

# Магнитный резонанс, фазовый переход и расслоение в сильно легированном манганите ( $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ ) вблизи точки Кюри

В. А. Березин<sup>1)</sup>, В. А. Тулин<sup>1)</sup>, Я. М. Муковский<sup>+</sup>, Р. В. Привезенцев<sup>+</sup>

Институт проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов РАН  
142432 Черноголовка, Московская обл., Россия

<sup>+</sup>Московский институт стали и сплавов, 119049 Москва, Россия

Поступила в редакцию 22 июня 2006 г.

Изучен магнитный резонанс и СВЧ импеданс в сильно легированном манганите состава  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$  в области температуры Кюри. Обнаружено расщепление линии резонанса в диапазоне температуры  $6^\circ$  ниже температуры максимума импеданса в нулевом магнитном поле. СВЧ импеданс демонстрирует гистерезисное поведение при увеличении и уменьшении температуры со скачкообразным изменением по краям диапазона шириной  $2^\circ$ . Расщепление магнитного резонанса возникает непосредственно выше температуры скачка импеданса в нулевом магнитном поле. Скачки и гистерезисное поведение импеданса трактуются как проявление структурно магнитного фазового перехода первого рода.

PACS: 75.47.Lx, 76.50.+g

Интерес к исследованию электрических и магнитных свойств манганитов связан в первую очередь с наблюдающимся в этих материалах явлением колоссального магнитосопротивления (КМС) [1–3]. Помимо возможного потенциального применения в электронных устройствах, это явление стимулировало большую активность исследователей вследствие его сложности и многосторонности. Колоссальное магнитосопротивление в манганитах происходит в результате связи различных подсистем кристалла: упругой, магнитной и транспортной электрической. Ян-теллеровский характер иона  $\text{Mn}^{+3}$  и возможность обмена электронами между трех- и четырехвалентными ионами марганца приводит к структурным искажениям и в связи с этим – к сильной электрон-фононной связи и к ферромагнитному обменному взаимодействию. Нелегированный манганит лантана представляет собой антиферромагнитный диэлектрик. При легировании двухвалентными металлами происходит замещение ими трехвалентного лантана, и появляются подвижные носители заряда. Их присутствие в материале приводит к появлению сначала локального, а затем и более масштабного ферромагнитного порядка и к их же возможности относительно свободного перемещения в пределах ферромагнитной области [4, 5]. Сильно легированные манганиты ниже температуры Кюри представляют собой уже ферромагнитные металлы. В то время, как выше этой температуры меняются не только магнит-

ные свойства, но и происходит локализация носителей заряда. Таким образом, в манганитах во влияние на их физические свойства вовлечены все степени свободы материала: кристаллическая, магнитная и система подвижных носителей заряда.

Достаточно плодотворной для объяснения КМС манганитов оказалась идея фазового расслоения [6–9]. Для сильно легированных манганитов  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  ( $0,18 < x < 0,3$ ) фазовое расслоение на металлическую ферромагнитную и диэлектрическую парамагнитную фазы может существовать вблизи температуры Кюри (температуры фазового перехода). Если оно есть, то явление колоссального магнитосопротивления может быть объяснено как игра объемного соотношения фаз и перколяции (ферромагнитной металлической и парамагнитной диэлектрической) во внешнем магнитном поле.

Мы изучали магнитный резонанс в сильно легированном манганите  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$  вблизи температуры Кюри ( $\approx 305$  К). Используя в качестве поглощающей ячейки коаксиальный резонатор с образцом, выполняющим функцию центрального проводника, мы надеялись получить новую информацию из данных магнитного резонанса.

