

На правах рукописи

Геращенко Александр Павлович

**Спектроскопия ЯМР в исследованиях
электронных и магнитных свойств сильно
коррелированных систем**

01.04.11 – Физика магнитных явлений

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
доктора физико-математических наук

Екатеринбург – 2019

Работа выполнена в Федеральном государственном
бюджетном учреждении науки
Институте физики металлов имени М.Н. Михеева
Уральского отделения Российской академии наук.

Научный консультант: **Михалев Константин Николаевич**
д.ф.-м.н., с.н.с., Институт физики металлов
имени М.Н. Михеева УрО РАН, главный
научный сотрудник.

Официальные оппоненты: **Гиппиус Андрей Андреевич**
д.ф.-м.н., доцент, Московский государствен-
ный университет имени М.В.Ломоносова,
профессор.

Еремина Рушана Михайловна
д.ф.-м.н., доцент, Казанский физико-техниче-
ского институт им.Е.К.Завойского, ведущий
научный сотрудник.

Свистов Леонид Евгеньевич
д.ф.-м.н., Институт физических проблем
им. П.Л. Капицы РАН, ведущий научный
сотрудник.

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Институт металлургии
Уральского отделения РАН

Защита состоится «17» мая 2019 г. в 11 часов 00 минут на заседании
диссертационного совета Д 004.003.01 при Федеральном государственном
бюджетном учреждении науки Институте физики металлов имени М.Н.
Михеева Уральского отделения Российской академии наук (ИФМ УрО РАН),
по адресу: 620108, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, 18.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИФМ УрО РАН и на сайте
www.imr.uran.ru.

Автореферат разослан «__» марта 2019 г.

Отзывы и замечания по автореферату в двух экземплярах, заверенные
печатью, просьба высылать по вышеуказанному адресу на имя ученого
секретаря диссертационного совета.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 004.003.01,
доктор физико-математических наук

Чарикова Т. Б.

Общая характеристика работы

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 $Mn^{3+}(t_g^3 e_g^1)$, 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 LiCuO_2 и NaCu_2O_2 , 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 CuO_2 . При низких температурах в данных соединениях наблюдается переход в магнитоупорядоченное состояние с несоизмеримой геликоидальной магнитной структурой. В LiCu_2O_2 этот переход сопровождается возникновением спонтанной макроскопической электрической поляризации, при этом величина и направление вектора поляризации зависят от внешнего магнитного поля. Низкоразмерный магнетик NaCu_2O_2 является соединением, изоструктурным мультиферроику LiCu_2O_2 , 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 **актуальность 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; «Много-

электронные эффекты и электронная кинетика 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), РФФИ (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 LiCu_2O_2 и NaCu_2O_2 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 $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$, $\text{Bi}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$, $\text{Bi}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ из числа обсуждаемых в литературе.
- Определить орбитальный состав волновой функции e_g электрона иона марганца в соединении LaMnO_3 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 $\text{CaMnO}_{3-\delta}$, $\text{SrMnO}_{3-\delta}$, $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{MnO}_3$. Оценить время диффузионных междоузельных перескоков полярона в соединениях $\text{CaMnO}_{3-\delta}$, $\text{SrMnO}_{3-\delta}$. Выяс-

нить наличие локальных искажений кубической структуры в $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{MnO}_3$ при слабом гетеровалентном допировании ($x < 0.04$).

- Изучить влияние изотопического замещения $^{16}\text{O} \rightarrow ^{18}\text{O}$ на контролируемое внешним магнитным полем фазовое расслоение в соединении $(\text{La}_{0.25}\text{Pr}_{0.75})_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$. Определить область устойчивости основного состояния антиферромагнитного изолятора, возникающего в манганите $(\text{La}_{0.25}\text{Pr}_{0.75})_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 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 ^{17}O . С его помощью получены новые данные о формировании зарядового, орбитального упорядочения и магнитных неоднородностей 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 (CuCrO_2 , CuFeO_3 , Ni_3VO_8 , Co_3VO_8 , $\text{Cr}_{1/3}\text{Nb}_2$), определение компонент тензоров квадрупольного и магнитного взаимодействия наночастиц на основе 3d металлов, исследования зарядового распределения и подвижности ионов лития в соединениях Li_2TiO_3 , Li_2ZrO_3 .

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 неоднородностей в допированных манганитах. Определена область устойчивости основного состояния антиферромагнитного изолятора, возникающего в манганите $(\text{La}_{0.25}\text{Pr}_{0.75})_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ при изотопическом замещении $^{16}\text{O} \rightarrow ^{18}\text{O}$. Определена пространственная ориентация магнитных моментов в соединениях с несоизмеримой геликоидальной магнитной структурой LiCu_2O_2 . Предложены и апробированы методы определения компонент тензоров магнитного и квадрупольного взаимодействия по данным ЯМР экспериментов. Развито направление экспериментальных исследований с использованием зонда ЯМР ^{17}O 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 LiCu_2O_2 и NaCu_2O_2 и их изменения под влиянием внешнего магнитного поля, направленного вдоль различных осей кристалла. Установлены различия пространственных ориентаций магнитных моментов в изоструктурных соединениях LiCu_2O_2 и NaCu_2O_2 .
- Для манганитов $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$, $\text{Bi}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$, $\text{Bi}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ выбрана модель зарядового упорядочения из числа обсуждаемых в литературе, представляющая собой чередование в шахматном порядке в плоскости ab ионов марганца с электронными конфигурациями $t_g^3e_g^1$ и t_g^3 . 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 LaMnO_3 выше и ниже температуры орбитального упорядочения ($T_{oo} = 750\text{ K}$). При температуре $T^* = 550\text{ K}$ в области орбитального упорядочения обнаружена особенность в температурной зависимости магнитного сдвига, свидетельствующая о начале разрушения дальнего орбитального порядка вдоль оси $\vec{c}$.
- Выполнено прямое детектирование магнитного полярона малого радиуса в антиферромагнитной фазе оксида CaMnO_3 . На основе данных магнитной восприимчивости и изотропного сдвига на ядрах кислорода установлено, что в соединении $\text{CaMnO}_{3-\delta}$ зарождение наноразмерных магнитных кластеров (поляронов) начинает происходить уже в парамаг-

нитной фазе. Получены оценки времени диффузионных междоузельных перескоков полярона для $\text{CaMnO}_{3-\delta}$ и $\text{SrMnO}_{3-\delta}$.

- Экспериментально установлено существование неоднородного магнитного состояния в кубических манганитах с разной степенью и типом допирования $\text{SrMnO}_{3-\delta}$, $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{MnO}_3$. Установлено, что в $\text{SrMnO}_{3-\delta}$ скошенная магнитная структура формируется только во внешнем магнитном поле. Показано, что при малом допировании лантаном в соединениях $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{MnO}_3$ симметрия зарядового окружения центрального иона (Sr^{2+} , La^{3+}) близка к кубической, что свидетельствует об отсутствии локальных Яна-Теллеровских искажений вблизи лантана.
- Выявлено, что после непродолжительного выдерживания образца $(\text{La}_{0.25}\text{Pr}_{0.75})_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$, обогащенного изотопом ^{18}O , в магнитном поле $H_o > 55 \text{ кЭ}$, наблюдается фазовое расслоение и сосуществование ферромагнитных и антиферромагнитных фаз. Согласно результатам ЯМР ^{55}Mn 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 излучение, 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.

Краткое содержание работы

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 LiCu_2O_2 и NaCu_2O_2 . Отмечается, что эффективными методами изучения электронных и магнитных свойств в системах с сильными корреляциями общепризнанно являются локальные методы, среди которых важное место занимает ядерный магнитный резонанс.

Вторая глава «Методы и аппаратура ЯМР эксперимента».

Результаты, представленные в данной работе, были получены на спектрометрах в ИФМ УрО РАН (Екатеринбург), Высшей школе химии и физики (Париж), а также в университете Хоккайдо (Саппоро, Япония). Основные характеристики оборудования сведены в таблице 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. Так, в частности, 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. Для спектрометров фирмы «Брукер» AVANCE III была разработана и реализована полностью автоматизированная система ЯМР измерений, и разработана перестраиваемая в широком диапазоне частот ячейка ЯМР для работы в сверхпроводящем соленоиде.

В данной главе приводятся структурные схемы модернизированных в ИФМ УрО РАН (вторая и третья строчка в таблице) спектрометров ЯМР, описание программного обеспечения для этих спектрометров и ячейки ЯМР с широким диапазоном перестройки. Отдельный параграф посвящен системе

Таблица 1 – Основные характеристики спектрометров ЯМР, на которых производились ЯМР измерения, представленные в данной работе.

	Производитель	Диапазон частот	Диапазон температур	Магнитное поле
ИФМ УрО РАН	Bruker	10 – 300 МГц	4.2 – 900 К	120 кЭ
ИФМ УрО РАН	ИФМ, Bruker	10 – 400 МГц	4.2 – 500 К	94 кЭ
ИФМ УрО РАН	ИФМ, Bruker	10 – 150 МГц	4.2 – 300 К	5 – 22 кЭ
ESPI, Париж	Bruker	10 – 500 МГц	4.2 – 900 К	120 кЭ
ESPI, Париж	Bruker	10 – 300 МГц	4.2 – 300 К	70 кЭ
Унив. Хоккайдо	Унив. Хоккайдо	10 – 400 МГц	4.2 – 300 К	10 – 90 кЭ
Унив. Хоккайдо Япония	Унив. Хоккайдо	10 – 400 МГц	1.5 – 100 К	локальное

автоматизированной процедуры ЯМР измерений. Также в главе «Методы и аппаратура ЯМР эксперимента» затрагивается проблема акустического звона и необходимости режима реального времени при регистрации спектров ЯМР. 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. Описана процедура аналитического и численного решения уравнений Шредингера, и даны рекомендации по выбору метода для конкретных ситуаций. 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 несоизмеримой магнитной структурой.

Более подробно рассматривается ЯМР эксперимент на ядрах $^{63,65}\text{Cu}$, ^7Li , ^{23}Na в соединениях LiCu_2O_2 и NaCu_2O_2 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».

Зарядовый беспорядок в парамагнитном состоянии. На ри-

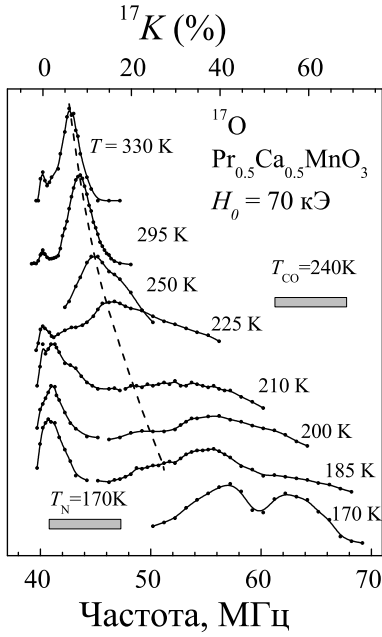


Рисунок 1 – Спектры ЯМР ^{17}O в соединении $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ в парамагнитном состоянии.

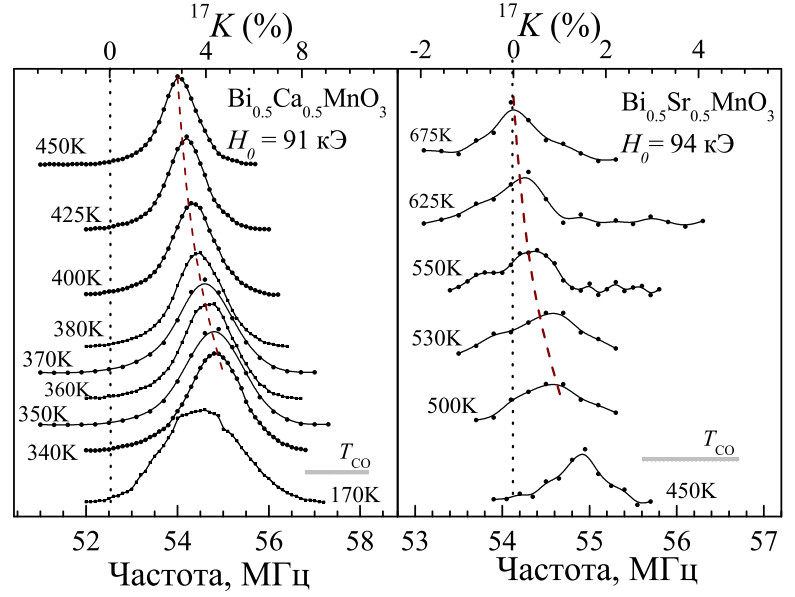


Рисунок 2 – Спектры ЯМР ^{17}O в соединениях $\text{Bi}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ и $\text{Bi}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ в парамагнитном состоянии. Штрихпунктирная линия представляет аппроксимацию позиций пиков спектров функцией $K_0 + a/(T - \theta)$ для температур выше T_{CO} .

сунке 1 представлены спектры ЯМР ^{17}O в соединении $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ в парамагнитном состоянии. В состоянии зарядового разупорядочения при $T > T_{CO} \approx 240\text{ K}$ спектр содержит по крайней мере две линии: основная с интенсивностью $\sim 95\%$ и линия с малой интенсивностью порядка 5% . 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. 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 $\theta = 130(20)\text{ K}$. Положительное значение θ свидетельствует о том, что спиновые ферромагнитные корреляции между соседними ионами Mn являются доминирующими в состоянии зарядового разупорядочения выше T_{CO} .

