необходимо привлечение дополнительных данных по магнитной восприимчивости, которые могут дать информацию о среднем магнитном моменте $\langle \vec{\mu}(Mn) \rangle$ при температуре, на которой записан спектр ЯМР. При сравнении полученных результатов с данными, полученными для соединений с половинным допированием, обсуждаемыми в предыдущей главе, например, для $\mathrm{Pr}_{0.5}\mathrm{Ca}_{0.5}\mathrm{MnO}_3,$ парциальные вклады от Mn^{4+} и Mn^{3+} в параметр f_s соответственно равны $f_{s,4+}' = -0.69(10)$ %, $f_{s,3+}' = 2.42(10)$ %. Если пересчитать спиновую поляризацию для каждой позиции О4 и О5, то мы имеем $f_{s,O4} = 1.29(10)$ %, $f_{s,O5} = 1.73(3)$ %. Для позиции O4 соседние спины марганца упорядочены антиферромагнитно, для позиции О5 - ферромагнитно. Таким образом, в соединении CaMnO_{3-б} степень ковалентности, в ферромагнитной фазе между орбиталями кислорода и марганца намного меньше, чем реализуется в половиннодопированных составах для позиции с ферромагнитно упорядоченными ближайшими соседями марганца.

Важно отметить, что для обсуждаемых спектров не обнаружено квадрупольного уширения, ширина линии экспериментального спектра составляет всего $\delta\nu_{FM} \sim 0.2 \,\mathrm{M\Gamma}$ ц при ожидаемой квадрупольной частоте порядка той, которая была измерена в парамагнитном состоянии в антиферромагнитной матрице $\nu_Q \approx 1 \,\mathrm{M\Gamma}$ ц. Такой эффект можно объяснить только в том случае, если угол между направлением локального внутреннего поля \vec{H}_{loc} и главной осью тензора градиента электрического поля V_{ZZ} составляет так называемый магический угол $\alpha = \arccos \sqrt{1/3} \approx 54.7^{\circ}$. В этом случае, в соответствии с формулой 3.8, резонансные частоты для центрального перехода и сателлитных линий будут совпадать. С учетом того, что главная ось тензора ГЭП V_{ZZ} направлена вдоль ребер квазикубической решетки для обеих позиций кислорода (раздел 5.5) и угол между диагональю куба и его ребрами также составляет 54.7°, можно утверждать, что магнитный момент на атомах марганца $\langle \vec{\mu} \rangle$ в ферромагнитных кластерах направлен вдоль диагонали квазикубической решетки (направление [111]).



Рисунок 5.4 – Температурная зависимость ЯМР сигнала ¹⁷О в антиферромагнитных и ферромагнитных областях, записанные во внешнем нулевом магнитном поле.

Исходя из наших экспериментальных данных, была обнаружена чрезвычайно слабая, вплоть до $4/5T_N$, температурная зависимость относительной величины локального поля $H_{loc}(T)/H_{loc}(4\,\mathrm{K})$, наведенного на ядрах кислорода. Для сравнения на рисунке 5.4 приведена зависимость относительной ширины спектра $\delta H(T)/\delta H(4\,\mathrm{K})$ для антиферромагнитной линии. Эти величины можно сравнивать, поскольку для ферромагнитной линии, в соответствии с формулой (5.1), локальное поле пропорционально среднему магнитному моменту $\langle \vec{\mu}(\mathrm{Mn}) \rangle$ на атомах Mn, в то же время для антиферромагнитной линии ширина δH (при записи спектров с разверткой по полю) обусловлена дипольным взаимодействием и пропорциональна также среднему магнитному моменту $\langle \vec{\mu}(\mathrm{Mn}) \rangle$. Таким образом, $H_{loc}(T)/H_{loc}(4\,\mathrm{K})$ и $\delta H(T)/\delta H(4\,\mathrm{K})$ отражают температурную зависимость относительного магнитного момента $\langle \tilde{\mu}(T) \rangle / \langle \tilde{\mu}(4K) \rangle$. Мы предполагаем, что при температуре $T = 4 \,\mathrm{K}$ величина магнитного момента близка к насыщению. Анализ температурной зависимости для ферромагнитной линии с помощью степенного закона $\sim T^{\beta}$ дает наилучшую аппроксимацию при значении параметра $\beta = 2.8$ (рисунок 5.4). Данное поведение достаточно сильно отличается от закона 3/2 Блоха [185], ожидаемого для величины магнитного момента в макроскопических ферромагнитных областях. По данным [186] для областей с линейным размером меньше 10 Å акустические магнонные моды, обеспечивающие основной вклад в закон Блоха, видоизменяются таким образом, что их вклад в затухание намагниченности уменьшается, тем самым ослабляется температурная зависимость намагниченности. Поскольку магнитный момент $\langle \vec{\mu}(Mn) \rangle_{FM}$ почти не зависит от температуры, из этого следует, что спины марганца в широком температурном диапазоне выстраиваются почти идеально. В этом случае, можно рассматривать ферромагнитный порядок в ферромагнитных областях близкими к насыщению, что характерно для магнитных поляронов малого радиуса [23;95]. В работах [187;188] обсуждается отклонение от закона Блоха в ферромагнитных наночастицах. В них было отмечено, что намагниченность должна следовать закону $\sim T^{\beta}$, где $^{3/2}$ < $\beta < 3$. Это позволяет сделать вывод об образовании малых ферромагнитных кластеров, в соединении CaMnO₃.

Температурная зависимость относительной ширины спектра $\delta H(T)/\delta H(4K)$ для антиферромагнитной линии, приведенная на рисунке 5.4 в температурном диапазоне меньше T_N , хорошо описывается с помощью степенного закона ~ T^{β} с параметром $\beta = 1.9$, что является признаком антиферромагнетика с изотропным Гейзенберговским обменом. Величина параметра $\beta = 1.9$ находится в отличном согласии с теоретическим значением $\beta = 2$ [155].
5.3 Скорость спин-спиновой релаксации как зонд для измерения времени междоузельных перескоков полярона

В антиферромагнитной решетке случайное движение магнитного полярона сопровождается кратковременным возмущением основного состояния антиферромагнитно упорядоченных атомов марганца, что приводит к зависящему от времени наведенному локальному полю на ядрах кислорода. Когда ядро кислорода оказывается внутри ферромагнитно упорядоченной области в течение времени τ_1 , резонансная частота изменяется от $\nu_{AF} = \gamma H_{loc,AF}$ до более высокой частоты $\nu_{FM} = \gamma H_{loc,FM}$, для CaMnO₃ это изменение составляет порядка $\Delta \nu \approx 25$ МГц. Когда магнитный полярон перемещается на другую позицию, рассматриваемое ядро кислорода вновь резонирует на частоте $\nu_{AF} = \gamma H_{loc,AF}$ некоторое определенное время τ_0 , пока снова не будет захвачено магнитным поляроном. При малых концентрациях допированных электронов $\tau_1 \ll \tau_0$ двигающиеся поляроны создают на ядре флуктуирующее локальное поле с кратковременными всплесками от $H_{loc,AM}$ до $H_{loc,FM}$. При очень медленном движении характерные времена τ_1, τ_0 возрастают и сравнимы по величине.

В общем случае выражение для скорости релаксации может быть записано в следующем виде [134;189]:

$$\frac{1}{T_1} = \mathcal{J}_{\perp}(\omega_L) = \frac{2}{\hbar^2} \int_{-\infty}^{+\infty} \left\langle \widehat{\mathscr{H}}_{\perp}(t) \widehat{\mathscr{H}}_{\perp}(0) \right\rangle e^{-i\omega_L t} dt, \qquad (5.3)$$

$$\frac{1}{T_2} = \mathcal{J}_Z(0) + \frac{1}{2T_1} = \frac{2}{\hbar^2} \int_{-\infty}^{+\infty} \left\langle \widehat{\mathscr{H}_Z}(t) \widehat{\mathscr{H}_Z}(0) \right\rangle dt + \frac{1}{2T_1}, \tag{5.4}$$

где ω_L – ядерная ларморовская частота, \mathcal{J} – спектральная плотность продольных и поперечных компонент флуктуирующего локального поля, $\widehat{\mathscr{H}} = g\mu_B\gamma_n\hbar \hat{\vec{I}}A_{\alpha\alpha}\hat{\vec{S}}_i$ – гамильтониан сверхтонкого взаимодействия. В предположении экспоненциально убывающей корреляционной функции, выражения для спин-решеточной и спин-спиновой релаксации записываются как:

$$\frac{1}{T_1} = \gamma \left\langle \Delta H_\perp^2 \right\rangle \frac{\tau_c}{1 + \omega_L^2 \tau_c^2},\tag{5.5}$$

$$\frac{1}{T_2} = \gamma \left\langle \Delta H_Z^2 \right\rangle \tau_c + \frac{1}{2T_1}.$$
(5.6)

Здесь $\langle \Delta H_{\perp,Z}^2 \rangle = \sum_{i=1}^2 A_{\perp,Z} \langle \vec{\mu}_i(\text{Mn}) \rangle$ – средние значения квадрата флуктуирующего поля на ядре, τ_c – время, в течение которого соответствующее флуктуационное поле воздействовало на ядро. В работе [190] был рассмотрен случай нелинейной теории релаксации. В ней авторы отказались от использования коррекционной функции и флуктуирующее локальное поле описали последовательностью импульсов длительностью τ_1 и амплитудой δH , следующей через интервал времени τ_0 . Данный вид флуктуирующего поля полностью соответствует той картине, которая была описана выше для движущегося магнитного полярона. В случае подобной модели флуктуирующего поля выражение для продольной релаксации выглядит следующим образом:

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{\tau_0} \frac{\gamma^2 \tau_1^2 \left\langle \Delta H_Z^2 \right\rangle}{1 + \gamma^2 \tau_1^2 \left\langle \Delta H_Z^2 \right\rangle} + \frac{1}{2T_1},\tag{5.7}$$

где $\Delta H = H_{loc,FM} - H_{loc,FM}$. Для CaMnO₃, по результатам наших измерений, значения T_1^{-1} во всем диапазоне температур на два порядка меньше, чем T_2^{-1} . Таким образом, основной вклад в T_2^{-1} вносят только продольные компоненты флуктуирующего поля, именно это поле создает ферромагнитное облако при скачках полярона. Далее на основе этой формулы проанализируем в терминах τ_0 , τ_1 обнаруженный пик в температурной зависимости T_2^{-1} (рисунок 5.5). В случае «медленного» движения полярона, когда выполняется условие $\gamma \tau_1 \Delta H \gg 1$, и в случае «быстрого» движения, когда $\gamma \tau_1 \Delta H \ll 1$, выражение (5.7) сводится к двум более простым формулам:

$$\left(\frac{1}{T_2}\right)_{slow} = \frac{1}{\tau_0},\tag{5.8}$$

$$\left(\frac{1}{T_2}\right)_{fast} = \frac{1}{\tau_0} \gamma^2 \tau_1^2 \left\langle \Delta H_Z^2 \right\rangle.$$
(5.9)

При изменении температуры в системе меняется тепловое движение и, как следствие, изменяется характер флуктуаций взаимодействия $\widehat{\mathscr{H}}$. Как правило, при тепловом движении существует энергетический «барьер» (энергия активации), с учетом которого можно записать выражение для времени жизни полярона в определенном состоянии в зависимости от температуры, в нашем случае это время частичной локализации допированного электрона: $au_1 = au_{\infty} e^{E_A/k_B T}$. Время τ_0 , определяемое как время между двумя импульсами флуктуаций поля, пропорционально τ_1 . Поэтому для «медленного» движения (выражение (5.8)) следует ожидать возрастания скорости T_2^{-1} при увеличении температуры, а для режима «быстрого» движения (выражение (5.9)), наоборот, уменьшения скорости T_2^{-1} при увеличении температуры. В этом случае, при выполнении условия $\gamma \tau_1 \Delta H = 1$, должен наблюдаться пик в температурной зависимости скорости релаксаци
и $T_2^{-1}(T),$ и этот пик обозначает температуру перехода из режима условно быстрого движения в режим условно медленного движения с дальнейшей локализацией полярона. Более того, в режиме «медленного» движения время спин-спиновой релаксации T_2 есть ни что иное, как время au_0 между двумя скачками полярона при температуре, где наблюдается максимум скорости релаксации $au_0 = {T_2}/{2}$.

Для соединения CaMnO_{3- δ} пик в температурной зависимости $T_2^{-1}(T)$ на антиферромагнитной линии во внешнем магнитном поле наблюдается при T = 100 K, с величиной $T_2^{-1}(100$ K) = 4.95 мс⁻¹, локальное поле, наведенное на ядре в ферромагнитной области, равно $H_{loc}(100$ K) = $\nu_0/\tau_\gamma = 44.3$ кЭ, тогда оценки для τ_0 , τ_1 составляют: $\tau_1(100$ K) = $1/\tau_\gamma H_{lox} \approx 6.5 \cdot 10^{-9}$ с, $\tau_0(100$ K) = $\frac{1}{2} \frac{1}{T_2^{-1}(100 \text{ K}) - T_2^{-1}(4.2\text{ K})} \approx 2 \cdot 10^{-4}$ с. Для соединения SrMnO_{3- δ}(S1) получаем оценку $\tau_{1,S1}(50$ K) $\approx 6.4 \cdot 10^{-9}$ с и $\tau_{0,S1}(50$ K) $\approx 3.5 \cdot 10^{-5}$ с. Для образца S3 наблюдается смещение T_2^{-1} в сторону более высокой температуры ~ 80 K, что указывает на более медленное движение магнитных поляронов по сравнению с



Рисунок 5.5 – Температурная зависимость скорости затухания интенсивности спинового эха T_2 ядер ¹⁷О в орторомбическом CaMnO_{3- δ} и кубическом SrMnO_{3- δ} с различной концентрацией дырочных вакансий.

образцом S1, имеющим меньшее количество вакансий, $\tau_{1,S3}(80 \text{ K}) \approx 6.4 \cdot 10^{-9} \text{ c},$ $\tau_{0,S3}(80 \text{ K}) \approx 1.8 \cdot 10^{-4} \text{ c}.$

5.4 Зарождение магнитного полярона в парамагнитной фазе по данным ЯМР ¹⁷О в соединении CaMnO_{3-δ}

На рисунке 5.6 представлена температурная зависимость магнитной восприимчивости и изотропного магнитного сдвига в соединении CaMnO_{3- δ}. Как видно из рисунка 5.6, существует два температурных диапазона с различными тенденциями поведения сдвига, выше и ниже $T \approx 160$ К. Выше данной температуры значение сдвига уменьшается и подчиняется закону Кюри-Вейса со значением константы Вейса $\Theta = -380$ К, идеально повторяя температурную зависимость магнитной восприимчивости (рисунок 5.6). На рисунке 5.7 представлена параметрическая зависимость K_{iso} от χ , которая аппроксимируется с помощью линейной функции со слегка различимым наклоном выше и ниже $T \approx 450$ К. Аппроксимация в области температур выше $T \approx 450$ К позволяет разделить температурно зависимый и независимый вклад в изотропный магнитный сдвиг:

$$K_{iso}(T) = K_0 + K_s(T).$$

Величина $K_0 = 0.055(6)\%$ находится в соответствии со значениями химических сдвигов линий ЯМР кислорода, характерных для непроводящих оксидов переходных металлов [191]. Используя эту же параметрическую зависимость, мы определили определена константа сверхтонкого взаимодействия: $A = \frac{\Delta K/2}{\Delta \chi_F} \approx \frac{0.06 \cdot 10^{-2} \cdot 0.5 \cdot 9.27 \cdot 10^{-21}}{1.7 \cdot 10^{-3} \cdot 1/6 \cdot 022 \cdot 10^{23}} = 1.0(2) \ ^{\kappa 9}/\mu_{\rm B}$, фактор 2 учитывает, что локальное поле наведено от двух соседних ионов марганца, а восприимчивость приведена на формульную единицу (один ион марганца). Данное сверхтонкое поле соответствует наведенной спиновой поляризации на 2*s* орбитали кислорода ${}^{17}f_s = \frac{2gSA\mu_B}{H_{FC}(2s)} \approx \frac{2\cdot 3.0\cdot 1.0\cdot 10^3}{4\cdot 10^6} = 0.15(5)\%.$



Рисунок 5.6 – Температурные зависимости магнитной восприимчивости χ и $1/\chi$ (верхний рисунок), изотропного магнитного сдвига K_{iso} (нижний рисунок) в соединении CaMnO_{3- δ}.

Согласно [88; 98; 99], в парамагнитной фазе допированны
е e_g электроны,



Рисунок 5.7 – Параметрическая зависимость изотропного магнитного сдвига от магнитной восприимчивости в соединении CaMnO_{3-δ}.

возникающие за счет дефицита кислорода, могут становится коллективизированными в $O(2s2p_{\sigma}) - Mn(e_g)$ зоне, заполняя состояния на дне зоны проводимости. В процессе быстрого движения допированных электронов по кристаллу, за счет сильного взаимодействия Хунда – $S(e_g)JS(t_{2g})$, между подвижными e_g и локализованными t_{2g} электронами марганца возникает ферромагнитное упорядочение их спинов. Если считать допированные электроны Ферми газом, то соответствующая однородная поляризация $\langle \vec{S}_z(e_g) \rangle$ может быть записана следующим образом [95; 143; 192; 193]:

$$\left\langle \vec{\boldsymbol{S}}_{z}(e_{g}) \right\rangle = g(E_{F}) J \left\langle \vec{\boldsymbol{S}}_{z}(t_{2g}) \right\rangle,$$
(5.10)

где $\langle \vec{S}_z(t_{2g}) \rangle$ – среднее значение проекции спинов t_{2g} на выделенную ось \vec{z} , $g(E_F) \sim n_{e_g}/E_F$ – парциальная плотность состояний носителей на O(2s) орбитали вблизи уровня Ферми, n_{e_g} – концентрация носителей в зоне проводимости. Изотропное сверхтонкое поле, наведенное на ядрах кислорода за счет перекрытия с 2s орбиталью, в силу симметрии может только переноситься через e_g орбитали марганца, тогда, с учетом вышеприведенных выражений,

локальное поле записывается так:

$${}^{17}\vec{\boldsymbol{H}}_{hf,iso} = 2A_{iso}\left\langle \vec{\boldsymbol{\mu}}(e_g) \right\rangle = 2A_{iso}g(E_F)J\left\langle \vec{\boldsymbol{\mu}}(t_{2g}) \right\rangle = 2A_{iso}\frac{n_{e_g}}{E_F}J\left\langle \vec{\boldsymbol{\mu}}(t_{2g}) \right\rangle. \quad (5.11)$$

Как было отмечено выше, изотропный сдвиг $K_{iso} = H_{hf,iso}/H_0$ воспроизводит температурную зависимость магнитной восприимчивости в диапазоне T >160 К и существенно отклоняется при температуре ниже $T \approx 160$ К, как это хорошо видно на рисунке 5.6. Непропорциональное уменьшение изотропного сдвига при приближении к температуре антиферромагнитного упорядочения T_N может возникнуть вследствие изменения концентрации n_{e_g} в зоне проводимости. Мы считаем, что при отсутствии структурных изменений константа сверхтонкого взаимодействия A_{iso} не изменяется, поэтому уменьшение $K_{iso}(T)$ означает, что ниже $T \approx 160 \,\mathrm{K}$, вероятно, существует два типа допированных электронов, причем часть из них вносит вклад в плотность состояний $g(E_F)$ и, соответственно, в сдвиг линии ЯМР, а вторая часть не вносит. Концентрация таких электронов растет при уменьшении температуры при приближении к точке Нееля. Мы предполагаем, что ниже критической температуры T~pprox160 К эти электроны вступают в более сильные взаимодействия с локализованными t_{2g} спинами марганца, образуя ферромагнитные области. Участвуя в сильных ферромагнитных корреляциях, движение этих электронов замедляется по сравнению с другими носителями, либо происходит локализация, тем самым допированные электроны в зоне проводимости «обслуживают» меньшее количество ионов марганца, уменьшая канал для ферми-контактного взаимодействия $\vec{\mu}_{t_{2q}}(Mn) \rightarrow \vec{\mu}_{e_q}(Mn) \rightarrow O(2s2p_{\sigma}) \rightarrow \vec{H}_{hf,iso} \rightarrow K_{iso}$. Более того, создаваемое локальное поле на атомах кислорода, находящихся внутри магнитного образования, сильно изменяется вследствие магнитного упорядочения, и соответствующая резонансная частота смещается в область высоких частот. Это приводит к тому, что эти ядра «выпадают» из ЯМР эксперимента в диапазоне частот измеряемого спектра. Именно поэтому, хотя мы и говорим о наличии двух типов допированных электронов, мы наблюдаем

в этом диапазоне частот только эффекты от проводящих электронов, и в ЯМР спектре не наблюдается дополнительных линий. Таким образом, на основе данных магнитной восприимчивости и изотропного сдвига на ядрах кислорода мы утверждаем, что при температуре ниже $T \approx 160 \,\mathrm{K}$ в соединении CaMnO_{3- δ} в парамагнитной фазе происходит зарождение наноразмерных магнитных кластеров (поляронов).

В работах [194–196] авторы также отмечают, что в парамагнитном состоянии в манганитах La_{1-x}Ca(Ba)_xMnO₃ ($x \le 0.15$) на основе данных оптических спектров в инфракрасном диапазоне в парамагнитной области существуют поляроны малого радиуса.

5.5 Определение и расчет тензора градиента электрического поля в соединении CaMnO_{3-б}

В орторомбическом CaMnO₃, структура которого схематически изображена на вставке к рисунку 5.8, имеются две неэквивалентные позиции кислорода O1, O2 с различным значением углов связи: 154° для позиции O1 и 157° для позиции O2 [180]. На рисунке 5.8 приведен ЯМР спектр на ядрах кислорода поликристаллического соединения CaMnO_{3- δ}. Спектр демонстрирует хорошо разрешенную квадрупольную структуру, имеет пять пиков, соответствующих переходам $m_I \leftrightarrow m_I - 1$ (I = 5/2). В случае существенно различного спинового и зарядового окружения следует ожидать различных значений тензоров квадрупольного и магнитного взаимодействия, то есть при компьютерном моделировании необходимо вводить два набора подгоночных параметров. Однако при обработке спектров в парамагнитной области было установлено, что одного набора параметров вполне достаточно для хорошего описания спектров.

Для того, чтобы понять полученный экспериментальный результат, были произведены расчеты квадрупольной частоты, параметра асимметрии и направления главных осей тензора ГЭП в модели точечных зарядов и с помощью



Рисунок 5.8 – а) Спектр ЯМР ¹⁷О в парамагнитной фазе, иллюстрирующий переходы $m_I \leftrightarrow m_{I-1}$ в соединении CaMnO_{3- δ}. b) и с) Результат компьютерного моделирования для позиций О1 и О2 с параметром асимметрии, полученным из расчетов ab - initio. На вставке схематично показана орторомбическая структура CaMnO₃ с направлением главной оси тензора ГЭП

ab - initio расчетов. Расчеты ГЭП выполнялись полнопотенциальным методом линеаризованных присоединенных плоских волн [197], где компоненты ГЭП определяются непосредственно из зарядовой плотности вычислением вторых производных электростатического потенциала на ядре. Направление главных осей тензора ГЭП является существенной, а в некоторых случаях просто необходимой информацией при обсуждении анизотропного магнитного сдвига, которая будет подробно обсуждаться в следующем разделе 5.6. Параметры, рассчитанные в двух приближениях, сведены в таблице 5.1.

