

На правах рукописи

ГЕРМОВ Александр Юрьевич

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

01.04.11 – физика магнитных явлений

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Екатеринбург – 2018

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

Научный руководитель:

Михалёв Константин Николаевич, доктор физико-математических наук, заведующий лабораторией кинетических явлений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН, г. Екатеринбург.

Официальные оппоненты:

Денисова Татьяна Александровна, доктор химических наук, главный научный сотрудник, ученый секретарь Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук, г. Екатеринбург.

Гончарь Людмила Эдуардовна, кандидат физико-математических наук, доцент кафедры «Естественнонаучные дисциплины» Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования Уральского государственного университета путей сообщения, г. Екатеринбург.

Ведущая организация:

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Казанский (Приволжский) федеральный университет», г. Казань.

Защита состоится «5» октября 2018 г. в 14:00 часов на заседании диссертационного совета Д 004.003.01 при ФГБУН Институте физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН по адресу: 620108, г. Екатеринбург, ул. С.Ковалевской, 18.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБУН Института физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН и на сайте www.imp.uran.ru.

Автореферат разослан « » июня 2018 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
доктор физико-математических наук

Чарикова Татьяна Борисовна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Магнитные оксиды на основе марганца исследуются уже на протяжении 70 лет, однако, особый интерес к ним возник после открытия явления колоссального магнитосопротивления. Большое количество публикаций, посвященных исследованию этих соединений, связано не только с техническими приложениями, но и с тем, что манганиты являются хорошими модельными объектами при изучении фундаментальных особенностей сильнокоррелированных систем: вопросы о разнообразии магнитных состояний, взаимосвязи электронных и структурных свойств по сей день остаются открытыми.

Многочисленные результаты исследований свидетельствуют о том, что в дырочно-допированных манганитах однородное состояние электронной системы является неустойчивым и демонстрирует тенденцию к фазовому расслоению на ферромагнитные металлические и антиферромагнитные зарядово- и орбитально-упорядоченные области. Разнообразие магнитных свойств сильно зависит от концентрации и типа (дырочное или электронное) допирования. Помимо этого, на степень локализации электронов сильное влияние оказывает кристаллическая структура манганита. Например, было показано, что для электронно-допированных манганитов $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{MnO}_3$ ($x < 0.04$) со структурой кубического перовскита наблюдается металлическое поведение электросопротивления ($d\rho/dT > 0$) [1], объясняемое формированием уникальной однородной фазы антиферромагнитного металла. Увеличение x приводит к полупроводниковым составам манганита, $x > 0.04$, с более низкой симметрией кристаллической решетки.

До настоящего времени кубические манганиты исследовались только традиционными макроскопическими методиками. Более детальную информацию, однако, позволяют получить локальные методы, такие, как ядерный магнитный резонанс (ЯМР). Так, например, ЯМР на ядрах ^{55}Mn позволяет определить тип дальнего магнитного порядка в наноразмерных магнитных областях, а ЯМР на ядрах ^{139}La – проследить за эволюцией зарядового распределения и анализировать степень локализации электронных состояний в исследуемых манганитах [2].

Таким образом, привлечение методов ЯМР для исследования магнитного состояния и процессов электронной локализации в

кубических электронно-допированных манганитах является весьма актуальным.

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

Задачи настоящей работы состояли в следующем:

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

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

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

В настоящей работе были получены и выносятся на защиту следующие **новые научные результаты и положения**:

1. В электронно-допированных кубических манганитах $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.02, 0.04$) в области магнитного упорядочения реализуется неоднородное магнитное состояние, представляющее собой антиферромагнитную решетку с ферромагнитными нанообластями.

2. В кубических манганитах $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.02, 0.04$) реализуется неоднородное распределение электронной плотности по кристаллу, которое проявляется в формировании областей с повышенной электронной плотностью вблизи ионов La. Эти области перекрываются, обеспечивая металлический характер проводимости. С понижением температуры эти области занимают весь объём кристалла.

3. В кубических манганитах $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0, 0.02$) часть электронов локализуется в области температур $T < 80$ К, формируя ферромагнитные нанообласти. В $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.02$) эти ферромагнитные нанообласти формируются вблизи ионов La, и их

можно рассматривать как связанные магнитные поляроны с $p_{\text{eff}} = 23 \pm 5 \mu_B$ и энергией образования $E_a = 40 \pm 4$ мэВ.

4. В кубическом соединении $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.02$) формируются две фракции электронов: локализованные и делокализованные. Делокализованные электроны обеспечивают металлический характер проводимости.

Научная и практическая значимость работы.

1. Полученные в работе результаты расширяют представление об особенностях формирования неоднородного магнитного состояния, электронного транспорта и уточняют фазовую диаграмму электронно-допированных кубических манганитов.

2. Продемонстрирована эффективность использования методов ЯМР для изучения наноразмерных магнитных и зарядовых неоднородностей, которые реализуются в электронно-допированных кубических манганитах $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{MnO}_3$ ($x \leq 0.04$).

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

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

Апробация результатов. Материалы диссертации докладывались и обсуждались на следующих конференциях: XVIII, XIX International Youth Scientific School “Actual Problems of Magnetic Resonance and its Application” (Казань, КФУ, 2015 и 2016 гг.); XV, XVI, XVIII Всероссийской школе-семинаре по проблемам физики

конденсированного состояния вещества (Екатеринбург, ИФМ УрО РАН, 2014, 2015 и 2017 гг.), Международная зимняя школа физиков-теоретиков «Коуровка – XXXVI» (Верхняя Сысерть, ИФМ УрО РАН, 2016); Школа-конференция молодых ученых «Проблемы физики твердого тела и высоких давлений» (Сочи, Институт физики высоких давлений РАН, 2015); «Научная сессия Института физики металлов УрО РАН по итогам 2016 года» (Екатеринбург, ИФМ УрО РАН, 2016); «Проблемы физики твердого тела и высоких давлений. Идеи и методы физики конденсированного состояния, II» (Сочи, ФИАН, 2017).

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

Публикации по результатам работы. Материалы диссертации опубликованы в 12 печатных работах. В том числе в 3 статьях в рецензируемых журналах, включенных в Перечень рецензируемых научных изданий ВАК [A1 – A3] и 8 тезисах докладов [A5 – A12].

