

Магнитные, электрические и кристаллографические свойства тонких пленок $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$

© О.Ю. Горбенко, Р.В. Демин, А.Р. Кауль, Л.И. Королева, Р. Шимчак*

Московский государственный университет им М.В. Ломоносова,
119899 Москва, Россия

*Институт физики Польской академии наук, 02-668 Варшава, Польша

(Поступила в Редакцию 16 июля 1997 г.)

Изучены магнитные, электрические и кристаллографические свойства эпитаксиальных пленок $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($0.15 \leq x \leq 0.23$), выращенных на подложках из монокристаллических пластин (001) $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ со структурой флюорита и (001) LaAlO_3 со структурой перовскита. Оказалось, что близкие по составу пленки с $x = 0.15$ и 0.16 , выращенные на разных подложках, имеют различные свойства: пленка на флюоритной подложке имеет полупроводниковый тип проводимости и коэрцитивную силу в 30 раз большую, чем у пленки с перовскитной подложкой; у последней пленки температурная зависимость электросопротивления имеет максимум в районе точки Кюри T_C и металлический тип проводимости при $T < T_C$. Это объяснено различием в кристаллической структуре пленок. У пленки с $x = 0.23$ на перовскитной подложке обнаружено сочетание колоссального отрицательного магнитосопротивления при комнатных температурах с удобным для практических применений сопротивлением $\approx 300 \Omega$. Максимумы сопротивления и модуля отрицательного магнитосопротивления объяснены существованием магнитно-двухфазного состояния в указанных пленках.

В последнее время большое внимание уделяется изучению манганитов "редких земель" со структурой перовскита из-за колоссального магнитосопротивления (МС), наблюдающегося в части из них при комнатных температурах [1]. У этих материалов, как и других магнитных полупроводников [2], кривая температурной зависимости модуля МС имеет максимум в районе точки Кюри T_C , и только в этой температурной области наблюдается колоссальное МС. В указанном классе магнитных полупроводников самыми высокими температурами Кюри ~ 370 К обладают составы $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ с $0.3 \leq x \leq 0.4$ [3,4]. Составы с $0.175 \leq x < 0.3$ также имеют температуры Кюри в районе 300 К [3]. Однако в указанных составах с $T_C > 300$ К удельное электросопротивление ρ объемных монокристаллов составляет величину порядка $10^{-2} - 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ [3]. Такая малая величина ρ делает объемные кристаллы неудобными объектами для практических применений, хотя в них и наблюдается колоссальное МС в районе T_C . Для практических применений более удобны тонкие пленки, сопротивление которых на несколько порядков выше, чем у объемных образцов.

В данной работе была поставлена задача получения и исследования физических свойств эпитаксиальных пленок $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ с $0.15 \leq x \leq 0.23$, выращенных на различных подложках, и влияния структуры подложки на их магнитные и электрические свойства, а также получения пленок с колоссальным МС в районе 300 К и удобным для практических применений сопротивлением.

1. Получение тонких пленок и техника эксперимента

Для получения пленок был применен метод МOCVD с аэрозольным источником паров металлоорганических соединений (дипивалоилметанатов La, Sr и Mn) [5]. Мо-

нокристаллические пластины (001) $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ и (001) LaAlO_3 (в псевдокубической установке) толщиной 1 mm использовались в качестве подложек. Осаждение пленок проводилось в вертикальном реакторе с индуктивным нагревом подложки. После осаждения пленки подвергались дополнительному отжигу в кислороде при температуре нанесения (750°C) в течение 0.5 h.

Рентгенографическое исследование пленок, включая определение фазового состава, ориентации и параметров решетки, было выполнено с помощью четырехкружного дифрактометра Siemens D5000 с вторичным графитовым монохроматором (излучение CuK_α). Состав пленок определялся методом рентгеноспектрального микроанализа (с использованием сканирующего электронного микроскопа CAMSCAN, оборудованного системой EDAX).

Намагниченность тонких пленок определялась с помощью СКВИД-магнитометра, а электросопротивление — четырехзондовым методом.

2. Результаты эксперимента и их обсуждение

1) Кристаллографические свойства. По данным рентгенографии, перовскитная подложка LaAlO_3 (параметр псевдокубической перовскитной ячейки $a = 0.3792$ nm) позволяет получать пленки $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ с ориентацией (001) (рис. 1, a). Исследование методом φ -сканирования указывает на эпитаксиальные отношения перовскитных решеток пленки и подложки. Характерная величина ширины кривой качания, измеренной на половине ее высоты (FWHM), для отражений (002) и (004) составляла $0.17 - 0.25^\circ$. Мозаичность подложки не позволяла достигать большего совершенства в ориентации пленок.