В модели точечных зарядов заряды ионов принимались с учетом следующих валентностей: $Ca^{+2}Mn^{+4}O_3^{-2}$. Для расчета фактор антиэкранирования Штенхамера для иона кислорода ${}^{17}\gamma_{\infty} = (O^{2-}) = -13.785$ был взят из работы [198], параметры решетки были взяты из данных по рентгеновской спектроскопии для исследуемого образца, позиции атомов для CaMnO₃ были использованы из работы [180]. Квадрупольная частота, полученная в рамках модели точечных зарядов, составляет $\nu_Q = 2.8$ МГц для позиции O1 и $\nu_Q = 3.3$ МГц для позиции O2, что намного больше экспериментального

Таблица 5.1 – Квадрупольная частота ν_Q, параметр асимметрии η, направление осей ГЭП в системе координат кристалла, вычисленные в модели точечных зарядов и методом ab - initio для позиций О1 и О2 орторомбической решетки CaMnO₃ и экспериментальные данные при комнатной температуре.

		Модель точечных зарядов	ab-initio	Эксперимент
	$^{17}\nu_Q$	2.8 МГц	0.860 МГц	
01	$^{17}\eta$	0.29	0.29	
	V_{xx}	$-0.09\vec{a}$ $0.99\vec{c}$	$-0.05 \vec{a}$ $0.99 \vec{c}$	
	V_{yy}	$0.99 \vec{a} \qquad 0.09 \vec{c}$	$0.99 \vec{a} \qquad 0.05 \vec{c}$	
	V_{zz}	\vec{b}	$ec{m{b}}$	
	$^{17}\nu_Q$	3.3 МГц	0.875 МГц	0.937 МГц
O2	$^{17}\eta$	0.02	0.084	0.04
	V_{xx}	$0.62 \vec{a} 0.48 \vec{b} -0.61 \vec{c}$	$0.60\vec{a} 0.52\vec{b} -0.59\vec{c}$	
	V_{yy}	$0.34 \vec{a} - 0.86 \vec{b} - 0.36 \vec{c}$	$0.39\vec{a} - 0.85\vec{b} - 0.35\vec{c}$	
	V_{zz}	$0.70\vec{a} 0.01\vec{b} 0.70\vec{c}$	$0.69 \vec{a} 0.01 \vec{b} 0.72 \vec{c}$	

значения $\nu_Q = 0.937 \,\mathrm{M\Gamma}$ ц. Ab - initio расчеты дали следующие результаты для O1 и O2 позиций кислорода соответственно: $\nu_Q = 0.86 \,\mathrm{M\Gamma}$ ц и $\nu_Q = 0.875 \,\mathrm{M\Gamma}$ ц. Эти два значения очень близки к экспериментально полученному значению. Совершенно ожидаемо, что ab - initio расчеты продемонстрировали более точный результат, в то же время это подчеркивает, что в исследуемом соединении CaMnO_{3- δ} нельзя игнорировать эффектами ковалентности для Mn – O – Mn связи [199].

Параметр асимметрии, в рамках модели точечных зарядов, для O1 и O2 позиций составляет $\eta = 0.29$ и $\eta = 0.02$ соответственно, тогда как ab - initio расчеты дают результат $\eta = 0.29$ и $\eta = 0.08$. Два подхода дают различные значения для двух разных позиций кислорода. Кроме того, значение $\eta = 0.29$ для позиции O1 очень сильно отличается от наших экспериментальных данных, как показано на рисунке 5.8, где приведен теоретически ожидаемый спектр для позиции O1 с параметрами $\eta = 0.29$ и $\nu_Q = 0.937$ МГц. Две вертикальные линии на рисунке подчеркивают две отличительные особенности, которые не детектируются в наших ЯМР экспериментах. Параметр асимметрии является очень чувствительным к положению атомов в решетке. Расчеты показали, что оптимизация энергии системы, за счет изменения позиций атомов



Рисунок 5.9 – Температурная зависимость квадрупольной частоты ν_Q и параметра асимметрии тензора ГЭП η для позиции O1/O2 в парамагнитной фазе в соединении CaMnO_{3- δ}.

в решетке примерно на 0.01 нм, приводит к уменьшению параметра асимметрии на позиции O1, приближаясь к экспериментальному значению, в то время как остальные расчетные значения практически не изменяются. Вычисления ab-initio показывают, что значения квадрупольный частоты очень близки для двух позиций кислорода, что объясняет, почему в экспериментальных спектрах мы не различаем эти две позиции.

При понижении температуры от 640 K до 160 K параметр асимметрии и квадрупольная частота монотонно возрастают, как показано на рисунке 5.9. Такое температурное поведение может объясняться изменением параметров орторомбической решетки и изменением угла связи Mn – O – Mn. Ниже 160 K параметр асимметрии η начинает уменьшаться, меняя знак температурной зависимости, в то время как квадрупольная частота ν_Q показывает аномальный рост, который не может быть объяснен изменениями в кристалле симметрии и параметров решетки. Такая необычная зависимость поведения параметров градиента электрического поля может быть объяснена изменением зарядовой плотности на 2p орбиталях и будет обсуждаться вместе с распределением спиновой плотности в следующем разделе.

5.6 Определение степени переноса спиновой плотности на орбитали немагнитного иона в соединении CaMnO_{3-δ} методом ЯМР

На рисунке 5.10 представлены характерные спектры в парамагнитном состоянии в соединении CaMnO_{3- δ}, представленные в масштабе относительного сдвига $K = \nu - \nu_0/\nu_0$. На рисунке схематично показаны особенности на спектре, соответствующие компонентам тензора магнитного сдвига $[K_X, K_Y, K_Z]$. Из рисунка видно, что ширина и асимметрия центрального перехода зависят от относительных значений компонент тензора, а положение центра линии определяется изотропной компонентой сдвига. Компоненты тензора магнитного сдвига определялись методом моделирования спектров ЯМР (см. глава 2) в диапазоне температур от T_N до 670 К. Величина анизотропного магнитного сдвига $[K_\alpha - K_{iso}]$ ($\alpha \equiv X, Y, Z$), определяемая локальными полями наведенными на ядрах кислорода, обусловлена двумя основными вкладами, классическим прямым диполь-дипольным взаимодействием ядерного спина ¹⁷ \vec{I} с локальными магнитными моментами $\langle \vec{\mu} \rangle$ ионов Mn⁴⁺ и анизотропным вкладом в сверхтонкое взаимодействие (см.4.1):

$$K_{\alpha} = \frac{1}{H_0} \left[H_{dip,\alpha} + H_{hf,\alpha} \right] + K_{iso}(\alpha \equiv X, Y, Z).$$
 (5.12)

Для дальнейшего обсуждения оценим дипольные поля, создаваемые на ядрах кислорода. Магнитный момент момента $\langle \vec{\mu} \rangle$ на атомах марганца можно оценить на основе данных по магнитной восприимчивости, так, в частности для комнатной температуры в поле $H_0 = 94 \,\mathrm{k}\Im \,\langle \mu(\mathrm{Mn}) \rangle \,(T = 300 \,\mathrm{K}) = \frac{\chi_{mol}}{N_A} H_0 \approx \frac{3.0 \cdot 10^{-3} \cdot 94 \cdot 10^3}{6.022 \cdot 10^{23} \cdot 9.27 \cdot 10^{-21}} \mu_B = 0.05 \,\mu_B$. Используя структурные данные из работы [181], было рассчитано классическое дипольное поле в кластере 10 на 10 параметров решетки, и было получено, что для позиции O1 и O2 значения для двух позиций получены практически одинаковые: $\vec{H}_{dip}(T = 300 \,\mathrm{K}, H_0 = 94 \,\mathrm{k}\Im) = [-0.110 - 0.128 \,0.238] \,\mathrm{k}\Im$, что соответствует сдвигу



Рисунок 5.10 – Характерные спектры в парамагнитном состоянии в соединении CaMnO_{3- δ} представленные в масштабе относительного сдвига $K = \frac{\nu - \nu_0}{\nu_0}$.

 $K_{dip}(T = 300 \text{ K}) = \begin{bmatrix} -0.117 & -0.137 & 0.253 \end{bmatrix}$ % и тензору дипольного взаимодействия, не зависящему от температуры:

$$A_{dip,\alpha\alpha} = \frac{H_{dip}}{H_0\chi} = diag[-2.33 \ -3.77 \ 5.05]^{\kappa \Im/\mu_B}.$$
 (5.13)

Значения приведены в локальной системе координат кристалла, в которой ось \vec{z} направлена вдоль вектора $\vec{r}_{\text{Mn}-\text{Mn}}$. Система координат, в которой тензор классического дипольного магнитного сдвига диагонален, практически совпала с системой координат, в которой по расчетам ab - initio диагонален тензор градиента магнитного поля. В этой системе координат главное значение тензора параллельно \vec{r}_{Mn-Mn} , а x, y компоненты тензора параллельны соответствующим векторам \vec{r}_{O2-Ca} . При компьютерном моделировании спектров ЯМР компоненты тензора сверхтонкого поля определялись в системе координат, связанной с главными осями тензора ГЭП, в которой тензор магнитного ди-



Рисунок 5.11 – Температурная зависимость анизотропных компонент магнитного сдвига [K_X K_Y K_Z] в СаМпО_{3- δ}. Сплошные линии – обработка данных с помощью закона Кюри -Вейсса $K_{\alpha} \sim 1/T - \Theta_{\alpha}$.

польного сдвига также диагонален. Для обсуждаемого поликристаллического соединения CaMnO_{3- δ} данная система координат задается направлениями \vec{r}_{Mn-Mn} , \vec{r}_{O-Ca} . Мы предполагаем, что тензор анизотропного сверхтонкого поля, обусловленный распределением спиновой плотности на 2p орбиталях кислорода, также диагонален в этой системе координат. Это предположение исходит из симметрии кристалла CaMnO_{3- δ}, в котором $2p_{\sigma}$ орбиталь направления на вдоль \vec{r}_{Mn-Mn} , а $2p_{\pi1,\pi2}$ вдоль векторов \vec{r}_{O-Ca} .

Температурная зависимость компонент магнитного сдвига представлена на рисунке 5.11. Как видно из рисунка, в температурном диапазоне выше $T \approx 160 \,\mathrm{K}$ зависимость компонент сдвигов подчиняется закону Кюри - Вейса $K_{\alpha} \sim 1/T - \Theta_{\alpha}$. В пределах точности наших измерений подгоночный параметр Θ_{α} почти совпадает со значением константы Вейса, полученной из данных магнитной восприимчивости, означающей, что наведенное сверхтонкое поле $H_{hf,\alpha}$ определяется переносом спиновой плотности с t_{2q} орбиталей марганца.

На рисунке 5.12 схематично изображено пространственное расположение



Рисунок 5.12 – Пространственное расположение орбитале
й3dмарганца и к2pкислорода

орбиталей марганца и кислорода. Необходимо заметить, что данный рисунок приведен в системе координат кристалла, где оси \vec{x} , \vec{y} , \vec{z} параллельны векторам \vec{r}_{Mn-Mn} . В соответствии с [155] z-компонента сверхтонкого поля, наведенного на ядре кислорода через 2p орбитали, может быть выражена через параметр $f = |\psi^{\uparrow}|^2 - |\psi^{\downarrow}|^2$, характеризующий перенос спиновой плотности с орбиталей марганца на орбиталь кислорода:

$${}^{17}H_{hf}(2p) = H_{SD} \cdot f \frac{\langle \vec{\boldsymbol{\mu}}(\mathrm{Mn}) \rangle}{gS_z \mu_B}, \qquad (5.14)$$

где H_{SD} – z-компонента сверхтонкого магнитного поля, наведенного на ядре кислорода от 2p орбитали с одним локализованным электроном. H_{SD} может быть выражена через средний квантомеханический размер 2p орбитали: $H_{SD} = \frac{4}{5} \langle \frac{1}{r^3} \rangle_{2p} \mu_B$ [155], $\langle \vec{\mu}(\mathrm{Mn}) \rangle$ – средний магнитный момент на атоме марганца, множитель $\frac{\langle \vec{\mu}(\mathrm{Mn}) \rangle}{gS_z \mu_B}$ учитывает изменение магнитного момента (наведенного сверхтонкого поля) от температуры, являясь по сути нормировочным коэф-фициентом к z-компоненте не усредненного по времени магнитного момента $\vec{\mu}_{eff}$. Анизотропный тензор магнитного сдвига на атомах кислорода, вызванный сверхтонким взаимодействием, является суммой трех аксиальных тензоров с нулевым шпуром от трех 2p орбиталей кислорода: $2p_{\sigma}$, $2p_{\pi 1}$, $2p_{\pi 2}$ (рисунок 5.12). Спиновая плотность $f_{\pi 1}$, $f_{\pi 2}$, перенесенная с t_{2g} орбитали марганца,

сформирована за счет прямого перекрытия $2p_x(\pi)$ и $2p_y(\pi)$ орбиталей кислорода с соседними $d_{xz}(t_{2g})$, $d_{yz}(t_{2g})$ орбиталями марганца соответственно (рисунок 5.12). Для f_{σ} мы предполагаем такой же канал переноса спиновой плотности, как это было рассмотрено для изотропного сдвига. Подвижные e_g электроны, находящиеся в зоне проводимости $O(2s2p_{\sigma}) - Mn(e_g)$, за счет перекрывания $2p_z(\sigma)$ и $3d_z(e_g)$ орбиталей и наличия сильного взаимодействия Хунда J приводят к формированию спиновой плотности $f_{\sigma} \sim \frac{n_{e_g}}{E_F}J$ на $2p_z(\sigma)$ орбитали.

С учетом того, что лепестки $2p_{\sigma}$, $2p_{\pi 1}$, $2p_{\pi 2}$ орбиталей направлены вдоль \vec{z} , \vec{x} , \vec{y} осей кристалла, компоненты тензора магнитного сдвига с точностью до коэффициента в системе координат кристалла будут иметь следующий вид: $K_{hf,\alpha\alpha}(2p_{\sigma}) \sim diag_{\frac{1}{2}}[-f_{\sigma}, -f_{\sigma}, 2f_{\sigma}], K_{hf,\alpha\alpha}(2p_{\pi 1}) \sim diag_{\frac{1}{2}}[2f_{\pi 1}, -f_{\pi 1}, -f_{\pi 1}], K_{hf,\alpha\alpha}(2p_{\pi 2}) \sim diag_{\frac{1}{2}}[-f_{\pi 2}, 2f_{\pi 2}, -f_{\pi 2}].$ Тогда суммарный тензор $K_{hf,\alpha\alpha}$ выражается как:

$$K_{hf,\alpha\alpha} = K_{hf,\alpha\alpha}(2p_{\sigma}) + K_{hf,\alpha\alpha}(2p_{\pi 1}) + K_{hf,\alpha\alpha}(2p_{\pi 2}) =$$
(5.15)

$$=\frac{1}{2}\begin{bmatrix} -f_{\sigma}+2f_{\pi 1}-f_{\pi 2} & 0 & 0\\ 0 & -f_{\sigma}-f_{\pi 1}+2f_{\pi 2} & 0\\ 0 & 0 & 2f_{\sigma}-f_{\pi 1}-f_{\pi 2} \end{bmatrix} \frac{H_{SD}}{H_{0}} \frac{\langle \vec{\mu}(\mathrm{Mn}) \rangle}{gS_{z}\mu_{B}}.$$
(5.16)

Учитывая, что $\langle \vec{\mu}(Mn) \rangle = \chi_F H_0$, выражение можно переписать в виде:

$$\frac{K_{hf,\alpha\alpha}}{\chi_F} = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} -f_{\sigma} + 2f_{\pi 1} - f_{\pi 2} \\ -f_{\sigma} - f_{\pi 1} + 2f_{\pi 2} \\ 2f_{\sigma} - f_{\pi 1} - f_{\pi 2} \end{bmatrix} \frac{H_{SD}}{gS_z\mu_B}.$$
(5.17)

По данным работы [153], радиус 2*p* орбитали кислорода составляет $\left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle_{2p} = 5.820 \text{ a.u}^{-3}$, что соответствует полю $H_{SD} = \frac{4}{5} \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle_{2p} \mu_B = \frac{4}{5} \frac{2 \cdot 9 \cdot 27 \cdot 10^{-21}}{(5 \cdot 3 \cdot 10^{-9})^3 / 5 \cdot 82} = 291 \text{ k}$ Э, в работе [154] приводится значение $\left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle_{2p} = 4.97 \text{ a.u}^{-3}$, что соответствует $H_{SD} = \frac{4}{5} \mu_B \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle_{2p} = 248 \text{ k}$ Э. Здесь и далее для расчетов мы используем данные более

поздней работы и принимаем значение $H_{SD} = 250$ кЭ. По данным магнитной восприимчивости (рисунок 5.6) в исследуемом соединении, эффективный магнитный момент составляет $\mu_{eff} = 3.9(4)\mu_B$, совпадает с ожидаемым значением $\mu_{eff} = g\sqrt{S(S+1)}\mu_B = 3.87\mu_B$ для иона $\mathrm{Mn}^{4+}(S=3/2)$, тогда множитель $\frac{H_{SD}}{2gS_z} = 41.67 \,^{\kappa9}\!/\mu_B$. В итоге, с учетом рассчитанного выше (выражение (5.13)) тензора дипольного взаимодействия $A_{dip,\alpha\alpha} = [-2.33 - 2.72 5.05] \,^{\kappa9}\!/\mu_B$ и значений компонент тензора анизотропного сдвига (рисунок 5.11) $A_Z = \frac{\Delta K}{\Delta \chi_F} \approx \frac{0.4 \cdot 10^{-2} \cdot 9.27 \cdot 10^{-21}}{3 \cdot 10^{-3} \cdot 1/6.022 \cdot 10^{23}} = -7.4(1) \,^{\kappa9}\!/\mu_B$, $A_Y = \frac{\Delta K}{\Delta \chi_F} = 5.4(1) \,^{\kappa9}\!/\mu_B$, $A_X = \frac{\Delta K}{\Delta \chi_F} = 2.0(1) \,^{\kappa9}\!/\mu_B$, система уравнения 5.17 для спиновой плотности на 2*p* орбиталях принимает следующий вид:

$$\begin{cases}
-f_{\sigma} + 2f_{\pi 1} - f_{\pi 2} = 0.104 \\
-f_{\sigma} - f_{\pi 1} + 2f_{\pi 2} = 0.195 \\
2f_{\sigma} - f_{\pi 1} - f_{\pi 2} = -0.299
\end{cases}$$
(5.18)

Система линейных уравнений 5.18 является вырожденной, поэтому можно только определить соотношение между спиновыми плотностями для трех 2pорбиталей кислорода. Из анализа 5.18 получены следующие соотношения: $f_{\pi 2} - f_{\pi 1} = 3.03\%$; $f_{\sigma} - f_{\pi 2} = -16.4\%$, если перейти к величинам парциальной спиновой плотности, учитывая перенос от каждого атома марганца в отдельности, то $f'_{\pi 2} - f'_{\pi 1} = 1.51\%$; $f'_{\sigma} - f'_{\pi 2} = -8.3\%$. Для определения абсолютных значений величин f_{σ} , $f_{\pi 1}$, $f_{\pi 2}$ необходимо при решении системы уравнений 5.18 иметь дополнительное уравнение. На основе данных изотропного магнитного поля в парамагнитном состоянии было определено значение переноса спиновой плотности на 2s орбиталь: $f_s = 0.15(5)\%$ (раздел 5.4). Мы предполагаем, что отношение переносимых спиновых плотностей на 2s и $2p_{\sigma}$ орбитали пропорционально отношению квадратов интегралов перекрытия этих орбиталей с e_g орбиталью. Мы оценили интегралы перекрытия 2s, $2p_{\sigma}$ и e_g орбиталей для соединения СаМпО₃. Для этого мы использовали базисные функции STO – 3G [200] и межатомное расстояние между атомами марганца и кислорода из работы [180]. Было получено, что $S(2p_{\sigma}, e_g)/S(2s, e_g) = 1.63$. В итоге мы получили следующие значения: $f_{\sigma} = f_s \cdot (S(2p_{\sigma}, e_g)/S(2s, e_g))^2 = 0.15 \cdot 1.6^2 = 0.40\%$, $f_{\pi 2} = 16.8\%$ $f_{\pi 1} = 13.8\%$. В теоретических работах [23; 168; 201; 202] Mn(t_{2g}) – O($2p_{\pi}$) гибридизация рассматривалась как дополнительный канал для суперобменного взаимодействия Mn – Mn. Мы показали, что этот независимый канал для суперобменного взаимодействия анизотропен, поскольку $f_{\pi 2}/f_{\pi 1} = 1.22$.

Ниже температуры $T \approx 160$ К поведение анизотропных компонент сдвигов отклоняется от закона Кюри-Вейса, что было отмечено также и для изотропной составляющей сдвига. Так, в интервале температур 160 К \rightarrow 130 К изменение сдвига относительно ожидаемого закона Кюри составляет $\Delta K_Z = -0.08\%$, $\Delta K_X = 0.08\%, \Delta K_Y \sim 0\%$ (рисунок 5.11). Это изменение наведенного сверхтонкого поля на ядре мы связываем с изменением спиновой поляризации на 2p орбиталях. Принимая во внимание, что $f_{\sigma} \ll f_{\pi 1}, f_{\pi 2}$ и $\frac{H_{SDXF}}{gS_z} = \frac{250 \cdot 10^3 \cdot 3.78 \cdot 10^{-3}}{3 \cdot 9.27 \cdot 10^{-21} \cdot 6.022 \cdot 10^{23}} = 0.056$, система уравнения 5.17 сводится к:

$$\begin{cases} -\Delta f_{\pi 1} + 2\Delta f_{\pi 2} &= 0\\ -\Delta f_{\pi 1} - \Delta f_{\pi 2} &= -0.028 \end{cases}$$

из которой следует, что $\Delta f_{\pi 2} \approx 1\% \Delta f_{\pi 1} \approx 2\%$. Таким образом, при приближении к температуре перехода в упорядоченное состояние спиновая поляризация 2s орбитали уменьшается с $f_{\sigma} = 0.4\%$ до $f_{\sigma} = 0.33\%$, поляризация 2p орбиталей увеличивается с $f_{\pi 1} = 13.8\%$ до $f_{\pi 1} = 15.8\%$ и с $f_{\pi 2} = 16.8\%$ до $f_{\pi 2} = 17.8\%$. Таким образом, асимметрия заселенности 2p орбиталей уменьшается с $f_{\pi 2}/f_{\pi 1} = 1.22$ до $f_{\pi 2}/f_{\pi 1} = 1.12$. Следует еще раз повторить, что полученные значения относятся к спиновой плотности, перенесенной на орбитали кислорода от двух соседей марганца, парциальная спиновая плотность будет, соответственно, в два раза меньше: $f_{\sigma}' = 0.20\%$, $f_{\pi 2}' = 8.4\%$, $f_{\pi 1}' = 6.9\%$, $\Delta f_{\pi 2}' \approx 0.5\%$, $\Delta f_{\pi 1}' \approx 1\%$.