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

СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении обоснована актуальность исследуемой проблемы, сформулированы цель и задачи диссертационной работы, научная новизна, практическая ценность и положения, выносимые на защиту, и приводятся сведения о публикациях и апробации работы.

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

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

В третьей главе приводятся данные аттестации образцов магнитометрическими методами, а также представлены результаты исследования магнитного состояния с помощью ЯМР ^{55}Mn в $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0, 0.02, 0.04$).

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

Температура перехода в антиферромагнитную фазу, T_N , определялась по положению максимума производной магнитной восприимчивости по температуре $d\chi/dT$ (вставка на рисунке 1). Значения температур Нееля, T_N , приведены ниже в таблице 1.

Полученные величины согласуются с данными дифракции нейтронов для исходного, SrMnO_3 , образца [3], а также с результатами магнитных измерений на монокристаллических образцах $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{MnO}_3$ [1].

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

Соединение	SrMnO_3	$\text{Sr}_{0,98}\text{La}_{0,02}\text{MnO}_3$	$\text{Sr}_{0,96}\text{La}_{0,04}\text{MnO}_3$
T_N (K)	238 ± 2	230 ± 5	200 ± 10

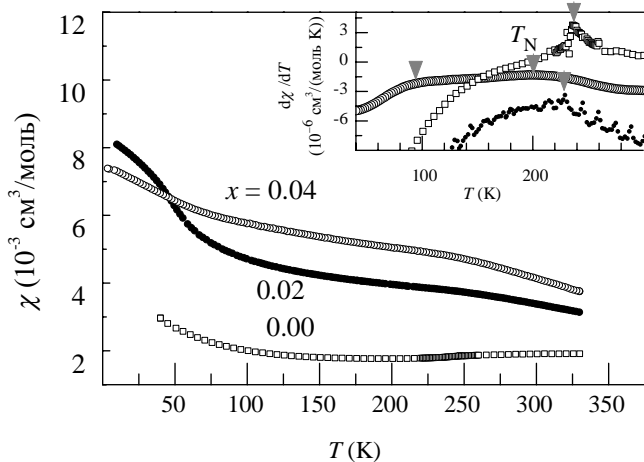


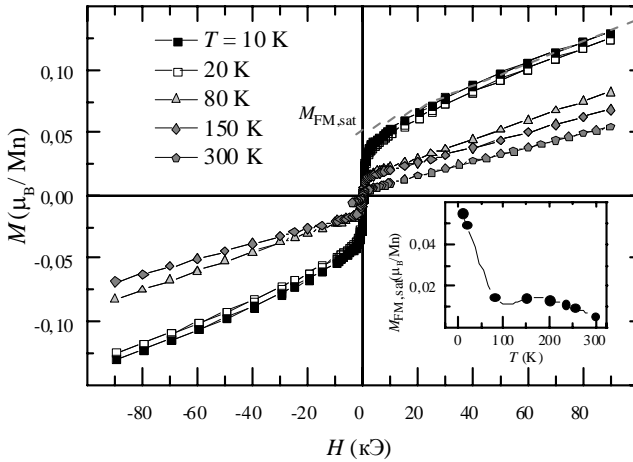
Рисунок 1 – Температурная зависимость магнитной восприимчивости, $\chi(T)$, оксидов $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0$ (\square), 0.02 (\bullet), 0.04 (\circ)), полученная охлаждением в магнитном поле $H = 90$ кЭ. Вставка: производная $d\chi/dT$ в зависимости от температуры; стрелки указывают на точку фазового перехода, T_N .

Кривые намагничивания для исходного соединения SrMnO_3 , полученные после охлаждения в магнитном поле $H = 50$ кЭ имеют нелинейную зависимость намагниченности при $T < 40$ К, что свидетельствует о наличии статической ФМ компоненты в АФ фазе.

Кривые перемагничивания для $x = 0.02$ получены после охлаждения от 330 К до 10 К в магнитном поле $H = 90$ кЭ (рисунок 2).

Аналогичные зависимости наблюдаются для $x = 0.04$. Полевую зависимость намагниченности $M(H)$ в антиферромагнитной (АФ) фазе можно представить в виде суммы двух вкладов: $M(H) = M_{AF} + M_{FM}$, где линейная часть намагниченности M_{AF} , соответствует подкосу АФ решетки в сильном магнитном поле. Подкос АФ решетки при $T > 80$ К приблизительно одинаковый для $x = 0.02$ и $x = 0$, судя по наклону $M_{AF}/H = 6 \cdot 10^{-4}$ ($\mu_B/(\text{Mn кЭ})$).

Рисунок 2 – Зависимости намагниченности от магнитного поля $M(H)$ для $\text{Sr}_{0.98}\text{La}_{0.02}\text{MnO}_3$ при температурах от 10 К до 300 К. На вставке изображена температурная зависимость намагниченности насыщения $M_{FM,sat}$ ферромагнитной компоненты намагниченности.



Нелинейная по полю ферромагнитная (ФМ) компонента $M_{FM}(H) = M(H) - M_{AF}(H)$ выходит на насыщение $M_{FM,sat}$ при $H > 30$ кЭ. Температурная зависимость $M_{FM,sat}$, (вставка на рисунке 3.4) имеет несколько существенных особенностей: с ростом температуры около $T \approx 80$ К происходит резкое уменьшение $M_{FM,sat}$; при температурах выше T_N вклад ферромагнитной компоненты намагниченности не исчезает $|M_{FM,sat}| > 0$; наблюдается очень малая величина гистерезиса, $\Delta H < 80$ Э, во всём диапазоне температур.

По спектрам ^{55}Mn (рисунок 3), полученным в нулевом внешнем магнитном поле для трёх образцов $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{MnO}_3$ с различной степенью допирования, можно утверждать, что наблюдаются две неоднородно уширенные линии. Линия (AFM), максимум которой соответствует ларморовской частоте $^{55}\nu_L = (^{55}\gamma/2\pi)^{55}h_{loc,i} = 264$ МГц, обусловлена

сигналом от ионов Mn^{4+} , формирующих АФ порядок в данных манганитах [2,3]. Менее интенсивная линия (FM) сдвинутая в область более высоких частот (от 360 до 400 МГц) относится к ферромагнитным областям. Обычно сигнал в этой области частот в допированных манганитах соответствует проводящим областям с ФМ упорядочением [2,4]. В этих областях дальний ФМ порядок возникает в результате двойного обмена, предполагающего очень быстрые флуктуации $Mn^{3+} \leftrightarrow Mn^{4+}$ валентного состояния ионов марганца.