$\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ ($a = 0.514 \text{ nm}$) обладает кристаллической решеткой типа флюорита. Тонкие пленки $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ на этой подложке имели ориентацию (110) (рис. 1, b) с FWHM кривой качания для отражений (111) и (222) $0.25\text{--}0.3^\circ$. Выбор данного типа ориентации обеспечивается формированием последовательности атомных слоев $(\text{Zr})^{4+}(\text{O}_2)^{4-}(\text{LaMnO})^{4+}(\text{O}_2)^{4-}$, энергетически более выгодной, чем последовательность $(\text{Zr})^{4+}(\text{O}_2)^{4-}(\text{LaO})^+(\text{MnO}_2)^-$ для ориентации типа (001). При ориентации пленки (110) флюоритная решетка подложки обладает избыточными элементами симметрии в плоскости интерфейса, приводящими к возникновению эквивалентных структурных вариантов в пленке. Методом φ -сканирования установлено сосуществование в пленке следующих вариантов ориентации в плоскости интерфейса: 1) $[1-11]_f \parallel [110]_s$, $[-112]_f \parallel [-110]_s$; 2) $[1-11]_f \parallel [110]_s$, $[-112]_f \parallel [1-10]_s$; 3) $[1-11]_f \parallel [-110]_s$, $[-112]_f \parallel [110]_s$; 4) $[1-11]_f \parallel [-110]_s$, $[-112]_f \parallel [-1-10]_s$, где индексы f и s обозначают пленку и подложку соответственно. Общим для всех вариантов является ориентация объемной диагонали перовскитной ячейки вдоль диагонали грани флюоритной ячейки (рис. 2). При этом в плоскости пленки возникают специальные высокоугловые границы (19.5 , 70.5 и 90°).

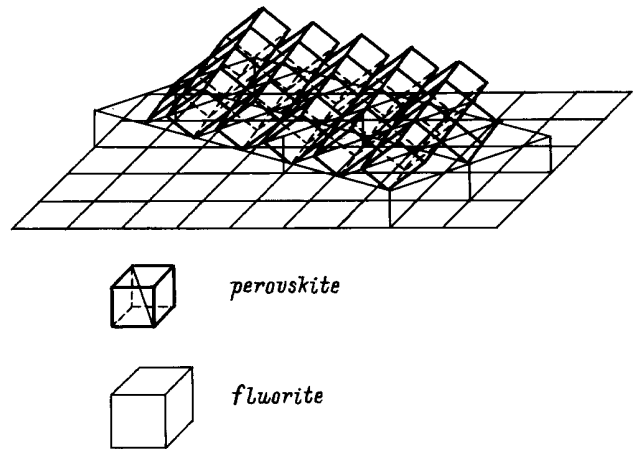


Рис. 2. Ориентация тонкой пленки $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ на подложке $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ со структурой флюорита. Показан один из четырех эквивалентных вариантов ориентации в плоскости интерфейса.

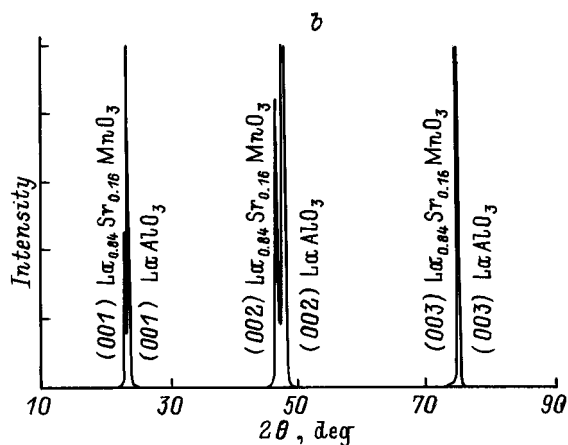
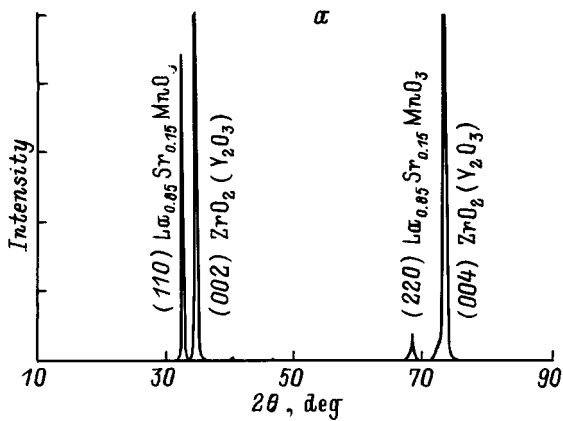