На рисунке 2 представлены спектры ЯМР ^{17}O , полученные при различных температурах в соединениях $\text{Bi}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ и $\text{Bi}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ в парамагнитном состоянии. При температуре выше T_{CO} в состоянии зарядового беспорядка спектры ^{17}O для двух соединений демонстрируют наличие только одной линии. При уменьшении температуры сдвиг ^{17}K и соответственно наведенное локальное поле на ядрах кислорода уменьшается и подчиняется закону Кюри-Вейса $^{17}K \sim h_{loc} \sim (T - \theta)^{-1}$ с положительной константой θ , указывающей на присутствие ферромагнитных корреляций магнитных моментов Mn . Для соединения $\text{Bi}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ было определено

Таблица 2 – 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 $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$, $\text{Bi}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$, $\text{Bi}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$.

	$\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$	$\text{Bi}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$	$\text{Bi}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$
T_N , K	170 K	140 K	155 K
T_{CO} , K	240 K	325 K	475 K
θ , K	130(20) K	170(10) K	250(20) K
A , кЭ/ μ_B	5.1(2) кЭ/ μ_B	5.7(2) кЭ/ μ_B	4.8(2) кЭ/ μ_B
$^{17}f_s$	0.89(2)%	0.99(2)%	0.82(2)%

$\theta = 170(10)$ K, а для $\text{Bi}_{0.5}\text{SrMnO}_3$ $\theta = 250(10)$ K.

Используя литературные данные по магнитной восприимчивости и данные ЯМР, следуя формуле $A_{\alpha\alpha} = \frac{\Delta H_{loc}}{H_0 \Delta \chi_F} = \frac{\Delta K_{\alpha\alpha}}{\Delta \chi_F}$, были получены значения констант сверхтонкого взаимодействия для трех соединений.

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 $\text{Mn}(e_g)$ на $\text{O}(2s)$ 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 локальное поле, наведенное на ядре кислорода от двух соседних ионов Mn в соединении $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$, можно записать в следующем виде :

$$^{17}\vec{H}_{loc,iso} = \sum_{i=1}^2 A_{i,iso} \langle \vec{\mu}_i(\text{Mn}) \rangle = H_{FC}(2s) \cdot f_s \frac{\langle \vec{\mu}(\text{Mn}) \rangle}{gS_z \mu_B}, \quad (1)$$

где $\langle \vec{\mu}(\text{Mn}) \rangle$ – средний магнитный момент на атоме марганца, множитель $\frac{\langle \vec{\mu}(\text{Mn}) \rangle}{gS_z \mu_B}$ учитывает изменение магнитного момента от температуры, являясь по сути нормировочным коэффициентом к неусредненному по времени магнитному моменту $\vec{\mu}_{eff}$, $gS_z = 3.5$. Значения величин температуры T_{CO} , параметра θ , констант сверхтонкого взаимодействия A , степени спиновой поляризации на орбитали сведены в таблице 2.

Для редкоземельных составов $\text{RE}_{0.5}(\text{Ca}, \text{Sr})_{0.5}\text{MnO}_3$ было установлено, что меньший радиус катиона способствует локализации e_g дырок. Тем самым увеличивается температура перехода в состояние зарядового упорядочения T_{CO} . В то же время для манганитов $\text{Bi}_{0.5}(\text{Ca}, \text{Sr})_{0.5}\text{MnO}_3$ подобные корреляции между T_{CO} и фактором толерантности Гольдшмидта $t = r_A + r_0 / \sqrt{2}(r_B + r_0)$ не наблюдаются, здесь r_A – радиус катиона Pr или Bi, r_B – радиус катиона Mn 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

с 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 аномально большая температура для составов на основе висмута, не является следствием степени локализации e_g дырок.

Формирование фаз зарядового упорядочения и беспорядка в парамагнитном состоянии. При температуре ниже температуры зарядового упорядочения T_{CO} спектр ^{17}O в $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ существенно уширяется и расщепляется на две части, как показано на рисунке 1. Низкочастотная часть спектра в диапазоне $K = (-2 \div 10)\%$ представляет 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 $T_N = 170\text{ K}$ 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.

Соотношения 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. Это сопоставление сделано на основании того, что магнитный сдвиг линии мал, и локальное поле, наведенное на ядре, сравнимо по величине с классическим дипольным полем. 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 $g\mu_B \langle s_z \rangle$ антиферромагнитно упорядочены 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, расположенном в O4-позициях.

На рисунке 3 показана температурная зависимость относительной интенсивности линии ЯМР ^{17}O атомов кислорода, находящихся в зарядово неупорядоченной фазе в парамагнитном состоянии оксида $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$. Относительная интенсивность этой линии уменьшается с температурой и становится пренебрежимо малой только вблизи температуры антиферромагнитного упорядочения $T_N = 170\text{ K}$. Это может означать, что почти до T_N

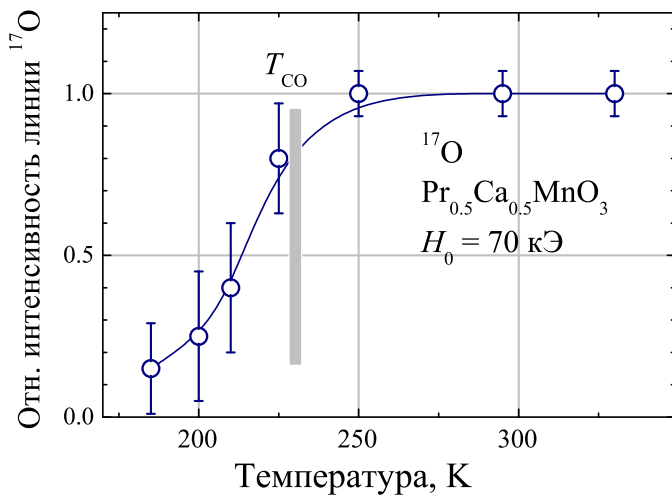


Рисунок 3 – Относительная интенсивность линии ЯМР ^{17}O атомов кислорода, находящихся в зарядово-неупорядоченной фазе в парамагнитном состоянии оксида $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$.

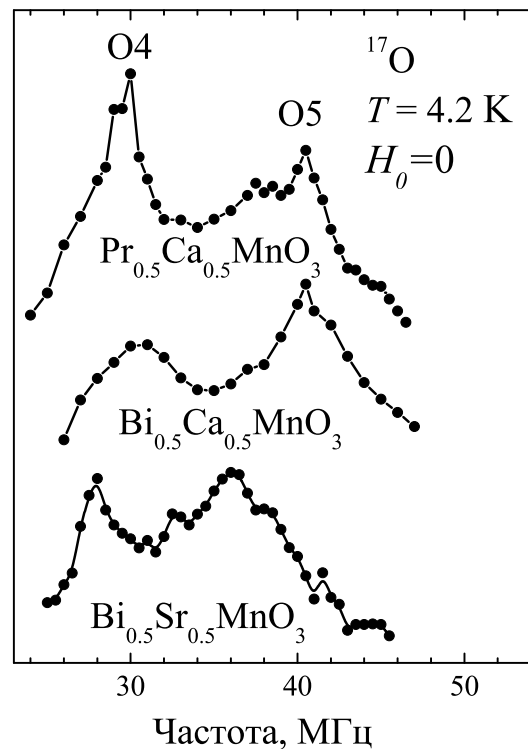


Рисунок 4 – Спектры ЯМР ^{17}O в нулевом поле для соединений $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$, $\text{Bi}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$, $\text{Bi}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$, выполненные при температуре $T = 4.2\text{ K}$.

существуют области зарядового беспорядка в общей матрице в состоянии зарядового упорядочения парамагнитной фазы.

Зарядовое и орбитальное упорядочение в антиферромагнитной фазе. 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 . На рисунке 4 представлены спектры на ядрах кислорода ^{17}O ЯМР во внешнем нулевом поле в состоянии антиферромагнитного упорядочения для соединений $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$, $\text{Bi}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$, $\text{Bi}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$, записанные при температуре $T = 4.2\text{ K}$. Все три спектра представляют собой два выраженных широких пика, позиции их максимумов приведены в таблице 3. В рамках ионной модели зарядово-орбитального упорядочения (см. ниже), которая представляет из себя чередование в шахматном порядке атомов Mn в плоскости ab с электронными конфигурациями $t_g^3e_g^1$ и t_g^3 , локальное поле, наведенное на ядрах кислорода, может быть записано следующим образом:

Таблица 3 – Значения максимума пика и наведенного локального поля на позициях кислорода O4 и O5 в соединениях $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$, $\text{Bi}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$, $\text{Bi}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$.

	$\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$	$\text{Bi}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$	$\text{Bi}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$
$^{17}\nu(\text{O4})$	30 МГц	31 МГц	28 МГц
$^{17}H_{loc}(\text{O4})$	52 кЭ	54 кЭ	48.5 кЭ
$^{17}\nu(\text{O5})$	40 МГц	40 МГц	36 МГц
$^{17}H_{loc}(\text{O5})$	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) %

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

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

Решая систему уравнений 2, 3 и принимая в расчет значения локального магнитного поля, наведенного на ядрах кислорода, можно оценить величину переноса спиновой плотности отдельно, от каждого соседнего марганца. Полученные значения приведены в таблице 3. Это согласуется с тем, что O(2s)-поляризация обеспечивается преимущественно сигма-перекрытием с e_g орбиталями Mn и из-за принципа Паули e_g орбиталь в Mn^{3+} дает более сильную поляризацию, чем в случае Mn^{4+} , где оба $2s_{\uparrow}$ и $2s_{\downarrow}$ - электрона кислорода могут практически переходить на Mn^{4+} орбиталь, так что чистая поляризация кислорода из-за ковалентности с 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 Mn^{3+} к иону Mn^{4+} . Большая разница в спиновых плотностях, переносимых из ионов $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$, указывает на существенную делокализацию e_g дырки в гибридной $e_g(\text{Mn}^{3+}) \rightarrow 2p_{\sigma}(\text{O})$ орбитали.

ЯМР ^{17}O как убедительный зонд верификации моделей зарядового упорядочения в половинодопированных манганитах. В литературе описано как минимум две микроскопические модели зарядово-орбитального упорядочения для манганитов с половинным допированием. Первая модель, первоначально предложенная Гуденафом в 1955 году для $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$, представляет из себя чередование в шахматном порядке атомов Mn в плоскости ab с электронными конфигурациями $t_g^3e_g^1$ и t_g^3 соответственно. Наряду с зарядовым упорядочением в данном соединении реализуется орбитальное и спиновое упорядочение, как показано на рисунке 5. 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.

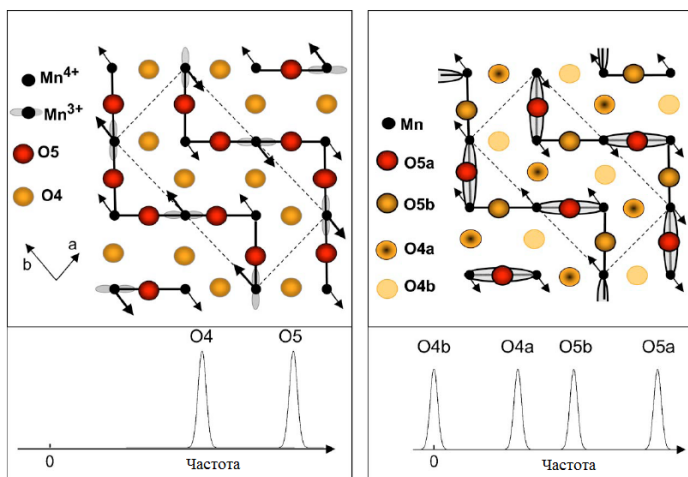


Рисунок 5 – Типы зарядового/орбитального упорядочения в рамках ионной модели (левый верхний рисунок) и в модели зереновских поляронов (правый верхний рисунок).

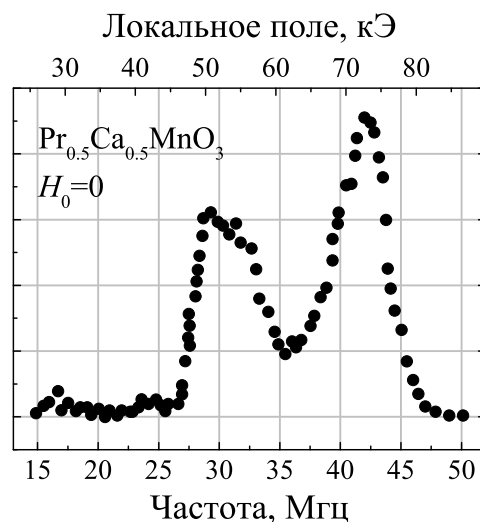


Рисунок 6 – Спектр ЯМР ^{17}O в нулевом магнитном поле в соединении $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ при температуре $T = 4.2\text{ K}$.

Таким образом, образуются димеры так, что оба иона марганца в связи $\text{Mn} - \text{O} - \text{Mn}$ 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.

В рамках ионной модели в спектре ядерного магнитного резонанса ожидается две линии. В плоскости ab имеется две неэквивалентные позиции кислорода O4 и O5 внутри и между зигзагами соответственно. В экспериментальном спектре на рисунке 6 низкочастотный пик $\nu = 31\text{ МГц}$ относится к позиции кислорода O4, а высокочастотный пик $\nu = 41\text{ МГц}$ к позиции O5. Для линии O5 наведенная спиновая поляризация максимальна, поскольку соседние спины сонаправлены в отличие от позиции O4. В то же время для O4 мы ожидаем ненулевое локальное поле $^{17}H_{loc}$ по следующей причине: хотя спины Mn в соседних зигзагах антипараллельны, кислород O4 «зажат» между Mn^{3+} и 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). Это приводит к существенному локальному полю, хотя и меньшему, чем для O5. Кроме того предполагается, что спиновая поляризация от иона Mn^{4+} отрицательна из-за эффектов ковалентного смешивания с пустыми e_g орбиталями.