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

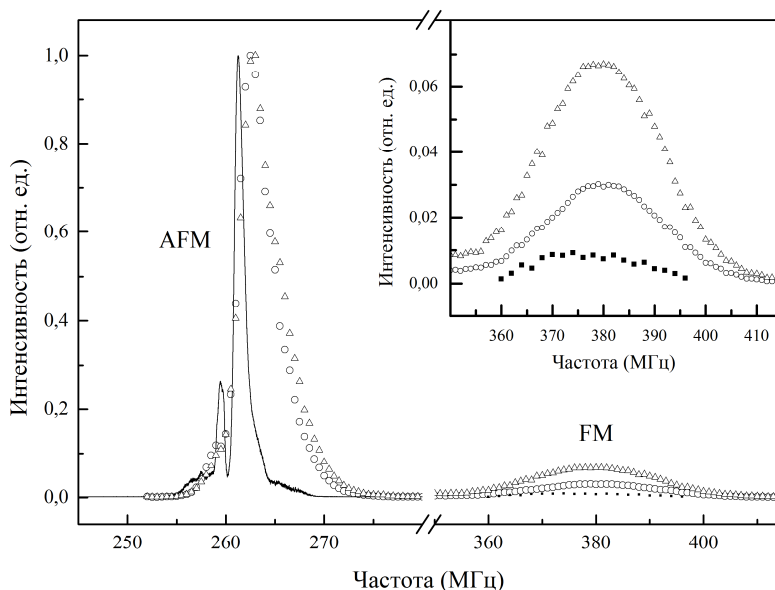


Рисунок 3 – Спектры ЯМР ^{55}Mn в $Sr_{1-x}La_xMnO_3$: $x = 0$ (■), 0.02 (○), 0.04 (Δ), зарегистрированные в локальном поле при $T = 4.2$ К. АФМ и FM обозначены линии Mn, относящиеся к антиферромагнитному и ферромагнитному упорядочению соответственно. На вставке изображена линия FM в увеличенном масштабе.

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

Поскольку в области температур $T < 80$ К намагничивание ФМ областей происходит подобно наблюдаемому для ансамбля однодоменных наночастиц с пренебрежимо малой анизотропией формы, то для термически неустойчивых областей, как для суперпарамагнитных частиц из наклона функции Ланжевена в слабых магнитных полях, $M = (p_{eff}^2/3k_B)H/T$, вычислена величина эффективного магнитного момента ФМ домена $p_{eff} = 23 \pm 5 \mu_B$. Можно считать, что локализованный близи лантана электрон, вызывая переворот спинов четырех ионов $Mn^{4+}(\uparrow)$, формирует связанный магнитный полярон с $m_{MP} = 25 \mu_B$.

В четвертой главе обсуждаются спектры ЯМР ^{87}Sr , ^{139}La в парамагнитной и магнитоупорядоченной областях исследуемых соединений. Подробно проанализированы и смоделированы основные параметры спектров ЯМР, и показано, как распределена электронная плотность по кристаллу. Прослеживается эволюция магнитного состояния и зарядового распределения при понижении температуры.

На рисунке 4 приведены спектры ЯМР ^{87}Sr , полученные в поликристаллических образцах манганитов $Sr_{1-x}La_xMnO_3$ ($x = 0.00, 0.02, 0.04$). Спектры состоят из линии центрального перехода ($m_1 = -1/2 \leftrightarrow +1/2$), расположенной на широком пьедестале неразрешенных сателлитных линий остальных ($2I - 1 = 8$) переходов.

Для всех трёх образцов подобная неразрешенная структура спектра ЯМР квадрупольных ядер ($I > 1/2$), свидетельствует о сохранении в среднем по кристаллу кубической структуры, что согласуется с данными рентгеновской дифракции.

В La-содержащих манганитах $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.02, 0.04$) линия ЯМР ^{87}Sr имеет асимметричную форму из-за наличия спектральных компонент с большей величиной локального магнитного поля (рисунок 4 b,c). Времена спин-спиновой релаксации вдоль профиля линии отличаются примерно в 4 раза. Это позволяет утверждать, что спектры на рисунке 4b,c состоят как минимум из двух компонент.

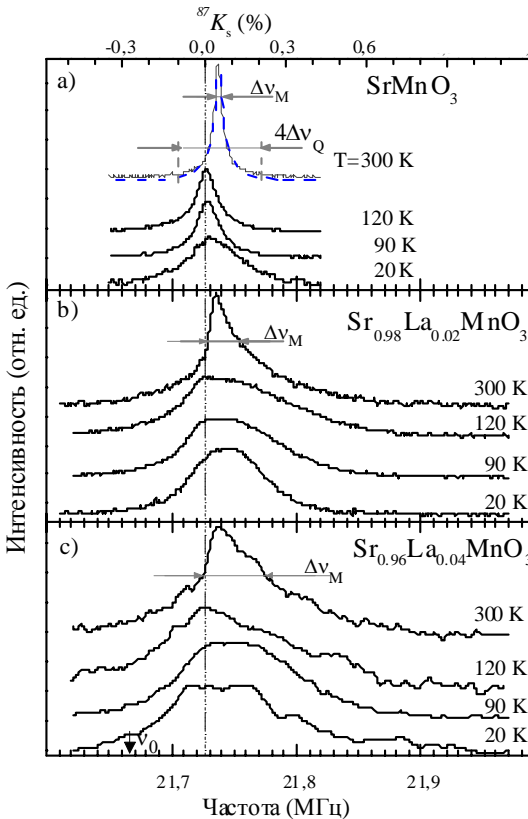


Рисунок 4 – Спектры ЯМР ^{87}Sr , полученные в магнитном поле $H = 117.468$ кЭ на поликристаллических образцах $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0, 0.02, 0.04$) при $T = 300; 120; 90$ и 20 К. Пунктирной линией в верхней части рисунка обозначен расчетный ЯМР спектр ^{87}Sr , включающий все переходы ($x = 0; T = 300$ К) с $\nu_Q = 0$, шириной на половине высоты $\Delta \nu_M$ центрального перехода $m_I = -1/2 \leftrightarrow +1/2$, шириной $\Delta \nu_Q$ на половине высоты сателлитного перехода $m_I = 1/2 \leftrightarrow 3/2$.

