

Двухфазное парамагнитно-ферромагнитное состояние в монокристалле манганита лантана $\text{La}_{0.7}\text{Pb}_{0.3}\text{MnO}_3$

© Н.В. Волков, Г.А. Петраковский, В.Н. Васильев, К.А. Саблина

Институт физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук,
660036 Красноярск, Россия

E-mail: volk@iph.krasn.ru

(Поступила в Редакцию 26 июня 2001 г.

В окончательной редакции 13 ноября 2001 г.)

Методом магнитного резонанса показано сосуществование двух фаз, парамагнитной и ферромагнитной, ниже температуры T_C в монокристаллах $\text{La}_{0.7}\text{Pb}_{0.3}\text{MnO}_3$, обнаруживающих эффект колоссального магнитосопротивления. Спектры магнитного резонанса исследовались в частотном диапазоне 10–78 GHz. Наиболее сильно особенности в поведении параметров спектров наблюдались в области температур, соответствующих максимальным величинам магнитосопротивления в кристаллах. Соотношение концентраций парамагнитной и ферромагнитной фаз в образцах оказалось чувствительным к изменению температуры и величины внешнего магнитного поля. Такое поведение указывает на вероятность того, что в данной системе реализуется механизм электронного фазового расслоения.

Интерес исследователей к примесным кристаллам манганита со структурой перовскита обусловлен главным образом явлением колоссального магнитосопротивления (КМС). Это связано с перспективами практического применения эффекта КМС. Вместе с тем многочисленные экспериментальные исследования выявили и другие структурные, магнитные, электронные свойства манганитов, не менее интересные с физической точки зрения. Оказалось, что материалы этого семейства имеют очень богатую фазовую диаграмму [1,2], которая включает антиферромагнитное, ферромагнитное непроводящее и ферромагнитное металлическое состояния, а также области орбитального и зарядового упорядочения. Во многих случаях эти фазы микроскопически неоднородны. Экспериментальные доказательства такой неоднородности были получены с использованием туннельного сканирующего микроскопа [3], методами электронной дифракции [4], нейтронного рассеяния [5], ядерного магнитного резонанса [6], оптическими методами [7] и др. Причем наиболее сильно неоднородное состояние проявляется для тех концентраций и температур, при которых наблюдается эффект КМС. В настоящее время помимо экспериментального подтверждения сосуществования фаз в данном классе материалов удалось достичь значительного прогресса в теоретическом обосновании тенденций к фазовому расслоению [8]. Однако полная картина рассматриваемых явлений далека от понимания, что требует расширения круга поисков материалов с фазовым расслоением и экспериментальных методов их исследования.

Поскольку любой из обсуждаемых в настоящее время сценариев фазового расслоения [8] подразумевает, что сосуществующие фазы находятся в различном магнитном состоянии, весьма информативным здесь может оказаться применение метода магнитного резонанса. Известно, что даже незначительная неоднородность магнитных материалов заметно сказывается на спектрах

магнитного поглощения. Различные группы авторов (см., например, [9–11]) изучали спектры магнитного резонанса в манганитах, но в основном работы были посвящены исследованиям в парамагнитном (ПМ) состоянии. Те же результаты, которые охватывают интервал температур вблизи магнитного фазового перехода, значительно отличаются и часто интерпретируются авторами с различных позиций.

При исследовании кристаллов $\text{La}_{0.7}\text{Pb}_{0.3}\text{MnO}_3$, обнаруживающих эффект КМС, нами было выявлено влияние постоянного и переменного транспортного тока на проводимость в СВЧ-диапазоне [12,13]. Характер поведения отклика исследуемой системы на токовое воздействие позволяет заключить, что механизмы КМС и токового воздействия имеют одну природу и качественно находят объяснение в рамках модели фазового расслоения. Двухфазное парамагнитно-ферромагнитное состояние монокристаллов $\text{La}_{0.7}\text{Pb}_{0.3}\text{MnO}_3$ было подтверждено исследованием спектров магнитного резонанса [14].

В настоящей работе мы представляем полные данные экспериментального исследования спектров магнитного резонанса в кристаллах $\text{La}_{0.7}\text{Pb}_{0.3}\text{MnO}_3$ с КМС.