Одним из важных обнаруженных результатов является корреляция данных K_Z компоненты магнитного сдвига и квадрупольной частоты ν_Q . На рисунке 5.13 приведена параметрическая зависимость $K_Z(\nu_Q)$. В температурном



Рисунок 5.13 – Параметрическая зависимость компоненты магнитного K_Z от квадрупольной частоты ν_Q .

диапазоне выше температуры Нееля и ниже 500 К кривая хорошо аппроксимируется линейной зависимостью, несмотря на то, что значения магнитного сдвига и квадрупольной частоты ниже 160 К демонстрируют сильное изменение. Как было отмечено выше, значение K_Z пропорционально спиновой плотности 2p, переносимой с орбиталей марганца: $2f_{\sigma} - f_{\pi 1} - f_{\pi 2}$. В то же время квадрупольная частота ν_Q зависит от локального зарядового окружения ядра кислорода. Величины ν_Q и параметра асимметрии η могут быть выражены через параметр зарядовой заселенности орбиталей $n_{\sigma}, n_{\pi 1}, n_{\pi 2}$:

$$\nu_Q = \frac{3e^2Q}{2I(2I-1)h} \left| 2n_\sigma - n_{\pi 1} - n_{\pi 2} \right|, \qquad (5.19)$$

$$\eta = \left| \frac{n_{\pi 1} - n_{\pi 2}}{2n_{\sigma} - n_{\pi 1} - n_{\pi 2}} \right|,\tag{5.20}$$

где $n_{\alpha} = |\psi_{\alpha}^{\dagger}|^2 + |\psi_{\alpha}^{\downarrow}|^2$. Следует отметить, что в отличие от формулы для спиновой плотности в формуле для зарядовой заселенности квадраты волновых функций суммируются. Найденное соотношение между K_Z и ν_Q подкреплено аналогичной формой уравнений (5.16) и (5.19). Действительно, данные магнитного сдвига показывают уменьшение f_{σ} и увеличение f_{π} ниже 160 К, что приводит к изменению зарядового состояния 2p орбиталей атома кислорода. Таким образом, аномальный рост квадрупольной частоты ν_Q , а также уменьшение K_Z при приближении к температуре перехода в антиферромагнитное состояние хорошо объясняется уменьшением зарядовой и спиновой плотности на p_{σ} орбитали и увеличением на p_{π} орбитали. Обнаруженная корреляция между зарядовой и спиновой плотностями на атомах кислорода позволяет считать основное состояние исходного CaMnO₃ диэлектриком с частично ковалентной связью между ионами O^{2–} и Mn⁴⁺.

5.7 Магнитная восприимчивость в SrMnO₃



Рисунок 5.14 – Температурная зависимость магнитной восприимчивости $\chi = M/H$ для образцов S1, S2 и S3, измеренной при охлаждении в магнитном поле $H_0 = 50$ кЭ, на вставке приведена температурная зависимость величины $d\chi/dT$.

На рисунке 5.14 представлены результаты по магнитной восприимчивости $\chi = M/H$ для образцов S1, S2 и S3, измеренной при охлаждении в магнитном поле $H_0 = 50$ кЭ. Для наименее электронно-допированных образцов S1, S2 температурная зависимость $\chi(T)$ воспроизводит основные черты опубликованных ранее результатов для слабо допированного SrMnO_{2.99} [96], стехиометрического [15] и монокристалла SrMnO3.0 [12]. Для всех этих составов наблюдаются следующие особенности: платообразное поведение магнитной восприимчивости с отсутствием явных признаков зависимости Кюри-Вейса вплоть до температуры T = 500K; плавное изменение магнитной восприимчивости при переходе в магнитоупорядоченную фазу(как следствие температура Нееля T_N определялась по положению максимума производной $d\chi/dT$); уменьшение температуры Нееля с ростом концентраций вакансий; значительный рост магнитной восприимчивости наблюдается существенно ниже температуры Нееля; крутизна этого роста также зависит от степени допирования соединения. Все эти особенности относятся к атомам Mn, валентное и магнитное состояние которых изменяется от степени допировани электронами.

5.8 Определение степени дефицита кислорода δ в соединениях SrMnO_{3- σ}

Согласно результатам рентгеновской дифракции, проведенной в Институте химии твердого тела УрО РАН при комнатной температуре, во всех образцах реализуется структура кубического перовскита (пространственная группа Pm3m). Присутствие гексагональных модификаций обнаружено не было. Согласно данным термогравиметрических исследований [15], соответствующий рост объема элементарной ячейки в кубической фазе SrMnO_{3- σ} является прямым следствием увеличения концентрации вакансий в подрешетке атомов кислорода. В области малых δ рост параметра решетки можно аппроксимировать линейной зависимостью $a(\delta) = a_0 + 0.425\delta$, где $a(\delta = 0) = 3.8052$ Å есть размер кубической решетки номинально стехиометрического монокристалла SrMnO₃. В таблице приведены соответствующие оценки δ , полученные с использованием соотношения для a и данных рентгеновской дифракции для образцов S1, S2, S3, S4.

Также в таблице 5.2 приведены значения изотропной компоненты тензора магнитного сдвига для этих четырех соединений. Мы выявили, что существует прямая корреляция между концентрацией вакансий в решетке кислорода и магнитным изотропным сдвигом, данная зависимость хорошо описывает-

	Параметр решетки, а	T_N	$K_{iso}(400K)$	δ
$SrMnO_3(S1)$	3.8061(8)Å	$238.5\mathrm{K}$	0.143	0.0021
$SrMnO_3(S4)$	3.8062(8)Å	$238\mathrm{K}$	0.149	0.0023
$SrMnO_3(S2)$	$3.8063(8){ m \AA}$	$238\mathrm{K}$	0.157	0.0026
$SrMnO_3(S3)$	3.8083(8)Å	$226\mathrm{K}$	0.221	0.0073

Таблица 5.2 – Параметры решетки a, температура Нееля T_N , магнитный изотропный сдвиг $K_{iso}(400K)$, степень дефицита кислорода δ для различных образцов SrMnO₃.

ся линейной функцией. Действительно, как было отмечено для соединения $CaMnO_{3-\delta}$ в разделе 5.4, спиновая часть изотропного сдвига, возникающая на ядрах кислорода за счет перекрытия с 2s орбиталью, в силу симметрии может переноситься только через e_g орбитали марганца, тогда, выражение для сверхтонкого изотропного поля (5.11) может быть записано в следующем виде:

$${}^{17}K_{hf,iso}H_0 = 2A_{iso}\frac{n_{e_g}}{E_F}J\langle \vec{\mu}(t_{2g})\rangle.$$
(5.21)

Таким образом, мы экспериментально доказали справедливость применения выражения (5.21) при обсуждении экспериментальных данных в соединениях с малой концентрацией вакансий в подрешетке кислорода.

5.9 Магнитная неоднородность в магнитоупорядоченной фазе по данным ЯМР на магнитных ядрах ⁵⁵Mn в Sr_{1-x}La_xMnO₃

В общем случае гамильтониан сверхтонкого взаимодействия между ядерным спином \vec{I} и спином электрона \vec{S} записывается в следующем виде (формула 4.1, глава 3.14) : $\widehat{\mathscr{H}}_{HFI} = g\mu_B\gamma_n\hbar \hat{\vec{I}}\sum_i A_{\alpha\alpha,i}\hat{\vec{S}}_i$. В этом случае магнитное поле, наведенное на ядрах марганца за счет сверхтонкого взаимодействия ядра ⁵⁵Mn с его ближайшей электронным окружением, может быть записано в виде [203]:

$$\vec{\boldsymbol{H}}_{loc} = A_{onsite} \left\langle \vec{\boldsymbol{\mu}}(\mathrm{Mn}) \right\rangle + \sum_{j} B_{j} \left\langle \vec{\boldsymbol{\mu}}_{i}(\mathrm{Mn}) \right\rangle, \qquad (5.22)$$





Рисунок 5.15 – Спектры ЯМР ⁵⁵Мп в SrMnO_{3- δ} (S1 и S3) в нулевом магнитном поле, T = 4.2 K.

Рисунок 5.16 – Спектры ЯМР ⁵⁵Мп в $Sr_{1-x}La_xMnO_3$ (x = 0.02; 0.04) в нулевом магнитном поле, T = 4.2 К.

величина которого в основном определяется первым слагаемым $A_{onsite} \langle \vec{\mu}(Mn) \rangle$, обусловленным взаимодействием ядра марганца с собственной электронной оболочкой, и пропорциональна среднему магнитному моменту $\langle \vec{\mu}(Mn) \rangle$ на атомах марганца, где константа сверхтонкого взаимодействия $A_{onsite} \sim 100 \, ^{\kappa \Im}/_{\mu_B}$ [159]. Второй член в 5.22 – эффект переноса спиновой плотности от соседних магнитных ионов марганца. Величина этого вклада обычно не превышает 50 кЭ. Таким образом, резонансные частоты атомов марганца в различных валентных состояниях хорошо разрешены, что делает метод ЯМР на атомах марганца информативным при исследовании электронных и магнитных свойств манганитов.

На рисунках 5.15 и 5.16 показаны спектры ЯМР ⁵⁵Мп, полученные для слабодопированных соединений SrMnO_{3- δ} (S1 и S3) и Sr_{1-x}La_xMnO₃ (x = 0.02; 0.04) при температуре T = 4.2 К в нулевом магнитном поле. Спектры состоят из двух линий. Наиболее интенсивная линия спектра расположена в низкочастотном диапазоне (250 - 270) МГц, где обычно регистрируется ЯМР сигнал атомов Mn⁴⁺ [203]. При увеличении температуры, спектр принимает форму с одним пиком за счет теплового усреднения магнитного момента $\langle \vec{\mu}(Mn) \rangle$ на атомах марганца. В соответствии с выражением 5.22 наведенное локальное поле уменьшается и пик спектра смещается в сторону более низких частот, следуя температурной зависимости намагниченности антиферромагнитных подрешеток. На вставке к рисунку 5.15 для слабодопированного образца S1 ($T_N = 238 \text{ K}$) сведены данные наших ЯМР экспериментов и результаты, полученные в работе по дифракции нейтронов в номинально стехиометрическом SrMnO₃ [10]. По мере приближения к температуре Нееля при температурах выше 200 К наблюдается резкое уменьшение времени спин-спиновой релаксации ⁵⁵T₂, что приводит к невозможности регистрирования сигнала ЯМР.

Значительно менее интенсивная линия наблюдается на более высоких частотах (360 – 400) МГц, что характерно для областей в ферромагнитно проводящих областях в допированных манганитах [203]. В этих кластерах спины соседей атомов марганца, вследствие механизма двойного обмена, являются ферромагнитно упорядоченными и демонстрируют очень быстрое флуктуирующее $Mn^{3+} \leftrightarrow Mn^{4+}$ валентное состояние. В наших экспериментах мы обнаружили, что в этом диапазоне частот наблюдается значительное усиление (~ 30) радиочастотного магнитного поля за счет однородной прецессии электронной намагниченности [204], что подразумевает наличие ферромагнитно упорядоченных областей с незначительной магнитной анизотропией.

Таким образом, эксперименты в нулевом магнитном поле на ядрах ⁵⁵Мn дают убедительную информацию о том, что при низких температурах в слабо допированных соединениях SrMnO_{3- δ} и Sr_{1-x}La_xMnO₃ (x = 0.02; 0.04) формируются ферромагнитные кластеры внутри антиферромагнитной матрицы упорядоченных ионов Mn⁴⁺. Ферромагнитную линию ЯМР для соединений SrMnO_{3- δ} нам удалось обнаружить только при температурах ниже 10 K.

5.10 Формирование скошенной магнитной структуры в упорядоченной фазе во внешнем магнитном поле в соединении SrMnO_{3-σ} по данным ЯМР

Ниже температуры Нееля упорядоченные магнитные моменты марганца можно представить в виде двух магнитных подрешеток $\vec{M}_1 = \frac{N_A}{2}\vec{m}_1$, $\vec{M}_2 = \frac{N_A}{2}\vec{m}_2$ с вектором антиферромагнетизма $\vec{M}_{AF} = \vec{M}_1 - \vec{M}_2$. В отличие от ромбоэдрического CaMnO_{3- δ} в кубическом SrMnO_{3- δ} антиферромагнитное упорядочение G-типа сохраняет симметрию инверсии ($\vec{r} \leftrightarrow -\vec{r}$) 6b позиций атомов кислорода [205]. В результате на ядрах кислорода происходит компенсация сверхтонких и дипольных магнитных полей. При включении магнитного поля инверсионная симметрия на позиции кислорода нарушается из-за подвертывания магнитного момента (кантинг) под действием внешнего магнитного поля. В этом случае локальное поле, наведенное на кислороде, есть функция от вектора $\vec{M}_{AF,cant} = \vec{M}_1 - \vec{M}_2 = \vec{m}_{FM}N_A$, где \vec{m}_{FM} ферромагнитная компонента на атомах марганца вдоль внешнего магнитного поля \vec{H}_0 .

В неориентированном порошкообразном образце в каждом домене вектор \vec{m}_{FM} направлен вдоль эффективного поля $\vec{H}_{eff} = \vec{H}_0 + \vec{H}_A$, где поле анизотропии \vec{H}_A является внутренней особенностью кристаллитов [155]. Даже в идеальном порошке с точки зрения структуры отклонение \vec{m}_{FM} от направления \vec{H}_0 приводит к зависящему от величины магнитного поля уширению спектра ЯМР $\Delta K = \Delta H/H_0 \sim H_A/H_0 + H_A$. В то же время при охлаждении образца в достаточно большом магнитном поле $H_0 \gg H_A$ можно получить в магнитоупорядоченной фазе магнитно ориентированный порошок, т.е. в каждом кристаллите реализовывается следующее состояние: $\vec{m}_{FM} || \vec{H}_0$, независимо от физической ориентации кристаллита в магнитном поле. Эту ситуацию можно счесть аналогичной ситуации в парамагнитной фазе, где намагниченность на магнитном атоме $\vec{\mu}$ направлена вдоль \vec{H}_0 .



Рисунок 5.17 – Спектры ЯМР на ядрах ¹⁷О, полученные в парамагнитной и упорядоченной антиферромагнитной фазе в соединениях SrMnO_{3-δ} с минимальной (S1) и максимальной (S3) степенью вакансий кислорода.

На рисунках 5.17 и 5.18 представлены спектры ЯМР ¹⁷О поликристаллических образцов SrMnO_{3- δ}, полученные после охлаждения от комнатной температуры до температур ниже точки Нееля. В антиферромагнитно упорядоченной фазе спектры для соединений с наименьшим количеством вакансий кислорода δ (S1 и S2) сохраняют характерную структуру квадрупольного расщепления, демонстрируя только незначительное магнитное уширение пиков линий, $\Delta H \approx 0.2$ кЭ. Поскольку уширение линии ΔH изменяется незначительно для спектров, записанных в разных полях \vec{H}_0 , поле магнитной анизотропии H_A можно оценить как $H_A \leq 0.2$ кЭ, и это условие $H_A \ll H_0$ выполняется во всех экспериментах для соединений SrMnO_{3- δ}, обсуждаемых в этой главе.

Исследуемые образцы представляли из себя плотно упакованный порошок, кристаллиты которого равномерно распределены по телесному углу как в парамагнитном, так и в упорядоченном состоянии с условием $\vec{m}_{FM} \parallel \vec{H}_0$ в каждом



Рисунок 5.18 – Спектры ЯМР на ядрах ¹⁷О, полученные в парамагнитной и упорядоченной антиферромагнитной фазе в соединениях SrMnO_{3-δ} с минимальной (S1) степенью вакансий кислорода.

отдельном кристаллите. Тут необходимо особо отметить важность полученного утверждения с точки зрения обработки экспериментальных спектров ЯМР. В общем случае при переходе в упорядоченное состояние в поликристаллических составах становятся некорректными рассуждения в терминах изотропных, аксиальных, анизотропных компонент тензора магнитного поля, поскольку направление магнитного момента электронов не зависит от внешнего магнитного поля. Поэтому в данном конкретном случае, поскольку \vec{m}_{FM} направлен вдоль эффективного поля \vec{H}_{eff} в антиферромагнитное состояние мы можем продолжать рассуждать в рамках понятия линейного тензора магнитного сдвига.

На рисунке 5.18 приведены спектры ЯМР ¹⁷О в упорядоченной фазе, полученные при температуре T = 90 К в магнитных полях $H_0 = 117.46$ кЭ и $H_0 = 17.66$ кЭ для наиболее стехиометрического образца. Результаты компьютерного моделирования спектров, приведенные на рисунке 5.18 кривыми серого цвета, хорошо воспроизводят все особенности экспериментальных спектров при одинаковых параметрах тензора ГЭП и, что наиболее важно, при одинаковых параметрах компонент магнитного сдвига (K_{iso} , K_{ax}) как в большом, так и в малом поле. Это показывает, что параметры аксиального и изотропного сдвига не зависят от величины внешнего магнитного поля, а наведенные сверхтонкие поля зависят и пропорциональны внешнему магнитному полю \vec{H}_0 , тем самым подтверждая факт корректности использования понятия тензора в упорядоченном состоянии.

Согласно данным нейтронной дифракции [15; 206] и нашим данным ЯМР ⁵⁵Mn, антиферромагнитная структура полностью формируется при температуре T = 80 K с магнитным моментом на ионах Mn $m_1 = m_2 \approx 2.5 \,\mu_{\rm B}$. Отсутствие температурной зависимости при низких температурах величины аксиального сдвига $K_{hf,ax} = K_{ax} - K_{dip}$, который в свою очередь пропорционален $\vec{m}_{FM}(T)$, также подтверждает, что антиферромагнитная структура полностью сформирована. И, наконец, что является чрезвычайно важным выводом, тот факт, что локальное наведенное поле на позиции кислорода пропорционально внешнему магнитному полю и экстраполяция на нулевую температуру дает нулевое наведенное поле, показывает, что скошенная магнитная структура формируется в соединении SrMnO_{3-б} только во внешнем магнитном поле.

5.11 Локализация допированных электронов в соединениях SrMnO_{3-σ} в зависимости от температуры

На рисунке 5.17 приведены типичные спектры ЯМР на ядрах ¹⁷О, полученные в парамагнитной и упорядоченной антиферромагнитной фазе в соединениях SrMnO_{3-δ} с минимальной и максимальной степенью вакансий кислорода. В парамагнитной фазе все особенности линии поликристалли-

ческого спектра хорошо описываются одним набором параметров тензора градиента электрического поля $(\nu_Q, \eta = 0)$ и аксиально симметричного тензора магнитного сдвига ($K_{iso} = K_x + K_y + K_z/3$, $K_{ax} = 2K_x - K_y - K_z/6$, $K_{aniso} = \frac{1}{2}(K_y - K_x) = K_z + K_z + K_z/3$ 0). Из рисунка 5.17 видно, что в парамагнитной фазе с увеличением степени допирования δ наблюдается небольшое уширение центральной и сателитных линий спектра ЯМР и их сдвиг в область более высоких частот. При температурах ниже точки Нееля происходит существенное уширение спектра для образца с максимальной степенью допирования(S3). В соответствии с требованиями элементов точечной группы симметрии D4h на позициях атома кислорода в кубическом перовските следует ожидать аксиальный случай тензоров ГЭП и магнитного сдвига. На рисунке 5.19 приведены температурные зависимости изотропного K_{iso} и аксиальных K_{ax} компонент тензора сдвигов для трех исследуемых образцов SrMnO₃₋₆ с разной степенью допирования. В отличие от температурной зависимости K_{iso}, наблюдаемой для соединения $CaMnO_{3-\delta}$ (рисунок 5.6), где в парамагнитной области наблюдается выполнение закона Кюри-Вейса, для всех трех соединений, приведенных на рисунке 5.19, наблюдается монотонное возрастание K_{iso} при увеличении температуры. Это различие в поведении магнитного сдвига может быть связано с конкуренцией $Mn(t_{2q}) - O(2p_{\pi}) - Mn(t_{2q})$ и $Mn(t_{2q}) - O(2p_{\pi}) - Sr/Ca - O(2p_{\pi}) - Mn(t_{2q})$ суперобменного взаимодействия между ближайшим и следующими за ближайшим ионами ${
m Mn}^{4+}$ [48; 201]. Наличие вырождения e_g зоны в кубическом ${
m SrMnO_3}$ может способствовать формированию короткодействующих спиновых корреляций между ближайшими магнитными ионами при температурах значительно превышающих температуру Нееля, что приводит к отклонению от закона Кюри-Вейсса.

Как и в случае с $CaMnO_{3-\delta}$, в парамагнитной фазе для $SrMnO_{3-\delta}$ изотропная компонента тензора магнитного сдвига включает в себя два вклада:

$$K_{iso}(T) = K_0 + K_{hf,iso}(T),$$
 (5.23)



Рисунок 5.19 – Температурная зависимость компонент тензора магнитного сдвига в соединениях SrMnO_{3-δ} с различной степенью вакансий кислорода.

где величина химического сдвига $K_0 = K_{iso}(T = 20 \text{ K}) = 0.08\%$ определяется степенью заполнения валентных оболочек кислорода и является температурно независимой величиной. Второе слагаемое в выражении обусловлено наведенным сверхтонким полем $H_{hf}(2s)$, возникающим в результате ферми-контактного взаимодействия ядерного спина ¹⁷ \vec{I} и спина e_g электрона \vec{S} соседнего атома марганца (раздел 5.4, формула 5.11):

$${}^{17}\vec{\boldsymbol{H}}_{hf,iso} = 2n_{e_g} \cdot A_{iso} \frac{J}{E_F} \left\langle \vec{\boldsymbol{\mu}}(t_{2g}) \right\rangle, \qquad (5.24)$$

где A_{iso} – константа сверхтонкого взаимодействия, $\langle \vec{\mu}(t_{2g}) \rangle$ – усредненный по времени магнитный момент, n_{e_g} – количество электронов проводимости, возникающее за счет вакансий кислорода. В соответствии с формулой 5.24 изотропное сверхтонкое поле имеет как минимум два температурно зависимых вклада. Это во-первых, средний магнитный момент на атомах марганца $\langle \vec{\mu}(t_{2g}) \rangle$, который пропорционален локальной спиновой восприимчивости χ_S , а также n_{e_g} – количество быстро двигающихся e_g электронов на формульную единицу. Эти e_g электроны усиливают поляризацию локализованных $S_z(t_{2g})$ спинов в допированном SrMnO_{3- δ} посредством механизма двойного обмена [67]. Более того, значения $K_{hf,iso}$ и $|K_{hf,ax}|$ достигают максимума и выходят на плато

при температуре выше 350 K, что указывает на то, что при высокой температуре все допированные электроны делокализованы и принимают участие в быстром движении, и, таким образом, $n_{e_g} = 2\delta$.