Таким образом, можно представить каждый спектр ЯМР ^{87}Sr как суперпозицию двух линий (рисунок 5), одна из которых симметричная линия, line-1, со спиновой компонентой сдвига $^{87}K_{s1}$ и шириной $\Delta\nu_M$, соответствующая параметрам линии SrMnO_3 , а другая ассиметричная линия line-2. Следовательно, относительная интенсивность линии line-1, Int_1 , будет отражать ту долю атомов Sr, которая соответствует случаю SrMnO_3 . Интенсивность этой линии, Int_1 , снижается по мере увеличения допирования (вставка на рисунке 5а), но не зануляется при $x = 0.04$.

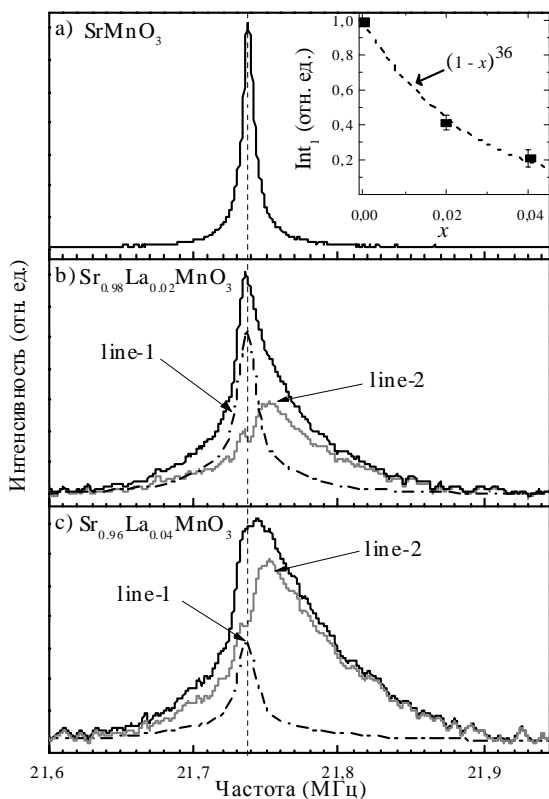


Рисунок 5 – Спектры ЯМР ^{87}Sr , полученные в магнитном поле $H = 117.468$ кЭ на поликристаллических образцах $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0$ (а), 0.02 (б), 0.04 (с)) при комнатной температуре (жирная линия). Штрихпунктирной линией (line-1) и серой линией (line-2) представлен результат обработки двумя линиями. На вставке приведена относительная интенсивность, Int_1 , линии line-1 от x и аппроксимация (пунктирная линия) биномиальным законом.

Большая величина $^{87}K_{s2}$ в неравенстве $^{87}K_{s2} > ^{87}K_{s1}$ показывает, что линия line-2 относится к ядрам Sr с большей электронной плотностью n_{eg} , по сравнению с ядрами Sr, относящимися к линии line-1. Таким образом, ион Sr, относящийся к линии line-2 составляет часть электронно-допированной области (ЭДО). Относительная интенсивность линии line-2, $Int_2 = 1 - Int_1$, в таком случае, определяет долю атомов Sr в электронно-допированной области, с наличием в этих областях ионов La^{3+} . При $T = 300$ К отмечается рост интенсивности этой линии, Int_2 , при переходе от $x = 0.02$ ($Int_2 = 0.58 \pm 0.04$) к $x = 0.04$ ($Int_2 = 0.79 \pm 0.06$) (вставка на рисунке 5а).

Исходя из однофазности исследуемых образцов, согласно данным рентгеноструктурного анализа, а также способа синтеза (золь-гель метод) можно предполагать, что атомы La распределены равномерно по всему объему образца, а точнее, по позициям Sr. Таким образом, распределение La в подрешетке Sr описывается с помощью биномиального закона, и можно оценить размер допированной области. Соответствующая кривая аппроксимации показана на вставке рисунка 5а с величиной $N = 36 \pm 3$. Заметим, что для $x = 0.02$ и $N = 36$ биномиальная вероятность $P_{1,36}$ того, что в допированной области имеется лишь один атом La заметно выше, чем вероятность $P_{2,36}$ кластера с двумя и более атомами La, $P_{1,36} > 3P_{2,36}$. Если, основываясь на предыдущих выводах о симметрии, мы будем считать допированные сферическими с одним атомом La в центре и $N = 36$ атомами Sr, то радиус области, r_0 , окажется приблизительно равным $r_0 \approx 2a$, где a – постоянная решетки.

Стоит отметить, что $N = 36$ превышает предел перколяции для трехмерной кубической решетки, $N_p = 31$ [5], и доля Sr в ЭДО, $Int_2 = 0.58 \pm 0.04$ ($x = 0.02$), превышает критическое количество узлов в задаче о протекании $X_c = 0.307$ [6]. Следовательно, уже для образца $x = 0.02$ ЭДО перекрываются, обеспечивая движение электронов на большие расстояния в кристалле. Этим можно объяснить металлическое поведение электросопротивления в монокристалле при комнатной температуре для образцов того же состава [1].

С понижением температуры, уменьшение Int_1 (рисунок 6а) свидетельствует о росте величины Int_2 , пропорциональной объему ЭДО, и означает увеличение перекрытия этих проводящих областей.

Ниже $T \approx 50$ К линия line-1 исчезает, $Int_1 = 0$ и электронно-допированные области покрывают все позиции атомов Sr (рисунок 6а).