Ферромагнитный резонанс (ФМР) исследовался в манганитах в достаточно большом количестве работ [10–14]. Когда измеряется ФМР в материале с достаточно хорошей проводимостью, кроме обычной проблемы формы образца, связанной с нахождением значений размагничивающих факторов, возникает дополнительная проблема скин-слоя. Для микровол-

<sup>1)</sup>e-mail: berezin@ipmt.ac.ru, tulin@ipmt.ac.ru

нового поля измеряемый объект представляет собой поверхностную оболочку образца толщиной, равной скин-глубине, что приводит к сложной форме линии ФМР. Мы воспользовались идеей измерения ФМР в металлических проволоках, которая была выдвинута в 50-е годы прошлого века [15]. Она состояла в том, что длинный образец помещался в пучность электрического поля параллельно этому полю. При этом СВЧ электрическое поле индуцирует в проволоке токи, магнитное поле которых возбуждает ферромагнитный резонанс. Будучи параллельным поверхности проводника, такое магнитное поле упрощает вывод уравнения магнитного резонанса для образца в виде провода. В нашем случае образец являлся частью центрального проводника коаксиального резонатора. В образце возбуждались микроволновые токи, индуцированное магнитное поле которых возбуждало ферромагнитный резонанс.

Используемый нами образец представлял собой стержень, вырезанный из монокристалла манганита состава  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ , выращенного методом плавающей зонной плавки. Стержень имел длину 10 мм и поперечное сечение около  $1 \times 1 \text{ мм}^2$ . Мы использовали коаксиальный резонатор, внешняя оболочка которого была разрезана в плоскости, перпендикулярной его оси в сечении узла микроволновых токов. Центральный проводник каждой половины резонатора был выполнен в виде трубок, которые замыкались впаянным в эти трубки образцом (рис.1). Образец

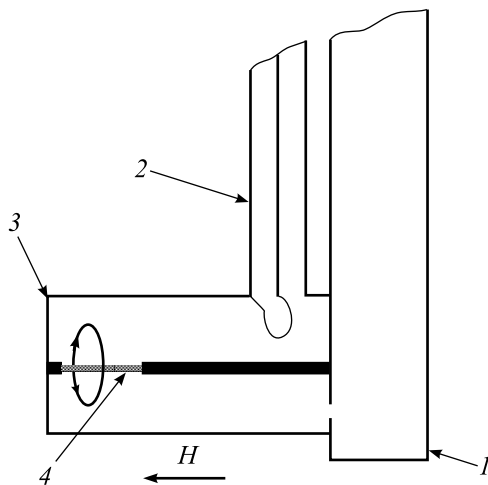


Рис.1. Схема измерительной ячейки: 1 – волновод с отверстием для связи с резонатором, 2 – коаксиал с петлей для связи с резонатором, 3 – коаксиальный резонатор, 4 – образец

служил основным токонесущим элементом резонатора. При этом высокочастотное магнитное поле было

параллельно поверхности образца. Основная частота резонатора составляла 8.13 ГГц. Регистрация сигнала резонанса проводилась при модуляции частоты СВЧ мощности, такой, что сканировалась и детектировалась основная часть амплитудно-частотной характеристики резонатора. Далее с помощью пикового детектора фиксировался сигнал, отвечающий максимуму прошедшей через резонатор мощности, и регистрировалась зависимость этого сигнала от внешнего магнитного поля. Изменение этого сигнала было пропорционально мощности, поглощенной в образце, и при таком способе измерений уменьшалось влияние дисперсии.

Если постоянное магнитное поле было параллельно оси образца, то размагничивающие факторы в выражении Киттеля для ФМР были следующие:  $N_z$  мал, вследствие формы образца,  $N_x = 0$  и  $N_y = 1$ , вследствие того, что микроволновое магнитное поле параллельно поверхности и проникает в образец на небольшую глубину ( $\delta \approx 10, \text{мкм}$ ),  $N_x$  и  $N_y$  – локальные размагничивающие факторы, ось  $x$  – параллельна поверхности образца, ось  $y$  направлена по нормали к поверхности, ось  $z$  параллельна оси образца. В результате выражение для частоты ФМР сводилось к следующему:

$$\nu = \gamma[H(H + 4\pi M)]^{1/2},$$

где  $\gamma$  – гиромагнитное отношение,  $\nu$  – частота ФМР,  $H$  – внешнее магнитное поле и  $M$  – намагниченность материала. Как уже件件件件, цель нашего усовершенствования методики состояла в том, чтобы уменьшить влияние неоднородности размагничивающих полей на наблюдаемую форму линии ФМР и достигнуть естественной ширины линии.