Далее обсудим температурную зависимость K_{ax} . Аксиальная компонента тензора магнитного сдвига ${}^{17}K_{ax} = \frac{1}{6}(2K_z - K_x - K_y)$ обусловлена осевой составляющей наведенного локального поля на ядрах кислорода и имеет для данных соединений два вклада: классический дипольный вклад за счет диполь-дипольного взаимодействия ядерного спина \vec{I} с локализованными магнитными моментами соседних ионов марганца и вклад от анизотропной части сверхтонкого взаимодействия [143]:

$$K_{ax}H_0 = H_{dip,ax} + H_{hf,ax}.$$
 (5.25)

Здесь под $H_{dip,ax}$, $H_{hf,ax}$ понимаются величины, введенные по аналогии с тензором магнитного сдвига, выраженные через декартовы компоненты наведенного поля, например, для дипольного поля: $H_{dip,ax} = \frac{1}{6}(2H_{dip,z} - H_{dip,x} - H_{dip,y})$. Для оценки дипольного поля, наведенного на ядрах кислорода в парамагнитном состоянии, мы использовали данные $r_{\rm Mn-O}$ из работы [10], магнитный момент был рассчитан на основе данных восприимчивости (рисунок 5.14), для трех соединений были оценены следующие значения дипольных полей: $K_{dip,ax}(S1) =$ $H_{dip}(S1)/H_0 = \frac{2}{r_{Mn-O}^3} \frac{\chi_m}{N_A H_0} \approx 0.10(1)\%, K_{dip,ax}(S2) \approx 0.11(1)\%, K_{dip,ax}(S3) \approx$ 0.13(1) %. Из-за значительной степени ковалентности Mn(3d) – O(2p) орбиталей, на 2р оболочке кислорода возникает нескомпенсированный магнитный момент, частично перенесенный с 3d оболочки Mn [156;207], тем самым создавая сверхтонкое поле на ядре $H_{hf,ax} = (K_{ax} - K_{dip,ax})H_0$. Анизотропное сверхтонкое поле, наведенное на ядрах кислорода, также можно разложить на два вклада. Первый вклад за счет перекрытия $2p_{\pi}$ орбиталей кислорода с t_{2g} орбиталью локализованных электронов, и второй вклад за счет перекрытия $2s2p_{\sigma}$ орбиталей кислорода с e_g с делокализованными электронами, возникшими из-за наличия вакансий в соединении SrMnO_{3-б}. Рассмотрим эти два вклада более подробно.

Сверхтонкое анизотропное поле, наведенное на ядре от одного атома марганца за счет перекрытия $2p_{\pi}$ орбиталей кислорода с t_{2g} орбиталью, следуя выражению (5.16), может быть записано следующим образом [152; 155; 156]:

$$K_{hf,ax} = \frac{1}{6} (2K_z - K_y - K_x) = \frac{1}{2} (f_\sigma - f_\pi) \frac{H_{SD}}{H_0} \frac{\langle \vec{\mu}(t_{2g}) \rangle}{gS_z \mu_B},$$
(5.26)

где $f_{\sigma,\pi} = |\psi^{\uparrow}|^2 - |\psi^{\downarrow}|^2$ – параметр, характеризующий перенос спиновой плотности на орбиталь кислорода с орбиталей марганца, H_{SD} – *z*-компонента сверхтонкого магнитного поля, наведенного на ядре кислорода от 2p орбитали с одним локализованным электроном, $\langle \vec{\mu}(\mathrm{Mn}) \rangle$ – усредненный по времени локализованный магнитный момент на ионе Mn^{4+} (${}^{3}t_{2g}{}^{0}e_{g}$), связанный с локальной спиновой восприимчивостью выражением $\langle \vec{\mu}(t_{2g}) \rangle = \chi_{s} \vec{H}_{0}$. В силу высокой симметрии SrMnO_{3- δ} мы не разделяем $2p_{\pi}$ орбиталь на $2p_{\pi 1}$ и $2p_{\pi 2}$, считая их эквивалентными.

Вклад в анизотропное сверхтонкое поле, возникающий вследствие переноса спиновой плотности f_{σ} на $2p_{\sigma}$ орбиталь (формула 5.26), мы связываем с e_g электронами проводимости, из-за перекрытия $2p_{\sigma}$ орбитали кислорода и e_{2g} орбитали марганца. По причине малой заселенности e_{2g} орбитали, этим вкладом можно пренебречь. Действительно, при обсуждении анизотропных сдвигов в СаМпО_{3- δ} мы получили отношение $f_{\sigma}/f_{\pi_1,\pi_2} \sim 0.015$. Таким образом, выражение для аксиального сдвига принимает вид:

$$K_{hf,ax} = -\frac{1}{2} f_{\pi} \frac{H_{SD}}{H_0} \frac{\langle \mu(t_{2g}) \rangle}{gS_z \mu_B}.$$
(5.27)

Температурная зависимость величин $K_{hf,iso}(T)$, $|K_{hf,ax}(T)|$ и их сравнение с магнитной восприимчивостью $\chi(T)$ выше и ниже температуры Нееля приведены на рисунке 5.20. Значения вкладов сверхтонкого взаимодействия $K_{hf,iso}$, $|K_{hf,ax}|$ в экспериментально полученные сдвиги K_{iso} , K_{ax} были получены в соответствии с формулами 5.23, 5.25, с учетом химического сдвига $K_0 = 0.08 \%$ и дипольного вклада $K_{dip} = 0.1 \%$, и масштабированы так, чтобы при температуре T = 400 К точки на графике χ и $K_{hf,iso}$, $|K_{hf,ax}|$ совпадали. Из рисунка



Рисунок 5.20 – Температурная зависимость $K_{hf,iso}(T)$, $|K_{hf,ax}(T)|$ и их сравнение с магнитной восприимчивостью $\chi(T)$ выше и ниже температуры Нееля. Значения вкладов сверхтонкого взаимодействия $K_{hf,iso}$, $|K_{hf,ax}|$ масштабированы так, что-бы при температуре T = 400 К точки на графике χ и $K_{hf,iso}$, $|K_{hf,ax}|$ совпадали.

видно, что температурное поведение для все трех величин не одинаково. Температурные зависимости $|K_{hf,ax}(T)|$ и $\chi(T)$ практически повторяют друг друга в парамагнитной фазе и в антиферромагнитной вплоть до температуры T = 150 К. При более низких температурах величина магнитной восприимчивости резко возрастает, в то время как аксиальный сдвиг, сигнал которого получен от антиферромагнитной матрицы, практически не изменяется. Это указывает на то, что при данных температурах вклад в магнитную восприимчивость от ферромагнитных кластеров (рисунок 5.20) становится существенным.

Температурная зависимость изотропного сдвига имеет существенно другое поведение. При температурах ниже 350 К величина сдвига резко уменьшается, отклоняясь от кривых магнитной восприимчивости и аксиального сдвига. Такое поведение изотропного и аксиального сдвигов находится в согласии с формулами 5.24 и 5.26, из которых следует, что $K_{hf,ax} \sim \langle \mu(t_{2g}) \rangle$ а $K_{hf,iso} \sim$ $n_{e_q} \langle \mu(t_{2q}) \rangle$. Таким образом, отношение изотропного к аксиальному сдвигу пропорционально количеству электронов в зоне проводимости, температурная зависимость величины $K_{hf,iso}/K_{hf,ax} \sim n_{e_a}$ представлена на рисунке 5.20. Из рисунка видно, что n_{e_q} начинает уменьшаться в парамагнитной фазе при температуре ниже $T = 350 \,\mathrm{K}$, продолжает уменьшаться в антиферромагнитной фазе, принимая близкое к нулю значение при температуре 100 К. Таким образом, для всех соединений SrMnO_{3- δ} с разной степенью допирования, исследуемых в данной работе, при температуре ниже $T = 350 \,\mathrm{K}$ наблюдается уменьшение концентрации электронов проводимости n_e, образовавшихся вследствие вакансий в подрешетке кислорода. С точки зрения ЯМР такое поведение возможно в том случае, когда часть ядер «выпадают» из ЯМР эксперимента в том диапазоне частот, в котором происходит измерение. В нашем случае это часть ядер, переходящих, вследствие действия допированных электронов, из антиферромагнитной матрицы в ферромагнитные кластеры. Таким образом, наблюдаемый эффект мы связываем с движением поляронов малого размера. При уменьшении температуры электроны проводимости, которые являются причиной формирования поляронов, замедляют свое движение и начинают частично локализоваться. При температуре 100 К происходит полная локализация этих электронов.

5.12 ЯМР на центральном катионе как критерий совершенства симметрии кубического кристалла в $\mathrm{Sr}_{1-x}\mathrm{La}_x \ \mathrm{MnO}_3$

В кубических манганитах Sr_{1-x}La_xMnO₃ [A1], обладающих группой симметрии $R\bar{3}c$, ядра стронция находятся в кубическом окружении. Поскольку компоненты тензора градиента электрического поля представляют собой вторые пространственные производные электростатического потенциала, в идеальном кристалле с кубической симметрией происходит полная компенсация этих величин $V_{ZZ} = V_{XX} = V_{YY} = 0$, $\nu_Q = 0$. Более того, ядерный спин ⁸⁷Sr обладает большим квадрупольным моментом ⁸⁷Q = 0.15 барн. Для сравнения, квадрупольный момент на ядрах кислорода почти в 10 раз меньше. Наличие большого квадрупольного момента позволяет регистрировать незначительные локальных зарядовые искажения около атома стронция. Регистрация сигналов ЯМР на ядрах ⁸⁷Sr является технически достаточно сложной задачей, во-первых, из-за малой величины гиромагнитного отношения, и во-вторых, из-за низкого природного содержания изотопа ⁸⁷Sr (7%). Так, например, спектр при комнатной температуре на ⁸⁷Sr записывался с использованием 10⁶ накоплений в течение трех суток. С другой стороны, именно кубическое окружение, и как следствие, узкая линия позволила зарегистрировать сигнал на ядрах ⁸⁷Sr в соединениях Sr_{1-x}La_xMnO₃ с природным содержанием магнитного изотопа стронция.

На рисунке 5.21 приведены спектры ЯМР ⁸⁷Sr, полученные в поликристаллических образцах оксидов $Sr_{1-x}La_xMnO_3$ (x = 0.00, 0.02, 0.04). Спектр состоит из одиночной узкой центральной линии центрального перехода $m_I = -\frac{1}{2} \leftrightarrow \frac{1}{2}$ с относительной интенсивностью 15%, расположенной на широком пьедестале неразрешенных (21 – 1 = 8) сателлитных линий. Согласно данным рентгеновской дифракции, структура всех исследуемых образцов при комнатной температуре является кубической. Это означает, что в среднем по кристаллу должно сохраняться нулевое значение градиента электрического поля и квадрупольной частоты $V_{ZZ} \sim \nu_Q = 0$. Тем не менее искажения кубической симметрии вблизи ядер-зондов ⁸⁷Sr создают локальные малые возмущения градиента электрического поля, что приводит к появлению сателлитных линий. Такая малая ширина спектра (0.1 Мгц) абсолютно непривычна для ЯМР экспериментов в манганитах. Так, типичная ширина спектра на кислороде в парамагнитном состоянии составляет порядка 1 – 2 Мгц, на лантане – порядка 3 – 4 Мгц, на марганце и кислороде в упорядоченном состоянии – десятки мегагерц.

Наряду с зарядовыми искажениями, приводящими к появлению сателлит-



Рисунок 5.21 – Спектры ЯМР $^{87} Sr,$ полученные в соединениях $Sr_{1-x} La_x MnO_3$ ($\delta=0.00,$ 0.02, 0.04).

ных линий в спектре, наблюдается существенное магнитное уширение. Причем уширение линии, связанное с магнитным распределением, проявляется для всех 21 переходов в равной степени, а уширение линии, связанное с зарядовым распределением, в первую очередь проявляется для сателлитных переходов. Используя эту характеристику особенности спектра ЯМР, можно разделить уширение от магнитного и зарядового распределения. Остановимся на этом более подробно. Введем обозначения $\Delta \nu_Q$ и ΔH_{loc} , обозначающие распределение квадрупольной частоты и локальных полей в кристалле, $(\delta \nu)_Q$, $(\delta \nu)_M$ – уширение линии, вызванное этими распределениями. Исходя из формулы 3.8 во второй главе, уширение линии $(\delta \nu)_Q$ пропорционально $\Delta \nu_Q$ для сателлитных переходов и пропорционально $(\Delta \nu_Q)^2/\nu_0$ для центрального перехода, уширение


Рисунок 5.22 – *Ab* – *initio* расчеты для ряда гипотетических элементарных решеток, представляющих из себя среднее между реальной кубической структурой $Pm\bar{3}m$ в SrMnO₃ и реальной орторомбической *Pbmn* в LaMnO₃.

 $(\delta\nu)_M$ одинаково для всех переходов. Так, например, для исходного SrMnO₃ при комнатной температуре общая ширина спектра составляет порядка 80 кГц, что, с учетом спина $I = \frac{9}{2}$, соответствует распределению $\Delta\nu_Q$ порядка 10 кГц. Такое распределение $\Delta\nu_Q$ вносит минимальный вклад в уширение центрального перехода $(\delta\nu)_Q = (\Delta\nu_Q)^2/\nu_0 = 0.01 \, \text{к}$ Гц, поэтому центральный переход полностью определяется распределением локальных полей ΔH_{loc} в кристалле. В парамагнитной фазе исходного SrMnO_{3- δ} магнитное уширение центрального перехода $\delta\nu_M$ составляет порядка 5 кГц и, в основном, определяется распределением наведенных локальных сверхтонких полей, поскольку вклад диполь-дипольного взаимодействия ядерных спинов (Sr – Sr) составляет $\delta\nu_{Sr-Sr} \approx 0.2 \, \text{к}$ Гц, а (Sr – Mn) $\delta\nu_{Sr-Mn} \approx 1 \, \text{к}$ Гц.

Для того, чтобы «почувствовать» взаимосвязь между численными значениями квадрупольной частоты и степенью совершенства кубического кристалла, нами был проведен численный эксперимент. Мы рассчитали значения квадрупольной частоты в соединении SrMnO₃ с параметрами решетки 3.8062Å ($R\bar{3}c$), полученной для этого соединения, в рамках *Pbmn* группы симметрии, установив соответствующие позиции атомов, получив тем самым аналогичное положение атомов, как для группы симметрии $Pm\bar{3}m$. Затем были выполнены расчеты для ряда гипотетических элементарных решеток, представляющих собой среднее между реальной кубической структурой $Pm\bar{3}m$ в SrMnO₃ и реальной орторомбической Pbmn в LaMnO₃ [208]. Позиции атомов рассчитывались с помощью линейной аппроксимации между этими двумя крайними случаями. Расчеты компонент тензора градиента электрического поля (ГЭП) выполнялись полнопотенциальным методом линеаризованных присоединенных плоских волн [197], где компоненты ГЭП определяются непосредственно из зарядовой плотности вычислением вторых производных электростатического потенциала на ядре. На рисунке 5.22 представлены результаты данного численного эксперимента, по оси ординат значение 0 соответствует кубической решетке, значение – 100 орторомбической. На основании этого рисунка можно качественно понять с точки зрения структурных искажений соотношение между исследуемыми соединениями и идеальным кубическим кристаллом.

Таблица 5.3 – Параметры вкладов в ширину линий $\Delta \nu_Q$, $\Delta H_{loc}{}^{87}\gamma$ по данным компьютерного моделирования спектров.

	$SrMnO_{2.998}$	$Sr_{0.98}La_{0.02}MnO_3$	$Sr_{0.96}La_{0.04}MnO_3$
$\Delta \nu_Q$	10(1) кГц	37(4) кГц	$43(4)$ к Γ ц
$\Delta H_{loc}{}^{87}\gamma$	5(1) кГц	18(2) кГц	35(3) кГц

На рисунке 5.21 пунктирной линией обозначен результат моделирования спектра ⁸⁷Sr в SrMnO_{3- δ} при комнатной температуре с распределением квадрупольной частотой в кристалле со средним значением $\langle \nu_Q \rangle = 0$. Параметры вкладов в ширину линий $\Delta \nu_Q$, $\Delta H_{loc}^{87} \gamma$ приведены в таблице 5.3. Согласно этой обработке, малое отклонение от стехиометрии ($\delta = 0.0023$) приводит к распределению квадрупольных частот в кристалле $\Delta \nu_Q = 10.0(5)$ кГц. Следует отметить, что распределение $\Delta \nu_Q$, определяемое общей шириной спектра, в отличие от $\Delta H_{loc}^{87} \gamma$ не изменяется с температурой, что означает сохранение в среднем кубической структуры.

По сравнению с соединением $\mathrm{SrMnO}_{3-\delta}$ в допированных лантаном образцах $\Delta \nu_Q$ увеличивается почти в четыре раза. Увеличение $\Delta \nu_Q$ является



Рисунок 5.23 – Спектры ЯМР ¹³⁹La в соединениях $Sr_{1-x}La_xMnO_3$ (x = 0.02; 0.04) и LaMnO₃ в магнитном поле $H_0 = 117.468$ кЭ при температуре T = 300 K.

следствием зарядового беспорядка ионов $La^{3+} \leftrightarrow Sr^{2+}$. Также, как и в SrMnO_{3- δ}, в спектрах Sr_{1-x}La_xMnO₃ ($\delta = 0.02; 0.04$) отсутствует ярко выраженная структура сателлитных пиков. Этот факт и численный эксперимент по расчету квадрупольной частоты позволяют утверждать, что окружение атомов стронция остается близким к кубическому во всем диапазоне температур.

Как известно, наличие иона Mn^{3+} , у которого e_g уровень двукратно вырожден и может приводить к структурной нестабильности (эффект Яна-Теллера), приводит к тому, что системе оказывается выгодным понизить симметрию локального окружения. Допирование лантаном приводит к образованию иона Mn^{3+} , что может приводить к значительному локальному искажению около ионов марганца. Интересно понять, что происходит в соединениях с малым допированием подобных $Sr_{1-x}La_xMnO_3$. Задача заключается в том, чтобы

выяснить, что происходит в окружении лантана: существенные искажения за счет эффекта Яна-Теллера, как это наблюдается в «чистом» LaMnO₃, или симметрия остается близкой к кубическому SrMnO₃? Для выяснения этого были записаны спектры на ядрах лантана. Спектр представляет собой неразрешенную асимметричную линию и подобен линиям спектров ЯМР ⁸⁷Sr. Заметим, что величины спина ($^{139}I=$ 7/2) и квадрупольного момента ($^{139}Q\approx$ 0.2 барн) ядер La близки к величинам (${}^{87}I = {}^{9/2}, {}^{87}Q \approx 0.15$ барн) ядер Sr. Обработка спектров дает удовлетворительное согласие при значениях квадрупольной частоты $\nu_Q = 0.18 \,\mathrm{Mrg}$ с распределением $\Delta \nu_Q = 0.46 \,\mathrm{Mrg}$. При обсуждении локальной симметрии на ядрах стронция мы воспользовались численным экспериментом гипотетического соединения для иллюстрации зависимости квадрупольной частоты от степени отклонения от кубической симметрии. В данном случае мы можем воспользоваться экспериментальными данными по квадрупольной частоте на ядрах лантана в соединении LaMnO₃. По данным наших экспериментальных данных (рисунок 5.23), квадрупольная частота на ядрах лантана при комнатной температуре составляет $\nu_Q = 3.7 \,\mathrm{MF}$ ц. Аналогичный результат для квадрупольной частоты был получен в нашей работе [A15] для соединения LaMn(O_{0.94}F_{0.06})₃. Сравнивая это значение с результатом для соединений $Sr_{1-x}La_xMnO_3$ ($\delta = 0.02; 0.04$), можно сделать вывод, что при малом допировании лантаном не наблюдается существенных локальных искажений, и окружение лантана ближе к кубическому окружению, чем к орторомбическому.

5.13 Контролируемое магнитным полем фазовое расслоение в соединении (La_{0.25}Pr_{0.75})_{0.7}Ca_{0.3}Mn¹⁸O₃ по данным ЯМР ⁵⁵Mn

Одной из наиболее удобных для изучения эффектов фазового расслоения является система (La_xPr_{1-x})_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃. В этих соединениях с ростом концентрации лантана наблюдается концентрационный переход от ферромагнитного металлического к антиферромагнитному диэлектрическому основному состоянию при низких температурах. В составах вблизи x = 0.25 было обнаружено, что система является сильно неустойчивой и даже изотопное замещение ¹⁶O \rightarrow ¹⁸ O сильно влияет на транспортные и магнитные свойства манганита [101; 102]. В отсутствии внешнего магнитного поля для состава с изотопом кислорода ¹⁶O при $T < T_{CO} = 180$ K обнаружено зарядовое упорядочение в подрешетке марганца, при температуре $T_N = 150$ K наблюдается переход в антиферромагнитное состояние, а при дальнейшем понижении температуры ниже $T_c = 120$ K основным состоянием является металлическое с ферромагнитным упорядочением магнитных моментов, и (La_{0.25}Pr_{0.75})_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃ становится проводником. С другой стороны, состав с изотопом кислорода ¹⁸O остается в антиферромагнитном состоянии вплоть до гелиевых температур.

На рисунке 5.24 представлен спектр ⁵⁵Мп в нулевом магнитном поле в соединении (La_{0.25}Pr_{0.75})_{0.7}Ca_{0.3}Mn¹⁶O₃ после охлаждения в нулевом поле. Спектр представляет собой одиночную линию с максимумом пика при частоте $\nu \approx 380\,{
m MF}$ ц. Для данной линии обнаружен большой коэффициент усиления $\eta \approx 100$, что типично для ЯМР сигнала от ферромагнетика. В то же время для соединения, обогащенного изотопом ¹⁸O, спектр ⁵⁵Mn кардинально отличается. Во-первых, основной пик наблюдается на частоте $\nu \approx 317\,{
m MF}$ ц с меньшим коэффициентом усиления $\eta \approx 10$ в отличие от линии в соединении, обогащенного изотопом ¹⁶O; во-вторых наблюдается линия малой интенсивности с аналогичными характеристиками, как для ¹⁶О состава $(\nu \approx 380 \,\mathrm{MFu}, \eta \approx 100)$. Кроме того, для двух линий обнаружены разные релаксационные характеристики; время спин-решеточной релаксации ${}^{55}T_1 = 2.9$ мс и $^{55}T_1 = 1$ с для низкочастотной и высокочастотной линии, и время спин-спиновой релаксации ${}^{55}T_2 = 10\,{
m mkc}$ и ${}^{55}T_2 = 100\,{
m mkc}$ соответственно. Столь короткие времена релаксации, наблюдаемые для низкочастотной линии, характерны для антиферромагнитного состояния, наблюдаемые в манганитах. Поэтому мы

относим низкочастотную линию на частоте $\nu \approx 317 \,\mathrm{MFu}$ к антиферромагнитной фазе, а высокочастотную ($\nu \approx 380 \,\mathrm{MFu}$) – к ферромагнитной фазе. Такая же идентификация для низкочастотной и высокочастотных линий была произведена в работах для La_{0.5}Ca_{0.5}MnO₃ [163], для монокристалла La_{0.9}MnO₃ [A22], для Ca_{0.9}Pr_{0.1}MnO₃ [209], Pr_{0.5}Sr_{0.5}MnO₃ [210], для кубического манганита SrMnO_{3- δ} [A2], а также в нестехиометрическом поликристалле (LaMn)_{1-2 δ}O₃ [A18] и допированном La поликристалле Sr_{0.98}La_{0.02}MnO₃ [A3].