В случае реализации модели зереновского полярона вымышленный спектр ЯМР должен состоять из четырех линий, как показано на правом нижнем рисунке 5. 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. Все эти четыре линии должны иметь одинаковую интенсивность и соотноситься по частотам как: $\nu_{O5a} : \nu_{O5b} : \nu_{O4a} = 1 : 0.625 : 0.375$, $\nu_{O4b} = 0$. Принимая во внимание количество пиков, а также положение пиков, предсказанный спектр в случае модели зерновского полярона не согласуется с экспериментальным, представленным на рисунке 5.

Анализ количества наблюдаемых линий в спектре ЯМР в нулевом поле в антиферромагнетике в состоянии зарядового упорядочения показывает, что для половинодопированного соединения $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ 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 зерновских поляронов.

Формирование статических спиновых корреляций в состоянии зарядового и орбитального упорядочения. Основываясь на приведенных в четвертой главе экспериментальных данных, мы предлагаем следующую картину развития спиновых корреляции в исследуемых соединениях в состоянии зарядового упорядочения в парамагнитной фазе. В низкотемпературной части парамагнитной фазы спектр ЯМР ^{17}O 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 $t \geq 10/(\Delta\omega) \approx 10^{-6}\text{с}$ ($\Delta\omega$ - расщепление линии). 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.

Расщепление спектра ЯМР на несколько линий ниже температуры зарядового упорядочения T_{CO} можно объяснить следующим образом. Ядра кислорода в вершинах октаэдра MnO_6 , ответственные за низкочастотную линию, расположены между двумя антиферромагнитно скорректированными 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 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 1). Относительная интенсивность этой линии уменьшается с температурой и становится пренебрежимо малой только вблизи температуры антиферромагнитного упорядочения T_N . Это может означать, 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 и нейтронографии. 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 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 - низкочастотная динамика ферромагнитных спиновых корреляций соседних ионов марганца.

Нетипично большое сверхтонкое магнитное поле на ядрах Bi в соединениях $\text{Bi}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ и $\text{Bi}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$. На рисунке 7 представлены спектры ЯМР ^{209}Bi в антиферромагнитной фазе для соединений $\text{Bi}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ ($T_N = 140$ К)¹ и $\text{Bi}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ ($T_N = 155$ К)².

¹ Bokov V. A., Grigoryan N. A., Bryzhina M. F. X-Ray Diffraction and Magnetic Studies of Solid Solutions $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ // Physica Status Solidi (b). — 1967. — Vol. 20, no. 2. — P. 745–754

² Ordering phenomena and transport properties of $\text{Bi}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ single crystals / J. Hejtmanek, K. Knizek, Z. Jirak et al. // Journal of Applied Physics. — 2003. — Vol. 93, no. 10. — P. 7370–7372.

Спектры получены в нулевом внешнем магнитном поле при температуре $T = 4.2$ К. Аномально большая ширина спектра, составляющая более 80 МГц, обусловлена в первую очередь большим квадрупольным моментом висмута ($^{209}Q = -0.35 \cdot 10^{-24} \text{ см}^2$) 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} .

На основе экспериментальных данных определено, что частота центрального перехода ν_0 , соответствующая переходу $-\frac{1}{2} \leftrightarrow \frac{1}{2}$ для соединения $\text{Bi}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$, равна 65 МГц, а для соединения $\text{Bi}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ равна 80 МГц. Данные значения резонансной частоты соответствуют очень большому локальному магнитному полю на ядрах Bi в состоянии антиферромагнитного упорядочения, $^{209}H_{loc} = 85 \text{ кЭ}$ и $^{209}H_{loc} = 101 \text{ кЭ}$ для $\text{Bi}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ и $\text{Bi}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ соответственно. Для сравнения, локальное поле на ядрах ^{139}La в соединении LaMnO_3 в состоянии антиферромагнитного упорядочения составляет порядка $^{139}H_{loc} = 3.5 \text{ кЭ}$. Кроме того, в ферромагнитно упорядоченном состоянии в половиннодопированном $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ восемь полностью поляризованных ближайших моментов Mn создают на ядрах ^{139}La поле $^{139}H_{loc} = 36.3 \text{ кЭ}^3$, что намного меньше, чем наблюдалось в этом исследовании.

Можно предположить, что в соединениях $\text{Bi}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ и $\text{Bi}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ 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 6s орбитали для двух соединений на основе Bi, мы получили, что для соединения $\text{Bi}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ спиновая поляризация на 15 % больше, чем для соединения $\text{Bi}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$. Столь высокая степень гибри-

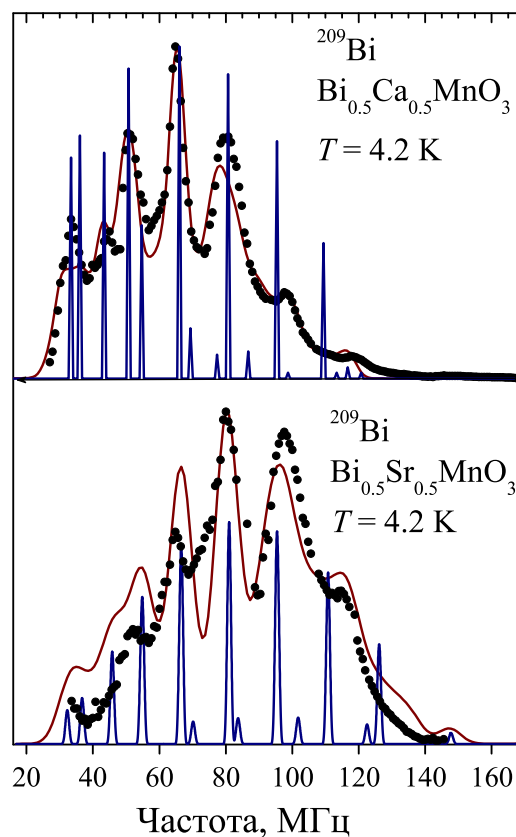


Рисунок 7 – Спектры ЯМР ^{209}Bi в соединениях $\text{Bi}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ и $\text{Bi}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ во внешнем нулевом магнитном поле при температуре $T = 4.2$ К (●).

³ First Order Nucleation of Charge Ordered Domains in $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ Detected by ^{139}La and ^{55}Mn NMR / G. Allodi, R. De Renzi, F. Licci, M. W. Pieper // Phys. Rev. Lett. — 1998. — Nov. — Vol. 81. — P. 4736–4739.

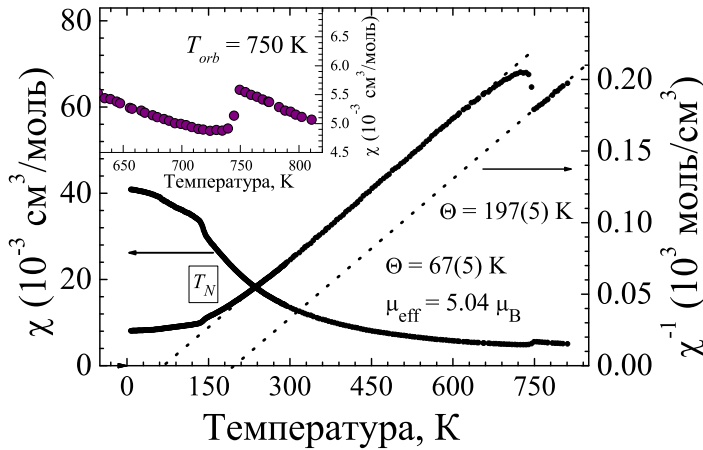


Рисунок 8 – Температурная зависимость прямой и обратной восприимчивости для соединения LaMnO_3 . На вставке более подробно показано поведение восприимчивости в области перехода Яна-Теллера.

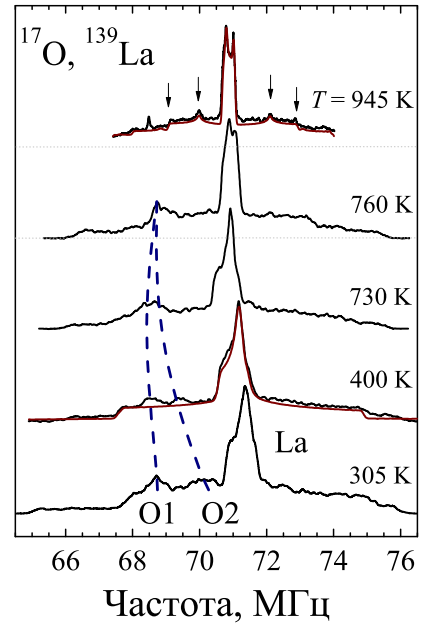


Рисунок 9 – Спектры ЯМР ^{17}O и ^{139}La в поликристаллическом соединении LaMnO_3 в магнитном поле $H_0 = 117.4$ кЭ.

дизации $t_{2g}(\text{Mn})$ - $6s(\text{Bi})$ орбиталей, возможно, является причиной достаточно высокой температуры зарядового упорядочения для соединений на основе висмута.

Плавление орбитального порядка в LaMnO_3 . Температурная зависимость магнитной восприимчивости соединения LaMnO_3 представлена на рисунке 8. 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. При переходе из области орбитального порядка в область орбитального беспорядка наблюдается существенное изменение константы Вейсса от $\Theta = 67(5)$ К на участке $250 \text{ К} < T < 650 \text{ К}$ до $\Theta = 197(5)$ К при $T > 750 \text{ К}$. При этом значение эффективного магнитного момента остается без изменений. Положительное значение константы Вейсса указывает на ферромагнитный тип корреляций при температурах $T > 750 \text{ К}$.

Компоненты тензора магнитного сдвига и градиента электрического поля на ядрах ^{139}La были определены с помощью компьютерного моделирования спектров, примеры которых представлены на рисунке 9, для двух выбранных температур $T = 400 \text{ К}$ и $T = 945 \text{ К}$. На рисунке 10 представлена температурная зависимость изотропной части тензора магнит-

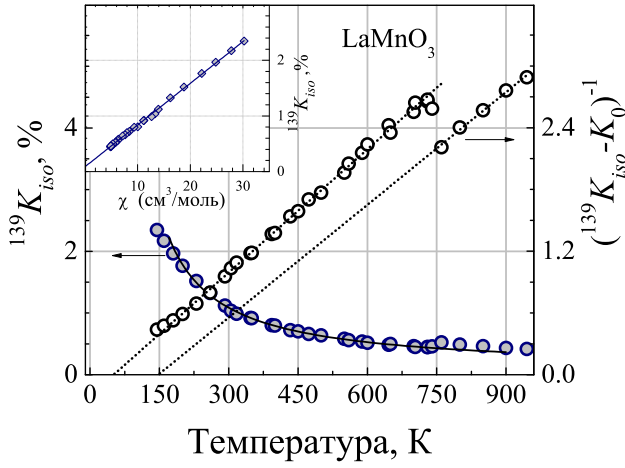


Рисунок 10 – Температурная зависимость изотропного сдвига ^{139}La и обратной величины $(K_{iso} - \Theta_{La})^{-1}$. На вставке изображена параметрическая зависимость K_{iso} от χ .

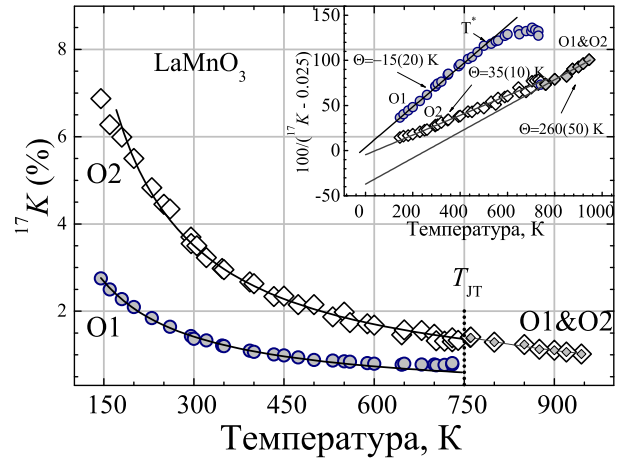


Рисунок 11 – Температурная зависимость ^{17}K для позиций O1 и O2 ниже температуры T_{JT} и для одиночной линии выше температуры T_{JT} . На вставке приведена температурная зависимость обратных сдвигов $1/^{17}\text{K} - K_0$.

ного сдвига, 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 10) видно, что данные выше и ниже температуры перехода хорошо аппроксимируются одной прямой. Температурная зависимость сдвига ^{139}La 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 $\Theta_{La} = 55(12)$ K и в состоянии орбитального беспорядка $\Theta_{La} = 160(40)$ K. Таким образом, данные ЯМР ^{139}La 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 на O(2s) орбитали возникает ненулевая спиновая плотность, приводящая к возникновению сверхтонкого локального поля H_{loc} на ядрах кислорода. Поскольку значения гиромагнитного отношения ядер ^{17}O и ^{139}La очень близки, низкочастотная часть спектра ^{139}La перекрывается со спектром от ядер ^{17}O . При температуре ниже $T_{JT} = 750$ K спектр кислорода состоит из двух линий от позиций O1 и O2. Ввиду значительного неоднородного уширения квадрупольная структура не наблюдается для спектров ^{17}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 11. Температурная зависимость линии, обладающей большим сдвигом и относящаяся к кислороду в позиции O2, в области температур от 200 K до

$T_{JT} = 750$ К описывается законом Кюри-Вейсса: $K_0 + C/T - \Theta_{02}$ со значением химического сдвига $K_0 = 0.025(10)\%$ и константы Вейсса $\Theta_{02} = 35(10)$ К (рисунок 11). 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 $T^* \sim 550$ К (вставка к рисунку 11) с тем же химическим сдвигом, как и для позиции O1 $K_0 = 0.025(10)\%$ 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 $T^* \sim 550$ К температурная зависимость отклоняется от закона Кюри-Вейсса, и значение сдвига приближается к значению сдвига плоскостного (O2) кислорода, свидетельствуя 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 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 $T_{JT} = 750$ К 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 $T_{orb} = 750$ К анизотропный характер спиновых корреляций ($\Theta_{O1} = -15(20)$ К, $\Theta_{O2} = 35(10)$ К) претерпевает изменения и становится изотропным ($\Theta_{O1,O2} = 260(50)$ К), причем существенно ферромагнитным.