Рис. 1. Рентгенограмма тонких пленок $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$ на $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ (a) и $\text{La}_{0.84}\text{Sr}_{0.16}\text{MnO}_3$ на LaAlO_3 (b).

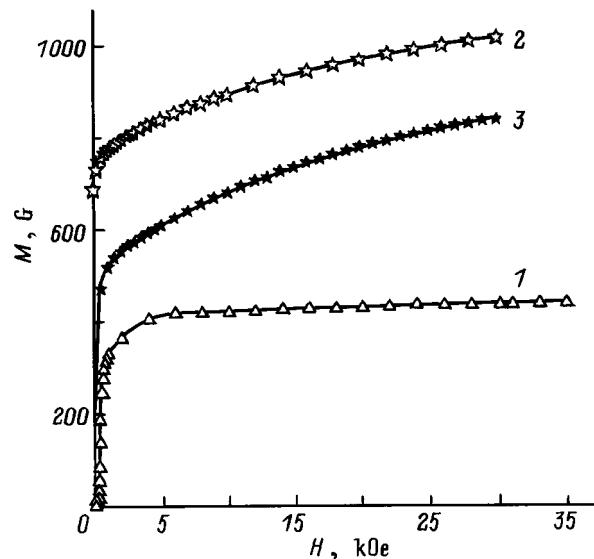


Рис. 3. Изотермы намагниченности при температуре 5 К тонких пленок $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ с x , равным 0.15 (1), 0.16 (2) и 0.23 (3).

2) Магнитные свойства. Намагниченность пленок была измерена в магнитном поле, приложенном параллельно плоскости пленки, при этом вводились поправки на намагниченность подложки. На рис. 3 приводится зависимость намагниченности M от величины магнитного поля H при температуре $T = 5 \text{ K}$, а на рис. 4 — зависимость $M(T)$ в поле 30 кОе всех исследованных пленок. Из рис. 4 видно, что для составов с $x = 0.16$ и 0.23 , начиная с $T = 50 \text{ K}$, наблюдается резкое возрастание M с понижением температуры. Как видно из рис. 3, для этих составов при $T = 5 \text{ K}$ кривые $M(T)$ далеки от насыщения в области полей до 30 кОе — максимальных полей, в которых производились измерения. Похожее явление наблюдалось ранее и для объемных образцов [6], но ему не было дано никакого объяснения.

Следует заметить, что, как видно из рис. 3, величины M для составов с $x = 0.23$ при $T < 50$ К и с $x = 0.16$ при $T < 185$ К превышают теоретические только спиновые значения, в среднем равные 660 Г для составов с $0.15 \leq x \leq 0.23$. Для состава с $x = 0.15$, наоборот, наблюдается заниженная по сравнению с указанным выше теоретическим значением величина M . Это может быть связано с неточностью в определении толщины пленки, которая контролировалась только по времени напыления и могла достигать 30%. В таком случае отклонения экспериментальных значений намагниченности от теоретических значений лежат в пределах точности эксперимента.

Как видно из рис. 4, с помощью кривых $M(T)$ довольно трудно определить T_C (например, путем экстраполяции наиболее крутой части кривой $M(T)$ на ось температур) из-за плавного спада намагниченности в области T_C . Метод Белова-Аррота также оказался неприменимым из-за отсутствия линейных участков в области сильных полей на кривых $M^2/(H/M)$. Поэтому для измерения T_C использовались кривые $M(T)$, измеренные в слабых полях (рис. 5). Для составов с $x = 0.15$ и 0.16 намагниченность измерялась при охлаждении образца в поле $H = 20$ Ое, а для состава с $x = 0.23$ образец охлаждался до $T = 5$ К в отсутствие поля и затем в поле 20 Ое измерялась намагниченность при его нагревании. Для первых двух из перечисленных выше составов величины T_C определялись экстраполяцией наиболее крутой части кривой $M(T)$ на ось температур и оказались равными 220 и 265 К соответственно, а для последнего состава T_C устанавливалась по максимуму на кривой $M(T)$ (272 К). На рис. 6 приводятся петли гистерезиса исследованных пленок: видно, что для состава с $x = 0.15$ петля гистерезиса шире, а коэрцитивная сила приблизительно в 30 раз выше, чем для других составов.