Рисунок 5.24 – Спектры ЯМР в соединении $(La_{0.25}Pr_{0.75})_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ измеренные после процедуры циклирования поля: образец охлаждался в нулевом магнитном поле до температуры T = 1.5 K, затем вводилось магнитное поле H_{fc} и проводилась запись спектра при температуре T = 1.5 K в нулевом магнитном поле.

На рисунке 5.24 представлены результаты следующего эксперимента. Образец, обогащенный изотопом ¹⁸О, подвергался следующей процедуре циклирования полем: образец охлаждался в нулевом магнитном моле до температуры T = 1.5 K, затем вводилось магнитное поле H_{fc} и образец выдерживался в поле в течение 20 минут, затем поле уменьшалось до нуля и проводилась запись спектра при температуре T = 1.5 К в нулевом магнитном поле. Как видно из рисунка 5.25, антиферромагнитная линия в зависимости от приложенного поля подавляется, в то же время ферромагнитная линия растет. После приложенного поля $H_{fc} = 80$ кЭ (рисунок 5.24е) спектр практически не отличается от спектра для исходного соединения в ферромагнитном состоянии.



Рисунок 5.25 – Зависимость относительных интенсивностей антиферромагнитных и ферромагнитных линий от величины поля циклирования.

Мы обнаружили, что после процедуры циклирования полем скорость затухания эха T_2^{-1} и коэффициент усиления не изменяются для определенной линии. Более того, положение пика остается неизменным, а изменяется только интенсивность. Поэтому отношение интенсивностей двух линий отражает количественное отношение ферромагнитной и антиферромагнитных фаз. На рисунке 5.25 приведена зависимость от поля циклирования относительных интенсивностей антиферромагнитных и ферромагнитных линий. Из рисунка видно, что при увеличении H_{fc} происходит постепенный рост антиферромагнитной фазы, и при поле $H_{fc} = 55$ кЭ происходит резкий рост количества антиферромагнитной фазы и резкое уменьшение ферромагнитной. При $H_{fc} = 70$ кЭ перераспределение фаз прекращается и выходит в насыщение. В диапазоне значений 55 кЭ $< H_{fc} < 70$ кЭ в соединении (La_{0.25}Pr_{0.75})_{0.7}Ca_{0.3}Mn¹⁶O₃ наблюдается сосуществование двух фаз ферромагнитной и антиферромагнитной. Данный эксперимент на ядрах ⁵⁵Mn доказывает существование микроскопического неоднородного фазового расслоения в соединении обогащенного изотопом ¹⁸O, баланс объема фаз которого можно контролировать внешним магнитным полем.



Рисунок 5.26 – Эволюция спектров ⁵⁵Мп в соединении (La_{0.25}Pr_{0.75})_{0.7}Ca_{0.3}Mn¹⁸O₃ ● в зависимости от внешнего магнитного поля, после перевода в ферромагнитное состояние и в соединении (La_{0.25}Pr_{0.75})_{0.7}Ca_{0.3}Mn¹⁶O₃ ○ для которого процедура циклирования не проводилась.

Так же были записаны спектры ⁵⁵Mn во внешнем магнитном поле в ферромагнитном состоянии. Для этого мы переводили соединение, обогащенное изотопом ¹⁸O, в ферромагнитное состояние. Процедура эксперимента выглядела следующим образом: образец, обогащенный изотопом ¹⁸O, охлаждался в нулевом магнитном поле до температуры T = 4.2 K, затем вводилось магнитное поле $H_{fc} = 80$ кЭ, в котором образец полностью переходил в ферромагнитное состояние, затем поле понижалось до определенного H_0 . Для соединения, обогащенного изотопом ¹⁶O, процедура циклирования поля опускалась, образец охлаждался в нулевом поле, и затем вводилось поле H_0 . На рисунке 5.26 представлена эволюция спектров ⁵⁵Mn в соответствии с описанной процедурой эксперимента в зависимости от H_0 . При увеличении H_0 положение пика спектра для обоих образцов сдвигается в область низких частот $\Delta\nu(M\Gamma\mathfrak{q}) \sim$ $1.01H_0(\kappa \Theta)$, как показано на вставке к рисунку 5.26. Это значение согласуется с гиромагнитным отношением ядра ⁵⁵Mn ⁵⁵ $\gamma/2\pi = 1.05 \,^{\kappa\Theta}/M\Gamma\mathfrak{q}$ в рамках нашей экспериментальной погрешности. Поскольку сверхтонкое поле H_{hf} на ядрах ⁵⁵Mn обусловлено главным образом вследствии поляризации остова, направление наведенного сверхтонкого поля \vec{H}_{hf} противоположно направлению магнитного момента $\vec{\mu}$ на атомах марганца. Этот результат показывает, что магнитные моменты $\vec{\mu}$ на атомах марганца в ферромагнитном состоянии строго направлены вдоль приложенного внешнего магнитного поля H_0 без какого-либо подкоса магнитной решетки, в этом случае тензор сверхтонкого взаимодействия $\vec{H}_{hf} = A_{\alpha\alpha} \langle \vec{\mu} \rangle$ изотропен.

Объединив экспериментально полученные данные сверхтонкого поля, наведенного на ядре $H_{hf} = 360 \text{ k}$ Э, и величину сверхтонкого поля $A \approx 100 \text{ k}$ Э/ μ_{B} [211], можно оценить величину магнитного момента на атомах марганца: $\langle \vec{\mu} \rangle = 3.6 \,\mu_{\text{B}}$. Эта величина предполагает, что валентность ионов Mn в состоянии ферромагнитного упорядочения в ионном приближении составляет Mn^{3.6+}, являясь усредненным значением между Mn³⁺ и Mn⁴⁺.

5.14 Резюме

В соединении CaMnO_{3- δ} экспериментально обнаружена высокочастотная линия в спектре ЯМР. Мы относим эту линию к ферромагнитным кластерам, зародившимся вследствие допирования электронами. Каждая вакансия кислорода приводит к соответствующему уменьшению положительного заряда подрешетки ионов марганца. Как следствие, для δ вакансий кислорода валентное состояние по меньшей мере 2δ ионов марганца, изменится от $Mn^{4+}(t_{2g}^3)$ до состояния $Mn^{3+}(t_{2a}^3e_g)$ с частично заполненной e_g орбиталью. В результате появления ионов Mn³⁺ происходит зарождение ферромагнитных кластеров внутри антиферромагнитной спиновой решетки CaMnO_{3-δ}. Обнаруженная экспериментально высокочастотная линия в спектре ЯМР в соединении CaMnO_{3-δ} является неопровержимым доказательством наличия ферромагнитных кластеров в этом соединении.

Для данной высокочастотной линии не обнаружено квадрупольного уширения. Такой эффект можно объяснить только в том случае, если угол между направлением локального внутреннего поля \vec{H}_{loc} и главной осью тензора градиента электрического поля V_{ZZ} составляет «магический» угол $\alpha \approx 54.7^{\circ}$. С учетом того, что главная ось тензора ГЭП V_{ZZ} направлена вдоль ребер квазикубической решетки, можно утверждать, что магнитный момент на атомах марганца $\langle \vec{\mu} \rangle$ в ферромагнитных кластерах в CaMnO_{3- δ} направлен вдоль диагонали квазикубической решетки (направление [111]).

Исходя из наших экспериментальных данных, в ферромагнитных кластерах была обнаружена чрезвычайно слабая, вплоть до $4/5T_N$, температурная зависимость относительной величины локального поля $H_{loc}(T)/H_{loc}(4 \text{ K})$, наведенного на ядрах кислорода. Поскольку магнитный момент $\langle \vec{\mu}(\text{Mn}) \rangle_{FM}$ почти не зависит от температуры, из этого следует, что спины марганца в широком температурном диапазоне выстраиваются почти идеально. В этом случае, можно рассматривать ферромагнитный порядок в ферромагнитных областях близким к насыщению, что характерно для магнитных поляронов малого радиуса. Более того, отклонение от закона 3/2 Блоха свидетельствует об образовании в CaMnO_{3- δ} ферромагнитных кластеров малого размера.

Показано, что скорость спин-спиновой релаксации на ядрах кислорода может быть критерием времени диффузионных междоузельных перескоков магнитного полярона. Обнаруженный пик в температурной зависимости скорости спин-спиновой релаксации может интерпретироваться как переход из режима условно «быстрого» движения в режим условно «медленного» движения с дальнейшей локализацией полярона. В режиме «медленного» движения время спин-спиновой релаксации T_2 есть ни что иное, как время τ_0 между двумя скачками полярона. Обнаружено, что для соединений с большей концентрацией вакансий кислорода наблюдается смещение T_2^{-1} в сторону более высокой температуры, что указывает на более медленное движение магнитных поляронов по сравнению с образцом, имеющим меньшее количество вакансий.

Экспериментально обнаружено, что изотропный сдвиг $K_{iso} = H_{hf,iso}/H_0$ в соединении CaMnO_{3- δ} воспроизводит температурную зависимость магнитной восприимчивости в диапазоне $T \approx 160$ К и существенно отклоняется при температуре ниже $T \approx 160$ К. Отношение сдвига к магнитной восприимчивости можно записать в следующем виде: $K_{iso}/\chi = 2A_{iso}\frac{n}{E_F}J$. Непропорциональное уменьшение изотропного сдвига при приближении к температуре антиферромагнитного упорядочения T_N может возникнуть вследствие изменения концентрации n в зоне проводимости. Концентрация таких электронов растет при уменьшении температуры при приближении к точке Нееля. Мы предполагаем, что ниже критической температуры $T \approx 160$ К эти электроны вступают в более сильные взаимодействия с локализованными t_{2g} спинами марганца, образуя ферромагнитные области. Таким образом, на основе данных магнитной восприимчивости и изотропного сдвига на ядрах кислорода мы утверждаем, что при температуре ниже $T \approx 160$ К в соединении СаМпО_{3- δ} в парамагнитной воспри-

На основе экспериментально определенных компонент тензора магнитного сдвига в соединении CaMnO_{3- δ} определена степень поляризации 2s, 2p_{σ}, 2p_{π 1}, 2p_{π 2} орбиталей кислорода. При приближении к температуре перехода в упорядоченное состояние спиновая поляризация 2p_{σ} орбитали уменьшается с f_{p σ} = 0.40% до f_{p σ} = 0.33%, поляризация 2p орбиталей увеличивается с f_{π 1} = 13.8% до f_{π 1} = 15.8% и с f_{π 2} = 16.8% до f_{π 2} = 17.8%. Таким образом, асимметрия заселенности 2p орбиталей уменьшается с f_{π 2</sup>/f_{π 1} = 1.22 до f_{π 2}/f_{π 1} = 1.12.}

Экспериментально обнаруженная корреляция данных компоненты магнитного сдвига K_Z и квадрупольной частоты ν_Q в соединении CaMnO_{3- δ} выше и ниже температуры $T \approx 160 \,\mathrm{K}$ зарождения магнитных поляронов, несмотря на то, что значения магнитного сдвига и квадрупольной частоты ниже 160 К демонстрируют сильное изменение. Аномальный рост квадрупольной частоты ν_Q , а также уменьшение K_Z при приближении к температуре перехода в антиферромагнитное состояние хорошо объясняются уменьшением зарядовой и спиновой плотности на p_{σ} орбитали и увеличением на p_{π} орбитали. Таким образом, корреляция между зарядовой и спиновой плотностями на атомах кислорода позволяет считать основное состояние исходного CaMnO₃ диэлектриком с частично ковалентной связью между ионами O^{2–} и Mn⁴⁺.

В соединениях SrMnO₃₋₆ с разной степенью допирования, при температуре $T = 4.2 \, \text{K}$ в нулевом магнитном поле, обнаружено две линии в спектре ЯМР ⁵⁵Mn. Наиболее интенсивная линия спектра расположена в низкочастотном диапазоне (250 – 270) МГц, где обычно регистрируется ЯМР сигнал атомов Mn⁴⁺. Значительно менее интенсивная линия наблюдается на более высоких частотах (360 – 400) МГц. В наших экспериментах мы обнаружили, что в этом диапазоне частот наблюдается значительно усиление (~ 30) радиочастотного магнитного поля за счет однородной прецессии электронной намагниченности [204], что подразумевает наличие ферромагнитно упорядоченных областей с незначительной магнитной анизотропией. Таким образом, эксперименты в нулевом магнитном поле на ядрах ⁵⁵Мn дают убедительную информацию о том, что при низких температурах $T < 10 \,\mathrm{K}$ в слабодопированных соединениях ${\rm SrMnO}_{3-\delta}$ формируются ферромагнитные кластеры внутри антиферромагнитной матрицы упорядоченных ионов Mn⁴⁺. Ферромагнитную линию ЯМР нам удалось обнаружить только при температурах ниже 10 К. Показано, что в $\mathrm{SrMnO}_{3-\delta}$ антиферромагнитная структура полностью формируется при температуре $T = 80 \,\mathrm{K}.$

По данным экспериментальных данных на атомах кислорода в $\mathrm{SrMnO}_{3-\delta}$ в разных магнитных полях, было показано, что параметры аксиального и изотропного сдвига не зависят от величины внешнего магнитного поля, а наведенные сверхтонкие поля зависят и пропорциональны внешнему магнитному полю \vec{H}_0 , и экстраполяция на нулевую температуру дает нулевое наведенное поле. Это доказывает, что скошенная магнитная структура появляется в соединении SrMnO_{3-б} только во внешнем магнитное поле.

Экспериментально обнаружено, что температурная зависимость аксиального сдвига на ядрах кислорода и магнитная восприимчивость практически повторяют друг друга в парамагнитной фазе и в антиферромагнитной, вплоть до температуры $T = 150 \,\mathrm{K}$. При более низких температурах, величина магнитной восприимчивости резко возрастает, в то время как аксиальный сдвиг, сигнал которого получен от антиферромагнитной матрицы, практически не изменяется. Это указывает на то, что при данных температурах вклад в магнитную восприимчивость от ферромагнитных кластеров становится существенным. Температурная зависимость изотропного сдвига имеет существенно другое поведение: при температурах ниже 350 К резко уменьшается, отклоняясь от кривых магнитной восприимчивости и аксиального сдвига. Было показано, что такое поведение связано с уменьшением концентрации электронов проводимости, образовавшихся вследствие вакансий в подрешетке кислорода, и наблюдаемый эффект связан с движением поляронов малого размера. При уменьшении температуры электроны проводимости, которые являются причиной формирования поляронов, замедляют свое движение и начинают частично локализоваться. При температуре 100 К происходит полная локализация этих электронов.

В соединениях $Sr_{1-\delta}La_{\delta}MnO_3$ ($\delta = 0.00, 0.02, 0.04$) получен сигнал от атомов ⁸⁷Sr с природным содержанием магнитного изотопа. Спектр состоит из одиночной достаточно узкой центральной линии центрального перехода, расположенной на широком пьедестале неразрешенных сателлитных линий. Малая ширина спектра свидетельствует о том, что окружение атомов стронция остается близким к кубическому во всем диапазоне температур. По данным ЯМР на ядрах лантана, находящихся в тех же позициях, что и стронций из анализа ширины линии, также было показано, что при малом допировании лантаном в соединениях $Sr_{1-\delta}La_{\delta}MnO_3$ не наблюдается существенных локальных искажений, и окружение лантана ближе к кубическому окружению, чем к орторомбическому.

Проведены исследования ЯМР на ядрах ⁵⁵Мп о влиянии изотопического замещения ${}^{16}{
m O} \rightarrow {}^{18}{
m O}$ на контролируемое внешним магнитным полем фазовое расслоение в (La_{0.25}Pr_{0.75})_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃. Спектр ЯМР в соединении (La_{0.25}Pr_{0.75})_{0.7}Ca_{0.3}Mn¹⁶O₃ после охлаждения в нулевом поле представляет собой одиночную линию с максимумом пика при частоте $\nu \approx 380 \,\mathrm{M}\Gamma$ ц. В то же время для соединения, обогащенного изотопом ¹⁸О, спектр, также записанный в нулевом магнитном поле при той же температуре, кардинально отличается. Обнаружено две линии, основной пик наблюдается на частоте $\nu \approx 317 \,\mathrm{MF}$ ц с меньшим коэффициентом усиления $\eta \approx 10$, вторая линия малой интенсивности с аналогичными характеристиками. как для ¹⁶О состава. Низкочастотная линия на частоте $\nu \approx 317 \,\mathrm{M}$ Гц относится к антиферромагнитной фазе, а высокочастотная – к ферромагнитной фазе. Образец, обогащенный изотопом ¹⁸О, подвергался процедуре циклирования полем: образец охлаждался в нулевом магнитном моле, затем вводилось магнитное поле H_{fc} , в котором образец выдерживался определенное время, затем поле уменьшалось до нуля. Мы выяснили, что антиферромагнитная линия, в зависимости от приложенного поля, подавляется, в то же время ферромагнитная линия растет. После приложенного поля $H_{fc} = 80 \,\mathrm{k}\Im$ спектр практически не отличается от спектра для исходного соединения в ферромагнитном состоянии. В диапазоне значений 55 кЭ < H_{fc} <70 кЭ в соединении (La_{0.25}Pr_{0.75})_{0.7}Ca_{0.3}Mn¹⁶O₃ наблюдается сосуществование двух фаз: ферромагнитной и антиферромагнитной. Данный эксперимент на ядрах ⁵⁵Mn доказывает существование микроскопического неоднородного фазового расслоения в соединении, обогащенном изотопом ¹⁸О, баланс объема фаз которого можно контролировать внешним магнитным полем.

Основные результаты, приведенные в Главе 5, опубликованы в работах [A1-A3; A5; A10; A11; A15; A16; A18; A21; A22].

Заключение

В диссертационной работе представлены результаты изучения методом ядерного магнитного резонанса особенностей магнитной структуры, электронного строения, зарядового, орбитального упорядочения и спиновой динамики магнитных ионов в соединениях с сильными электронными корреляциями.

- 1. В половиннодопированных манганитах $Pr_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$, $Bi_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$, $Bi_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$ из числа обсуждаемых в литературе выбрана модель зарядового упорядочения, представляющая собой чередование в шахматном порядке атомов Mn в плоскости *ab* с электронными конфигурациями $t_g^3 e_g^1$ и t_g^3 . Установлено, что при формировании зарядового упорядочения трехмерное движение e_g электронов преобразуется преимущественно в двумерное в пределах *ab* плос кости. В манганитах $Bi_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$, $Bi_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$ обнаружено нетипично большое локальное сверхтонкое магнитное поле на ядрах висмута, обусловленное высокой степенью гибридизации $t_{2g}(Mn)$ -6s(Bi) орбиталей, что, возможно, является причиной высокой температуры зарядового упорядочения в этих соединениях.
- 2. Определен орбитальный состав волновой функции e_g электрона иона марганца в соединении LaMnO₃ выше и ниже температуры орбитального упорядочения, температуры Яна-Теллера ($T_{oo} = 750$ K). Показано, что при температуре $T^* = 550$ K в области орбитального упорядочения начинается разрушения дальнего орбитального порядка вдоль оси \vec{c} .
- 3. Исследовано неоднородное магнитное состояние в допированных электронами манганитах CaMnO_{3- δ}, SrMnO_{3- δ}, Sr_{1-x}La_xMnO₃. Методом ЯМР на ядрах кислорода выполнено прямое детектирование магнитного полярона малого радиуса в антиферромагнитной фазе оксида CaMnO₃. На основе данных магнитной восприимчивости и изотропного сдвига на ядрах кислорода установлено, что при температуре ниже $T \approx 160$ K в соединении CaMnO_{3- δ} в парамагнитной фазе происходит зарождение наноразмерных

магнитных кластеров (поляронов). Получены оценки времени диффузионных междоузельных перескоков полярона для $CaMnO_{3-\delta}$, $SrMnO_{3-\delta}$. Экспериментально установлено неоднородное магнитное состояние в кубических манганитах с разной степенью и типом допирования $SrMnO_{3-\delta}$, $Sr_{1-x}La_xMnO_3$. Показано, что при малом допировании лантаном в соединениях $Sr_{1-x}La_xMnO_3$ симметрия зарядового окружения центрального иона (Sr^{2+} , La^{3+}) близка к кубической, что свидетельствует об отсутствии локальных Ян-Теллеровских искажений вблизи лантана.

- 4. Изучено влияние изотопического замещения ¹⁶O \rightarrow ¹⁸ O на контролируемое внешним магнитным полем фазовое расслоение в соединении (La_{0.25}Pr_{0.75})_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃. По данным ЯМР ⁵⁵Mn определена область устойчивости основного состояния антиферромагнитного изолятора, возникающего в манганите (La_{0.25}Pr_{0.75})_{0.7}Ca_{0.3}Mn¹⁸O₃ при изотопическом замещении. Выявлено, что после непродолжительного выдерживания образца (La_{0.25}Pr_{0.75})_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃, обогащенного изотопом ¹⁸O, в магнитном поле $H_o > 55$ кЭ, наблюдается фазовое расслоение и сосуществование ферромагнитных и антиферромагнитных фаз. Соотношение этих фаз зависит от величины приложенного магнитного поля. Для соединения с природным содержанием изотопа кислорода обнаружена только ферромагнитная фаза.
- 5. Определена пространственная ориентация магнитных моментов в соединениях с несоизмеримой геликоидальной магнитной структурой LiCu₂O₂ и NaCu₂O₂ и их изменения под влиянием внешнего магнитного поля, направленного вдоль различных осей кристалла. Установлены различия пространственных ориентаций магнитных моментов в изоструктурных соединениях LiCu₂O₂ и NaCu₂O₂.
- 6. Разработан инструментарий и методы определения компонент тензоров магнитного и квадрупольного взаимодействия по данным экспериментов

ядерного магнитного резонанса на монокристаллических, ориентированных, поликристаллических соединениях как в парамагнитном, так и в магнитноупорядоченном состояниях.

Благодарности

Автор считает своим приятным долгом выразить глубокую благодарность коллегам, Верховскому Станиславу Владиславовичу, Михалеву Константину Николаевичу, Волковой Зое Насимьяновне, Пискунову Юрию Владимировичу, Садыкову Алмазу Фаритовичу, Гермову Александу Юрьевичу, Оглобличеву Василию Владимировичу, Смольникову Алексею Геннадьевичу, Араповой Ирине Юрьевне, Бузлукову Антону Леонидовичу, Якубовскому Андрею Юрьевичу, а также всем сотрудникам лаборатории кинетических явлений за совместную творческую работу, постоянный интерес к работе и поддержку.

Автор признателен профессору Высшей школы промышленной физики и химии (Париж, Франция) Арлетт Трокинер за многолетнее плодотворное сотрудничество а также благодарит своих зарубежных коллег профессору Кен-ичи Кумагаи и профессора Юджи Фурукаву (университет Хоккайдо, Япония).

Особую благодарность выражаю моей жене и дочерям за понимание, постоянную поддержку и помощь в оформлении данной работы.