На рис.2 приведены примеры записи сигналов поглощения микроволновой мощности при прохождении линии магнитного резонанса в образце  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$  при различных температурах, выше и ниже температуры Кюри. При крайних температурах линии резонанса достаточно симметричны. Несмотря на симметрию, при температуре ниже  $T_c$  линия имеет неправильную форму, что указывает на ее неоднородное уширение. В середине изученного диапазона температур линия магнитного резонанса расщепляется в дублет, который существует в некотором интервале температур. При высокой температуре уже одиночная линия приобретает форму, близкую к лоренцовой.

На рис.3 представлена температурная зависимость положения линий магнитного резонанса по магнитному полю. Эта зависимость демонстрирует, что расщепление наблюдается на фоне изменения ре-

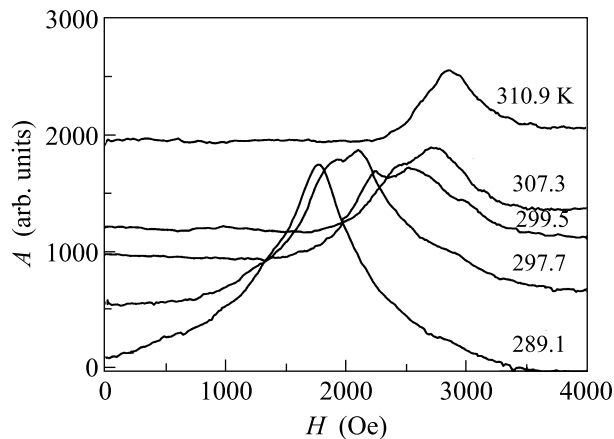


Рис.2. Поглощение микроволновой мощности при прохождении линии магнитного резонанса в образце при различных температурах

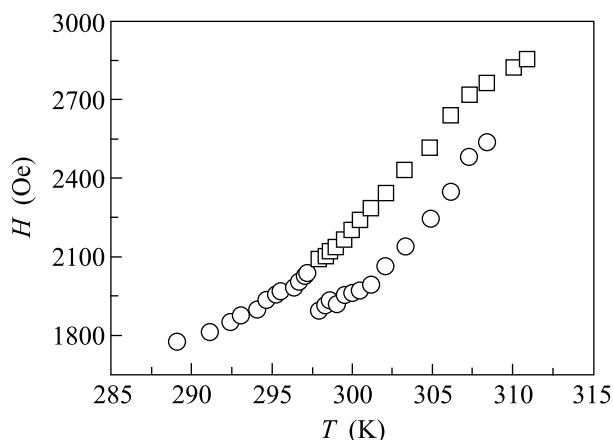


Рис.3. Температурная зависимость положения линий магнитного резонанса (○ – ферромагнитный резонанс, □ – парамагнитный резонанс)

зонального значения магнитного поля, то есть в образце в это время существует меняющаяся с температурой средняя намагниченность. Образец или его часть находятся в ферромагнитном состоянии. К сожалению, параметром порядка в ферромагнитном состоянии является локальная намагниченность, которая существует и в парамагнитном состоянии, если имеется магнитное поле. В результате температура Кюри – температура, где возникает спонтанная намагниченность, есть изолированная точка на плоскости  $(T, H)$ . Парамагнитная же восприимчивость (и магнитный момент в поле) имеет большое значение вблизи температуры Кюри. Это создает трудности, связанные с точным определением магнитного состояния образца. При подробных измерениях намагниченности существует метод определения температуры Кюри (построение Белова – Аррота). Большой

магнитный момент образца в парамагнитном состоянии может привести к необходимости его учета в выражении для магнитного резонанса.

Используя выше описанную методику, мы измерили температурную зависимость активной компоненты СВЧ импеданса в нулевом магнитном поле. В условиях нормального скин-эффекта выражение для поверхностного импеданса имеет следующий вид:

$$Z = (1 + i)(2\pi\omega\mu/\sigma c^2)^{1/2},$$

где  $\omega$  – частота электромагнитных колебаний,  $\mu$  – магнитная проницаемость и  $\sigma$  – электропроводность материала. Материальными величинами в данном выражении являются  $\sigma$  и  $\mu$ , при постоянной частоте они и будут определять электродинамические свойства материала. Мы измеряли изменение поглощения в образце. Эта величина пропорциональна изменению активной компоненты импеданса.