Определение вида волновой функции e_g электронов в соединении LaMnO_3 методом ЯМР. 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.

В общем случае волновая функция в локальной системе координат (рисунок 12) на атомах марганца записывается следующим образом: $|\text{Mn}\rangle = c_1 |(3z^2 - r^2)\rangle + c_2 |x^2 - y^2\rangle$. 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.

Деформация октаэдра вблизи Яна-Теллеровского иона определяет параметр орбитального смешивания Φ : $\tan \Phi = \frac{Q_2}{Q_3} = \frac{\sqrt{3}(l-s)}{2m-l-s}$ ⁴, где l, m, s - соответ-

⁴ Кугель К. И., Хомский Д. И. Эффект Яна - Теллера и магнетизм: соединения переходных металлов // Усп. физ. наук. — 1982. — Том. 136, № 4.—С. 621–664.

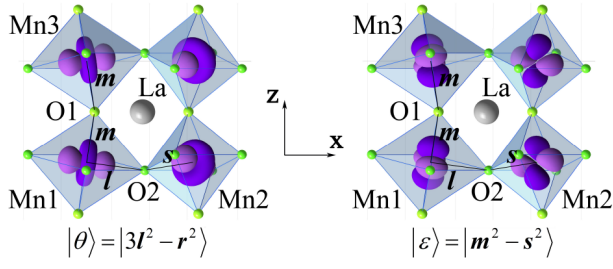


Рисунок 12 – Направление e_g орбиталей, $|3\vec{l}^2 - \vec{r}^2\rangle$ и $|3\vec{m}^2 - \vec{s}^2\rangle$, в искаженных октаэдрах MnO_6 . Параметры l, m, s – длинная, средняя и короткая MnO связи соответственно.

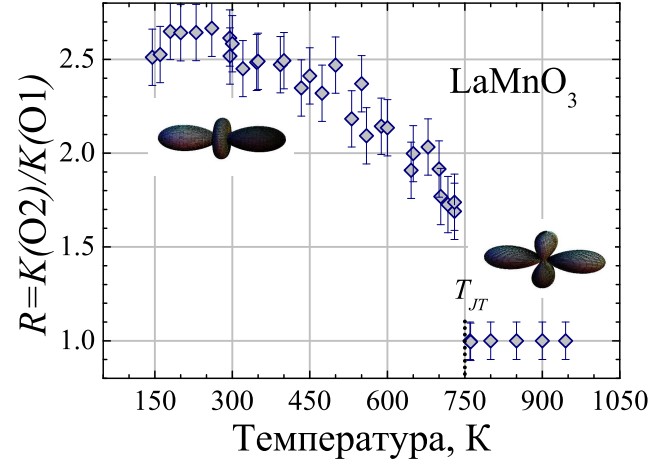


Рисунок 13 – Температурная зависимость отношения магнитных сдвигов ^{17}K для позиций O1 и O2.

ственно 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 $l \gg s, m$ параметр орбитального смешивания $\Phi = \arctan(-\sqrt{3}) = 120^\circ$, 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 настоящем исследовании мы определяем параметр орбитального смешивания Φ на основе данных изотропного сдвига на позициях кислорода. Сверхтонкое изотропное магнитное поле на ядрах кислорода может быть записано для половинодопированных манганитов:

$$\vec{H}_{loc} = H_{FC}(2s) \cdot f_{s,i} \frac{\langle \vec{\mu}(\text{Mn}) \rangle}{gS_z \mu_B}, \quad (4)$$

$$f_s(\text{O1}) = 2 \langle 2s | \text{Mn} \rangle_m \langle \text{Mn} | 2s \rangle_m, \quad (5)$$

$$f_s(\text{O2}) = \langle 2s | \text{Mn} \rangle_l \langle \text{Mn} | 2s \rangle_l + \langle 2s | \text{Mn} \rangle_s \langle \text{Mn} | 2s \rangle_s. \quad (6)$$

Здесь мы предполагаем, что параметр переноса спиновой плотности f_s пропорционален соответствующим интегралам перекрытия вдоль длинной ($\alpha \equiv l$), средней ($\alpha \equiv m$) и короткой ($\alpha \equiv s$) $\text{Mn} - \text{O}$ связи. В свою очередь интеграл перекрытия пропорционален степени ковалентности. Рассмотрим кластер с тремя ионами марганца $\text{Mn1}, \text{Mn2}, \text{Mn3}$ и двумя ионами кислорода $\text{O1}, \text{O2}$, как это показано на рисунке 12. Наличие орбитального порядка в данном соединении накладывает следующее условие для волновых функций на ионах марганца: $|\text{Mn1}(\Phi)\rangle = |\text{Mn2}(-\Phi)\rangle = |\text{Mn3}(\Phi)\rangle$. Рассмотрим

граничный случай, когда орбиталь на атомах марганца является «чистой» d_{z^2} типа, как это изображено на левой части рисунка 12. В системе координат кристалла это соответствует орбиталям $|(3y^2 - r^2)\rangle$ ($\Phi = 120^\circ$) для Mn1 и Mn2 и $|(3x^2 - r^2)\rangle$ ($\Phi = 240^\circ$) для Mn3. Для кубической решетки интегралы перекрытия с $2s$ орбиталью в направлении Mn – O 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: $R(d_{z^2}) = \frac{H_{loc}(O2)}{H_{loc}(O1)} = 2.5$. Прodelывая подобные рассуждения для «чистой» орбитали d_{xy} типа, получаем отношение $R(d_{xy}) = 0.5$. Таким образом, отношение сверхтонких полей на позициях кислорода зависит от типа волновой функции на атомах марганца. На рисунке 13 приведена температурная зависимость отношения наведенных локальных полей $R = \frac{H_{loc}(O2)}{H_{loc}(O1)}$. При температуре $T = 150$ К это соотношение равно ≈ 2.6 , при повышении температуры величина R постепенно уменьшается, а при температуре $T_{JT} = 750$ К, 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.

Пятая глава «Неоднородное магнитное состояние в манганитах по данным ЯМР».

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 антиферромагнитной матрице при допировании дырками или электронами. Вопрос влияния допированных электронов на магнитную структуру антиферромагнитных изоляторов был поднят еще в начале 1960-х годов Пьером де Женем. Позднее было показано, что в магнитных оксидах с сильными электронными корреляциями однородная фаза антиферромагнитного металла является неустойчивой. В частности, при низкой степени допирования локализованные антиферромагнитно упорядоченные спины, сосуществующие с кластерами модифицированной ферромагнитной фазы малого размера, получили название - магнитный полярон, представляющий из себя один электрон, окруженный ферромагнитно поляризованным облаком соседних магнитных ионов.

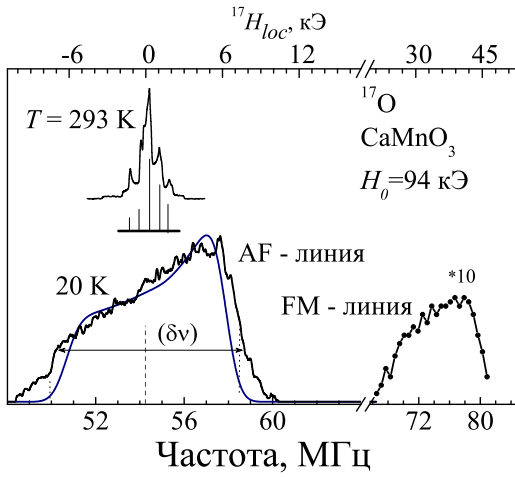


Рисунок 14 – Спектры ЯМР ^{17}O в $\text{CaMnO}_{3-\delta}$ для парамагнитного и антиферромагнитного состояний. Левый нижний рисунок – сигнал от антиферромагнитной матрицы, правый нижний рисунок – сигнал от ферромагнитных областей.

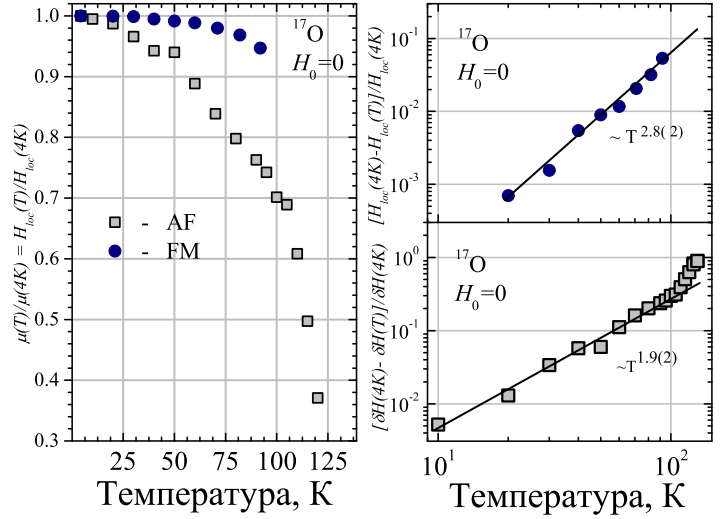


Рисунок 15 – Температурные зависимости ЯМР сигнала ^{17}O в соединении $\text{CaMnO}_{3-\delta}$ в антиферромагнитных и ферромагнитных областях, записанные во внешнем нулевом магнитном поле (слева) и обработка с помощью степенного закона $\sim T^\beta$ (справа).

Прямое детектирование магнитного полярона методом ЯМР в антиферромагнитно упорядоченной фазе в соединении $\text{CaMnO}_{3-\delta}$

На рисунке 14 представлены спектры ^{17}O в соединении $\text{CaMnO}_{3-\delta}$ для парамагнитного и антиферромагнитного состояний. При комнатной температуре в парамагнитном состоянии спектр состоит из пяти хорошо разрешенных линий и представляет из себя типичный спектр для спина $I = \frac{5}{2}$ при наличии взаимодействия между квадрупольным моментом ядра с градиентом электрического поля зарядового окружения. При переходе в упорядоченное состояние, спектр кардинально уширяется, и появляется дополнительная линия с меньшей интенсивностью и большим сдвигом порядка $\Delta\nu \approx 25$ МГц. 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 ($\nu_Q = 930$ кГц), поэтому основной вклад в форму линии дает эффект магнитного упорядочения спинов, причем низкочастотная линия имеет характерную трапецевидную форму.

Полученную форму линии спектра мы связываем с подкосом антиферромагнитной решетки в сильном магнитном поле (кантинг). Вторая, менее интенсивная, линия демонстрирует очень большой сдвиг порядка $\Delta\nu \approx 25$ МГц. 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 $\text{Mn}^{4+}(t_{2g}^3)$ до состояния $\text{Mn}^{3+}(t_{2g}^3 e_g)$ с частично заполненной e_g орбиталью. В результате появления ионов Mn^{3+} происходит зарождение ферромагнитных кластеров внутри антиферромагнитной спиновой решетки $\text{CaMnO}_{3-\delta}$. Обнаруженная экспериментально высокочастотная линия в спектре ЯМР в соединении $\text{CaMnO}_{3-\delta}$ является неопровержимым доказательством наличия ферромагнитных кластеров в этом соединении.

Исходя из наших экспериментальных данных, была обнаружена чрезвычайно слабая, вплоть до $4/5 T_N$, температурная зависимость относительной величины локального поля $H_{loc}(T)/H_{loc}(4\text{K})$ наведенного на ядрах кислорода для ферромагнитной линии. Для сравнения на рисунке 15 приведена температурная зависимость относительной ширины спектра $\delta H(T)/\delta H(4\text{K})$ для антиферромагнитной линии.

Анализ температурной зависимости для ферромагнитной линии с помощью степенного закона $\sim T^\beta$ дает наилучшую аппроксимацию при значении параметра $\beta = 2.8$ (рисунок 15). Данное поведение достаточно сильно отличается от закона $3/2$ Блоха, ожидаемого для величины магнитного момента в макроскопических ферромагнитных областях. По данным⁵ для областей с линейным размером меньше $10 \text{ \AA}$ 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 $\langle \vec{\mu}(\text{Mn}) \rangle_{FM}$ почти не зависит от температуры, из чего следует, что спины марганца в широком температурном диапазоне выстраиваются почти идеально. Таким образом, можно рассматривать ферромагнитный порядок в ферромагнитных областях близкими к насыщению, что характерно для магнитных поляронов малого радиуса. В работах^{6,7} 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 CaMnO_3 .

Температурная зависимость относительной ширины спектра $\delta H(T)/\delta H(4\text{K})$ для антиферромагнитной линии хорошо описывается с помощью степенного закона $\sim T^\beta$ 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 $\beta = 2$.

⁵ Ахиезер А.И., Барьяхтар В.Г., Пелетминский С.В. Спиновые волны. — Наука, 1968.