1. Экспериментальная часть

Все экспериментальные исследования проводились на монокристаллических образцах $\text{La}_{1-x}\text{Pb}_x\text{MnO}_3$, выращенных методом спонтанной кристаллизации из раствора-расплава. Особенность технологии заключалась в том, что PbO и PbF_2 использовались в качестве растворителя и в то же время обеспечивали необходимое содержание примеси Pb в кристаллах. Состав шихты из La_2O_3 , MnO_2 и растворителя готовился таким образом, чтобы обеспечить концентрацию Pb $x \sim 0.3$. Кристаллы выращивались в платиновом тигле. Выбранный технологический режим позволял получить

кристаллы со средним размером $5 \times 5 \times 5$ nm. Рентгеновский анализ полученных монокристаллов подтвердил структуру и параметры решетки, соответствующие $x \sim 0.3$. Образцы для исследований изготавливались в форме пластинок размером $4 \times 2 \times 0.1$ mm, плоскость которых совпадала с одной из главных плоскостей кристалла, поверхности пластинок полировались. Внешнее магнитное поле при проведении исследований всегда прикладывалось вдоль плоскости образца. Данные по величине удельного сопротивления ρ и магнитосопротивления $\Delta\rho/\rho_0 = (\rho(0) - \rho(H))/\rho(0) \cdot 100\%$ образцов были получены стандартным четырехзондовым методом. При исследовании спектров магнитного резонанса использовался спектрометр с рабочей частотой $\nu = 10$ GHz, работающий по традиционной схеме с ВЧ-модуляцией магнитного поля, а также спектрометр с перестраиваемой в диапазоне 24–80 GHz частотой ν и импульсным магнитным полем.

2. Результаты и обсуждение

Полученные нами монокристаллы $\text{La}_{0.7}\text{Pb}_{0.3}\text{MnO}_3$ имеют температуру перехода в ферромагнитное (ФМ) состояние $T_C \cong 360$ K. Максимальная величина магнитосопротивления в магнитном поле $H = 10$ kOe достигает 20% при температуре $T \sim 330$ K (рис. 1, a).

Главной особенностью спектров магнитного резонанса в исследуемых кристаллах является наличие двух хорошо разрешаемых линий поглощения в широком температурном интервале ниже температуры Кюри T_C . Температурное поведение параметров линии поглощения для частоты $\nu = 10$ GHz показано на рис. 1, b, c. Мы полагаем, что линия, обозначенная на рисунке как F , соответствует резонансу от областей в кристалле, находящихся в ФМ-состоянии. F -линия появляется только ниже температуры T_C . Уменьшение резонансного поля H_r с понижением температуры связано с анизотропными взаимодействиями: с ростом магнитной кристаллографической анизотропии и с анизотропией формы образца. P -линия, наблюдаемая в ПМ-состоянии образца ($T > T_C$), при понижении температуры ниже T_C практически сохраняет свое положение; ее резонансное поле H_r не зависит от формы образца и ориентации внешнего магнитного поля в кристалле. Незначительное увеличение H_r в области температур 340–350 K может быть связано с изменением g -фактора в результате локальных искажений кристаллической решетки. Такие искажения, возникающие за счет сильной электрон-фононной связи, были обнаружены для ряда составов примесных марганцевых перовскитов в области температуры перехода в ФМ-состояние [1]. Вид спектров, записанных на разных частотах СВЧ-излучения при $T = 320$ K, приведен на рис. 2.

Безусловно, важным аргументом в пользу того, что наблюдаемые P и F -линии обусловлены резонансным поглощением от ПМ- и ФМ-областей соответственно,