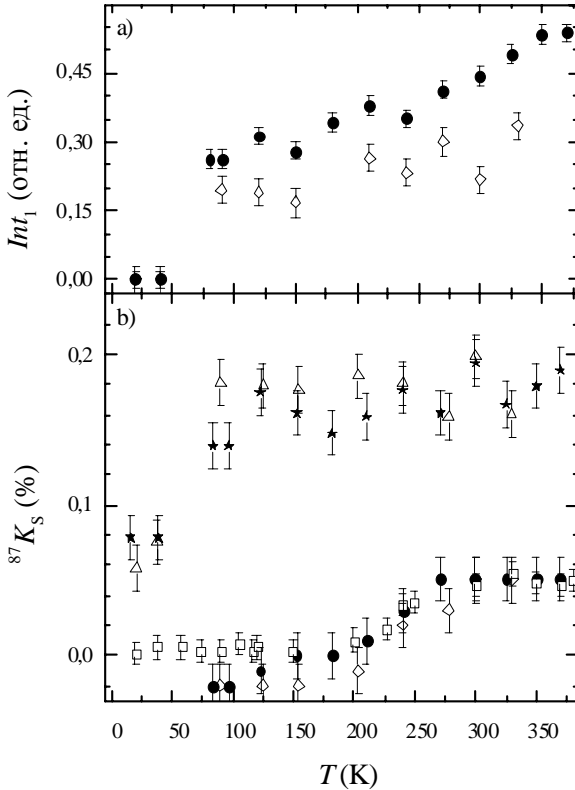


Рисунок 6 – (а)
Относительная интенсивность линии line-1, $int(\text{line-1})$, в зависимости от температуры для $\text{Sr}_{0.98}\text{La}_{0.02}\text{MnO}_3$ – (●) и $\text{Sr}_{0.96}\text{La}_{0.04}\text{MnO}_3$ – (◇).
(б) Зависимость от температуры спиновой компоненты сдвига ЯМР, $^{87}K_s$, в SrMnO_3 – (□); line-1 в $\text{Sr}_{0.98}\text{La}_{0.02}\text{MnO}_3$ – (●), $\text{Sr}_{0.96}\text{La}_{0.04}\text{MnO}_3$ – (◇); line-2 в $\text{Sr}_{0.98}\text{La}_{0.02}\text{MnO}_3$ – (*), $\text{Sr}_{0.96}\text{La}_{0.04}\text{MnO}_3$ – (△).

Стронций расположен в центре элементарной ячейки, поэтому анизотропные дипольные и сверхтонкие поля, создаваемые на ядрах ^{87}Sr ближними восемью ионами $\text{Mn}^{4+}(t_{2g}^3 e_g^0)$ и ближайшими двенадцатью ионами O^{2-} , компенсируют друг друга. Следовательно, стоит ожидать, что магнитный сдвиг ^{87}Sr ЯМР линии содержит лишь изотропную компоненту, $^{87}K_{\text{iso}}$, которая не зависит от ориентации кристаллитов в магнитном поле. Величину изотропного сдвига, $^{87}K_{\text{iso}}$, можно представить в виде:

$${}^{87}K_{iso} = {}^{87}K_0 + {}^{87}K_s, \quad (1)$$

где ${}^{87}K_0 = 0.24 \pm 0.03$ % – значение химического сдвига, ${}^{87}K_s$ – спиновый вклад в сдвиг, обусловленный, в данном случае, количеством делокализованных электронов n_{eg} [7].

Заметное уменьшение сдвига симметричной линии line-1 ${}^{87}K_{s1}$, означает снижение количества делокализованных электронов n_{eg} при понижении температуры. А при $T < 20$ К допированные электроны не вносят вклад в ${}^{87}K_{iso}$ в $SrMnO_3$ (рисунок 6b). При низких температурах в $Sr_{1-x}La_xMnO_3$ ($x = 0.02, 0.04$) позиции Sr со сдвигом K_{s2} (line-2) переходят в статические ФМ области. Остаточная величина ${}^{87}K_{s2} = 0.07 \pm 0.01$ % показывает, что около половины e_g электронов по-прежнему остаются делокализованными, поэтому при $T < 50$ К существуют две фракции e_g электронов: локализованные и делокализованные. Последние вносят существенный вклад в проводимость.

С помощью ЯМР на ядрах допированных ионов ${}^{139}La$ можно проверить, являются ли проводящие области пространственно связанными с примесями замещения или равновероятно распределены в структуре исследуемого манганита, оставаясь экранированными от примесного иона. Для выяснения этого были зарегистрированы спектры ЯМР ${}^{139}La$ в $Sr_{0.98}La_{0.02}MnO_3$, которые представляют собой неоднородно-уширенные линии (рисунок 7).

В том случае, если электронно-допированные области образуются вблизи ионов лантана, то сдвиг линии ЯМР ${}^{139}La$ (рисунок 8) должен повторять поведение магнитной восприимчивости, χ , в отличие от сдвига ${}^{87}K_{iso}$, а именно, возрастать с понижением температуры в соответствии с выражением из [8]:

$$K(\chi) = K_0 + H_{hf}\chi(T)/\mu_B, \quad (2)$$

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

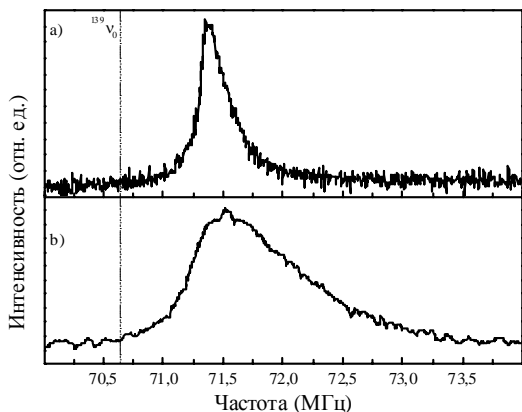


Рисунок 7 – Спектры ЯМР ^{139}La в манганите $\text{Sr}_{0.98}\text{La}_{0.02}\text{MnO}_3$ в магнитном поле $H = 117.468$ кЭ при температурах 300 К (а) и 110 К (б). Диамагнитная точка обозначена $^{139}\nu_0$ и штрихпунктирной линией.

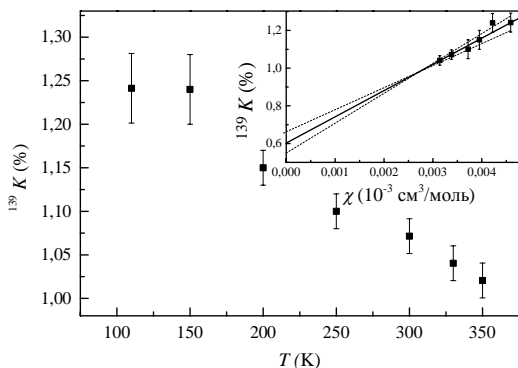


Рисунок 8 – Сдвиг ЯМР линии ^{139}La в манганите $\text{Sr}_{0.98}\text{La}_{0.02}\text{MnO}_3$ в магнитном поле $H = 117.468$ кЭ. На вставке приведена зависимость $K(\chi)$.

