

## Сверхтонкие взаимодействия на ядре иона лантана в соединении $\text{LaMnO}_3$

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

*Уральский государственный университет, пр. Ленина, 51, г. Екатеринбург, 620083, Россия*

E-mail: polina.agzamova@usu.ru

Статья поступила в редакцию 7 сентября 2006 г.

Исследовано влияние орбитальной и магнитной структур на сверхтонкое взаимодействие ядерного момента ионов лантана с магнитной подсистемой ионов марганца в  $\text{LaMnO}_3$ . Построена температурная зависимость спектра ядерного магнитного резонанса в поликристаллическом образце, находящемся во внешнем магнитном поле. Показано, что определяющую роль играет анизотропное сверхтонкое взаимодействие, обусловленное поляризацией внешних электронных  $p$ -оболочек лантана. Представленная модель позволяет правильно описать экспериментальные данные.

Досліджено вплив орбітальної й магнітної структур на надтонку взаємодію ядерного моменту іонів лантану з магнітною підсистемою іонів марганцю в  $\text{LaMnO}_3$ . Побудовано температурну залежність спектра ядерного магнітного резонансу у полікристалічному зразку, який знаходиться в зовнішньому магнітному полі. Показано, що головну роль відіграє анізотропна надтонка взаємодія, яка обумовлена поляризацією зовнішніх електронних  $p$ -оболонки лантану. Подана модель дозволяє правильно описати експериментальні дані.

PACS: 71.70.Ej Спин-орбитальное взаимодействие, расщепление Зеемана и Штарка, эффект Яна–Теллера;  
75.47.Lx Манганиты;  
75.25.+z Расположение спинов в магнитоупорядоченных материалах (включая исследования при помощи нейтронов и спин-поляризованных электронов, рассеяние синхротронного рентгеновского излучения и т.д.);  
76.60.–k Ядерный магнитный резонанс и релаксация.

Ключевые слова: сверхтонкие взаимодействия, ядерный магнитный резонанс, манганиты.

### Введение

Манганиты лантана являются в последнее время наиболее исследуемыми соединениями. Это связано, прежде всего, с наблюдаемым в манганитах эффектом колоссального магнитосопротивления (КМС), а также разнообразием их физических и магнитных свойств.

Существует множество экспериментальных методов для исследования различных свойств манганитов. В качестве метода исследования локальной структуры применяется ядерный магнитный резонанс (ЯМР), позволяющий охарактеризовать тип как кристаллической, так и магнитной структуры, реализуемой в кристалле (см. рис. 1). При этом ЯМР, наблюдаемый на магнитных ионах  $^{55}\text{Mn}$ , позволяет описать поведение магнитной подрешетки

иона, а ЯМР, наблюдаемый на немагнитных ионах  $^{139}\text{La}$ , позволяет сделать заключение о характеристиках магнитной структуры в целом. Экспериментально сверхтонкие взаимодействия в манганитах лантана исследованы в работах [1–4].

Для объяснения имеющихся экспериментальных данных по ЯМР необходимо проанализировать влияние орбитальной структуры на формирование спектра ядерного магнитного резонанса, исследовать поведение манганита лантана как монокристалла, так и поликристаллического образца, как при нулевом магнитном поле, так и во внешнем магнитном поле.