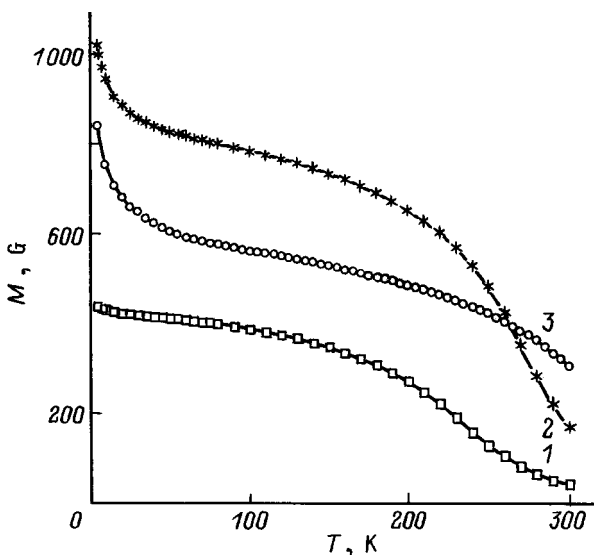


Рис. 4. Температурная зависимость намагниченности в магнитном поле 30 кОе тонких пленок $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ с x , равным 0.15 (1), 0.16 (2) и 0.23 (3).

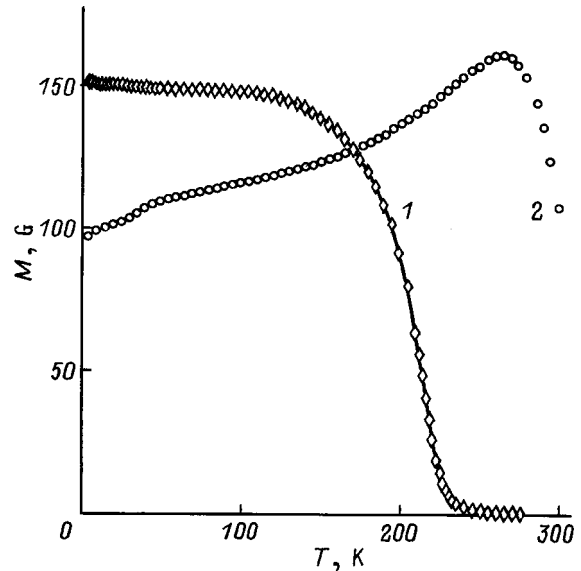


Рис. 5. Температурная зависимость намагниченности в магнитном поле 20 Ое тонких пленок $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ с x , равным 0.15 (пленка охлаждалась в указанном поле от комнатной температуры до 5 К, при этом измерялась ее намагниченность) (1) и 0.23 (пленка была охлаждена до 5 К в отсутствие поля и затем при нагревании измерялась ее намагниченность) (2).

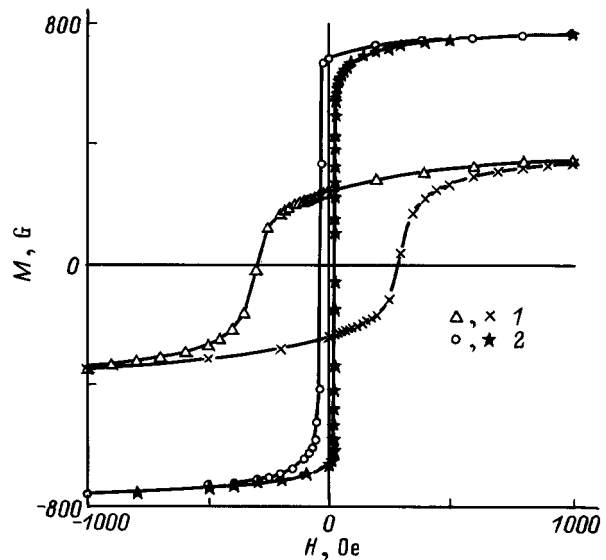


Рис. 6. Петли гистерезиса тонких пленок $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ с x , равным 0.15 (1) и 0.16 (2).