Оценка сверхтонкого поля, $H_{\text{hf}} = 7.8 \pm 0.2$ кЭ, которое оказалось больше, чем определенное ранее для антиферромагнетика LaMnO_3 [9] ($H_{\text{hf}} = 3.7$ кЭ), является дополнительным аргументом в пользу формирования проводящих областей вблизи атомов лантана. Также на это указывает бóльшая величина сдвига $^{139}K_{\text{iso}} > ^{87}K_{\text{iso}}$ и ширина линии ЯМР ^{139}La .

Сигнал ЯМР ^{139}La наблюдается в нулевом внешнем магнитном поле на частотах от 20 МГц до 25 МГц. Центр линии, при пересчете по формуле для ларморовской прецессии $\nu_L = ^{139}\gamma h_{\text{loc}}$, соответствует среднему локальному магнитному полю на ионе $h_{\text{loc}} = 37$ кЭ. Сам факт

обнаружения этой линии является дополнительным аргументом в пользу формирования ФМ областей вблизи атомов La.

В данной работе получено падение интенсивности сигнала не менее чем в 3 раза при увеличении температуры от 4 К до 77 К, что согласуется с уменьшением ФМ вклада в намагниченность $M_{\text{FM,sat}}$ (вставка на рисунке 2) и доли атомов ^{55}Mn в ФМ областях. Это подтверждает гипотезу о формировании поляронов при низких температурах $T < 80$ К.

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

Электроны локализируются при понижении температуры $T < 80$ К. Следует ожидать, что локализация происходит при замедлении движения делокализованных электронов. Их медленное движение должно приводить к низкочастотным флуктуациям магнитных моментов Mn. Действительно, электронная конфигурация ионов Mn меняется с характерным временем τ_{hop} , соответствующим электронным перескокам, $3t_{2g}0e_g \rightarrow 3t_{2g}1e_g \rightarrow 3t_{2g}0e_g$, создающим флуктуации локальных полей на позициях Sr, $h_{\text{loc}}(5s)$, дающих вклад в скорость спин-спиновой релаксации, $^{87}T_2^{-1}$. Эта величина, $^{87}T_2^{-1}$, не изменяется от комнатной температуры до $T \sim 150$ К, а затем увеличивается, достигая максимума при $T \approx 50$ К в $\text{Sr}_{0.98}\text{La}_{0.02}\text{MnO}_3$ (рисунок 9). При понижении температуры τ_{hop} увеличивается, и соответствующие низкочастотные флуктуации локальных полей $h_{\text{loc}}(5s)$ увеличивают скорость спин-спиновой релаксации, $^{87}T_2^{-1}$. При $T < 150$ К активационный вклад в скорость спин-спиновой релаксации возрастает по закону Аррениуса (вставка на рисунке 9).

Линейная аппроксимация (пунктирная линия) величины $(^{87}T_2^{-1})_a$ при $T > 50$ К дает оценку энергии активации $E_a = 460 \pm 50$ К, что соответствует 40 мэВ. Это значение также определяет величину энергетического барьера для локализации e_g электронов. При низких температурах e_g электрон находится в яме, создаваемой кулоновским потенциалом, и ферромагнитно поляризует ближайшие t_{2g} спины. Энергию активации, E_a , при этом можно рассматривать как энергию

образования магнитного полярона. В $\text{Sr}_{0.98}\text{La}_{0.02}\text{MnO}_3$ энергия образования полярона примерно в 1.5 раза больше, чем для манганита SrMnO_3 ($E_a = 26$ мэВ), где наблюдается аналогичный релаксационный пик [7] при $T \approx 50$ К, и при низких температурах, $T < 50$ К, все электроны замедляются за счет кулоновского взаимодействия с кислородными O^{2-} вакансиями (случайные дефекты в связях $\text{Mn} - \text{O} - \text{Mn}$ препятствуют электронным перескокам). Выше $T \sim 50$ К, связанные магнитные поляроны начинают разрушаться.

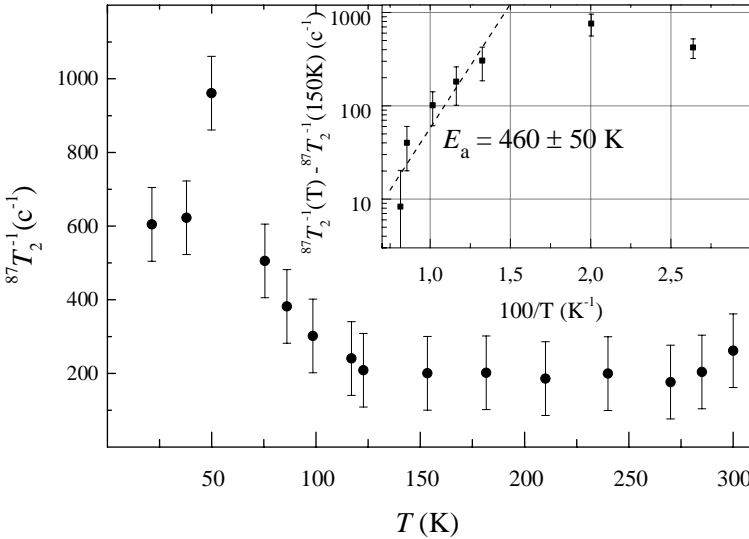


Рисунок 9 – Зависимость скорости спин-спиновой релаксации, ${}^{87}\text{T}_2^{-1}$, в $\text{Sr}_{0.98}\text{La}_{0.02}\text{MnO}_3$. На вставке приведена зависимость активационного вклада в спин-спиновую релаксацию, $({}^{87}\text{T}_2^{-1})_a$, в координатах Аррениуса; пунктирной линией обозначена линейная аппроксимация ${}^{87}\text{T}_2^{-1}$ данных выше температуры $T \sim 50$ К.

Динамика делокализованных электронов исследована на образце $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.02$) посредством измерений времени спин-решеточной релаксации, ${}^{87}\text{T}_1$, ядер ${}^{87}\text{Sr}$. В АФ состоянии скорость спин-решеточной релаксации, ${}^{87}\text{T}_1^{-1}$, имеет степенную зависимость ${}^{87}\text{T}_1^{-1} \sim T^\alpha$, где $\alpha = 3.5 \pm 0.5$ при $T > 120$ К, а при $T < 100$ К имеет

линейную, $\alpha = 1$, зависимость $(^{87}T_1 T)^{-1} = 0.020 \pm 0.003 \text{ с}^{-1} \text{ K}^{-1}$ (рисунок 10).