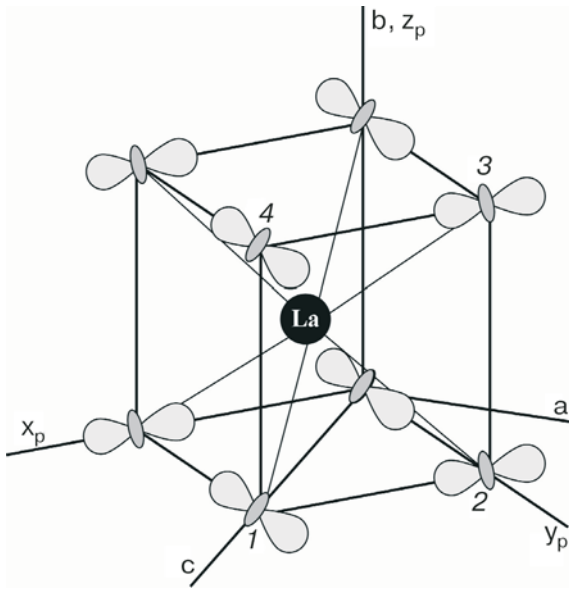


Рис. 1. Кристаллическая и орбитальная структуры чистого манганита лантана. Центральная сфера — ион лантана, ионы трехвалентного марганца изображены в виде распределения электронных плотностей. Ионы кислорода опущены. Цифрами обозначены номера орбитальных и магнитных подрешеток.  $(x_p, y_p, z_p)$  — псевдокубическая система координат,  $(a, b, c)$  — орторомбическая система координат.

### Сверхтонкое взаимодействие

Для описания спектра ЯМР, наблюдаемого на ядре  $\text{La}$  в орторомбической системе координат, использован спин-гамильтониан вида

$$\hat{H} = \nu_Q [(3I_z^2 - I(I-1)) + \eta(I_x^2 - I_y^2)] - \gamma \hbar (\mathbf{H}_{\text{ex}} + \mathbf{H}_{\text{dip}} + \mathbf{H}_{\text{hf}}) \mathbf{I}, \quad (1)$$

где  $I = 7/2$  спин ядра  $^{139}\text{La}$ ;  $\gamma = 6,0145$  МГц/Тл — ядерное гиромагнитное отношение для  $^{139}\text{La}$ ;  $\mathbf{H}_{\text{ex}}$  — внешнее магнитное поле,  $\mathbf{H}_{\text{dip}}$  — поле, индуцированное диполь-дипольным взаимодействием ядра с окружающими магнитными ионами,  $\mathbf{H}_{\text{hf}}$  — поле, обусловленное сверхтонким взаимодействием (СТВ) с ближайшими ионами марганца;  $\nu_Q$  — константа ядерного квадрупольного взаимодействия и  $\eta$  — параметр асимметрии тензора ядерного квадрупольного взаимодействия.

Положение иона лантана описывается точечной группой симметрии  $C_h$ . Поэтому в орторомбической системе координат индуцированное поле, связанное со сверхтонким взаимодействием, выраженное через компоненты векторов магнитных структур, приобретает вид

$$\mathbf{H}_{\text{hf}} = (B^F \mathbf{F} + B^C \mathbf{C} + B^A \mathbf{A} + B^G \mathbf{G}), \quad (2)$$

$$B^F = \begin{pmatrix} B_{xx}^F & 0 & B_{xz}^F \\ 0 & B_{yy}^F & 0 \\ B_{zx}^F & 0 & B_{zz}^F \end{pmatrix}, \quad B^C = \begin{pmatrix} B_{xx}^C & 0 & B_{xz}^C \\ 0 & B_{yy}^C & 0 \\ B_{zx}^C & 0 & B_{zz}^C \end{pmatrix},$$

$$B^A = \begin{pmatrix} 0 & B_{xy}^A & 0 \\ B_{yx}^A & 0 & B_{yz}^A \\ 0 & B_{zy}^A & 0 \end{pmatrix}, \quad B^G = \begin{pmatrix} 0 & B_{xy}^G & 0 \\ B_{yx}^G & 0 & B_{yz}^G \\ 0 & B_{zy}^G & 0 \end{pmatrix},$$

$$\mathbf{F} = \mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2 + \mathbf{S}_3 + \mathbf{S}_4, \quad \mathbf{A} = \mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2 - \mathbf{S}_3 - \mathbf{S}_4,$$

$$\mathbf{G} = \mathbf{S}_1 - \mathbf{S}_2 + \mathbf{S}_3 - \mathbf{S}_4, \quad \mathbf{C} = \mathbf{S}_1 - \mathbf{S}_2 - \mathbf{S}_3 + \mathbf{S}_4.$$