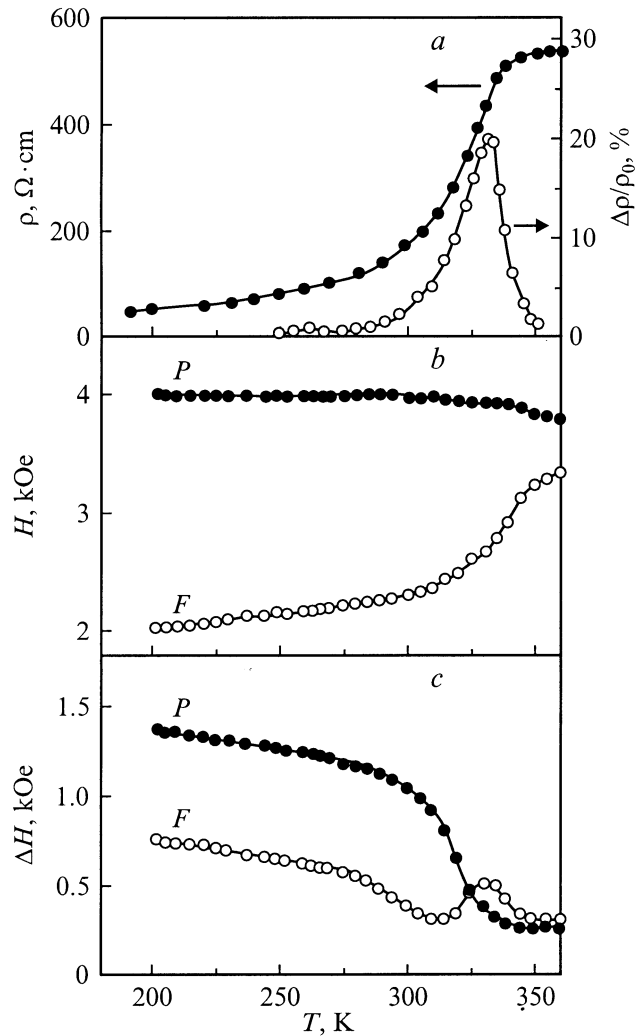


Рис. 1. Температурные зависимости сопротивления ρ , магнитосопротивления $\Delta\rho/\rho_0$ в магнитном поле $H = 10$ kOe (a) и параметров линий ферромагнитного F и парамагнитного P поглощения в спектре магнитного резонанса ($\nu = 10$ GHz): резонансного поля (b) и ширины линии поглощения (c).

является поведение их частотно-полевых зависимостей (вставка на рис. 2). Исследования, проведенные на образцах сферической формы, показывают относительно малую величину магнитной кристаллографической анизотропии (эффективное поле анизотропии не превышает 100 Oe даже при $T = 80$ K), поэтому частотно-полевые зависимости для линий поглощения ферромагнитного резонанса будут определяться главным образом анизотропией формы образцов. Для геометрии, в которой проводился эксперимент (внешнее магнитное поле параллельно плоскости образца), можно записать

$$\frac{\omega}{\gamma} = (H_r(H_r + 4\pi M_{\text{eff}}))^{1/2}, \quad (1)$$

где $\omega = 2\pi\nu$ — круговая частота, $\gamma = (g\mu_B/\hbar)$ — гиромагнитное отношение, M_{eff} — эффективная намагниченность, которая в общем случае будет отличаться

от истинного значения M_0 за счет влияния кристаллографической анизотропии и возможной магнитной неоднородности кристалла. Для ПМ-областей должно выполняться простое соотношение

$$\frac{\omega}{\gamma} = H_r. \quad (2)$$

Действительно, частотно-полевые зависимости двух наблюдаемых линий поглощения в спектре находятся в полном согласии с формулами (1) и (2) (см. вставку на рис. 2). Поскольку собственная магнитная кристаллографическая анизотропия мала, выбор формы образца и геометрии эксперимента позволил „разнести“ резонансные поля ФМ- и ПМ-линий поглощения и надежно их регистрировать раздельно. Температурное поведение $4\pi M_{\text{eff}}(T)$, определенное из температурных зависимостей резонансного поля $H_r(T)$ линии ферромагнитного резонанса с учетом (1), практически совпадает с поведением величины намагниченности $4\pi M_0(T)$, полученной из статических измерений.