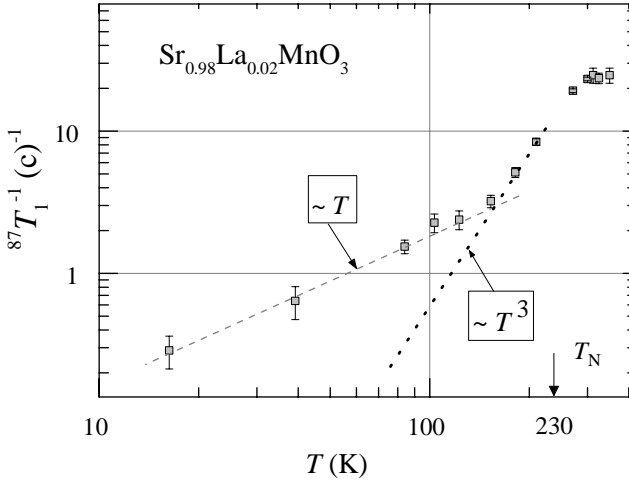


Рисунок 10 –
Зависимость
скорости спин
решеточной
релаксации, $^{87}T_1^{-1}$,
от температуры в
 $\text{Sr}_{0.98}\text{La}_{0.02}\text{MnO}_3$.

Закон Корринги $(^{87}T_1^{-1})_K \sim T$ типичен для ядер немагнитных ионов в металлах, где Ферми-контактное взаимодействие с электронами проводимости обеспечивает эффективный механизм спин-решеточной релаксации [10]. Произведение в законе Корринги $^{87}C_K$ является константой и не зависит от электронной структуры манганита:

$$^{87}C_K = ^{87}(K_s^2 T_1 T)_K = 4\mu_B^2 / (c^3 \gamma h k_B) = 2.76 \times 10^{-4} \text{ с} \cdot \text{K} \quad (3)$$

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

Неодинаковое экранирование $(\text{La}^{3+}/\text{Sr}^{2+})$ заряда может приводить к рассеянию электронов проводимости и, как следствие, увеличивать время перескоков, τ_{hop} . Это экранирование приводит к слабой локализации делокализованных электронов в металлической фазе. В выражении:

$${}^{87}T_1^{-1} = ({}^{87}T_1^{-1})_K [\tau_{\text{hop}}/(\hbar g(E_F))], \quad (4)$$

величина $\zeta = [\tau_{\text{hop}}/(\hbar g(E_F))] = 8.6 \pm 0.8$ показывает, что время между перескоками, τ_{hop} , больше, чем для АФ металлической фазы де Жена [11]. Следует подчеркнуть, что полученная с помощью анализа ЯМР данных величина ζ позволяет оценить остаточную проводимость при низкой температуре $\sigma \approx 1.3 \times 10^2 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$, которая оказалась близка к $\sigma_{\text{exp}} = 5 \times 10^2 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ проводимости, измеренной на монокристаллическом образце $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.02$) [1]. В отличие от выводов об основном состоянии однородного металлического антиферромагнетика, полученных на основе макроскопических методов [1,12], локальный метод ЯМР демонстрирует данные, свидетельствующие о неравномерном распределении электронной плотности по объему.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. В электронно-допированных кубических манганитах $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.02, 0.04$) в области магнитного упорядочения реализуется неоднородное магнитное состояние, представляющее собой антиферромагнитную решетку с ферромагнитными нанобластями.

2. В кубических манганитах $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.02, 0.04$) реализуется неоднородное распределение электронной плотности по кристаллу, которое проявляется в формировании областей с повышенной электронной плотностью вблизи ионов La. Эти области перекрываются, обеспечивая металлический характер проводимости. С понижением температуры эти области занимают весь объём кристалла.

3. В кубических манганитах $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0, 0.02$) часть электронов локализуется в области температур $T < 80 \text{ К}$, формируя ферромагнитные нанобласти. В $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.02$) эти ферромагнитные нанобласти формируются вблизи ионов La, и их можно рассматривать как связанные магнитные поляроны с $p_{\text{eff}} = 23 \pm 5 \mu_B$ и энергией образования $E_a = 40 \pm 4 \text{ мэВ}$.

4. В кубическом соединении $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.02$) формируются две фракции электронов: локализованные и

делокализованные. Делокализованные электроны обеспечивают металлический характер проводимости.

ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

A1 Неоднородное магнитное состояние в электронно-допированном манганите $\text{Sr}_{0.98}\text{La}_{0.02}\text{MnO}_3$ по данным ЯМР ^{55}Mn / А. Ю. Гермов, К. Н. Михалёв, С. В. Верховский, З. Н. Волкова, А. П. Геращенко, А. В. Королёв, Е. И. Константинова, И. А. Леонидов, В. Л. Кожевников // *Письма в ЖЭТФ*. – 2015. – Т. 102. – С. 837–842.

A2 ^{17}O NMR study of the doped electrons in lightly oxygen-deficient cubic SrMnO_{3-x} / A. Trokiner, S. Verkhovskii, Z. Volkova, A. Gerashenko, K. Mikhalev, A. Germov, A. Yakubovskii, A. Korolev, B. Dabrowski, and A. Tyutyunnik // *Physical Review B*. – 2016. – Vol. 93. – P. 174413.

A3 Spatial distribution of the doped electrons in cubic $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{MnO}_3$ ($x \leq 0.04$) oxides probed by ^{87}Sr NMR / A. Germov, A. Trokiner, Z. Volkova, K. Mikhalev, A. Gerashenko, S. Verkhovskii, A. Korolev, I. Leonidov, E. Konstantinova, and V. Kozhevnikov // *Physical Review B*. – 2017. – Vol. 96. – P. 104409.

A4 Магнитные неоднородности в $\text{Sr}_{0.98}\text{La}_{0.02}\text{MnO}_3$ по данным ЯМР ^{139}La / А.Ю. Гермов, К.Н. Михалёв, З.Н. Волкова, А.П. Геращенко, Е.И. Константинова, И. А. Леонидов // *Естественные и технические науки*. – 2017. – Т. 114, № 12. – С. 333.