Найдем значения коэффициентов. Эффективный гамильтониан СТВ на ядре лантана для пары лантан — марганец зависит от спинового состояния марганца. Вид гамильтониана выбирается, исходя из условия совпадения значений сверхтонких полей, полученных методом молекулярных орбиталей, и значений, рассчитанных посредством эффективного гамильтониана. В локальной системе координат с осью  $Oz$ , ориентированной вдоль оси связи, эффективный гамильтониан можно представить в виде суммы изотропного и анизотропного вкладов:

$$\hat{H}_{\text{hf}}^{\text{eff}} = B^{\text{is}} \frac{1}{2S} (\mathbf{I} \cdot \mathbf{S}) + B^{\text{an}} \frac{1}{2S} [3I_z S_z - (\mathbf{I} \cdot \mathbf{S})], \quad (3)$$

где  $B^{\text{is}}$  — оператор изотропного СТВ, связанный с поляризацией  $s$ -оболочек лантана;  $B^{\text{an}}$  — оператор анизотропного СТВ, связанный с поляризацией  $p$ -оболочек;  $S$  — спин марганца. Для учета влияния всех ближайших ионов марганца преобразуем локальную систему координат для каждого иона марганца к орторомбическим осям и воспользуемся суперпозиционной моделью. В полученной системе координат коэффициенты из (2), связанные с анизотропным вкладом и записанные в единицах  $a_p$ , принимают значения  $B_{xx}^C = \mp 0,66$ ,  $B_{zz}^C = \pm 0,65$ ,  $B_{xy}^A = B_{yx}^A = 0,02$ ,  $B_{yz}^A = B_{zy}^A = \pm 0,05$ ,  $B_{yx}^G = B_{xy}^G = \pm 0,07$ ,  $B_{yz}^G = B_{zy}^G = 0,06$  (выбор знаков описывает два неэквивалентных центра лантана). Изотропное СТВ определяет значение коэффициентов  $B_{xx}^F = B_{yy}^F = B_{zz}^F = 2a_s$ . Все величины рассчитаны в соответствии с кристаллической структурой [5].

С учетом магнитной ( $A_x F_y G_z$ ) структуры соединения [6] на ядре лантана возникает индуцированное магнитное поле, определяемое двумя вкладками:

$$H_y^{\text{hf}} = \frac{1}{-\gamma \hbar} (0,02 A_x a_p + 2 F_y a_s). \quad (4)$$

Поскольку  $(F_y/A_x) \cong 10^{-2}$ , то в отсутствие внешнего магнитного поля вклады сравнимы по величине. Дополнительный вклад, пропорциональ-

ный компоненте  $A_x$ , появляется при учете поляризации  $p$ -оболочек лантана. Конкретный вид этого вклада определяется орбитальной структурой соединения.

### Результаты и обсуждение

В работе [3] исследован спектр поликристаллического образца  $\text{LaMnO}_3$  в нулевом внешнем магнитном поле и получены параметры локальных электрического и магнитного полей для центра  $^{139}\text{La}$   $\nu_Q = 3,8$  МГц,  $\eta = 0,92$ ,  $H_{hf} = 3,5$  кЭ,  $H_{dip} = 0,7$  кЭ, направление локального магнитного поля совпадает с направлением орторомбической оси  $b$ . В рамках описанной выше модели расчета индуцированного магнитного поля на ядре лантана нами рассчитаны значения локальных полей для каждой ориентации внешнего магнитного поля и построен спектр поликристаллического образца. При низких температурах в нашей модели линия спектра имеет ассиметричную форму, при повышении температуры происходит сужение линии, связанное с исчезновением анизотропного локального магнитного поля, и переход формы линии к более симметричному виду. Результаты расчета температурной зависимости спектра ЯМР в приближении, учитывающем влияние как изотропного, так и анизотропного СТВ для поликристаллического образца, помещенного во внешнее магнитное поле 9 Тл, представлены на рис. 2. Эффекты сдвига частот и изменения формы линии описаны в работе [2]. Оба этих эффекта связаны с уменьшением величины подрешеточной намагниченности кристалла с ростом температуры. Кроме того, как видно на рисунке, при всех темпе-

ратурах линия имеет широкое основание, связанное с усреднением ядерного квадрупольного взаимодействия. Размер основания определяется частотой ядерного квадрупольного взаимодействия.

Следует отметить, что описание спектра ЯМР, наблюдаемого на ядре  $^{139}\text{La}$  в поликристаллическом образце во внешнем магнитном поле в модели изотропного СТВ, дает завышенный сдвиг по частоте и не позволяет правильно описать экспериментальные значения. Для оптимального описания спектров резонанса в произвольном внешнем магнитном поле необходимо учесть анизотропное СТВ.