Список публикаций

- A1. Spatial distribution of the doped electrons in cubic $Sr_{1-x}La_xMnO_3$ ($x \le 0.04$) oxides probed by ⁸⁷Sr NMR / A. Germov, A. Trokiner, Z. Volkova, K. Mikhalev, A. Gerashenko, S. Verkhovskii, A. Korolev, I. Leonidov, E. Konstantinova, V. Kozhevnikov Phys. Rev. B. -2017. Sep. Vol. 96. P. 104409.
- A2. ¹⁷O NMR study of the doped electrons in lightly oxygen-deficient cubic SrMnO₃ / A. Trokiner, S. Verkhovskii, Z. Volkova, A. Gerashenko, K. Mikhalev, A. Germov, A. Yakubovskii, A. Korolev, B. Dabrowski, A. Tyutyunnik // Phys. Rev. B. 2016. May. Vol. 93. P. 174413-174423.
- А3. Неоднородное магнитное состояние в электронно-допированном манганите Sr_{0.98}La_{0.02}MnO₃ по данным ЯМР ⁵⁵Mn / А. Ю. Гермов, К. Н. Михалев, С. В. Верховский, З. Н. Волкова, А. П. Геращенко, А. В. Королев, Е. И. Константинова, И. А. Леонидов, В. Л. Кожевников// Письма в ЖЭТФ. 2015. Т. 102, № 11. С. 727–731.
- $NaCu_2O_2$: A4. Магнитная структура низкоразмерного магнетика ^{63,65}Cu,²³Na ЯМР методоми / A. Φ. Садыков, Исследование А. П. Геращенко, Ю. В. Пискунов, В. В. Оглобличев, А. Г. Смольников, С. В. Верховский, А. Л. Бузлуков, И. Ю. Арапова, И. Ю. Furukawa // Журнал экспериментальной и теоретической физики. — 2014. — Том. 146. — C. 990–1001.
- А5. Михалев К.Н. Ядерный магнитный резонанс в манганитах / К.Н. Михалев, З.Н. Волкова, А.П. Геращенко // Физика металлов и металловедение. — 2014. — Том. 115. — С. 1204–1226.
- A6. Melting of the orbital order in LaMnO₃ probed by NMR / A. Trokiner,
 S. Verkhovskii, A. Gerashenko, Z. Volkova, O. Anikeenok, K. Mikhalev,
 M. Eremin, L. Pinsard-Gaudart // Phys. Rev. B. 2013. Mar. Vol. 87. P. 125142-125148.
- мультиферроика A7. Магнитная структура низкоразмерного LiCu₂O₂: ЯМР 63,65 Cu. ⁷Li. Α.Φ. методами / Садыков, исследование А.П. Геращенко, Ю.В. Пискунов, В.В. Оглобличев, А.Г. Смольников, С.В. Верховский, А.Ю. Якубовский, Э.А. Тищенко, А.А. Буш // Журнал экспериментальной и теоретической физики. — 2012. — Том. 142. — C. 753-761.

- A8. NMR study of a ¹⁷O enriched LaMnO₃ stoichiometric crystal / L. Pinsard-Gaudart, A. Trokiner, S. Verkhovskii, A. Gerashenko, N. Dragoe // Solid State Communications. -2011. Vol. 151, no. 24. P. 1968–1971.
- А9. Исследование спиральной магнитной структуры квазиодномерного мультиферроика LiCu₂O₂ методами ЯМР ^{63,65}Cu / А. Ф. Садыков, А. П. Геращенко, Ю. В. Пискунов, В. В. Оглобличев, А. Л. Бузлуков, С. В. Верховский, А. Ю. Якубовский, К. Кумагаи // Письма в ЖЭТФ. 2010. Том. 92, по. 8. С. 527–531.
- A10. ¹⁷O NMR evidence for vanishing of magnetic polarons in the paramagnetic phase of ceramic CaMnO₃ / S. Verkhovskii, A. Trokiner, A. Gerashenko, A. Yakubovskii, N. Medvedeva, Z. Litvinova, K. Mikhalev, A. Buzlukov // Phys. Rev. B. 2010. Apr. Vol. 81. P. 144415-144423.
- A11. Magnetic polarons in antiferromagnetic CaMnO_{3-x} (x<0.01) probed by ¹⁷O NMR/ A. Trokiner, S. Verkhovskii, A. Yakubovskii, A. Gerashenko, P. Monod, K. Kumagai, K. Mikhalev, A. Buzlukov, Z. Litvinova, and O. Gorbenko, A. Kaul, M. Kartavtzeva. // Phys. Rev. B. 2009. Jun. Vol. 79. P. 214414-214420.
- A12. ¹⁷O NMR as a conclusive probe of charge-ordering models in half-doped manganites / A. Trokiner, A. Yakubovskii, S. Verkhovskii, A. Gerashenko, D. Khomskii // Phys. Rev. B. 2006. Sep. Vol. 74. P. 092403-092407.
- A13. Charge-ordered state in half-doped Bi-based manganites studied by ¹⁷O and ²⁰⁹Bi NMR / A. Trokiner, S. Verkhovskii, A. Yakubovskii, K. Kumagai, S-W. Cheong, D. Khomskii, Y. Furukawa, J. S. Ahn, A. Pogudin, V. Ogloblichev, A. Gerashenko, K. Mikhalev, Yu. Piskunov.// Phys. Rev. B. 2005. Aug. Vol. 72. P. 054442–054451.
- A14. Temperature dependence of the sublattice magnetization of the infinite-layer antiferromagnet SrCuO₂ / K. Mikhalev, S. Verkhovskii, A. Gerashenko, A. Mirmelstein, V. Bobrovskii, K. Kumagai, Y. Furukawa, T. D'yachkova, Yu. Zainulin // Phys. Rev. B. 2004. Apr. Vol. 69. P. 132415-132419.
- А15. Ближний магнитный порядок в LaMn $(O_{1-x}F_x)_3$ по данным ЯМР ³⁹La, ¹⁹F /K. Н. Михалев, С. А Лекомцев, А. П Геращенко, А. Ю Якубовский, А. Р Кауль // Письма в ЖЭТФ. 2003. Том. 77. С. 475–478.
- A16. Field-controlled magnetic phase separation in $(La_{0.25}Pr_{0.75})_{0.7}Ca_{0.3}Mn^{18}O_3$ probed by ⁵⁵Mn NMR / A. Gerashenko, Y. Furukawa, K. Kumagai, S.Verkhovskii, K.Mikhalev and A.Yakubovskii// Phys. Rev. B. - 2003. -May.- Vol. 67. - P. 184410. -

- A17. Charge and orbital ordering in Pr_{0.5}Ca_{0.5}MnO₃ studied by ¹⁷O NMR / A. Yakubovskii, A. Trokiner, S. Verkhovskii, A. Gerashenko, D. Khomskii // Phys. Rev. B. - 2003. - Feb. - Vol. 67. - P. 064414-064421.
- A18. NMR probe of phase separation in lightly doped manganites / K.N. Mikhalev, I.A. Fogel', S.A. Lekomtsev, A.P.Gerashenko, V.V.Serikov, A.P.Kaul// Journal of Magnetism and Magnetic Materials. - 2003. - Vol. 258-259. - P. 268 -270.
- A19. ²⁰⁷Pb and ¹⁷O NMR study of the electron density distribution in the metallic phase of $BaPb_{1-x}Bi_xO_3$ / Yu. Piskunov, A. Gerashenko, A. Pogudin, A. Ananyev, K. Mikhalev, K. Okulova, S. Verkhovskii, A. Yakubovsky, A. Trokiner // Phys. Rev. B. – 2002. – Mar. – Vol. 65. – P. 134518–134526.
- A20. Reduction in the electron density of states in superconducting MgB₂ disordered by neutron irradiation: ¹¹B and ²⁵Mg NMR estimates / A. P. Gerashenko, K. N. Mikhalev, S. V. Verkhovskii, A. E. Karkin, B. N. Goshchitskii // Phys. Rev. B. 2002. Mar. Vol. 65. P. 132506-132510.
- А21. Локальные особенности неоднородного магнитного состояния в LaMnO₃ с отклонениями от стехиометрии по данным ЯМР ¹³⁹La, ⁵⁵Mn / К.Н. Михалев, С.А. Лекомцев, А.П. Геращенко, В.В Сериков, И.А. Фогель, А.Р. Кауль// ФММ. − 2002. − Т. 93. − С. 32–41.
- А22. Микроскопическое фазовое расслоение в монокристалле La_{0.9}MnO₃ по данным ЯМР ¹³⁹La, ⁵⁵Mn и магнитной восприимчивости / К.Н. Михалев, С.А. Лекомцев, А.П. Геращенко, В.Е. Архипов, А.В. Королев, Я.М. Муковский, Арсенов А.А. // Письма в ЖЭТФ. − 2000. − Том. 72, по. 12. − С. 867–871.
- A23. Influence of the doping level on the charge distribution among the inequivalent CuO₂ layers in Tl₂Ba₂Ca₂Cu₃O_{10-d}: a NMR study / Y.V. Piskunov, K.N. Mikhalev, Yu.I. Zhdanov, A.P. Gerashenko, S.V. Verkhovskii, K.A. Okulova, E.Yu. Medvedev, A.Yu. Yakubovskii, L.D. Shustov, P.V. Bellot, A. Trokiner // Physica C: Superconductivity.-1998. Vol. 300, no. 3. P. 225 238.
- А24. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ №2018663091. Simul 2018 / А.П. Геращенко, С.В. Верховский, А.Ф. Садыков, А.Г. Смольников, Ю.В. Пискунов, К.Н. Михалев// Зарегистрировано в Реестре программ для ЭВМ 22.10.2018 г.

Список литературы

- Бебенин Н. Г. Манганиты с колоссальным магнетосопротивлением / Н. Г. Бебенин, Р. И. Зайнуллина, В. В. Устинов // Усп. физ. наук. – 2018. — Том. 188, № 8. — С. 801–820.
- 2. Dagotto Elbio Complexity in Strongly Correlated Electronic Systems / Elbio Dagotto // Science. 2005. Vol. 309, no. 5732. P. 257-262.
- Изюмов Ю. А. Материалы с сильными электронными корреляциями / Ю. А. Изюмов, Э. З. Курмаев // Усп. физ. наук. — 2008. — Том. 178, № 1. — С. 25–60.
- 4. Изюмов Ю. А. Сильно коррелированные электроны: t J-модель / Ю. А. Изюмов // Усп. физ. наук. 1997. Том. 167, № 5. С. 465–497.
- Relationship Between Crystal Symmetry and Magnetic Properties of Ionic Compounds Containing Mn³⁺ / J. B. Goodenough, A. Wold, R. J. Arnott, N. Menyuk // Phys. Rev. - 1961. - Oct. - Vol. 124. - P. 373-384.
- Matsumoto Gen Study of (La_{1-x}Ca_x)MnO3. I. Magnetic Structure of LaMnO₃ / Gen Matsumoto // Journal of the Physical Society of Japan. - 1970. -Vol. 29, no. 3. - P. 606-615.
- Найш В. Е. Модели кристаллических структур фаз допированных манганитов лантана / В. Е. Найш // Физика Металлов и Металловедение. — 1998. — Том. 85, № 6.
- Hubbard J. Electron correlations in narrow energy bands / J. Hubbard // Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences. — 1963. — Vol. 276, no. 1365. — P. 238–257.
- Kanamori Junjiro Crystal Distortion in Magnetic Compounds / Junjiro Kanamori // Journal of Applied Physics. - 1960. - Vol. 31, no. 5. -P. S14-S23.
- 10. Structural and magnetic phase diagrams of $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ and $Pr_{1-y}Sr_yMnO_3$ / O. Chmaissem, B. Dabrowski, S. Kolesnik, J. Mais, J. D. Jorgensen, S. Short // Phys. Rev. B. 2003. Mar. Vol. 67. P. 094431.
- 11. Structural, magnetic, and electrical properties of single-crystalline $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ (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 // Phys. Rev. B. -2002. Sep. Vol. 66. P. 094410.
- 12. Electron doping in the cubic perovskite $SrMnO_3$: Isotropic metal versus

chainlike ordering of Jahn-Teller polarons / H. Sakai, S. Ishiwata, D. Okuyama, A. Nakao, H. Nakao, Y. Murakami, Y. Taguchi, Y. Tokura // Phys. Rev. B. - 2010. - Nov. - Vol. 82. - P. 180409.

- 13. Structural and magnetic phase diagram of the two-electron-doped $(Ca_{1-x}Ce_x)MnO_3$ system: Effects of competition among charge, orbital, and spin ordering / El'ad N. Caspi, Maxim Avdeev, Simine Short, James D. Jorgensen, Maxim V. Lobanov, Zuotao Zeng, Martha Greenblatt, Pappannan Thiyagarajan, Cristian E. Botez, Peter W. Stephens // Phys. Rev. B. -2004. Mar. Vol. 69. P. 104402.
- 14. Zeng Z. Charge ordering and magnetoresistance of Ca_{1-x}Ce_xMnO₃ / Z. Zeng,
 M. Greenblatt, M. Croft // Phys. Rev. B. 2001. Jun. Vol. 63,
 no. 22. P. 224410.
- 15. Relationship between structural parameters and the Néel temperature in $Sr_{1-x}Ca_xMnO_3$ (0 < x < 1) and $Sr_{1-y}Ba_yMnO_3$ (y < 0.2) / O. Chmaissem, B. Dabrowski, S. Kolesnik, J. Mais, D. E. Brown, R. Kruk, P. Prior, B. Pyles, J. D. Jorgensen // Phys. Rev. B. -2001. Sep. Vol. 64. P. 134412.
- 16. Inhomogeneous magnetism in La-doped CaMnO₃. II. Nanometric-scale spin clusters and long-range spin canting / E. Granado, C. D. Ling, J. J. Neumeier, J. W. Lynn, D. N. Argyriou // Phys. Rev. B. - 2003. -Oct. - Vol. 68. - P. 134440.
- 17. Allodi G. ¹³⁹La NMR in lanthanum manganites: Indication of the presence of magnetic polarons from spectra and nuclear relaxations / G. Allodi, R. De Renzi, G. Guidi // Phys. Rev. B. 1998. Jan. Vol. 57. P. 1024–1034.
- Wollan E. O. Neutron Diffraction Study of the Magnetic Properties of the Series of Perovskite-Type Compounds [(1-x)La, xCa]MnO₃ / E. O. Wollan, W. C. Koehler // Phys. Rev. - 1955. - Oct. - Vol. 100. - P. 545-563.
- 19. Dagotto E. Colossal magnetoresistant materials: the key role of phase separation / E. Dagotto, T. Hotta, A. Moreo // physrep. - 2001. - Apr. -Vol. 344. - P. 1-153.
- 20. Дунаевский С.М. Магнитные фазовые диаграммы манганитов в области их электронного легирования / С.М. Дунаевский // Физика твердого тела. — 2004. — Том. 46, № 2. — С. 193–211.
- 21. Insulator-metal transition and giant magnetoresistance in $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ / A. Urushibara, Y. Moritomo, T. Arima, A. Asamitsu, G. Kido, Y. Tokura // Phys. Rev. B. - 1995. - May. - Vol. 51. - P. 14103-14109.

- 22. Magnetic-field-induced metal-insulator phenomena in Pr_{1-x}Ca_xMnO₃ with controlled charge-ordering instability / Y. Tomioka, A. Asamitsu, H. Kuwahara, Y. Moritomo, Y. Tokura // Phys. Rev. B. 1996. Jan. Vol. 53. P. R1689–R1692.
- 23. Millis A. J. Orbital ordering and superexchange in manganite oxides / A. J. Millis // Phys. Rev. B. 1997. Mar. Vol. 55. P. 6405-6408.
- 24. Millis A. J. Dynamic Jahn-Teller Effect and Colossal Magnetoresistance in La_{1-x}Sr_xMnO₃ / A. J. Millis, Boris I. Shraiman, R. Mueller // Phys. Rev. Lett. - 1996. - Jul. - Vol. 77. - P. 175–178.
- 25. J. Millis A Lattice Effects in Magnetoresistive Manganese Perovskites / A J. Millis. -1998.-03.- Vol. 392. P. 147–150.
- 26. N. R. Rao C. Giant Magnetoresistance in Transition Metal Oxides / C. N. R. Rao, AK Cheetham. -1996.-04.- Vol. 272. P. 369–370.
- 27. Spin-Orbital Short-Range Order on a Honeycomb-Based Lattice / S. Nakatsuji,
 K. Kuga, K. Kimura, R. Satake, N. Katayama, E. Nishibori, H. Sawa,
 R. Ishii, M. Hagiwara, F. Bridges, T. U. Ito, W. Higemoto, Y. Karaki et al. //
 Science. 2012. Vol. 336, no. 6081. P. 559-563.
- 28. Orbital switching in a frustrated magnet / Hiroyuki Yoshida, Jun-Ichi Yamaura, Masaaki Isobe, Yoshihiko Okamoto, Goran Nilsen, Zenji Hiroi. — 2012. — 05. — Vol. 3. — P. 860.
- 29. Emergence of Long-Range Order in BaTiO₃ from Local Symmetry-Breaking Distortions / M. S. Senn, D. A. Keen, T. C. A. Lucas, J. A. Hriljac, A. L. Goodwin // Phys. Rev. Lett. 2016. May. Vol. 116. P. 207602.
- 30. Electric Control of Magnetization and Interplay between Orbital Ordering and Ferroelectricity in a Multiferroic Metal–Organic Framework / Stroppa Alessandro, Jain Prashant, Barone Paolo, Marsman Martijn, Perez Mato Juan Manuel, Cheetham Anthony K., Kroto Harold W., Picozzi Silvia // Angewandte Chemie International Edition. – Vol. 50, no. 26. – P. 5847–5850.
- 31. Orbital Dimer Model for the Spin-Glass State in Y₂Mo₂O₇ / Peter M. M. Thygesen, Joseph A. M. Paddison, Ronghuan Zhang, Kevin A. Beyer, Karena W. Chapman, Helen Y. Playford, Matthew G. Tucker, David A. Keen, Michael A. Hayward, Andrew L. Goodwin // Phys. Rev. Lett. - 2017. - Feb. - Vol. 118. - P. 067201.
- 32. Кугель К. И. Эффект Яна Теллера и магнетизм: соединения переходных металлов / К. И. Кугель, Д. И. Хомский // Усп. физ. наук. — 1982. —

Том. 136, \mathbb{N} 4. — С. 621–664.

- 33. Kanamori Junjiro Superexchange interaction and symmetry properties of electron orbitals / Junjiro Kanamori // Journal of Physics and Chemistry of Solids. — 1959. — Vol. 10, no. 2. — P. 87 – 98.
- 34. Khomskii D. I. Orbital effects in manganites / D. I. Khomskii // International Journal of Modern Physics B. - 2001. - Vol. 15, no. 19n20. - P. 2665-2681.
- 35. Goodenough John B. Theory of the Role of Covalence in the Perovskite-Type Manganites [La, M(II)]MnO₃ / John B. Goodenough // Phys. Rev. – 1955. – Oct. – Vol. 100. – P. 564–573.
- 36. Кугель К. И. Кристаллическая структура и магнитные свойства веществ с орбитальным вырождением / К. И. Кугель, Д. И. Хомский // ЖЭТФ. – 1973. – Том. 4. – С. 1429–1439.
- 37. Solovyev I. V. Magnetic Spin Origin of the Charge-Ordered Phase in Manganites / I. V. Solovyev, K. Terakura // Phys. Rev. Lett. - 1999. --Oct. - Vol. 83. - P. 2825-2828.
- 38. Solovyev Igor Crucial Role of the Lattice Distortion in the Magnetism of LaMnO₃ / Igor Solovyev, Noriaki Hamada, Kiyoyuki Terakura // Phys. Rev. Lett. - 1996. - Jun. - Vol. 76. - P. 4825-4828. - Access mode: https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.76.4825.
- 39. Sawada H. Orbital and magnetic orderings in localized t_{2g} systems, YTiO₃ and YVO₃: Comparison with a more itinerant e_g system LaMnO₃ / H. Sawada, K. Terakura // Phys. Rev. B. 1998. Sep. Vol. 58. P. 6831-6836.
- 40. Bala Jan Jahn-Teller effect on orbital ordering and dynamics in ferromagnetic LaMnO₃ / Jan Bala, Andrzej M. Oles // Phys. Rev. B. - 2000. - Sep. -Vol. 62. - P. R6085-R6088.
- 41. Moskvin A. S. Disproportionation and electronic phase separation in parent manganite LaMnO₃ / A. S. Moskvin // Phys. Rev. B. - 2009. - Mar. --Vol. 79. - P. 115102.
- 42. Salamon Myron B. The physics of manganites: Structure and transport / Myron B. Salamon, Marcelo Jaime // Rev. Mod. Phys. - 2001. - Aug. --Vol. 73. - P. 583-628.
- 43. Imada Masatoshi Metal-insulator transitions / Masatoshi Imada, Atsushi Fujimori, Yoshinori Tokura // Rev. Mod. Phys. - 1998. - Oct. - Vol. 70. -P. 1039-1263.
- 44. Tokura Y. Orbital Physics in Transition-Metal Oxides / Y. Tokura, N. Nagaosa // Science. - 2000. - Vol. 288, no. 5465. - P. 462-468.

- 45. Volume collapse in LaMnO₃ caused by an orbital order-disorder transition / Tapan Chatterji, Fran çois Fauth, Bachir Ouladdiaf, P. Mandal, B. Ghosh // Phys. Rev. B. -2003. Aug. Vol. 68. P. 052406.
- 46. Neutron-diffraction study of the Jahn-Teller transition in stoichiometric LaMnO₃ / J. Rodríguez-Carvajal, M. Hennion, F. Moussa, A. H. Moudden, L. Pinsard, A. Revcolevschi // Phys. Rev. B. 1998. Feb. Vol. 57. P. R3189-R3192.
- 47. Computation of correlation-induced atomic displacements and structural transformations in paramagnetic KCuF₃ and LaMnO₃ / I. Leonov, Dm. Korotin, N. Binggeli, V. I. Anisimov, D. Vollhardt // Phys. Rev. B. 2010. Feb. Vol. 81. P. 075109.
- 48. Pavarini Eva Origin of Jahn-Teller Distortion and Orbital Order in LaMnO₃ / Eva Pavarini, Erik Koch // Phys. Rev. Lett. 2010. Feb. Vol. 104. P. 086402.
- 49. Dramatic Changes in the Magnetic Coupling Mechanism for La-Doped CaMnO₃ / E. Granado, N. O. Moreno, H. Martinho, A. García, J. A. Sanjurjo, I. Torriani, C. Rettori, J. J. Neumeier, S. B. Oseroff // Phys. Rev. Lett. 2001. Jun. Vol. 86. P. 5385-5388.
- 50. Martín-Carrón, L. Melting of the cooperative Jahn-Teller distortion in LaMnO₃ single crystal studied by Raman spectroscopy / Martín-Carrón, L., de Andrés, A. // Eur. Phys. J. B. 2001. Vol. 22, no. 1. P. 11-16.
- 51. Orbital Correlations in the Pseudocubic O and Rhombohedral R Phases of LaMnO₃ / Xiangyun Qiu, Th. Proffen, J. F. Mitchell, S. J. L. Billinge // Phys. Rev. Lett. - 2005. - May. - Vol. 94. - P. 177203.
- 52. Spin waves in the antiferromagnet perovskite LaMnO₃: A neutron-scattering study / F. Moussa, M. Hennion, J. Rodriguez-Carvajal, H. Moudden, L. Pinsard, A. Revcolevschi // Phys. Rev. B. 1996. Dec. Vol. 54. P. 15149-15155.
- 53. Jahn H.A. Stability of polyatomic molecules in degenerate electronic states -I—Orbital degeneracy / H.A. Jahn, E. Teller // Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences. — 1937. — Vol. 161, no. 905. — P. 220–235.
- 54. Alarich Weiss John B. Goodenough: Magnetism and the Chemical Bond. Interscience Publishers. New York, London 1963. 393 Seiten, 89 Abbildungen. Preis: DM 95 s. / Weiss Alarich // Berichte der Bunsengesellschaft fur physikalische Chemie. – Vol. 68, no. 10. – P. 996–996.