Измерения поглощения в нулевом магнитном поле показали, что оно ведет себя с изменением температуры подобно сопротивлению, измеренному на постоянном токе, то есть проходит через максимум где-то вблизи температуры Кюри. Однако несколько ниже температуры максимума поглощения наблюдается заметный скачок поглощения, который демонстрирует гистерезисный характер. При повышении температуры он происходит при более высокой температуре, чем при понижении. Также наблюдается некоторая неустойчивость при возрастании температуры – скачок между двумя состояниями происходит несколько раз (см. рис.4). Скачок импеданса проис-

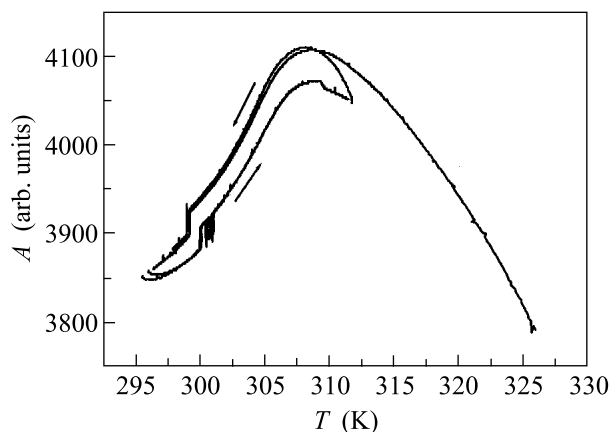


Рис.4. Температурная зависимость поглощения микроволновой мощности в нулевом магнитном поле

ходит при температуре, выше которой возникает расщепление линии магнитного резонанса. Кроме этого, имеется достаточно большой гистерезис в самой величине поглощения – при возрастании температуры

поглощение меньше, чем его величина при уменьшении температуры. Процессы охлаждения и нагрева достаточно медленные (десятки минут).

В наших измерениях в  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$  в области перехода в ферромагнитное состояние обнаружено расщепление линии магнитного резонанса, которое указывает на существование двух магнитных фаз. Похожее расщепление наблюдалось в работе [13] в  $\text{La}_{0.7}\text{Pb}_{0.3}\text{MnO}_3$  и в работе [14] в  $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ . В то время как в работе [13] расщепление толковалось как фазовое расслоение на ферромагнитную и парамагнитную фазы, авторы работы [14] предлагали и экспериментально показали, что расщепление происходит вследствие влияния достаточно большой магнитной анизотропии в  $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ . В  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$  и  $\text{La}_{0.7}\text{Pb}_{0.3}\text{MnO}_3$  эффективное поле магнитной анизотропии достаточно мало [12], так что в полях 3–4 кЭ намагниченность практически насыщена. Сравнивая наши результаты с данными работы [13], можно сказать, что у нас расщепление наблюдается только в окрестности температуры Кюри при температуре, непосредственно выше температуры, отвечающей скачку импеданса в нулевом магнитном поле, в работе же [13] расщепление наблюдается во всем измеренном диапазоне температуры ниже  $T_c$ .

В большинстве работ, касающихся наблюдения ферромагнитного резонанса, при обсуждении характера кривых поглощения авторы не учитывают то обстоятельство, что скин-эффект определяет величину размагничивающих факторов  $N_x$ ,  $N_y$  и  $N_z$  [16] в выражении Киттеля [17]. Для хорошо проводящих манганитов глубина проникновения  $\delta \approx 10$  мкм, то есть много меньше размеров объемных образцов, поэтому часто форма линии поглощения определяется именно скин-эффектом (в частности, для образцов в форме шарика [14], которые в случае скин-эффекта далеко не являются лучшими). Наш опыт работы с образцами в форме диска, который мы доводили до толщины менее 0.3 мм, показал, что не удастся избавиться от дополнительной линии поглощения, связанной с краем диска. Утоньшать образец дальше мы не решились вследствие его хрупкости. Поэтому в данной работе мы использовали коаксиальный резонатор с образцом, являющимся частью центрального проводника резонатора. При этом, как в парамагнитной, так и в ферромагнитной фазах наблюдаются одиночные линии поглощения при магнитном резонансе (см. рис.2). Только в небольшой окрестности температуры Кюри наблюдается расщепление, которое, как мы считаем, связано с фазовым расслоением в этой области температуры.