### Заключение

В работе представлена модель расчета магнитной структуры и параметров СТВ на ядре  $^{139}\text{La}$  для соединения  $\text{LaMnO}_3$ . Общепринятый подход дополнен анизотропным вкладом в СТВ. Орбитальная структура соединения определяет тип магнитной структуры и вид анизотропного магнитного поля на ядре лантана. Предложенная схема расчета позволяет описать спектр ЯМР для поликристаллического образца, помещенного во внешнее магнитное поле.

1. К.Н. Михалев и др., *Письма в ЖЭТФ* **72**, 599 (2000).
2. К.Н. Михалев, С.А. Лекомцев, А.П. Геращенко, В.В. Сериков, И.А. Фогель, А.Р. Кауль, *ФММ* **93**, 322 (2002).
3. K. Kumagai, A. Iwai, Y. Tomioka, H. Kuwahara, Y. Tokura, and A. Yakubovskii, *Phys. Rev.* **B59**, 97 (1999).
4. G. Allodi, R. De Renzi, G. Guidi et al., *Phys. Rev.* **B56**, 6036 (1997).
5. J.A. Alonso, M.J. Lope, and M.T. Casais, *Inorg. Chem.* **39**, 917 (2000).
6. Л.Э. Гончарь, А.Е. Никифоров, С.Э. Попов, *ЖЭТФ* **91**, 1221 (2000).

### Hyperfine interaction on lanthanum ion nucleus in $\text{LaMnO}_3$

P.A. Agzamova, Yu.V. Leskova, A.E. Nikiforov, L.E. Gonchar', and S.E. Popov

The influence of orbital and magnetic structures on the hyperfine interaction between the nuclear magnetic moment of lanthanum ions and the magnetic subsystem of manganese ions in  $\text{LaMnO}_3$  is investigated. A temperature dependence of the nuclear magnetic resonance spectrum of the polycrystal in external magnetic field is constructed. It is shown that the anisotropic hyperfine interaction, caused by the lanthanum external  $p$ -shells polarization, plays a major role.

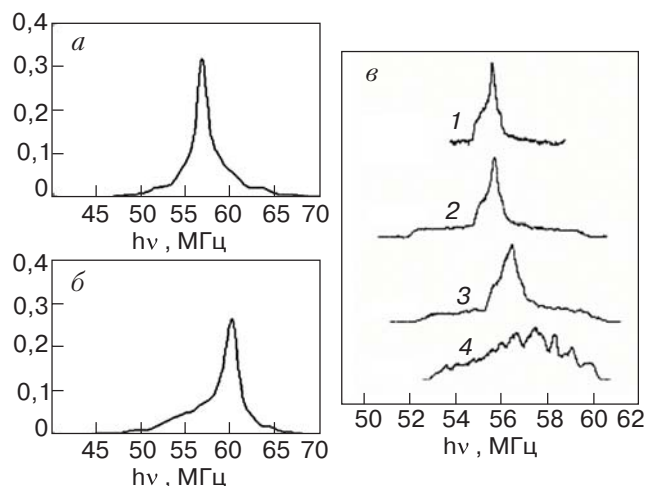


Рис. 2. Спектр ЯМР иона  $^{139}\text{La}$  в соединении  $\text{LaMnO}_3$  во внешнем магнитном поле 9 Тл, рассчитанный с учетом изотропного и анизотропного вкладов в СТВ, при  $T$ , К: 142 (а), 45 (б), описанный в работе [2] при  $T$ , К: 360 (1), 300 (2), 150 (3) и 20 (4) (в).

This model makes it possible to describe adequately the experimental data.

PACS: 71.70.Ej Spin-orbit coupling, Zeeman and Stark splitting, Jahn-Teller effect; 75.47.Lx Manganites;

**75.25.+z** Spin arrangements in magnetically ordered materials (including neu-

tron and spin-polarized electron studies, synchrotron-source x-ray scattering, etc.);

**76.60.-k** Nuclear magnetic resonance and relaxation.

Keywords: hyperfine interaction, nuclear magnetic resonance, manganites.