Кроме доказательства существования парамагнитно-ферромагнитного состояния другой важный результат, полученный в настоящей работе, — возможность управления соотношением объемов фаз в образце с помощью внешнего магнитного поля. Это хорошо иллюстрирует рис. 2, из которого видно, что увеличение частоты микроволнового излучения ν и, следовательно, величины внешнего магнитного поля H приводит к возрастанию интенсивности ФМ-линии поглощения и уменьшению интенсивности ПМ-линии. На рис. 3 приведены зависимости отношения интенсивностей ФМ- и ПМ-линий

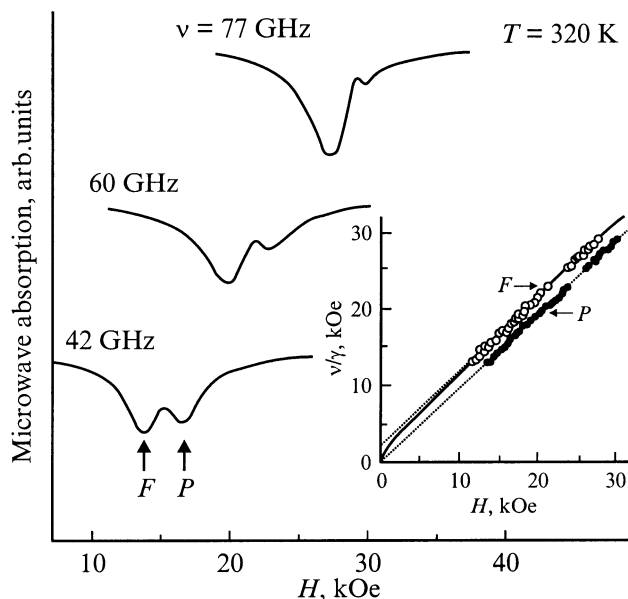


Рис. 2. Спектры магнитного резонансного поглощения, записанные на различных частотах СВЧ-излучения ν . $T = 320$ К. На вставке — частотно-полевые зависимости двух наблюдаемых линий в спектре магнитного резонанса, $T = 320$ К: сплошная линия — зависимость (1), пунктирные линии — линейная экстраполяция зависимостей.

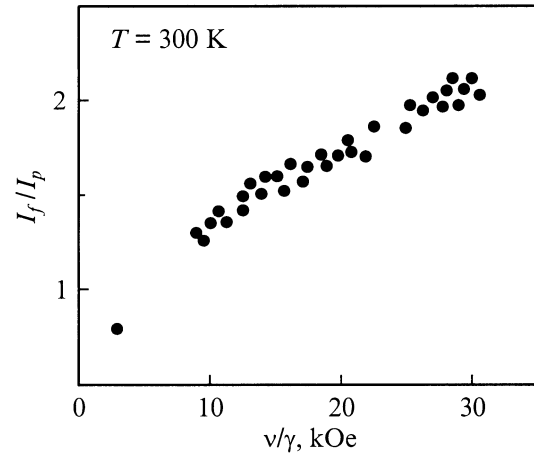


Рис. 3. Зависимость отношения интенсивностей ферромагнитной и парамагнитной линий поглощения I_f/I_p в спектре магнитного резонанса от частоты СВЧ-излучения. $T = 300$ К.

I_f/I_p от частоты микроволнового излучения, при которой проводились наблюдения спектров магнитного резонанса. Такую ситуацию можно интерпретировать как управление соотношением объемов фаз внешним магнитным полем. Рост H приводит к увеличению объема ФМ-фазы и уменьшению объема ПМ-фазы в образце. Хотя необходимо заметить, что в интенсивность линии поглощения ферромагнитного резонанса могут вносить вклад и другие факторы, например изменение величины намагниченности M_0 . Однако частотно-полевая зависимость для ФМ-линии хорошо описывается выражением (1) с постоянной величиной $4\pi M_{\text{eff}} \approx 2$ кОе (см. вставку на рис. 2), и, следовательно, ФМ-области в кристалле в магнитных полях, при которых проводились измерения, намагничены до насыщения. Кроме того, мы проанализировали температурное поведение параметров ФМ- и ПМ-линий поглощения, записанных на разных частотах микроволнового излучения. Особое внимание мы обратили на температурную зависимость интенсивностей резонансных линий. Интенсивность рассчитывалась как площадь под кривой поглощения. Поскольку линии в спектре частично перекрывались, при анализе мы использовали предположение о лоренцевой форме линий поглощения. На рис. 4 показаны температурные зависимости отношения интенсивностей ФМ- и ПМ-линий, полученные при записи спектров магнитного резонанса на частотах 10 и 78 GHz. Обращает на себя внимание тот факт, что зависимости I_f/I_p от температуры гладкие, за исключением области $T \sim 310\text{--}350$ К, где наблюдаются особенности в виде пиков. Чем выше частота, на которой происходит запись спектров, тем сильнее проявляются эти особенности. Интересно, что пик на зависимостях I_f/I_p соответствует области температур, где наблюдается максимальная величина магнитосопротивления $\Delta\rho/\rho_0$ (рис. 1, а).