Кроме того, имеется формальное отношение и к размагничивающим полям ( $H_d$ ). Некоторые авторы считают, что они действуют только в ферромагнитных областях, утверждая, что резонанс в парамагнитных областях определяется выражением  $\nu = \gamma H$  в области расслоения. Один из понятных вариантов рассмотрения возникновения размагничивающих полей состоит в том, что на границе намагниченный ферромагнетик – парамагнетик существует слой магнитных зарядов. Естественно, что этот слой создает магнитное поле как внутри ферромагнитной области, так и снаружи. Это приведет к появлению соответствующего эффективного поля и в парамагнитной фазе ( $\nu = \gamma(H + H_d)$ ). Для расчета этого эффективного поля как в ферромагнитной, так и в парамагнитной фазах необходимо знать форму включений той или иной фаз и соотношение их концентраций. Как следует из результатов работы [18], для хорошо проводящих манганитов эта форма достаточно произвольная при микронных размерах включений. Это значит, что размагничивающие поля будут неоднородны и приведут, кроме смещения резонансных линий, к их уширению. Если вернуться к форме линий магнитного резонанса, то можно видеть, что при температуре ниже температуры возникновения расщепления линии наблюдается заметное поглощение в малых магнитных полях. Это поглощение резко уменьшается при возникновении расщепления. Можно предположить, что это поглощение связано с наличием мелко дисперсной парамагнитной фазы нанометрового диапазона. При этом величина  $H_d$  вне ферромагнитных областей велика, и поглощение, связанное с наличием парамагнитной фазы, смещено в область малых магнитных полей. При повышении температуры (под влиянием фазового перехода) происходит изменение размеров парамагнитных областей к микронным размерам. Объем парамагнитной фазы возрастает, объем ферромагнитной фазы уменьшается. Размагничивающие поля в парамагнитной фазе уменьшаются, и линия парамагнитного резонанса смещается к своему значению  $\nu = \gamma H$ . При этом происходит ее сужение, и формируется расщепленная линия комплексного резонанса.

Измерения СВЧ импеданса вблизи температуры Кюри показали, что его поведение демонстрирует черты, характерные для фазового перехода первого рода: скачкообразное изменение и гистерезисное поведение при изменении температуры (наличие бистабильности в некотором температурном диапазоне), см. рис.4. В чисто спиновых системах переход между парамагнитной и ферромагнитной фазами должен быть фазовым переходом второго рода. В мангани-

тах спиновая система сильно связана с кристаллической решеткой и системой свободных носителей, и это может повлиять на характер фазового перехода. К настоящему времени существует ряд работ, в которых обсуждается характер фазового перехода в манганитах [19]. Результаты этих обсуждений пока противоречивы. В теоретических работах [20] показано, что при учете в свободной энергии, кроме магнитной компоненты, ян-теллеровской, связанной с деформацией элементарной ячейки, фазовый переход приобретает черты перехода первого рода. Для исследований характера фазового перехода, особенно когда его характер слабо выражен, требуются высоко однородные образцы. Вероятно, в настоящее время качество исследуемых образцов недостаточно высоко для изучения этой проблемы. Неоднородность образца (неоднородность характерной температуры перехода в объеме образца) приведет к размытию особенностей фазового перехода первого рода.

Мы наблюдали гистерезисные явления на температурной зависимости микроволнового импеданса в нулевом магнитном поле. Эта величина в условиях нормального скин-эффекта определяется двумя материальными величинами: удельной проводимостью и магнитной проницаемостью. Среди многочисленных измерений удельного сопротивления манганитов похожего поведения мы не встречали (причиной этого может служить недостаточно высокая однородность образцов). Но возможно, что за наблюдаемые явления ответственна высокочастотная магнитная проницаемость материала. В работах [19,20] гистерезисная область оценивалась по температуре в  $5^\circ$ , наблюдаемая нами величина составляла приблизительно  $2^\circ$ . Гистерезис наблюдался на  $6^\circ$  ниже температуры максимума импеданса, который, как мы полагаем, соответствует максимуму удельного сопротивления. При этом расщепление линии магнитного резонанса наблюдается в диапазоне  $6^\circ$  выше температуры скачка импеданса. Если считать, что скачок импеданса соответствует началу фазового перехода, то при этой температуре материал переходит из ферромагнитного состояния в смесь ферромагнитной и парамагнитной фаз, или согласно выше изложенным соображениям о форме линии, меняется объем парамагнитных включений.