⁶ Hendriksen P V, Linderoth S, Lindgard P A. Magnetic properties of Heisenberg clusters // Journal of Physics: Condensed Matter. — 1993. — Vol. 5, no. 31. — P. 5675.

⁷ Магнитные свойства ферромагнитных наночастиц Fe_3C , капсулированных в углеродных нанотрубках / С.В. Комогорцев, Р.С. Исаков, А.Д. Балаев и др. // Физика твердого тела. — 2007. — Том. 49. — С. 700–703.

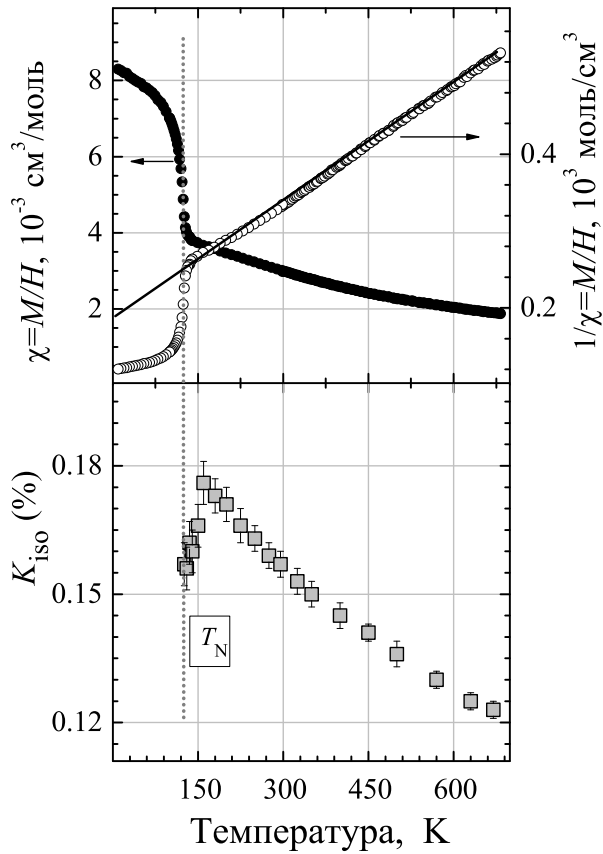


Рисунок 16 – Температурные зависимости магнитной восприимчивости, изотропного магнитного сдвига в $\text{CaMnO}_{3-\delta}$.

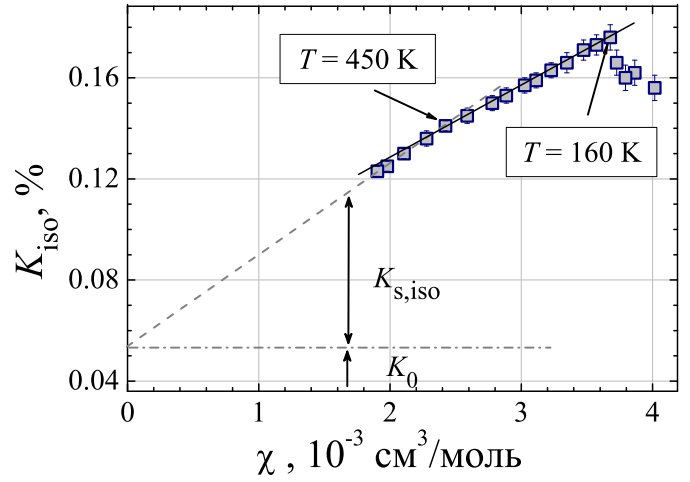


Рисунок 17 – Параметрическая зависимость изотропного магнитного сдвига от магнитной восприимчивости в соединении $\text{CaMnO}_{3-\delta}$.

Зарождение магнитного полярона в парамагнитной фазе по данным ЯМР ^{17}O в соединении $\text{CaMnO}_{3-\delta}$. На рисунке 16 представлена температурная зависимость магнитной восприимчивости и изотропного магнитного сдвига в соединении $\text{CaMnO}_{3-\delta}$. 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 16). На рисунке 17 представлена параметрическая зависимость K_{iso} от χ , которая аппроксимируется с помощью линейной функции со слегка различным наклоном выше и ниже $T \approx 450$ К.

В парамагнитной фазе допированные e_g электроны, возникающие за счет дефицита кислорода, могут становиться коллективизированными, 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 наведенное локальное поле

на ядрах кислорода может быть записано как:

$$^{17}\vec{H}_{hf,iso} = 2A_{iso} \langle \vec{\mu}(e_g) \rangle = 2A_{iso} g(E_F) J \langle \vec{\mu}(t_{2g}) \rangle = 2A_{iso} \frac{n_{e_g}}{E_F} J \langle \vec{\mu}(t_{2g}) \rangle, \quad (7)$$

где $g(E_F) \sim n_{e_g}/E_F$ – парциальная плотность состояний носителей на $O(2s)$ орбитали вблизи уровня Ферми, n_{e_g} – концентрация носителей в зоне проводимости.

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 $T \approx 160$ К, 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 $T \approx 160$ 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 $\vec{\mu}_{t_{2g}}(\text{Mn}) \rightarrow \vec{\mu}_{e_g}(\text{Mn}) \rightarrow O(2s2p_{\sigma}) \rightarrow \vec{H}_{hf,iso} \rightarrow K_{iso}$. 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. 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 $\text{CaMnO}_{3-\delta}$ в парамагнитной фазе происходит зарождение наноразмерных магнитных кластеров (поляронов).

Определение степени переноса спиновой плотности на орбитали немагнитного иона в соединении $\text{CaMnO}_{3-\delta}$ методом ЯМР. На рисунке 18 представлены характерные спектры в парамагнитном состоянии в соединении $\text{CaMnO}_{3-\delta}$, представленные в масштабе относительного сдвига $K = \nu - \nu_0/\nu_0$. 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 Mn^{4+} и анизотропным вкладом в сверхтонкое взаимодействие.

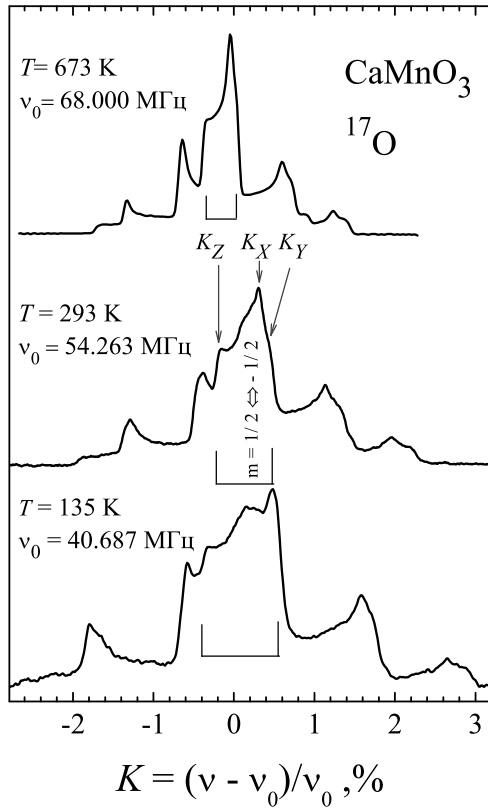


Рисунок 18 – Характерные спектры в парамагнитном состоянии в $\text{CaMnO}_{3-\delta}$ в масштабе относительного сдвига.

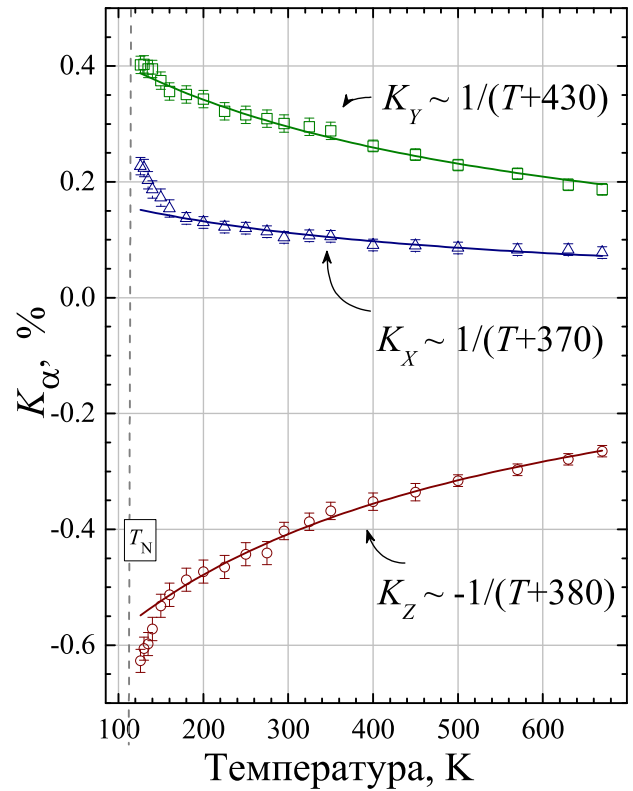


Рисунок 19 – Температурная зависимость анизотропных компонент магнитного сдвига в $\text{CaMnO}_{3-\delta}$.

Температурная зависимость компонент магнитного сдвига представлена на рисунке 19. Как видно из рисунка, в температурном диапазоне выше $T \approx 160$ К зависимость компонент сдвигов подчиняется закону Кюри - Вейсса $K_\alpha \sim 1/T - \Theta_\alpha$. В пределах точности наших измерений подгоночный параметр Θ_α почти совпадает со значением константы Вейсса, полученной из данных магнитной восприимчивости, означающей, что наведенное сверхтонкое поле $H_{hf,\alpha}$ определяется переносом спиновой плотности с t_{2g} орбиталей марганца.

Следуя работе⁸ 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 на орбиталь кислорода с орбиталями марганца: $^{17}H_{hf}(2p) = H_{SD} \cdot f \frac{\langle \vec{\mu}(\text{Mn}) \rangle}{gS_z \mu_B}$, 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: $H_{SD} = \frac{4}{5} \langle \frac{1}{r^3} \rangle_{2p} \mu_B$, $\langle \vec{\mu}(\text{Mn}) \rangle$ – средний магнитный момент на атоме марганца, множитель $\frac{\langle \vec{\mu}(\text{Mn}) \rangle}{gS_z \mu_B}$ учитывает изменение магнитного момента (наведенного сверхтонкого поля) от температуры, являясь по сути нормировочным коэффициентом к z-ком-

⁸ Туров Е.А., Петров М.П. Ядерный магнитный резонанс в ферро- и антиферромагнетиках.—Наука, 1969.

поненте не усредненного по времени магнитного момента $\vec{\mu}_{eff}$. С учетом того, что лепестки $2p_\sigma$, $2p_{\pi 1}$, $2p_{\pi 2}$ орбиталей направлены вдоль осей $\vec{z}$, $\vec{x}$, $\vec{y}$ кристалла, суммарный тензор $K_{hf,\alpha\alpha}$ выражается как:

$$\frac{K_{hf,\alpha\alpha}}{\chi_F} = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} -f_\sigma + 2f_{\pi 1} - f_{\pi 2} \\ -f_\sigma - f_{\pi 1} + 2f_{\pi 2} \\ 2f_\sigma - f_{\pi 1} - f_{\pi 2} \end{bmatrix} \frac{H_{SD}}{gS_z\mu_B}. \quad (8)$$

В итоге, с учетом рассчитанного тензора дипольного взаимодействия $A_{dip,\alpha\alpha} = \begin{bmatrix} -2.33 & -2.72 & 5.05 \end{bmatrix} \text{кЭ}/\mu_B$ и значений компонент тензора анизотропного сдвига (рисунок 19) $A_Z = \frac{\Delta K}{\Delta\chi_F} \approx -7.4(1) \text{кЭ}/\mu_B$, $A_Y = \frac{\Delta K}{\Delta\chi_F} = 5.4(1) \text{кЭ}/\mu_B$, $A_X = \frac{\Delta K}{\Delta\chi_F} = 2.0(1) \text{кЭ}/\mu_B$, получены следующие соотношения: $f_{\pi 2} - f_{\pi 1} = 3.03\%$; $f_\sigma - f_{\pi 2} = -16.4\%$. На основе данных изотропного магнитного поля в парамагнитном состоянии было определено значение переноса спиновой плотности на $2s$ орбиталь: $f_s = 0.15(5) \%$. 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 CaMnO_3 . Было получено, что $S(2p_\sigma, e_g)/S(2s, e_g) = 1.63$. В итоге, мы получили следующие значения: $f_\sigma = f_s \cdot (S(2p_\sigma, e_g)/S(2s, e_g))^2 = 0.40\%$, $f_{\pi 2} = 16.8\%$ $f_{\pi 1} = 13.8\%$.

Ниже температуры $T \approx 160 \text{ К}$ поведение анизотропных компонент сдвигов отклоняется от закона Кюри-Вейсса, что было отмечено также и для изотропной составляющей сдвига. Так, в интервале температур $160 \text{ К} \rightarrow 130 \text{ К}$ изменение сдвига относительно ожидаемого закона Кюри составляет $\Delta K_Z = -0.08\%$, $\Delta K_X = 0.08\%$, $\Delta K_Y \sim 0\%$ (рисунок 19). Это изменение наведенного сверхтонкого поля на ядре мы связываем с изменением спиновой поляризации на $2p$ орбиталях. Принимая во внимание, что $f_\sigma \ll f_{\pi 1}, f_{\pi 2}$ было получено $\Delta f_{\pi 2} \approx 1\%$ $\Delta f_{\pi 1} \approx 2\%$. 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 $f_{\pi 2} = 17.8\%$. Следовательно, 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: $f'_\sigma = 0.20\%$, $f'_{\pi 2} = 8.4\%$, $f'_{\pi 1} = 6.9\%$, $\Delta f'_{\pi 2} \approx 0.5\%$, $\Delta f'_{\pi 1} \approx 1\%$.