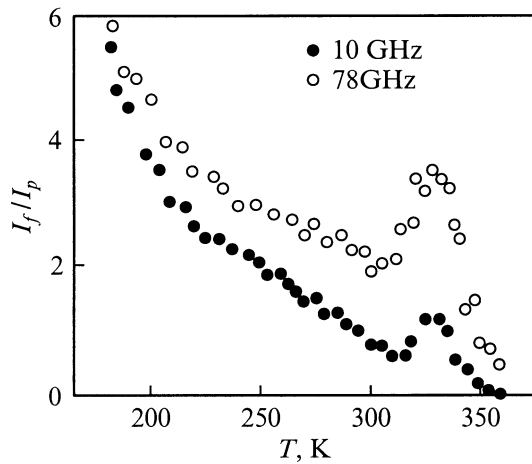


Рис. 4. Зависимость отношения интенсивностей ферромагнитной и парамагнитной линий поглощения I_f/I_p в спектре магнитного резонанса от температуры. Зависимости приведены для спектров, записанных на частотах СВЧ-излучения $\nu_1 = 10$ GHz и $\nu_2 = 78$ GHz.

Принципиальными при исследовании неоднородных состояний в манганитах остаются вопросы о механизмах, приводящих к образованию гетерогенного состояния, и о роли такого состояния в проявлении эффекта КМС. Считается, что сложность (x, H, T) -фазовой диаграммы в этих материалах определяется наличием сильно взаимодействующих спиновой, заряженной и орбитальной подсистем. При определенных уровнях легирования энергии взаимодействий, отвечающие за тенденции образования той или иной фазы, становятся сравнимыми и основным в данном случае может быть неоднородное состояние — состояние с фазовым расслоением. Возможны следующие варианты, которые в основном и обсуждаются в настоящее время в литературе.

1) Фазовое расслоение на области с различной электронной плотностью. Характерный размер неоднородности составляет в этом случае единицы нанометров, несколько постоянных решетки [15,16].

2) Альтернативный механизм — фазовое расслоение на области с одинаковой концентрацией электронов: на антиферромагнитные области (или ПМ-области) с локализованными электронами и ФМ-области с коллективизированными носителями [17]. Предполагается, что такое расслоение может быть вызвано случайным распределением примесных ионов в решетке кристалла, приводящим к случайному изменению величины интеграла обмена. В области фазового перехода в ФМ-состояние это приводит к нестабильности упорядоченного (однородного) состояния. Образующиеся в этом случае кластеры могут достигать микронных размеров. Описанный сценарий при неоднородном распределении примеси не сводится к тривиальному химическому разделению образца на фазы, например с различной

температурой Кюри T_C . Хотя в общей постановке вопроса о фазовом расслоении в манганитах такой вариант исключить нельзя.

Метод магнитного резонанса, который мы использовали для исследования неоднородности в образцах $\text{La}_{0.7}\text{Pb}_{0.3}\text{MnO}_3$, является интегральным методом, поэтому вопрос о размерах неоднородностей и топологии неоднородного состояния остается открытым. Считается, что первый сценарий электронного фазового расслоения реализуется при малых концентрациях x , хотя сделанные оценки [15] не исключают такой механизм и при более высоких концентрациях. Все-таки более реалистичной для составов с $x \sim 0.3$ представляется картина разделения на фазы, связанная со случайным распределением примесных ионов; это подтверждается и экспериментально.