- 55. Khomskii D. Electronic Structure, Exchange and Magnetism in Oxides / D. Khomskii // Spin Electronics / Ed. by Michael Ziese, Martin J. Thornton. Berlin, Heidelberg : Springer Berlin Heidelberg, 2001. P. 89–116. ISBN: 978-3-540-45258-4.
- 56. Tokura Y Critical features of colossal magnetoresistive manganites / Y Tokura // Reports on Progress in Physics. - 2006. - Vol. 69, no. 3. -P. 797.
- 57. Coey J. M. D. Mixed-valence manganites / J. M. D. Coey, M. Viret, S. von Molnar // Advances in Physics. — 1999. — Vol. 48, no. 2. — P. 167–293.
- 58. Zheng G. Ferromagnetic polarons in La_{0.5}Ca_{0.5}MnO₃ and La_{0.33}Ca_{0.67}MnO₃ / G. Zheng, C. H. Patterson // Phys. Rev. B. 2003. Jun. Vol. 67. P. 220404.
- 59. Ferrari V. Oxygen Stripes in La_{0.5}Ca_{0.5}MnO₃ from Ab Initio Calculations / V. Ferrari, M. Towler, P. B. Littlewood // Phys. Rev. Lett. 2003. Nov. Vol. 91. P. 227202.
- 60. Chen C. H. Commensurate to Incommensurate Charge Ordering and Its Real-Space Images in La_{0.5}Ca_{0.5}MnO₃ / C. H. Chen, S-W. Cheong // Phys. Rev. Lett. - 1996. - May. - Vol. 76. - P. 4042-4045.
- 61. Popović Z. Origin of Charge-Orbital Order in the Half-Doped Manganites /
 Z. Popovi ć, S. Satpathy // Phys. Rev. Lett. 2002. Apr. Vol. 88. P. 197201.
- 62. Mizokawa T. Unrestricted Hartree-Fock study of transition-metal oxides: Spin and orbital ordering in perovskite-type lattice / T. Mizokawa, A. Fujimori // Phys. Rev. B. - 1995. - May. - Vol. 51. - P. 12880-12883.
- 63. van den Brink Jeroen Charge and Orbital Order in Half-Doped Manganites / Jeroen van den Brink, Giniyat Khaliullin, Daniel Khomskii // Phys. Rev. Lett. - 1999. - Dec. - Vol. 83. - P. 5118-5121.
- 64. Hotta Takashi Charge-orbital ordering and phase separation in the two-orbital model for manganites: Roles of Jahn-Teller phononic and Coulombic interactions / Takashi Hotta, Andre Luiz Malvezzi, Elbio Dagotto // Phys. Rev. B. - 2000. - Oct. - Vol. 62. - P. 9432-9452.
- 65. Kanamori Junjiro Superexchange interaction and symmetry properties of electron orbitals / Junjiro Kanamori // Journal of Physics and Chemistry of Solids. — 1959. — Vol. 10, no. 2. — P. 87 – 98.
- 66. Zener C. Interaction between the *d*-Shells in the Transition Metals. II. Ferromagnetic Compounds of Manganese with Perovskite Structure /

C. Zener // Phys. Rev. - 1951. - May. - Vol. 82. - P. 403-405.

- 67. de Gennes P. G. Effects of Double Exchange in Magnetic Crystals $_/$ P. G. de Gennes // Phys. Rev. $-1960.-{\rm Apr.-Vol.}$ 118. $-{\rm P.}$ 141–154.
- Orbital and charge ordering in Pr_{1-x}Ca_xMnO₃ (x=0 and 0.5) from the ab initio calculations / V. I. Anisimov, I. S. Elfimov, M. A. Korotin, K. Terakura // Phys. Rev. B. 1997. Jun. Vol. 55. P. 15494-15499.
- Zener Polaron Ordering in Half-Doped Manganites / A. Daoud-Aladine,
 J. Rodriguez-Carvajal, L. Pinsard-Gaudart, M. T. Fernandez-Diaz,
 A. Revcolevschi // Phys. Rev. Lett. 2002. Aug. Vol. 89. P. 097205.
- 70. Zhou J.-S. Zener versus de Gennes ferromagnetism in $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ / J.-S. Zhou, J. B. Goodenough // Phys. Rev. B. -2000. Aug. Vol. 62. P. 3834-3838.
- 71. Efremov Dmitry V. Bond- versus site-centred ordering and possible ferroelectricity in manganites / Dmitry V. Efremov, Jeroen van den Brink, Daniel I Khomskii // Nature Materials. - 2004. - Vol. 3. - P. 853-857.
- 72. Magnetism and charge ordering in Pr_{0.5}Ca_xSr_{0.5-x}MnO₃ (x=0.09 and 0.5) / Z. Jir'ak, F. Damay, M. Hervieu, C. Martin, B. Raveau, G. André, F. Bourée // Phys. Rev. B. 2000. Jan. Vol. 61. P. 1181-1188.
- 73. Charge, orbital, and magnetic ordering in La_{0.5} Ca_{0.5} MnO₃ / P. G. Radaelli,
 D. E. Cox, M. Marezio, S-W. Cheong // Phys. Rev. B. 1997. Feb. Vol. 55. P. 3015-3023.
- 74. Goff R. J. Charge ordering in half-doped manganites / R. J. Goff, J. P. Attfield // Phys. Rev. B. - 2004. - Oct. - Vol. 70. - P. 140404.
- 75. Resonant x-ray diffraction of the magnetoresistant perovskite Pr_{0.6}Ca_{0.4}MnO₃ / S. Grenier, J. P. Hill, Doon Gibbs, K. J. Thomas, M. v. Zimmermann, C. S. Nelson, V. Kiryukhin, Y. Tokura, Y. Tomioka, D. Casa, T. Gog, C. Venkataraman // Phys. Rev. B. 2004. Apr. Vol. 69. P. 134419.
- 76. Microstructure related to charge and orbital ordering in $Pr_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$ / S. Mori, T. Katsufuji, N. Yamamoto, C. H. Chen, S-W. Cheong // Phys. Rev. B. - 1999. - Jun. - Vol. 59. - P. 13573-13576.
- 77. Commensurate-incommensurate transition in the melting process of orbital ordering in Pr_{0.5}Ca_{0.5}MnO₃ : A neutron diffraction study / R. Kajimoto, H. Yoshizawa, Y. Tomioka, Y. Tokura // Phys. Rev. B. 2001. May. Vol. 63. P. 212407.
- 78. Charge ordering and structural transitions in Pr_{0.5}Sr_{0.41}Ca_{0.09}MnO₃ / F. Damay,
 Z. Jirak, M. Hervieu, C. Martin, A. Maignan, B. Raveau, G. Andre,

F. Bouree // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. -1998. - Vol. 190, no. 3. - P. 221 - 232.

- 79. Structural origin of dipole x-ray resonant scattering in the low-temperature phase of Nd_{0.5}Sr_{0.5}MnO₃ / Javier Herrero-Martin, Joaquín García, Gloria Subías, Javier Blasco, Maria Concepción Sánchez // Phys. Rev. B. - 2004. - Jul. - Vol. 70. - P. 024408.
- 80. Soft X-Ray Resonant Diffraction Study of Magnetic and Orbital Correlations in a Manganite Near Half Doping / K. J. Thomas, J. P. Hill, S. Grenier, Y-J. Kim, P. Abbamonte, L. Venema, A. Rusydi, Y. Tomioka, Y. Tokura, D. F. McMorrow, G. Sawatzky, M. van Veenendaal // Phys. Rev. Lett. – 2004. – Jun. – Vol. 92. – P. 237204.
- 81. Neutron diffraction study of $Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$ perovskites / Z. Jirak, S. Krupicka, Z. Simsa, M. Dlouha, S. Vratislav // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. - 1985. - Vol. 53, no. 1. - P. 153 - 166.
- 82. Influence of Cation Size on the Structural Features of Ln_{1/2}A_{1/2}MnO₃ Perovskites at Room Temperature / P. M. Woodward, T. Vogt, D. E. Cox, A. Arulraj, C. N. R. Rao, P. Karen, A. K. Cheetham // Chemistry of Materials. - 1998. - 11. - Vol. 10. - P. 3652-3665.
- 83. High-temperature orbital and charge ordering in Bi_{1/2}Sr_{1/2}MnO₃ / J. L. Garcia-Munoz, C. Frontera, M. A. G. Aranda, A. Llobet, C. Ritter // Phys. Rev. B. 2001. Jan. Vol. 63. P. 064415.
- 84. Bokov V. A. X-Ray Diffraction and Magnetic Studies of Solid Solutions Bi_{1-x}Ca_xMnO₃ / V. A. Bokov, N. A. Grigoryan, M. F. Bryzhina // Physica Status Solidi (b). - 1967. - Vol. 20, no. 2. - P. 745-754.
- 85. Evidence of anisotropic magnetic polarons in La_{0.94}Sr_{0.06}MnO₃ by neutron scattering and comparison with Ca-doped manganites / M. Hennion, F. Moussa, G. Biotteau, J. Rodríguez-Carvajal, L. Pinsard, A. Revcolevschi // Phys. Rev. B. 2000. Apr. Vol. 61. P. 9513-9522.
- 86. Terashita Hirotoshi Bulk magnetic properties of $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ ($0 \le x \le 0.14$): Signatures of local ferromagnetic order / Hirotoshi Terashita, J. J. Neumeier // Phys. Rev. B. -2005. Apr. Vol. 71. P. 134402.
- 87. Neumeier J. J. Possible signatures of magnetic phase segregation in electron-doped antiferromagnetic $CaMnO_3 / J. J.$ Neumeier, J. L. Cohn // Phys. Rev. B. -2000. Jun. Vol. 61. P. 14319-14322.
- 88. Chiorescu C. Impurity conduction and magnetic polarons in antiferromagnetic oxides / C. Chiorescu, J. L. Cohn, J. J. Neumeier // Phys. Rev. B. –

2007. - Jul. - Vol. 76. - P. 020404.

- 89. 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 // Phys. Rev. B. 1998. Aug. Vol. 58. P. 2758-2763.
- 90. Нагаев Э.Л. Основное состояние и аномальный магнитный момент электронов проводимости в аниферромагнитном полупроводнике / Э.Л. Нагаев // Письма в ЖЭТФ. 1967. Том. 6. С. 484–486.
- 91. Moreo Adriana Phase Separation Scenario for Manganese Oxides and Related Materials / Adriana Moreo, Seiji Yunoki, Elbio Dagotto // Science. — 1999. — Vol. 283, no. 5410. — P. 2034–2040.
- 92. Kasuya T. Stability condition for the paramagnetic polaron in a magnetic semiconductor / T. Kasuya, A. Yanase, T. Takeda // Solid State Communications. - 1970. - Vol. 8, no. 19. - P. 1543 - 1546.
- 93. Mott N. F. Metal-insulator transitions / N. F. Mott. Taylor & Francis ; Barnes
 & Noble Books London : New York, 1974. P. 278.
- 94. Ландау Л..Д. О движении электрона в кристалической решетке / Л..Д. Ландау // Phys. Zeitschr. Sow. 1933. Том. 3. С. 664–665.
- 95. Meskine H Self-trapped magnetic polaron in electron-doped $CaMnO_3$ / H Meskine, S Satpathy // Journal of Physics: Condensed Matter. - 2005. -Vol. 17, no. 12. - P. 1889.
- 96. Crystal structure and magnetic properties of 6*H*-SrMnO₃ / Alexei A. Belik, Yoshitaka Matsushita, Yoshio Katsuya, Masahiko Tanaka, Taras Kolodiazhnyi, Masaaki Isobe, Eiji Takayama-Muromachi // Phys. Rev. B. – 2011. – Sep. – Vol. 84. – P. 094438.
- 97. Negas Taki The system $SrMnO_{3-x}$ / Taki Negas, Robert S. Roth // Journal of Solid State Chemistry. 1970. Vol. 1, no. 3. P. 409 418.
- 98. Zhou J.-S. Exchange interactions in the perovskites $Ca_{1-x}Sr_xMnO_3$ and $RMnO_3$ (R = La, Pr, Sm) / J.-S. Zhou, J. B. Goodenough // Phys. Rev. B. -2003. Aug. Vol. 68. P. 054403.
- 99. Vaugier Loïg Hubbard U and Hund exchange J in transition metal oxides: Screening versus localization trends from constrained random phase approximation / Loïg Vaugier, Hong Jiang, Silke Biermann // Phys. Rev. B. 2012. Oct. Vol. 86. P. 165105.
- 100. Singh D.J. Density Functional Theory and Applications to Transition Metal Oxides / D.J. Singh // Correlated Electrons: From Models to Materials. —

No. 2. – Forschungszentrum Julich, 2012. – P. 262.

- 101. Metal-insulator transition induced by oxygen isotope exchange in the magnetoresistive perovskite manganites / N.A. Babushkina, L.M. Belova, O.Y. Gorbenko, A.R. Kaul, A.A. Bosak, V.I. Ozhogin, K.I. Kugel // Nature. - 1998. - Jan. - Vol. 391. - P. 159-161.
- 102. Effect of oxygen isotope substitution on the magnetic structure of (La_{0.25}Pr_{0.75})_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃ / A. M. Balagurov, V. Yu. Pomjakushin, D. V. Sheptyakov, V. L. Aksenov, N. A. Babushkina, L. M. Belova, A. N. Taldenkov, A. V. Inyushkin, P. Fischer, M. Gutmann, L. Keller, O. Yu. Gorbenko, A. R. Kaul // Phys. Rev. B. 1999. Jul. Vol. 60. P. 383-387.
- 103. Field- and temperature-controlled magnetic phase separation in (La_{0.25}Pr_{0.75})_{0.7}Ca_{0.3}Mn¹⁸O₃ manganite as seen by La NMR and magnetization measurements / A. Yakubovskii, K. Kumagai, Y. Furukawa, N. Babushkina, A. Taldenkov, A. Kaul', O. Gorbenko // Phys. Rev. B. – 2000. – Sep. – Vol. 62. – P. 5337–5340.
- 104. The structure of LiCu₂O₂ with mixed-valence copper from twin-crystal data / Rolf Berger, Auke Meetsma, Sander van Smaalen, Margareta Sundberg // Journal of the Less Common Metals. — 1991. — Vol. 175, no. 1. — P. 119 – 129.
- 105. Flux-growth and characterization of NaCu₂O₂ single crystals / A. Maljuk,
 A.B. Kulakov, M. Sofin, L. Capogna, J. Strempfer, C.T. Lin, M. Jansen,
 B. Keimer // Journal of Crystal Growth. 2004. Vol. 263, no. 1. P. 338
 343.
- 106. Berger R. Structure refinements of LiCu₂O₂ and LiCu₃O₃ from neutron powder diffraction data / R. Berger, P. Onnerud, R. Tellgren // Journal of Alloys and Compounds. - 1992. - Vol. 184, no. 2. - P. 315 - 322.
- 107. Competition between Helimagnetism and Commensurate Quantum Spin Correlations in LiCu₂O₂ / T. Masuda, A. Zheludev, A. Bush, M. Markina, A. Vasiliev // Phys. Rev. Lett. - 2004. - Apr. - Vol. 92. - P. 177201.
- 108. Helicoidal magnetic order in the spin-chain compound NaCu₂O₂ / L. Capogna,
 M. Mayr, P. Horsch, M. Raichle, R. K. Kremer, M. Sofin, A. Maljuk,
 M. Jansen, B. Keimer // Phys. Rev. B. 2005. Apr. Vol. 71. P. 140402.
- 109. Electronic structure, magnetic, and dielectric properties of the edge-sharing copper oxide chain compound NaCu₂O₂ / Ph. Leininger, M. Rahlenbeck,

M. Raichle, B. Bohnenbuck, A. Maljuk, C. T. Lin, B. Keimer, E. Weschke,
E. Schierle, S. Seki, Y. Tokura, J. W. Freeland // Phys. Rev. B. - 2010. Feb. - Vol. 81. - P. 085111.

- 110. Helical ground state and weak ferromagnetism in the edge-shared chain cuprate NaCu₂O₂ / S.-L. Drechsler, J. Richter, A. A. Gippius, A. Vasiliev, A. A. Bush, A. S. Moskvin, J. Malek, Yu. Prots, W. Schnelle, H. Rosner // EPL (Europhysics Letters). - 2006. - Vol. 73, no. 1. - P. 83.
- 111. Correlation between Spin Helicity and an Electric Polarization Vector in Quantum-Spin Chain Magnet LiCu₂O₂ / S. Seki, Y. Yamasaki, M. Soda, M. Matsuura, K. Hirota, Y. Tokura // Phys. Rev. Lett. - 2008. - Mar. --Vol. 100. - P. 127201.
- 112. Studies of Multiferroic System LiCu₂O₂: I. Sample Characterization and Relationship between Magnetic Properties and Multiferroic Nature / Yukio Yasui, Kenji Sato, Yoshiaki Kobayashi, Masatoshi Sato // Journal of the Physical Society of Japan. - 2009. - Vol. 78, no. 8. - P. 084720.
- 113. Магнитные и резонансные свойства монокристаллов LiCu₂O₂ / А. М. Воротынов, А. И.Панкрац, Г. А. Петраковский, К А. Саблина, В. Пашкович, Г. Шимчак // Журнал экспериментальной и теоретической физики. — 1998. — Том. 113, № 5. — С. 1866–1976.
- 114. Dimer liquid state in the quantum antiferromagnet compound LiCu₂O₂ / S. Zvyagin, G. Cao, Y. Xin, S. McCall, T. Caldwell, W. Moulton, L.-C. Brunel, A. Angerhofer, J. E. Crow // Phys. Rev. B. 2002. Aug. Vol. 66. P. 064424.
- 115. Multiferroicity in the spin-1/2 quantum matter of LiCu₂O₂ / A. Rusydi,
 I. Mahns, S. Muller, M. Rubhausen, S. Park, Y. J. Choi, C. L. Zhang,
 S. W. Cheong, S. Smadici, P. Abbamonte, M. V. Zimmermann, G. A. Sawatzky // Applied Physics Letters. 2008. Vol. 92, no. 26.
- 116. Anisotropic Applied Field Dependency of Two Successive Magnetic Transitions in LiCu₂O₂ / Zheng Ping, Luo Jian-Lin, Wu Dong, Su Shao-Kui, Liu Guang-Tong, Ma Yong-Chang, Chen Zhao-Jia // Chinese Physics Letters. - 2008. - Vol. 25, no. 9. - P. 3406.
- 117. Hsu H. C. Li nonstoichiometry and crystal growth of an untwinned one-dimensional quantum spin system Li_xCu₂O₂ / H. C. Hsu, H. L. Liu, F. C. Chou // Phys. Rev. B. 2008. Dec. Vol. 78. P. 212401.
- 118. Spontaneous Magnetization and Antiferromagnetic Correlations in Low-Dimensional Quantum (S=1/2) Single Crystal LiCu₂O_{2+ Δ} / E.A. Tishchenko,

O.E. Omelyanovskii, A.V. Sadakov, D.G. Eshchenko, A.A. Bush, K.E. Kamenzev. -2011. - 1. -Vol. 168. - P. 497-500.

- 119. Magnetic phase diagram of the frustrated $S = \frac{1}{2}$ chain magnet LiCu₂O₂ / A. A. Bush, V. N. Glazkov, M. Hagiwara, T. Kashiwagi, S. Kimura, K. Omura, L. A. Prozorova, L. E. Svistov, A. M. Vasiliev, A. Zheludev // Phys. Rev. B. -2012. Feb. Vol. 85. P. 054421.
- 120. NMR and local-density-approximation evidence for spiral magnetic order in the chain cuprate LiCu₂O₂ / A. A. Gippius, E. N. Morozova, A. S. Moskvin, A. V. Zalessky, A. A. Bush, M. Baenitz, H. Rosner, S.-L. Drechsler // Phys. Rev. B. - 2004. - Jul. - Vol. 70. - P. 020406.
- 121. Ferroelectricity in an S = 1/2 Chain Cuprate / S. Park, Y. J. Choi, C. L. Zhang, S-W. Cheong // Phys. Rev. Lett. -2007. - Jan. - Vol. 98. - P. 057601.
- 122. Katsura Hosho Spin Current and Magnetoelectric Effect in Noncollinear Magnets / Hosho Katsura, Naoto Nagaosa, Alexander V. Balatsky // Phys. Rev. Lett. - 2005. - Jul. - Vol. 95. - P. 057205.
- 123. Sergienko I. A. Role of the Dzyaloshinskii-Moriya interaction in multiferroic perovskites / I. A. Sergienko, E. Dagotto // Phys. Rev. B. - 2006. - Mar. --Vol. 73. - P. 094434.
- 124. Studies of Multiferroic System of LiCu₂O₂: II. Magnetic Structures of Two Ordered Phases with Incommensurate Modulations / Yoshiaki Kobayashi, Kenji Sato, Yukio Yasui, Taketo Moyoshi, Masatoshi Sato, Kazuhisa Kakurai // Journal of the Physical Society of Japan. - 2009. - Vol. 78, no. 8. -P. 084721.
- 125. Magnetic structure of the edge-sharing copper oxide chain compound NaCu₂O₂ / L. Capogna, M. Reehuis, A. Maljuk, R. K. Kremer, B. Ouladdiaf, M. Jansen, B. Keimer // Phys. Rev. B. - 2010. - Jul. - Vol. 82. -P. 014407.
- 126. Structure and magnetic order in undoped lanthanum manganite / Q. Huang,
 A. Santoro, J. W. Lynn, R. W. Erwin, J. A. Borchers, J. L. Peng,
 R. L. Greene // Phys. Rev. B. 1997. Jun. Vol. 55. P. 14987-14999.
- 127. Магнитная структура квазиодномерного фрустрированного антиферромагнетика LiCu₂O₂ со спином S=12 / Л. Е. Свистов, Л. Е. Прозорова, А. М. Фарутин, А. А. Гиппиус, К. С. Охотников, А. А. Буш, К. Е. Каменцев, Э. А. Тищенко // Журнал экспериментальной и теоретической физики. 2009. Том. 135, № 6. С. 1151–1161.