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 CaMnO_3 , по данным наших экспериментов, 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 работе⁹ 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:

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{\tau_0} \frac{\gamma^2 \tau_1^2 \langle \Delta H_Z^2 \rangle}{1 + \gamma^2 \tau_1^2 \langle \Delta H_Z^2 \rangle} + \frac{1}{2T_1}, \quad (9)$$

где $\Delta H = H_{loc,FM} - H_{loc,AF}$. 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 (9) сводится к более простым двум формулам: $\left(\frac{1}{T_2}\right)_{slow} = \frac{1}{\tau_0}$, $\left(\frac{1}{T_2}\right)_{fast} = \frac{1}{\tau_0} \gamma^2 \tau_1^2 \langle \Delta H_Z^2 \rangle$.

При изменении температуры в системе меняется тепловое движение и, как следствие, изменяется характер флуктуаций взаимодействия $\widehat{\mathcal{H}}$. Поэтому для «медленного» движения следует ожидать возрастания скорости T_2^{-1} при увеличении температуры, а для режима «быстрого» движения, 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 релаксации $T_2^{-1}(T)$, 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 τ_0 между двумя скачками полярона при температуре, где наблюдается максимум скорости релаксации $\tau_0 = T_2/2$.

⁹ Nuclear magnetic relaxation in the Ising-like antiferromagnet CsCoCl_3 : Domain-wall pairing in the 3D ordered phase / T. Kohmoto, T. Goto, S. Maegawa et al. // Phys. Rev. B. — 1994. — Vol. 49. — P. 6028–6039.

Для соединения $\text{CaMnO}_{3-\delta}$ пик в температурной зависимости $T_2^{-1}(T)$ наблюдается при $T = 100$ K (рисунк 20), из чего следует, что время диффузионных междоузельных перескоков полярона составляет $\tau_0(100 \text{ K}) \approx 2 \cdot 10^{-4}$ с. Для соединения $\text{SrMnO}_{3-\delta}(\text{S1})$ с минимальной степенью дырочных вакансий получена оценка $\tau_{0,\text{S1}}(50 \text{ K}) \approx 3.5 \cdot 10^{-5}$ с. Для образца $\text{SrMnO}_{3-\delta}(\text{S3})$ с максимальным допированием наблюдается смещение T_2^{-1} в сторону более высокой температуры ~ 80 K, что указывает на более медленное движение магнитных поляронов по сравнению с образцом имеющим, меньшее количество вакансий, и время перескоков составляет $\tau_{0,\text{S3}}(80 \text{ K}) \approx 1.8 \cdot 10^{-4}$ с.

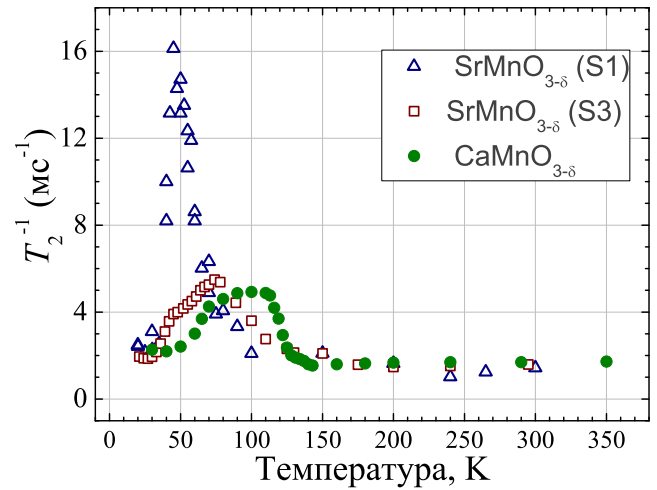


Рисунок 20 – Температурная зависимость скорости затухания интенсивности спинового эха T_2 ядер ^{17}O в орторомбическом $\text{CaMnO}_{3-\delta}$ и кубическом $\text{SrMnO}_{3-\delta}$ с различной концентрацией дырочных вакансий.

Определение степени дефицита кислорода δ в соединениях $\text{SrMnO}_{3-\sigma}$. Согласно результатам рентгеновской дифракции, проведенной в Институте химии твердого тела УрО РАН при комнатной температуре, во всех образцах с разной степенью допирования реализуется структура кубического перовскита (пространственная группа $Pm\bar{3}m$). Присутствие гексагональных модификаций обнаружено не было. Согласно данным термogrавиметрических исследований¹⁰, соответствующий рост объема элементарной ячейки в кубической фазе $\text{SrMnO}_{3-\sigma}$ 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 $a(\delta = 0) = 3.8052 \text{ \AA}$ есть размер кубической решетки номинально стехиометрического монокристалла SrMnO_3 . В таблице 4 приведены соответствующие оценки δ , полученные с использованием соотношения для **a** и данных рентгеновской дифракции для образцов с разной степенью дефицита кислорода δ .

Также в таблице 4 приведены значения изотропной компоненты тензора магнитного сдвига для четырех соединений. Мы выявили, что существует прямая корреляция между концентрацией вакансий в решетке кислорода и магнитным изотропным сдвигом. Данная зависимость хорошо описывается линейной функцией. Действительно, как было отмечено выше (формула (7)), спиновая часть изотропного сдвига, возникающая на ядрах кислорода за счет

¹⁰ Relationship between structural parameters and the Néel temperature in $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($0 < x < 1$) and $\text{Sr}_{1-y}\text{Ba}_y\text{MnO}_3$ ($y < 0.2$) / O. Chmaissem, B. Dabrowski, S. Kolesnik et al. // Phys. Rev. B. — 2001. — Sep. — Vol. 64. — P. 134412.

Таблица 4 – Параметры решетки $\mathbf{a}$, температура Нееля T_N , магнитный изотропный сдвиг $K_{iso}(400K)$, степень дефицита кислорода δ для различных образцов SrMnO_3 .

	Параметр решетки, $\mathbf{a}$	T_N	$K_{iso}(400K)$	δ
$\text{SrMnO}_3(\text{S1})$	3.8061(8)Å	238.5 K	0.143	0.0021
$\text{SrMnO}_3(\text{S4})$	3.8062(8)Å	238 K	0.149	0.0023
$\text{SrMnO}_3(\text{S2})$	3.8063(8)Å	238 K	0.157	0.0026
$\text{SrMnO}_3(\text{S3})$	3.8083(8)Å	226 K	0.221	0.0073

перекрытия с $2s$ орбиталью, в силу симметрии может переноситься только через e_g орбитали марганца, тогда выражение для сверхтонкого изотропного поля может быть записано в следующем виде:

$$^{17}K_{hf,iso}H_0 = 2A_{iso}\frac{n_{e_g}}{E_F}J\langle\vec{\mu}(t_{2g})\rangle. \quad (10)$$

Таким образом, мы экспериментально доказали справедливость применения выражения (10) при обсуждении экспериментальных данных в соединениях с малой концентрацией вакансий в подрешетке кислорода.

Магнитная неоднородность в $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{MnO}_3$ в магнитоупорядоченной фазе по данным ЯМР на магнитных ядрах ^{55}Mn . В общем случае гамильтониан сверхтонкого взаимодействия между ядерным спином $\vec{I}$ и спином электрона $\vec{S}$ записывается в следующем виде: $\hat{\mathcal{H}}_{HFI} = g\mu_B\gamma_n\hbar\vec{I}\sum_i A_{\alpha\alpha,i}\hat{\vec{S}}_i$. В этом случае магнитное поле, наведенное на ядрах марганца за счет сверхтонкого взаимодействия ядра ^{55}Mn с его ближайшей электронным окружением, может быть записано в виде:

$$\vec{H}_{loc} = A_{onsite}\langle\vec{\mu}(\text{Mn})\rangle + \sum_j B_j\langle\vec{\mu}_i(\text{Mn})\rangle, \quad (11)$$

величина которого в основном определяется первым слагаемым $A_{onsite}\langle\vec{\mu}(\text{Mn})\rangle$, обусловленным взаимодействием ядра марганца с собственной электронной оболочкой и пропорциональна среднему магнитному моменту $\langle\vec{\mu}(\text{Mn})\rangle$ на атомах марганца, где константа сверхтонкого взаимодействия $A_{onsite} \sim 100 \text{ кЭ}/\mu_B$. Второй член в выражении (11) – 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 21 и 22 показаны спектры ЯМР ^{55}Mn , полученные для слабодопированных соединений $\text{SrMnO}_{3-\delta}$ (S1 и S3) и $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.02; 0.04$) при температуре $T = 4.2 \text{ K}$ в нулевом магнитном поле и в соединении. Спектры состоят из двух линий. Наиболее интенсивная линия спектра расположена в низкочастотном диапазоне (250 – 270) МГц,

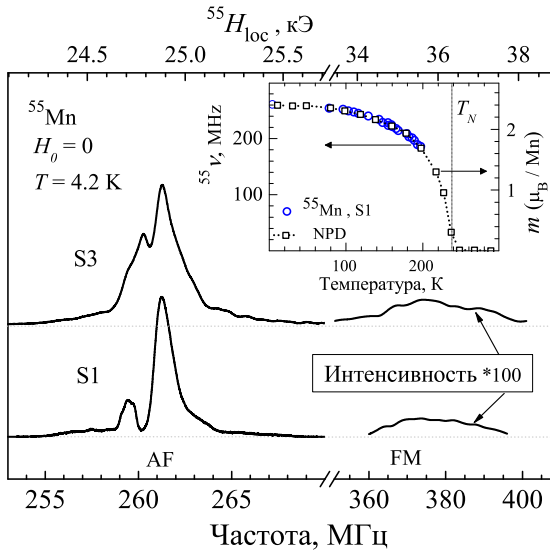


Рисунок 21 – Спектры ЯМР ^{55}Mn в $\text{SrMnO}_{3-\delta}$ (S1 и S3) в нулевом магнитном поле, $T = 4.2\text{ K}$.

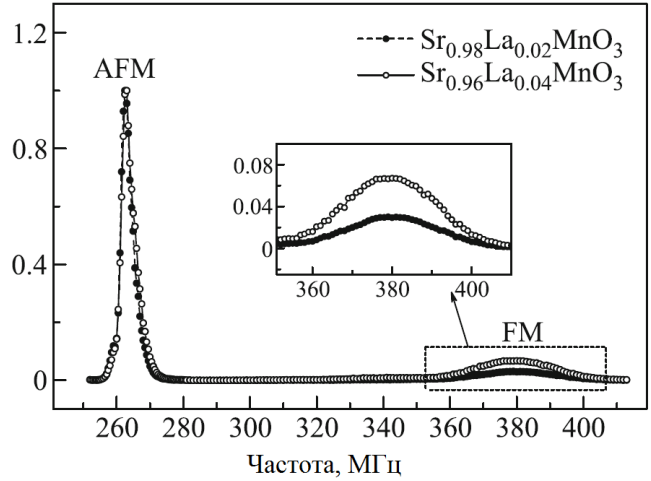


Рисунок 22 – Спектры ЯМР ^{55}Mn в $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.02; 0.04$) в нулевом магнитном поле, $T = 4.2\text{ K}$.

где обычно регистрируется ЯМР сигнал атомов Mn^{4+} . При увеличении температуры спектр принимает форму с одним пиком за счет теплового усреднения магнитного момента $\langle \vec{\mu}(\text{Mn}) \rangle$ на атомах марганца. В соответствии с выражением (11), наведенное локальное поле уменьшается, и пик спектра смещается в сторону более низких частот, следуя температурной зависимости намагниченности антиферромагнитных подрешеток. На вставке к рисунку 21, 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 SrMnO_3 ¹¹. По мере приближения к температуре Нееля, при температурах выше 200 K, наблюдается резкое уменьшение времени спин-спиновой релаксации $^{55}T_2$, что приводит к невозможности регистрации сигнала ЯМР.

Значительно менее интенсивная линия наблюдается на более высоких частотах (360–400) МГц, которая характерна для областей в ферромагнитно проводящих областях в допированных манганитах. В этих кластерах спины соседей атомов марганца, вследствие механизма двойного обмена, являются ферромагнитно упорядоченными и демонстрируют очень быстрое флуктуирующее $\text{Mn}^{3+} \leftrightarrow \text{Mn}^{4+}$ 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, что подразумевает наличие ферромагнитно упорядоченных областей с незначительной магнитной анизотропией.

¹¹ Structural and magnetic phase diagrams of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ and $\text{Pr}_{1-y}\text{Sr}_y\text{MnO}_3$ / O. Chmaissem, B. Dabrowski, S. Kolesnik et al. // Phys. Rev. B. — 2003. — Mar. — Vol. 67. — P. 094431.

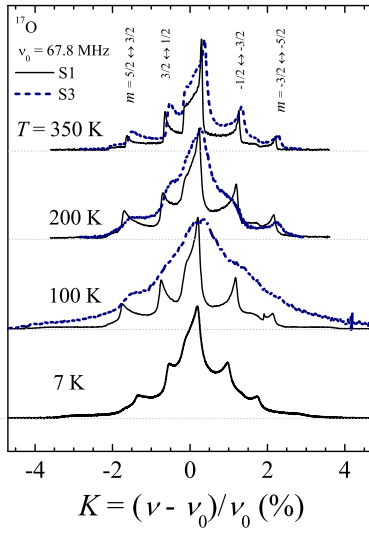


Рисунок 23 – Спектры ЯМР в упорядоченной антиферромагнитной фазе в соединениях $\text{SrMnO}_{3-\delta}$ с минимальной (S1) и максимальной (S3) степенью вакансий кислорода.