Принципиальный результат, который следует из наших экспериментальных данных, — чувствительность гетерофазного состояния в $\text{La}_{0.7}\text{Pb}_{0.3}\text{MnO}_3$ к величине внешнего магнитного поля. Это является серьезным аргументом в пользу механизма электронного фазового расслоения, поскольку в случае химической неоднородности трудно ожидать сильного влияния внешнего магнитного поля. Действительно, в последнем случае образец фактически будет представлять собой многофазную систему с различными T_C для каждой фазы. Очевидно, в таком образце в области перехода из ПМ- в ФМ-состояние будут сосуществовать ФМ- и ПМ-фазы, что наблюдается экспериментально и в нашем случае, но T_C в каждой области не должна зависеть от внешнего магнитного поля. Еще один характерный момент заключается в том, что все особенности спектров магнитного резонанса двухфазной ПМ-ФМ-системы наблюдаются в области пика на температурной зависимости магнитосопротивления. Это позволяет предполагать связь фазового расслоения с проявлением эффекта КМС в исследуемых материалах. Как известно, КМС хорошо описывается в рамках перколяционного механизма [8]. Вместе с тем непонятно, с чем в нашем случае связаны пики на зависимостях отношения интенсивностей ФМ- и ПМ-линий поглощения I_f/I_p в спектре магнитного резонанса от температуры. Если сделанные нами выше предположения о том, что основной вклад в I_f/I_p вносят величина намагниченности M_0 ФМ-фазы и отношение объемов ФМ- и ПМ-фаз, верны, то следовало бы ожидать, что зависимости будут гладкими. Можно предположить, что в области температур, где наблюдаются особенности, реализуется сложная топология двухфазного состояния. По-видимому, баланс энергий, определяющих основное состояние кристалла, весьма деликатен, и как следствие реализуется высокая чувствительность к изменению температуры и величины внешнего магнитного поля.

Таким образом, экспериментальное исследование спектров магнитного резонанса в кристаллах $\text{La}_{0.7}\text{Pb}_{0.3}\text{MnO}_3$ с КМС показало наличие двух магнитных фаз ниже T_C . Анализ частотно-полевых зависимос-

тей спектров поглощения позволил идентифицировать их как ПМ- и ФМ-фазы. Исследования в широком диапазоне частот выявили чувствительность смешанного фазового состояния к величине внешнего магнитного поля. Этот факт, а также особенности поведения параметров магнитного резонанса, наблюдаемые в области проявления КМС, позволяют предположить, что в данной системе реализуется механизм электронного фазового расслоения.

Список литературы

- [1] A.J. Millis. *Nature* **392**, 147 (1998).
- [2] J.P. Renard, A. Anane. *Mater. Sci. Eng.* **B63**, 22 (1999).
- [3] M. Fath, S. Freisem, A.A. Menovsky et al. *Science* **285**, 1540 (1999).
- [4] M. Uehara, S. Mori, C.H. Chen, S.-W. Cheong. *Nature* **399**, 560 (1999).
- [5] D. Louca, T. Egami, E.L. Brosha et al. *Phys. Rev.* **B56**, 8475 (1997).
- [6] G. Papavassiliou, M. Fardis, M. Belesi et al. *Phys. Rev. Lett.* **84**, 761 (2000).
- [7] Н.Н. Лошкарева, Ю.П. Сухоруков, С.В. Наумов и др. *Письма в ЖЭТФ* **68**, 89 (1998).
- [8] E. Dagotto, T. Hotta, A. Moreo. *Phys. Rep.* **344**, 1 (2001).
- [9] F. Rivadulla, M.A. Lopez-Quutela, L.E. Hueso et al. *Phys. Rev.* **B60**, 11 922 (1999).
- [10] A. Shengelay, Guo-meng Zhao, H. Skeller, K.A. Muller. *Phys. Rev.* **B61**, 5888 (2000).
- [11] D.L. Huber, G. Alejandro, A. Caneiro et al. *Phys. Rev.* **B60**, 12 155 (1999).
- [12] Н.В. Волков, Г.А. Петраковский, К.А. Саблина, С.В. Коваль. *ФТТ* **41**, 2007 (1999).
- [13] Н.В. Волков, Г.А. Петраковский, К.А. Саблина. *ФТТ* **41**, 2187 (1999).
- [14] Г.А. Петраковский, Н.В. Волков, В.Н. Васильев, К.А. Саблина. *Письма в ЖЭТФ* **71**, 210 (2000).
- [15] Л.П. Горьков. *УФН* **168**, 664 (1998).
- [16] Э.Л. Нагаев. *УФН* **165**, 530 (1995).
- [17] A. Moreo, M. Mayr, A. Feiguin et al. *Phys. Rev. Lett.* **84**, 5568 (2000).