- 128. ¹⁷O nuclear-magnetic-resonance spectroscopic study of high-Tc superconductors / Eric Oldfield, Chris Coretsopoulos, Shengtian Yang, Linda Reven, Hee Cheon Lee, Jay Shore, Oc Hee Han, Emannuel Ramli, David Hinks // Phys. Rev. B. - 1989. - Oct. - Vol. 40. - P. 6832-6849.
- 129. A New Method of Measuring Nuclear Magnetic Moment / I. I. Rabi, J. R. Zacharias, S. Millman, P. Kusch // Phys. Rev. - 1938. - Feb. --Vol. 53. - P. 318-318.
- 130. Bloch F. Nuclear Induction / F. Bloch, W. W. Hansen, Martin Packard // Phys. Rev. - 1946. - Feb. - Vol. 69. - P. 127-127.
- 131. Bloch F. Nuclear Induction / F. Bloch // Phys. Rev. 1946. Oct. Vol. 70. P. 460-474.
- 132. Purcell E. M. Resonance Absorption by Nuclear Magnetic Moments in a Solid / E. M. Purcell, H. C. Torrey, R. V. Pound // Phys. Rev. 1946. Jan. Vol. 69. P. 37-38.
- 133. А. Абрагам Ядерный магнетизм: Пер. с англ. / Абрагам А. Москва: Издательство иностранной литературы, 1963.
- 134. Сликтер К Основы теории магнитного резонанса / К Сликтер. Москва : Издательство "МИР 1981.
- 135. Бородин П. М. Квантовая радиофизика. Магнитный резонанс и его приложения / П. М. Бородин, Н. М. Вечерухин, Касперович В. С. – Издательство СПбГУ, 2009.
- 136. Stauss George H. Nuclear Magnetic Resonance Determination of Some Microscopic Parameters of LiAl₅O₈ / George H. Stauss // The Journal of Chemical Physics. - 1964. - Vol. 40, no. 7. - P. 1988-1991.
- 137. Jones W. H. Nuclear Magnetic Resonance Line Shapes Resulting from the Combined Effects of Nuclear Quadrupole and Anisotropic Shift Interactions / W. H. Jones, T. P. Graham, R. G. Barnes // Phys. Rev. – 1964. – Sep. – Vol. 135. – P. AB2–AB2.
- 138. Narita Koziro Nuclear Magnetic Resonance Powder Patterns of the Second Order Nuclear Quadrupole Interaction in Solids with Asymmetric Field Gradient / Koziro Narita, Junichi Umeda, Hazime Kusumoto // The Journal of Chemical Physics. — 1966. — Vol. 44, no. 7. — P. 2719–2723.
- 139. Nuclear Magnetic Resonance Powder Patterns in the Presence of Completely Asymmetric Quadrupole and Chemical Shift Effects: Application to Metavanadates / J. F. Baugher, P. C. Taylor, T. Oja, P. J. Bray // The Journal of Chemical Physics. - 1969. - Vol. 50, no. 11. - P. 4914-4925.

- 140. Nuclear magnetic resonance study of the transition metal monoborides. II. Nuclear electric quadrupole and magnetic shift parameters of the metal nuclei in VB, CoB, and NbB / R. B. Creel, S. L. Segel, R. J. Schoenberger, R. G. Barnes, D. R. Torgeson // The Journal of Chemical Physics. - 1974. --Vol. 60, no. 6. - P. 2310-2322.
- 141. NMR study of the spin dynamics in $Tl_2Ba_2CuO_y$ ($T_c=85$ K) / Shinsaku Kambe, Hiroshi Yasuoka, Akihiko Hayashi, Yutaka Ueda // Phys. Rev. B. 1993. Feb. Vol. 47, no. 5. P. 2825-2834.
- 142. Charge and magnetic ordering in the electron-doped magnetoresistive materials CaMnO_{3-δ} (δ = 0.06, 0.11) / C. R. Wiebe, J. E. Greedan, J. S. Gardner, Z. Zeng, M. Greenblatt // Phys. Rev. B. - 2001. - Jul. - Vol. 64. -P. 064421.
- 143. Narath A. Magnetic hyperfine interaction studies of magnetic impurities in metals / A. Narath // C R C Critical Reviews in Solid State Sciences. – 1972. – Vol. 3, no. 1. – P. 1–37.
- 144. Blinc R. Magnetic resonance and relaxation in structurally incommensurate systems / R. Blinc // Physics Reports. - 1981. - Vol. 79, no. 5. - P. 331 -398.
- 145. Furukawa Shunsuke Chiral Order and Electromagnetic Dynamics in One-Dimensional Multiferroic Cuprates / Shunsuke Furukawa, Masahiro Sato, Shigeki Onoda // Phys. Rev. Lett. - 2010. - Dec. - Vol. 105. - P. 257205.
- 146. Gippius A. A. Spin polarization of the magnetic spiral in NaCu₂O₂ as seen by nuclear magnetic resonance spectroscopy / A. A. Gippius, A. S. Moskvin, S.-L. Drechsler // Phys. Rev. B. - 2008. - May. - Vol. 77. - P. 180403.
- 147. Comparative NMR study of incommensurate helix magnetic order in quasi-1D chain cuprates LiCu₂O₂ and NaCu₂O₂ / A.A. Gippius, E.N. Morozova, K.S. Okhotnikov, A.S. Moskvin, M. Baenitz, S. Drechsler // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 2007. Vol. 316, no. 2. P. 298 301. Proceedings of the Joint European Magnetic Symposia.
- 148. Несоизмеримый геликоидальный магнитный порядок в квази-одномерных соединениях LiCu₂O₂ и NaCu₂O₂, / А.А. Гиппиус, А.С. Москвин, Е.Н. Морозова, К.С. Охотников // ЖЭТФ. 2007. Том. 105, № 86.
- 149. Long-scale phase separation versus homogeneous magnetic state in (La_{1-y}Pr_y)_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃: A neutron diffraction study / A. M. Balagurov, V. Yu. Pomjakushin, D. V. Sheptyakov, V. L. Aksenov, P. Fischer, L. Keller, O. Yu. Gorbenko, A. R. Kaul, N. A. Babushkina // Phys. Rev. B. 2001. -

Jun. – Vol. 64. - P. 024420.

- ¹⁷O NMR study of local spin susceptibility in aligned YBa₂Cu₃O₇ / M. Takigawa, P. C. Hammel, R. H. Heffner, Z. Fisk, K. C. Ott, J. D. Thompson // Phys. Rev. Lett. 1989. Oct. Vol. 63. P. 1865-1868.
- 151. ¹³⁹La NMR evidence for sensitivity of local structure to magnetic field in La_{0.5}Ca_{0.5}MnO₃ / Y. Yoshinari, P. C. Hammel, J. D. Thompson, S-W. Cheong // Phys. Rev. B. - 1999. - Oct. - Vol. 60. - P. 9275-9278.
- 152. O'Reilly D. E. Oxygen-17 Nuclear Magnetic Resonance in Paramagnetic MnO and CoO / D. E. O'Reilly, Tung Tsang // The Journal of Chemical Physics. - 1964. - Vol. 40, no. 3. - P. 734-736.
- 153. Morton J.R Atomic parameters for paramagnetic resonance data / J.R Morton,
 K.F Preston // Journal of Magnetic Resonance (1969). 1978. Vol. 30,
 no. 3. P. 577 582.
- 154. Koh A.K. Hyperfine coupling constants and atomic parameters for electron paramagnetic resonance data / A.K. Koh, D.J. Miller // Atomic Data and Nuclear Data Tables. — 1985. — Vol. 33, no. 2. — P. 235 – 253.
- 155. Туров Е.А. Ядерный магнитный резонанс в ферро- и антиферромагнетиках / Е.А. Туров, М.П. Петров. — Наука, 1969.
- 156. Shulman R. G. Nuclear Magnetic Resonance in Paramagnetic MnF₂ / R. G. Shulman, V. Jaccarino // Phys. Rev. - 1957. - Dec. - Vol. 108. -P. 1219-1231.
- 157. High magnetic field study of charge melting in Bi_{1/2}(Sr, Ca)_{1/2}MnO₃ perovskites: Unconventional behavior of bismuth charge ordered compounds / A. Kirste, M. Goiran, M. Respaud, J. Vanaken, J. M. Broto, H. Rakoto, M. von Ortenberg, C. Frontera, J. L. García-Muñoz // Phys. Rev. B. 2003. Apr. Vol. 67. P. 134413.
- 158. Ordering phenomena and transport properties of Bi_{1/2}Sr_{1/2}MnO₃ single crystals / J. Hejtmanek, K. Knizek, Z. Jirak, M. Hervieu, C. Martin, M. Neviva, P. Beran // Journal of Applied Physics. 2003. Vol. 93, no. 10. P. 7370-7372.
- 159. Watson R. E. Hyperfine Interactions / R. E. Watson, A. J. Freeman. Academic Press, New York, 1965.
- 160. Resonant x-ray-scattering study of octahedral tilt ordering in LaMnO₃ and $Pr_{1-x}Ca_xMnO_3 / M. V. Zimmermann, C. S. Nelson, Y.-J. Kim, J. P. Hill,$ Doon Gibbs, H. Nakao, Y. Wakabayashi, Y. Murakami, Y. Tokura,

Y. Tomioka, T. Arima, C.-C. Kao, D. Casa et al. // Phys. Rev. B. - 2001. - Jul. - Vol. 64, no. 6. - P. 064411.

- 161. Watson R. E. Covalency in Crystal Field Theory: KNiF₃ / R. E. Watson, A. J. Freeman // Phys. Rev. - 1964. - Jun. - Vol. 134. - P. A1526-A1546.
- 162. Microscopically homogeneous magnetic structure of $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ beyond the range of 0 < x < 0.1 observed by La NMR / K. Kumagai, A. Iwai, Y. Tomioka, H. Kuwahara, Y. Tokura, A. Yakubovskii // Phys. Rev. B. – 1999. – Jan. – Vol. 59. – P. 97–99.
- 163. First Order Nucleation of Charge Ordered Domains in La_{0.5}Ca_{0.5}MnO₃ Detected by ¹³⁹La and ⁵⁵Mn NMR / G. Allodi, R. De Renzi, F. Licci, M. W. Pieper // Phys. Rev. Lett. - 1998. - Nov. - Vol. 81. - P. 4736-4739.
- 164. Low-temperature charge and magnetic order of $Bi_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$ / Carlos Frontera, José Luis García-Muñoz, Miguel Ángel G. Aranda, Clemens Ritter, Anna Llobet, Marc Respaud, Johan Vanacken // Phys. Rev. B. -2001. Jun. Vol. 64. P. 054401.
- 165. Carter G. C. Metallic shifts in NMR: A review of the theory and comprehensive critical data compilation of metallic materials / G. C. Carter, L. H. Bennett, D. J. Kahan. — Oxford: Pergamon Press., 1990.
- 166. Anomalous ferromagnetic spin fluctuations in an antiferromagnetic insulator Pr_{1-x}Ca_xMnO₃ / R. Kajimoto, T. Kakeshita, Y. Oohara, H. Yoshizawa, Y. Tomioka, Y. Tokura // Phys. Rev. B. – 1998. – Nov. – Vol. 58. – P. R11837–R11840.
- 167. Nuclear Relaxation and Pair Correlation in Paramagnets / B. G. Silbernagel, V. Jaccarino, P. Pincus, J. H. Wernick // Phys. Rev. Lett. - 1968. - May. --Vol. 20. - P. 1091-1094.
- 168. Zhou J.-S. Probing structural inhomogeneities induced by exchange striction above T_N in antiferromagnetic perovskites / J.-S. Zhou, J. B. Goodenough // Phys. Rev. B. -2002. Aug. Vol. 66. P. 052401.
- 169. Crystal field, Dzyaloshinsky-Moriya interaction, and orbital order in La_{0.95}Sr_{0.05}MnO₃ probed by ESR / J. Deisenhofer, M. V. Eremin, D. V. Zakharov, V. A. Ivanshin, R. M. Eremina, H.-A. Krug von Nidda, A. A. Mukhin, A. M. Balbashov, A. Loidl // Phys. Rev. B. 2002. Mar. Vol. 65. P. 104440.
- 170. Gontchar L. E. Superexchange interaction in insulating manganites $R_{1-x}A_x$ MnO₃ (x = 0, 0.5) / L. E. Gontchar, A. E. Nikiforov // Phys. Rev. B. -2002. Jul. Vol. 66. P. 014437.
- 171. Abragam A. Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions / A. Abragam, B. Bleaney. International series of monographs on physics. — Clarendon Press, 1970.
- 172. The crystallographic and magnetic structures of La_{1-x}Ba_xMn_{1-x}Me_xO₃ (Me = Mn or Ti) / Jacqueline B.A.A. Elemans, B. Van Laar, K.R. Van Der Veen, B.O. Loopstra // Journal of Solid State Chemistry. 1971. Vol. 3, no. 2. P. 238 242.
- 173. Orbital dynamics in ferromagnetic transition-metal oxides / Jeroen van den Brink, Peter Horsch, Frank Mack, Andrzej M. Oles // Phys. Rev. B. - 1999. - Mar. - Vol. 59. - P. 6795-6805.
- 174. Resonant X-Ray Scattering from Orbital Ordering in LaMnO₃ / Y. Murakami,
 J. P. Hill, D. Gibbs, M. Blume, I. Koyama, M. Tanaka, H. Kawata, T. Arima,
 Y. Tokura, K. Hirota, Y. Endoh // Phys. Rev. Lett. 1998. Jul. Vol. 81. P. 582-585.
- 175. Clementi Enrico Roothaan-Hartree-Fock atomic wavefunctions: Basis functions and their coefficients for ground and certain excited states of neutral and ionized atoms, Z54 / Enrico Clementi, Carla Roetti // Atomic Data and Nuclear Data Tables. — 1974. — Vol. 14, no. 3. — P. 177 – 478.
- 176. Cooperative Jahn-Teller Phase Transition in LaMnO₃ Studied by X-Ray Absorption Spectroscopy / M. C. Sánchez, G. Subías, J. García, J. Blasco // Phys. Rev. Lett. - 2003. - Jan. - Vol. 90. - P. 045503.
- 177. Order-disorder in the Jahn-Teller transition of LaMnO₃: A Raman scattering study / E. Granado, J. A. Sanjurjo, C. Rettori, J. J. Neumeier, S. B. Oseroff // Phys. Rev. B. 2000. Nov. Vol. 62. P. 11304-11307.
- 178. Yin Wei-Guo Orbital Ordering in LaMnO₃: Electron-Electron versus Electron-Lattice Interactions / Wei-Guo Yin, Dmitri Volja, Wei Ku // Phys. Rev. Lett. -2006. Mar. Vol. 96. P. 116405.
- 179. Synthesis of strontium cerates-based perovskite ceramics via water-soluble complex precursor routes / Shaomin Liu, Xiaoyao Tan, K Li, R Hughes // Ceramics International. - 2002. - Vol. 28, no. 3. - P. 327 - 335.
- 180. Structure, Magnetism, and Properties of Ruddlesden Popper Calcium Manganates Prepared from Citrate Gels / Ian D. Fawcett, Sunstrom, Martha Greenblatt, Mark Croft, K. V. Ramanujachary // Chemistry of Materials. – 1998. – Vol. 10, no. 11. – P. 3643–3651.
- 181. Enhanced specific heat jump in electron-doped CaMnO₃ : Spin ordering driven by charge separation / Y. Moritomo, A. Machida, E. Nishibori, M. Takata,

M. Sakata // Phys. Rev. B. -2001. - Nov. - Vol. 64. - P. 214409.

- 182. Zeng Z. Large magnetoresistance in antiferromagnetic CaMnO_{3-δ} / Z. Zeng,
 M. Greenblatt, M. Croft // Phys. Rev. B. 1999. Apr. Vol. 59. P. 8784-8788.
- 183. Inhomogeneous magnetism in La-doped CaMnO₃. I. Mesoscopic phase separation due to lattice-coupled ferromagnetic interactions / C. D. Ling, E. Granado, J. J. Neumeier, J. W. Lynn, D. N. Argyriou // Phys. Rev. B. 2003. Oct. Vol. 68. P. 134439.
- 184. Partial ¹⁶O-¹⁸O isotope substitution and phase separation in (La_{0.25}Pr_{0.75})_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃ manganite / N. A. Babushkina, A. N. Taldenkov, L. M. Belova, E. A. Chistotina, O. Yu. Gorbenko, A. R. Kaul, K. I. Kugel, D. I. Khomskii // Phys. Rev. B. 2000. Sep. Vol. 62. P. R6081-R6084.
- 185. Вонсовский С.В. Магнетизм: магнитные свойства диа-, пара-, ферро-, антиферро-, и ферримагнетиков / С.В. Вонсовский. Наука, 1971.
- 186. Ахиезер А.И. Спиновые волны / А.И. Ахиезер, В.Г. Барьяхмар, С.В. Пелетминс. Наука, 1968.
- 187. Hendriksen P V Magnetic properties of Heisenberg clusters / P V Hendriksen, S Linderoth, P A Lindgard // Journal of Physics: Condensed Matter. — 1993. — Vol. 5, no. 31. — P. 5675.
- 188. Магнитные свойства ферромагнитных наночастиц Fe3C, капсулированных в углеродных нанотрубках / С.В. Комогорцев, Р.С. Исхаков, А.Д. Балаев, А.Г. Кудашов, А.В. Окотруб, С.И. Смирнов // Физика твердого тела. — 2007. — Том. 49. — С. 700–703.
- 189. ⁵⁷Fe NMR and relaxation by strong collision in the tunneling regime in the molecular nanomagnet Fe8 / S. H. Baek, F. Borsa, Y. Furukawa, Y. Hatanaka, S. Kawakami, K. Kumagai, B. J. Suh, A. Cornia // Phys. Rev. B. - 2005. - Jun. - Vol. 71. - P. 214436.
- 190. Nuclear magnetic relaxation in the Ising-like antiferromagnet CsCoCl₃: Domain-wall pairing in the 3D ordered phase / T. Kohmoto, T. Goto, S. Maegawa, N. Fujiwara, Y. Fukuda, M. Kunitomo, M. Mekata // Phys. Rev. B. - 1994. - Mar. - Vol. 49. - P. 6028-6039.
- 191. G. Klemperer Walter ¹7O NMR Spectroscopy as a Structural Probe / Klemperer Walter G. // Angewandte Chemie International Edition in English. – Vol. 17, no. 4. – P. 246–254.
- 192. Cohn J. L. Low-temperature permittivity of insulating perovskite manganites /

J. L. Cohn, M. Peterca, J. J. Neumeier // Phys. Rev. B. - 2004. - Dec. - Vol. 70. - P. 214433.

- 193. van den Brink Jeroen Double Exchange via Degenerate Orbitals / Jeroen van den Brink, Daniel Khomskii // Phys. Rev. Lett. – 1999. – Feb. – Vol. 82. – P. 1016–1019.
- 194. Optical properties of La_{0.85}(Sr,Ba)_{0.15}MnO₃ single crystals in infrared spectral range / E.V. Mostovshchikova, N.N. Loshkareva, N.G. Bebenin, Ya.M. Mukovskii // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. — 2006. — Vol. 300, no. 1. — P. e144 – e146. — The third Moscow International Symposium on Magnetism 2005.
- 195. Optical and magneto-optical properties of ferromagnetic La 1-x Bax MnO3 single crystals / N G Bebenin, N N Loshkareva, A A Makhnev, E V Mostovshchikova, L V Nomerovannaya, E A Gan'shina, A N Vinogradov, Ya M Mukovskii // Journal of Physics: Condensed Matter. — 2010. — Vol. 22, no. 9. — P. 096003.
- 196. Mostovshchikova E.V. Optical evidence for lattice polarons in lightly doped lanthanum manganites in paramagnetic state / E.V. Mostovshchikova // Solid State Communications. - 2010. - Vol. 150, no. 39. - P. 1884 - 1887.
- 197. Full-potential, linearized augmented plane wave programs for crystalline systems / P. Blaha, K. Schwarz, P. Sorantin, S.B. Trickey // Computer Physics Communications. - 1990. - Vol. 59, no. 2. - P. 399 - 415.
- 198. Chihara H. 4 Oxygen, Sodium, Magnesium: Datasheet from Landolt-Börnstein - Group III Condensed Matter · Volume 39: "Nuclear Quadrupole Resonance Spectroscopy Data" in SpringerMaterials / H. Chihara, N. Nakamura ; Ed. by H. Chihara. — Springer-Verlag Berlin Heidelberg. — Copyright 1997 Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
- 199. Goodenough John B. Localized versus Collective d Electrons and Néel Temperatures in Perovskite and Perovskite-Related Structures / John B. Goodenough // Phys. Rev. - 1967. - Dec. - Vol. 164. -P. 785-789.
- 200. Basis Set Exchange: A Community Database for Computational Sciences / Karen L. Schuchardt, Brett T. Didier, Todd Elsethagen, Lisong Sun, Vidhya Gurumoorthi, Jared Chase, Jun Li, Theresa L. Windus // Journal of Chemical Information and Modeling. — 2007. — Vol. 47, no. 3. — P. 1045–1052. — PMID: 17428029.
- 201. Meskine Hakim Orbital ordering and exchange interaction in the manganites /

Hakim Meskine, Harald König, Sashi Satpathy // Phys. Rev. B. - 2001. - Aug. - Vol. 64. - P. 094433.

- 202. Nicastro M. Exchange coupling in CaMnO₃ and LaMnO₃ : Configuration interaction and the coupling mechanism / M. Nicastro, C. H. Patterson // Phys. Rev. B. - 2002. - May. - Vol. 65. - P. 205111.
- 203. Electronic phase separation in lanthanum manganites: Evidence from ⁵⁵Mn NMR / G. Allodi, R. De Renzi, G. Guidi, F. Licci, M. W. Pieper // Phys. Rev. B. 1997. Sep. Vol. 56. P. 6036-6046.
- 204. Куркин М.И. ЯМР в магнитоупорядоченных веществах и его применения / М.И. Куркин, Е.А. Туров. — Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит., 1990.
- 205. Wyckoff R. Crystal Structures : Inorganic Compounds RXn, RnMX2, RnMX3. / R. Wyckoff. — New York : Interscience Publishers, 1964. — Vol. 2.
- 206. Takeda Takayoshi Magnetic Structure of the Cubic Perovskite Type SrMnO3 / Takayoshi Takeda, Soji Ohara // Journal of the Physical Society of Japan. — 1974. — Vol. 37, no. 1. — P. 275–275.
- 207. Owen J Covalent bonding and magnetic properties of transition metal ions / J Owen, J H M Thornley // Reports on Progress in Physics. — 1966. — Vol. 29, no. 2. — P. 675.
- 208. Evolution of the Jahn-Teller distortion of MnO_6 octahedra in RMnO₃ perovskites (R = Pr, Nd, Dy, Tb, Ho, Er, Y): A neutron diffraction study / Jose Alonso, M J Martinez-Lope, M T Casais, M T Fernandez-Daz. 2000. 04. Vol. 39. P. 917-23.
- 209. Coexistence of antiferromagnetism and ferromagnetism in $Ca_{1-x}Pr_xMnO_3(x < 0.1)$ manganites / M. M. Savosta, P. Novák, M. Marysko, Z. Jirák, J. Hejtmánek, J. Englich, J. Kohout, C. Martin, B. Raveau // Phys. Rev. B. -2000. Oct. Vol. 62. P. 9532-9537.
- 210. Field-induced segregation of ferromagnetic nanodomains in $Pr_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$ detected by ⁵⁵Mn NMR / G Allodi, R De Renzi, M Solzi, K Kamenev, G Balakrishnan, M W Pieper // Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics. -2000. -3. -Vol. 61, no. 9. -P. 5924-5927.
- 211. Freeman A. J. Magnetism / A. J. Freeman, R. E. Watson. Rado, G.T. and Suhl, H. edition. Academic Press, New York, 1965. Vol. IIA.