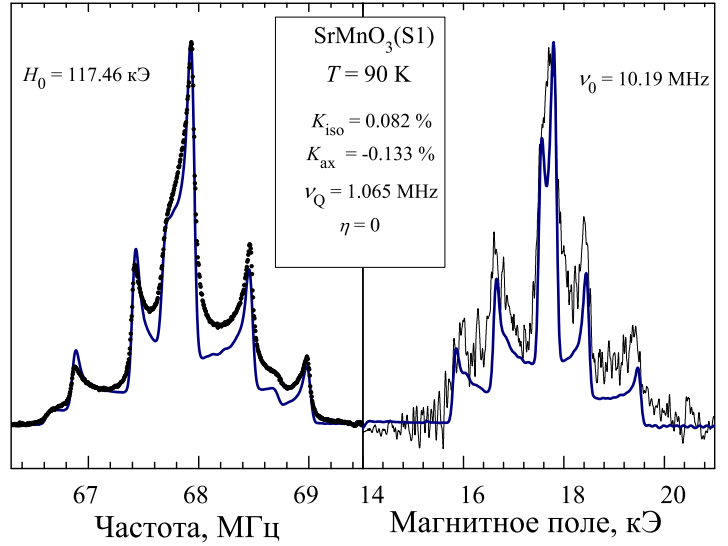


Рисунок 24 – Спектры ЯМР на ядрах ^{17}O , полученные в парамагнитной и упорядоченной антиферромагнитной фазе в соединениях $\text{SrMnO}_{3-\delta}$ с минимальной (S1) степенью вакансий кислорода.

Таким образом, эксперименты в нулевом магнитном поле на ядрах ^{55}Mn дают убедительную информацию о том, что при низких температурах в слабодопированных соединениях $\text{SrMnO}_{3-\delta}$ формируются ферромагнитные кластеры внутри антиферромагнитной матрицы упорядоченных ионов Mn^{4+} . Ферромагнитную линию ЯМР для соединений $\text{SrMnO}_{3-\delta}$ нам удалось обнаружить только при температурах ниже 10 K.

Формирование скошенной магнитной структуры в упорядоченной фазе во внешнем магнитном поле в соединении $\text{SrMnO}_{3-\delta}$ 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 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. 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 реализуется следующее состояние: $\vec{m}_{FM} \parallel \vec{H}_0$, 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 $\vec{H}_0$.

На рисунках 23 и 24 представлены спектры ЯМР ^{17}O поликристал-

лических образцов $\text{SrMnO}_{3-\delta}$, 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, $\Delta H \approx 0.2 \text{ кЭ}$. Поскольку уширение линии ΔH изменяется незначительно для спектров, записанных в разных полях $\vec{H}_0$, поле магнитной анизотропии H_A можно оценить как $H_A \leq 0.2 \text{ кЭ}$, и это условие $H_A \ll H_0$ выполняется во всех экспериментах для соединений $\text{SrMnO}_{3-\delta}$, 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 отдельном кристаллите. На рисунке 24 приведены спектры ЯМР ^{17}O в упорядоченной фазе, полученные при температуре $T = 90 \text{ К}$ в магнитных полях $H_0 = 117.46 \text{ кЭ}$ и $H_0 = 17.66 \text{ кЭ}$ для наиболее стехиометрического образца. Результаты компьютерного моделирования спектров, приведенные на рисунке 24 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 $\vec{H}_0$.

Отсутствие температурной зависимости, при низких температурах, величины аксиального сдвига $K_{hf,ax} = K_{ax} - K_{dip}$, которая, в свою очередь, пропорциональна $\vec{m}_{FM}(T)$, также подтверждает, что антиферромагнитная структура полностью сформирована. И наконец, 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 $\text{SrMnO}_{3-\delta}$ только во внешнем магнитном поле.

Локализация допированных электронов в соединениях $\text{SrMnO}_{3-\delta}$ в зависимости от температуры. На рисунке 23 приведены типичные спектры ЯМР на ядрах ^{17}O , полученные в парамагнитной и упорядоченной антиферромагнитной фазе в соединениях $\text{SrMnO}_{3-\delta}$ с минимальной и максимальной степенью вакансий кислорода. Температурные зависимости $K_{hf,iso}(T)$, $|K_{hf,ax}(T)|$ и их сравнение с магнитной восприимчивостью $\chi(T)$ выше и ниже температуры Нееля приведены на рисунке 25. Значения вкладов сверхтонкого взаимодействия $K_{hf,iso}$, $|K_{hf,ax}|$ масштабированы так, чтобы при температуре $T = 400 \text{ К}$ точки на графике χ и $K_{hf,iso}$, $|K_{hf,ax}|$ совпадали. Из рисунка 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 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. В диссертационной работе показано, что $K_{hf,ax} \sim \langle \mu(t_{2g}) \rangle$, а $K_{hf,iso} \sim n_{eg} \langle \mu(t_{2g}) \rangle$. Таким образом, отношение изотропного к аксиальному сдвигу пропорционально количеству электронов в зоне проводимости температурная зависимость величины $K_{hf,iso}/K_{hf,ax} \sim n_{eg}$ представлена на рисунке 25.

Из рисунка видно, что n_{eg} начинает уменьшаться в парамагнитной фазе при температуре ниже $T = 350$ К и продолжает уменьшаться в антиферромагнитной фазе, принимая близкое к нулю значение при температуре 100 К. Таким образом, для всех соединений $\text{SrMnO}_{3-\delta}$ с разной степенью допирования, исследуемых в данной работе, при температуре ниже $T = 350$ К наблюдается уменьшение концентрации электронов проводимости n_{eg} , 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

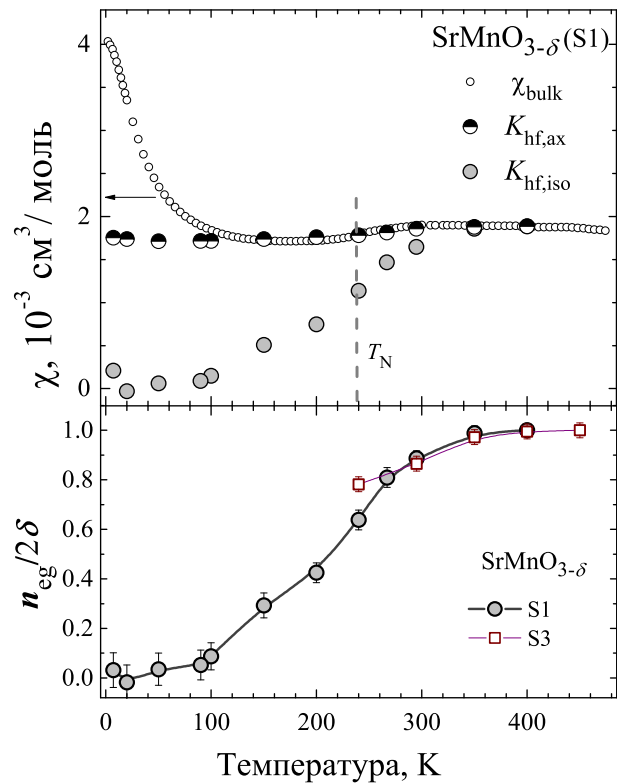


Рисунок 25 – Температурные зависимости $K_{hf,iso}(T)$, $|K_{hf,ax}(T)|$ и их сравнение с магнитной восприимчивостью $\chi(T)$ выше и ниже температуры Нееля. Значения вкладов сверхтонкого взаимодействия $K_{hf,iso}$, $|K_{hf,ax}|$ масштабированы так, чтобы при температуре $T = 400$ К точки на графике χ и $K_{hf,iso}$, $|K_{hf,ax}|$ совпадали.

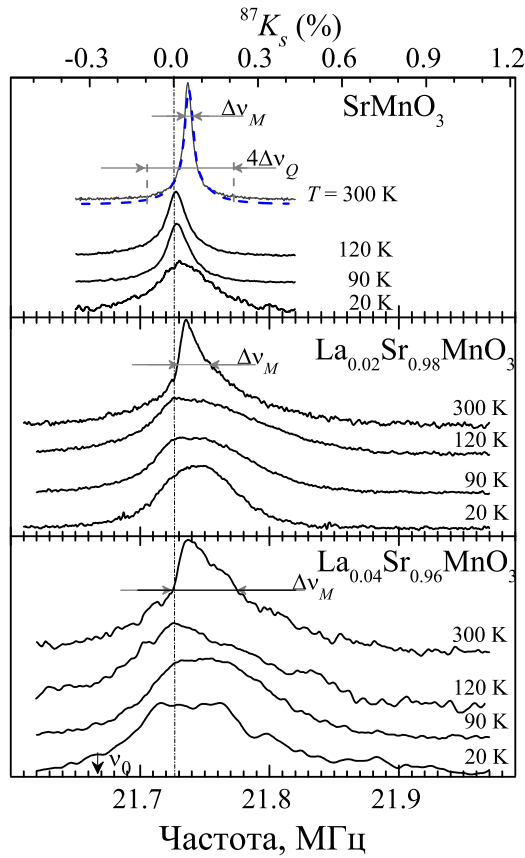


Рисунок 26 – Спектры ЯМР ^{87}Sr , полученные в соединениях $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.00, 0.02, 0.04$).

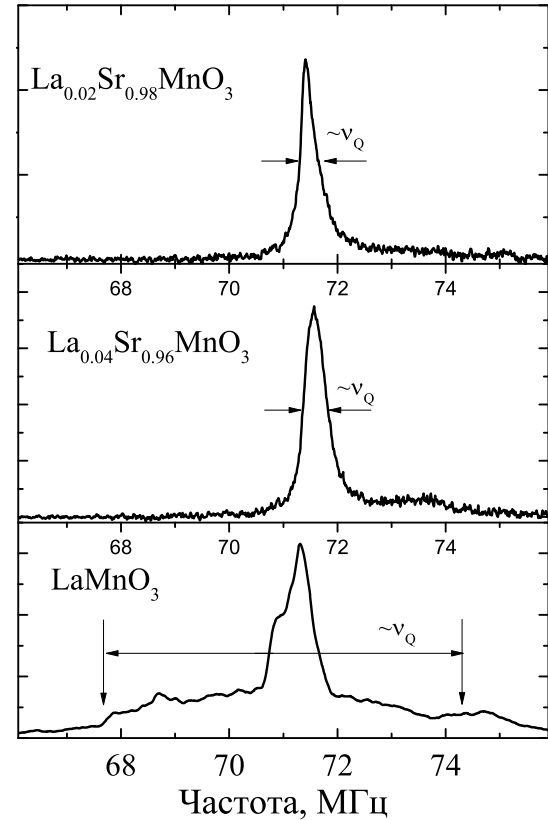


Рисунок 27 – Спектры ЯМР ^{139}La в $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.02; 0.04$) и LaMnO_3 .

локализоваться. При температуре 100 К происходит полная локализация этих электронов.

ЯМР на центральном катионе как критерий совершенства симметрии кубического кристалла в $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{MnO}_3$. В кубических манганитах $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{MnO}_3$, обладающих группой симметрии $R\bar{3}c$, ядра стронция находятся в кубическом окружении. Поскольку компоненты тензора градиента электрического поля представляют собой себя вторые пространственные производные электростатического потенциала, в идеальном кристалле с кубической симметрией происходит полная компенсация этих величин. Более того, ядерный спин ^{87}Sr обладает большим квадрупольным моментом $^{87}Q = 0.15$ барн. Для сравнения, квадрупольный момент на ядрах кислорода почти в 10 раз меньше. Наличие большого квадрупольного момента позволяет регистрировать незначительные локальные зарядовые искажения около атома стронция.

На рисунке 26 приведены спектры ЯМР ^{87}Sr , полученные в поликристаллических образцах оксидов $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.00, 0.02, 0.04$). 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 $(2I - 1 = 8)$ 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 ^{87}Sr 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. По сравнению с соединением $\text{SrMnO}_{3-\delta}$, в допированных лантаном образцах $\Delta\nu_Q$ увеличивается почти в четыре раза, но тем не менее значение квадрупольной частоты остается малым. Увеличение $\Delta\nu_Q$ является следствием зарядового беспорядка ионов $\text{La}^{3+} \leftrightarrow \text{Sr}^{2+}$. Также как и в $\text{SrMnO}_{3-\delta}$, в спектрах $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.02; 0.04$) отсутствует ярко выраженная структура сателлитных пиков. Этот экспериментальный факт позволяет утверждать, что окружение атомов стронция остается близким к кубическому во всем диапазоне температур.

Известно, что 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 $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{MnO}_3$. Что происходит в окружении лантана: существенные искажения за счет эффекта Яна-Теллера, как это наблюдается в «чистом» LaMnO_3 или симметрия остается близкой к кубическому SrMnO_3 ? Для выяснения этого были записаны спектры на ядрах лантана в соединениях $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.02; 0.04$) и LaMnO_3 в магнитном поле $H_0 = 117.468 \text{ кЭ}$ при температуре $T = 300 \text{ К}$. Спектр ^{139}La в $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{MnO}_3$ представляет из себя неразрешенную асимметричную линию и подобен линиям спектров ЯМР ^{87}Sr . Обработка спектров дает удовлетворительное согласие при значениях квадрупольной частоты $\nu_Q = 0.18 \text{ МГц}$ с распределением $\Delta\nu_Q = 0.46 \text{ МГц}$. По данным наших экспериментальных данных (рисунок 27) квадрупольная частота на ядрах лантана в соединении LaMnO_3 при комнатной температуре составляет $\nu_Q = 3.7 \text{ МГц}$. Сравнивая это значение с результатом для соединений $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.02; 0.04$) можно сделать вывод, что при малом допировании лантаном не наблюдается существенных локальных искажений, и окружение лантана ближе к кубическому окружению, чем к орторомбическому.