A5 Неоднородное магнитное состояние $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{MnO}_3$ ($x \leq 0.04$): ЯМР ^{55}Mn / З.Н.Волкова, Е.И.Голдырева, К.Н.Михалев, А.Ю.Гермов // Тезисы докладов XV Всероссийской школы-семинара по проблемам физики конденсированного состояния вещества (СПФКС-15). – Екатеринбург: ИФМ УрО РАН. – 2014. – С. 112.

A6 Фазовое расслоение в электронно-допированных манганитах $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{MnO}_3$ по данным ЯМР ^{55}Mn / А.Ю. Гермов, З.Н. Волкова, С.В. Верховский, К.Н. Михалев, Е.И. Голдырева, И.А. Леонидов // Тезисы докладов XIV Школы-конференции молодых ученых «Проблемы физики твердого тела и высоких давлений». – Сочи: Институт физики высоких давлений РАН. – 2015. – С. 69.

A7 ЯМР ^{55}Mn в манганите $\text{Sr}_{0.98}\text{La}_{0.02}\text{MnO}_3$ с кубической структурой / А.Ю.Гермов, З.Н.Волкова, К.Н.Михалев, С.В.Верховский, А.В.Королев, Е.И.Голдырева, И.А.Леонидов, В.Л.Кожевников // Тезисы докладов XVI Всероссийской школы-семинара по проблемам физики конденсированного состояния вещества (СПФКС-16). – Екатеринбург: ИФМ УрО РАН. – 2015. – С. 104.

A8 ^{55}Mn NMR study of magnetic inhomogeneities in cubic perovskite-type manganite $\text{Sr}_{0.98}\text{La}_{0.02}\text{MnO}_3$ / A. Germov, K. Mikhalev, A. Korolev, E. Konstantinova, I. Leonidov // *Proceedings of XVIII International Youth*

Scientific School «Actual Problems of Magnetic Resonance and its Application». – Kazan: Kazan State University. – 2015. – P. 89.

A9 ЯМР ^{55}Mn в $\text{Sr}_{0.98}\text{La}_{0.02}\text{MnO}_3$ с кубической кристаллической структурой / З.Н.Волкова, А.Ю.Гермов, К.Н.Михалев, А.В.Королев, Е.И.Голдырева // Тезисы докладов Международной зимней школы физиков-теоретиков «Коуровка – XXXVI». – Верхняя Сысерть: ИФМ УрО РАН. – 2016. – С. 60.

A10 ^{87}Sr NMR study inhomogeneous state in $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0; 0.02; 0.04$) / A. Germov, Z. Volkova, A. Gerashenko, S. Verkhovskii, K. Mikhalev // Proceedings of XIX International Youth Scientific School «Actual Problems of Magnetic Resonance and its Application». – Kazan: Kazan State University. – 2016. – P. 64.

A11 Исследование кубического $\text{SrMnO}_{3-\delta}$ со слабым электронным допированием методом ЯМР ^{17}O и ^{55}Mn / З.Н.Волкова, С.В.Верховский, А.П.Герашенко, А.Ю.Гермов, К.Н.Михалев // Тезисы докладов XVI Конференции молодых ученых «Проблемы физики твердого тела и высоких давлений. Идеи и методы физики конденсированного состояния, II». – Сочи: ФИАН. – 2017. – С. 57.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Electron doping in the cubic perovskite SrMnO_3 : Isotropic metal versus chainlike ordering of Jahn-Teller polarons / H. Sakai, S. Ishiwata, D. Okuyama, A. Nakao, H. Nakao, Y. Murakami, Y. Taguchi, Y. Tokura // *Physical Review B*. – 2010. – Vol. 82. – P. 180409(R).
2. Михалёв, К.Н. Ядерный магнитный резонанс в манганитах / К.Н. Михалёв, З.Н. Волкова, А.П. Герашенко // *Физика металлов и металловедение*. – 2014. – Т. 115. – С. 1204.
3. Structural and magnetic phase diagrams of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ and $\text{Pr}_{1-y}\text{Sr}_y\text{MnO}_3$ / O. Chmaissem, B. Dabrowski, S. Kolesnik, J. Mais, J. D. Jorgensen, S. Short // *Physical Review B*. – 2003. – Vol. 67. – P. 094431.
4. Matsumoto, G. Study of $(\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{MnO}_3$ / G. Matsumoto // *Journal of the Physical Society of Japan*. – 1970. – Vol. 29. – P. 606 – 615.
5. Займан, Дж. Модели беспорядка. Теоретическая физика однородно неупорядоченных систем / Дж. Займан. – Москва: Мир, 1982. – 582 С.

6. Шкловский, Б. И. Теория протекания и проводимость сильно неоднородных сред / Б. И. Шкловский, А. Л. Эфрос // *Успехи физических наук*. – 1975. – Т.117. – С. 401 – 435.
7. Волкова, З. Н. Ядерный магнитный резонанс в слабодопированных манганитах: дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.11 / Волкова Зоя Насимьяновна. – Екатеринбург, 2013. – 133 С.
8. Clogston, A.M. Interpretation of Knight Shifts and Susceptibilities of Transition Metals: Platinum / A.M. Clogston, V. Jaccarino, Y. Yafet // *Physical Review*. – 1964. – Vol. 134. – P. A650.
9. Локальные особенности неоднородного магнитного состояния в LaMnO_3 с отклонениями от стехиометрии по данным ЯМР ^{139}La , ^{55}Mn / К. Н. Михалев, С. А. Лекомцев, А. П. Геращенко, В. В. Сериков, И. А. Фогель, А. Р. Кауль // *Физика металлов и металловедение*. – 2002. – Т. 93. – С. 32.
10. Korrington, J. Nuclear magnetic relaxation and resonance line shift in metals / J. Korrington // *Physica*. – 1950. – Vol. 16. – P. 601.
11. de Gennes, P.-G. Effects of double exchange in magnetic crystals / P.-G. de Gennes // *Physical Review*. – 1960. – Vol. 118. – P. 141 – 154.
12. Oles, A. M. Dimensional crossover and the magnetic transition in electron-doped manganites / A. M. Oles, G. Khaliullin // *Physical Review B*. – 2011. – Vol. 84. – P. 214414.

Отпечатано на Ризографе ИФМ УрО РАН тир. 100 зак. № 30

Объем 1 п. л. Формат 60x84 1/16

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