Таким образом, в работе выполнено изучение магнитного резонанса и СВЧ импеданса в сильно легированном манганите состава  $\text{La}_{0.8}\text{Pb}_{0.2}\text{MnO}_3$ . Обнаружено расщепление линии резонанса при температуре, на  $6^\circ$  ниже температуры максимума импеданса в нулевом магнитном поле. Расщепление возникает непосредственно выше температуры скачка импеданса в

нулевом магнитном поле. Скачок импеданса трактуется как проявление структурно магнитного фазового перехода первого рода.

Работа выполнена при поддержке Программы Президиума РАН “Квантовая макрофизика”, раздел “Сильно коррелированные электронные системы”.

1. C. W. Searle and S. T. Wang, *Can. J. Phys.* **47**, 2703 (1969).
2. K. Kubo and N. Ohata, *J. Phys. Soc. Jpn.* **33**, 21 (1972).
3. Э. Л. Нараев, *Письма в ЖЭТФ* **6**, 484 (1967).
4. Э. Л. Нараев, *УФН* **166**, 833 (1996).
5. M. Uehara, S. Mori, C. H. Chen, and S.-W. Cheong, *Nature* **399**, 560 (1999).
6. M. Uera and S.-W. Cheong, *Europhysics Lett.* **52**, 674 (2000).
7. V. Podzorov, B. G. Kim, V. Kiryukhin et al., *Phys. Rev. B* **64**, 140406(R) (2001).
8. K. N. Ann, T. Lookman, and A. R. Bishop, *Letter to Nature* **428**, 401 (2004).
9. A. Moreo, M. Mayr, A. Feiguin et al., *Phys. Rev. Lett.* **84**, 5568 (2000).
10. M. Dominguez, S. E. Lofland, M. Bhagat et al., *Solid State Com.* **97**, 193 (1996).
11. S. E. Lofland, S. M. Bhagat, H. L. Ju et al., *Phys. Rev. B* **52**, 15058 (1995).
12. S. E. Lofland, S. M. Bhagat, C. Kwon et al., *J. Appl. Phys.* **81**, 1570 (1997).
13. Н. В. Волков, Г. А. Петраковский, В. Н. Васильев, К. А. Саблина, *ФТТ* **44**, 1290 (2002).
14. S. Angappane, M. Pattabiraman, G. Rangarajan, and K. Sethupathi, *Phys. Rev. B* **69**, 094437 (2004).
15. D. C. Rodbell, *J. Appl. Phys.* **30**, 7875 (1959).
16. А. Г. Гуревич, Г. А. Мелков, *Магнитные колебания и волны*, М.: Физ-мат.лит., 1994.
17. Ч. Киттель, *Введение в физику твердого тела*, М.: Наука, 1978.
18. J. H. Yoo, Y. Mukarami, D. Shindo et al., *Phys. Rev. Lett.* **93**, 047204 (2004).
19. J. W. Lynn, R. W. Erwin, J. A. Borchers et al., *Phys. Rev. Lett.* **76**, 4046 (1996); P. C. Riedi, G. J. Tomka, J. MacManus-Driscoll et al., *J. Magn. Magn. Mater.* **189**, 274 (1998); J. E. Gordon, C. Marcenat, J. P. Franck et al., *Phys. Rev. B* **65**, 024441 (2001); G. Zhao, M. B. Hunt, and H. Keller, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 955 (1997); R. H. Heffner, L. P. Le, M. F. Hundley et al., *Phys. Rev. Lett.* **77**, 1869 (1996); J. Mira, J. Rivas, F. Rivadulla et al., *Phys. Rev. B* **60**, 2998 (1999); P. Novak, M. Marysko, M. M. Savosta, and A. N. Ulyanov, *Phys. Rev. B* **60**, 6655 (1999).
20. S. W. Biernacki, *Phys. Rev. B* **66**, 094405 (2002); S. W. Biernacki, *Phys. Rev. B* **68**, 174417(2003).