Контролируемое магнитным полем фазовое расслоение в соединении $(\text{La}_{0.25}\text{Pr}_{0.75})_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}^{18}\text{O}_3$ по данным ЯМР ^{55}Mn . Одной из наиболее удобных для изучения эффектов фазового расслоения является

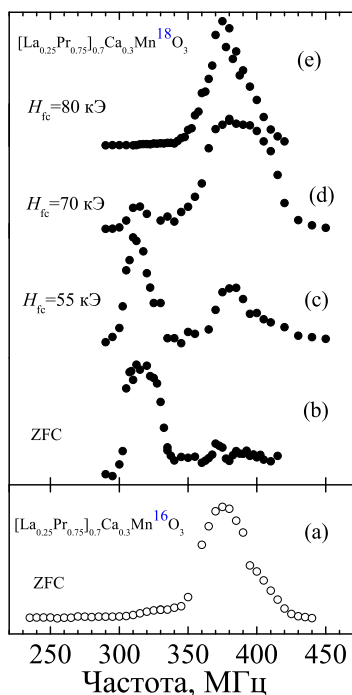


Рисунок 28 – Спектры ^{55}Mn в нулевом магнитном поле в соединениях $(\text{La}_{0.25}\text{Pr}_{0.75})_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}^{16}\text{O}_3$ и $(\text{La}_{0.25}\text{Pr}_{0.75})_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}^{18}\text{O}_3$.

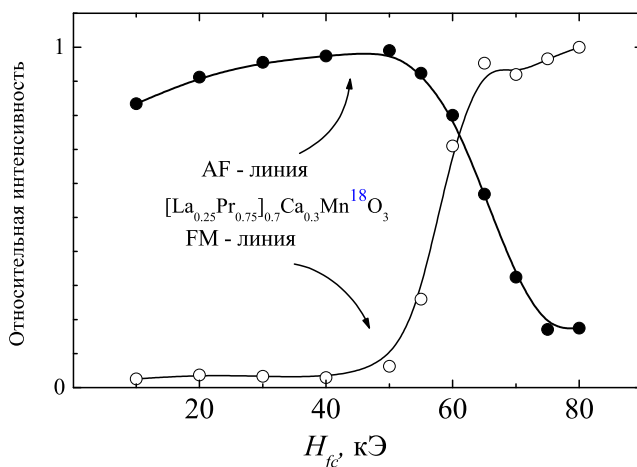


Рисунок 29 – Зависимость относительных интенсивностей антиферромагнитных и ферромагнитных линий от величины поля циклирования.

система $(\text{La}_x\text{Pr}_{1-x})_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$. 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 $^{16}\text{O} \rightarrow ^{18}\text{O}$ сильно влияет на транспортные и магнитные свойства манганита¹².

На нижнем рисунке 28 представлен спектр ^{55}Mn в нулевом магнитном поле в соединении $(\text{La}_{0.25}\text{Pr}_{0.75})_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}^{16}\text{O}_3$ после охлаждения в нулевом поле. Спектр представляет из себя одиночную линию с максимумом пика при частоте $\nu \approx 380$ МГц. 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 ^{18}O , спектр ^{55}Mn , также записанный в нулевом магнитном поле при той же температуре, и охлажденный при нулевом магнитном поле кардинально отличается. Во-первых, основной пик наблюдается на частоте $\nu \approx 317$ МГц с меньшим коэффициентом усиления $\eta \approx 10$, в отличие от линии в соединении обогащенного изотопом ^{16}O , во-вторых наблюдается линия малой интенсивности с аналогичными характеристиками как для ^{16}O состава ($\nu \approx 380$ МГц, $\eta \approx 100$).

¹² Metal-insulator transition induced by oxygen isotope exchange in the magnetoresistive perovskite manganites / N.A. Babushkina, L.M. Belova, O.Y. Gorbenco et al. // Nature. — 1998. — Jan. — Vol. 391. — P. 159–161.

На верхнем рисунке 28 представлены результаты следующего эксперимента. Образец, обогащенный изотопом ^{18}O , подвергался следующей процедуре циклирования полем: образец охлаждался в нулевом магнитном поле до температуры $T = 1.5\text{ K}$, 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 $T = 1.5\text{ K}$ в нулевом магнитном поле. Как видно из рисунка 29, антиферромагнитная линия, в зависимости от приложенного поля, подавляется. В то же время ферромагнитная линия растет. После приложенного поля $H_{fc} = 80\text{ кЭ}$ (рисунок 28е) спектр практически не отличается от спектра для исходного соединения в ферромагнитном состоянии.

Было обнаружено, 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 антиферромагнитной фаз. На рисунке 29 приведена зависимость от поля циклирования относительных интенсивностей антиферромагнитных и ферромагнитных линий, из которого видно, что при увеличении H_{fc} происходит постепенный рост антиферромагнитной фазы, и при поле $H_{fc} = 55\text{ кЭ}$ происходит резкий рост количества антиферромагнитной фазы и резкое уменьшение ферромагнитной. При $H_{fc} = 70\text{ кЭ}$ перераспределение фаз прекращается и выходит в насыщение. В диапазоне значений $55\text{ кЭ} < H_{fc} < 70\text{ кЭ}$, в соединении $(\text{La}_{0.25}\text{Pr}_{0.75})_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}^{16}\text{O}_3$, наблюдается сосуществование двух фаз, ферромагнитной и антиферромагнитной. Данный эксперимент на ядрах ^{55}Mn доказывает существование микроскопического неоднородного фазового расслоения в соединении, обогащенного изотопом ^{18}O , баланс объема фаз которого можно контролировать внешним магнитным полем.

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 $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$, $\text{Bi}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$, $\text{Bi}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ из числа обсуждаемых в литературе выбрана модель зарядового упорядочения, представляющая собой чередование в шахматном порядке атомов Mn в плоскости ab с электронными конфигурациями $t_g^3e_g^1$ и t_g^3 . Установлено, что при формировании зарядового упорядочения трехмерное движение e_g электронов преобразуется пре-

имущественно в двумерное в пределах ab плоскости. В манганитах $\text{Bi}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$, $\text{Bi}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ обнаружено нетипично большое локальное сверхтонкое магнитное поле на ядрах висмута, обусловленное высокой степенью гибридизации $t_{2g}(\text{Mn})$ - $6s(\text{Bi})$ 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 LaMnO_3 выше и ниже температуры орбитального упорядочения, температуры Яна-Теллера ($T_{oo} = 750 \text{ K}$). Показано, что при температуре $T^* = 550 \text{ K}$ в области орбитального упорядочения начинается разрушения дальнего орбитального порядка вдоль оси $\vec{c}$.
3. Исследовано неоднородное магнитное состояние в допированных электронами манганитах $\text{CaMnO}_{3-\delta}$, $\text{SrMnO}_{3-\delta}$, $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{MnO}_3$. Методом ЯМР на ядрах кислорода выполнено прямое детектирование магнитного полярона малого радиуса в антиферромагнитной фазе оксида CaMnO_3 . На основе данных магнитной восприимчивости и изотропного сдвига на ядрах кислорода установлено, что при температуре ниже $T \approx 160 \text{ K}$ в соединении $\text{CaMnO}_{3-\delta}$ в парамагнитной фазе происходит зарождение наноразмерных магнитных кластеров (поляронов). Получены оценки времени диффузионных междоузельных перескоков полярона для $\text{CaMnO}_{3-\delta}$, $\text{SrMnO}_{3-\delta}$. Экспериментально установлено неоднородное магнитное состояние в кубических манганитах с разной степенью и типом допирования $\text{SrMnO}_{3-\delta}$, $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{MnO}_3$. Показано, что при малом допировании лантаном в соединениях $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{MnO}_3$ 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 $^{16}\text{O} \rightarrow ^{18}\text{O}$ на контролируемое внешним магнитным полем фазовое расслоение в соединении $(\text{La}_{0.25}\text{Pr}_{0.75})_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$. По данным ЯМР ^{55}Mn определена область устойчивости основного состояния антиферромагнитного изолятора, возникающего в манганите $(\text{La}_{0.25}\text{Pr}_{0.75})_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}^{18}\text{O}_3$ при изотопическом замещении. Выявлено, что после непродолжительного выдерживания образца $(\text{La}_{0.25}\text{Pr}_{0.75})_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$, обогащенного изотопом ^{18}O , в магнитном поле $H_o > 55 \text{ кЭ}$, 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 LiCu_2O_2 и NaCu_2O_2 и их изменения под влиянием внешнего магнитного поля, направленного вдоль различных осей кристалла. Установлены различия пространственных ориентаций магнитных моментов в изоструктурных соединениях LiCu_2O_2 и NaCu_2O_2 .
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.

Список публикаций

1. Spatial distribution of the doped electrons in cubic $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{MnO}_3$ ($x \leq 0.04$) oxides probed by ^{87}Sr NMR / A. Germov, A. Trokiner, Z. Volkova, K. Mikhalev, A. Gerashenko, S. Verkhovskii, A. Korolev, I. Leonidov, E. Konstantinova, V. Kozhevnikov *Phys. Rev. B.* — 2017. — Sep. — Vol. 96. — P. 104409.
2. ^{17}O NMR study of the doped electrons in lightly oxygen-deficient cubic SrMnO_3 / 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.
3. Неоднородное магнитное состояние в электронно-допированном манганите $\text{Sr}_{0.98}\text{La}_{0.02}\text{MnO}_3$ по данным ЯМР ^{55}Mn / А. Ю. Гермов, К. Н. 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.
4. Магнитная структура низкоразмерного магнетика NaCu_2O_2 : Исследование методами ЯМР $^{63,65}\text{Cu}$, ^{23}Na / А. Ф. Садыков, 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. — С. 990–1001.
5. 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.
6. Melting of the orbital order in LaMnO_3 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.
7. Магнитная структура низкоразмерного мультиферроика LiCu_2O_2 : исследование методами ЯМР $^{63,65}\text{Cu}$, ^7Li . / А.Ф. Садыков, 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. — С. 753–761.
 8. NMR study of a ^{17}O enriched LaMnO_3 stoichiometric crystal / L. Pinsard-Gaudart, A. Trokiner, S. Verkhovskii, A. Gerashenko, N. Dragoe // [Solid State Communications](#). — 2011. — Vol. 151, no. 24. — P. 1968–1971.
 9. Исследование спиральной магнитной структуры квазиодномерного мультиферроика LiCu_2O_2 методами ЯМР $^{63,65}\text{Cu}$ / 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, no. 8. — С. 527–531.
 10. ^{17}O NMR evidence for vanishing of magnetic polarons in the paramagnetic phase of ceramic CaMnO_3 / 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.
 11. Magnetic polarons in antiferromagnetic CaMnO_{3-x} ($x < 0.01$) probed by ^{17}O 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.
 12. ^{17}O 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.
 13. Charge-ordered state in half-doped Bi-based manganites studied by ^{17}O and ^{209}Bi 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.
 14. Temperature dependence of the sublattice magnetization of the infinite-layer antiferromagnet SrCuO_2 / 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.
 15. Ближний магнитный порядок в $\text{LaMn}(\text{O}_{1-x}\text{F}_x)_3$ по данным ЯМР ^{39}La , ^{19}F / К. Н. Михалев, С. А. Лекомцев, А. П. Геращенко, А. Ю. Якубовский, А. Р. Кауль // Письма в ЖЭТФ. — 2003. — Том. 77. — С. 475–478.
 16. Field-controlled magnetic phase separation in $(\text{La}_{0.25}\text{Pr}_{0.75})_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}^{18}\text{O}_3$

- probed by ^{55}Mn NMR / A. Gerashenko, Y. Furukawa, K. Kumagai, S. Verkhovskii, K. Mikhalev and A. Yakubovskii // [Phys. Rev. B.](#) — 2003. — May. — Vol. 67. — P. 184410. —
17. Charge and orbital ordering in $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ studied by ^{17}O NMR / A. Yakubovskii, A. Trokiner, S. Verkhovskii, A. Gerashenko, D. Khomskii // [Phys. Rev. B.](#) — 2003. — Feb. — Vol. 67. — P. 064414–064421.
 18. 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.
 19. ^{207}Pb and ^{17}O NMR study of the electron density distribution in the metallic phase of $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ / 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.
 20. Reduction in the electron density of states in superconducting MgB_2 disordered by neutron irradiation: ^{11}B and ^{25}Mg 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.
 21. Локальные особенности неоднородного магнитного состояния в LaMnO_3 с отклонениями от стехиометрии по данным ЯМР ^{139}La , ^{55}Mn / К.Н. Михалев, С.А. Лекомцев, А.П. Геращенко, В.В. Сериков, И.А. Фогель, А.Р. Кауль // [ФММ.](#) — 2002. — Т. 93. — С. 32–41.
 22. Микроскопическое фазовое расслоение в монокристалле $\text{La}_{0.9}\text{MnO}_3$ по данным ЯМР ^{139}La , ^{55}Mn 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, no. 12. — С. 867–871.
 23. Influence of the doping level on the charge distribution among the inequivalent CuO_2 layers in $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10-d}$: 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.
 24. 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.

Отпечатано на Ризографе ИФМ УрО РАН Тираж 100 экз. Заказ 5.

Объем 1 печ. л. Формат $60 \times 84 \frac{1}{16}$.

620108, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, 18