3) Электрические свойства. На рис. 7 приводится температурная зависимость электросопротивления R всех изученных составов, а на рис. 8 — температурная зависимость MC состава с $x = 0.23$. Как видно из рис. 7, зависимость $R(T)$ для состава с $x = 0.15$ имеет полупроводниковый характер, тогда как у близкого к нему состава с $x = 0.16$, но выращенного на другой подложке, зависимость $R(T)$ не монотонная. Так, для последнего состава в области низких температур вели-

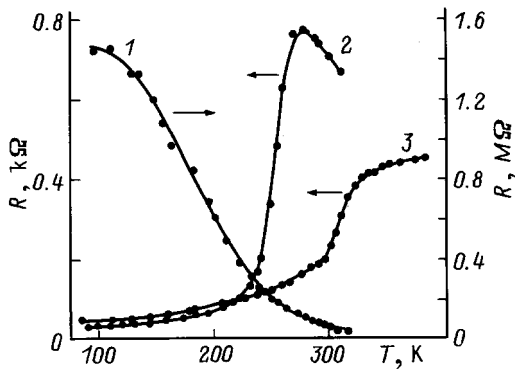


Рис. 7. Температурная зависимость электросопротивления тонких пленок $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ с x , равным 0.15 (1), 0.16 (2) и 0.23 (3).

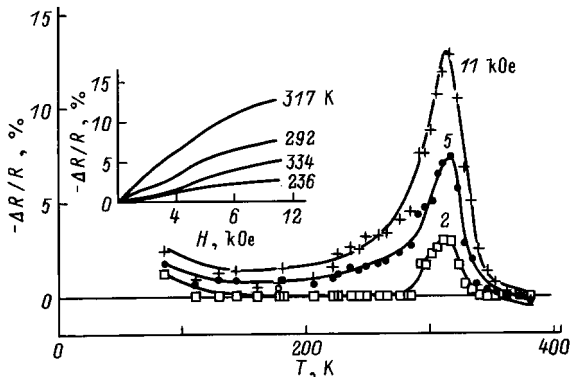


Рис. 8. Температурные зависимости магнитосопротивления пленки $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.23$) при различных значениях магнитного поля H . На вставке — изотермы магнитосопротивления этой пленки.

чина R слабо растет с увеличением температуры, что характерно для металлического типа проводимости, а затем, начиная с $T \approx 230$ К, наблюдается резкий подъем, и в районе T_C на кривой $R(T)$ имеется максимум. У состава с $x = 0.23$ зависимость $R(T)$ имеет металлический характер с резким увеличением R немного выше T_C ; так, в области $280 \leq T \leq 330$ К сопротивление возрастает приблизительно в 3 раза.

Магнитосопротивление $\Delta R/R$ ($\Delta R = R_H - R_{H=0}$) всех трех составов отрицательно и изотропно в плоскости пленки (измерения МС, когда магнитное поле направлено перпендикулярно плоскости пленки, не производились). Как видно из рис. 8, у состава с $x = 0.23$ на кривых $|\Delta R/R|(T)$, измеренных в разных магнитных полях, наблюдается максимум в районе 310 К, т.е. немного выше T_C . В максимуме наблюдается колоссальная величина $|\Delta R/R| \sim 13\%$ в поле 11 кОе. Эта пленка очень удобна для практических применений, так как ее сопротивление при тех же температурах, при которых наблюдается максимум $|\Delta R/R|$, составляет $\sim 400 \Omega$, т.е. лежит в диапазоне, удобном для измерения $|\Delta R/R|$. МС двух других составов похоже на показанное на

рис. 8: также наблюдается максимум на кривых $|\Delta R/R|$ в районе T_C , величина МС в максимуме выше, чем у состава с $x = 0.23$. Так, у состава с $x = 0.15$ она достигает 20%, а у состава с $x = 0.16$ — 35% в поле 11 кОе. Однако указанные колоссальные значения МС имеют место ниже комнатной температуры, поэтому эти составы менее пригодны для применений, чем состав с $x = 0.23$. Следует заметить, что, как видно из вставки к рис. 8, изотермы МС далеки от насыщения в поле 11 кОе — максимальном поле, в котором производились измерения.

4) Влияние кристаллической структуры подложки на магнитные и электрические свойства. Из сказанного в п. 1–3 настоящего раздела следует, что очень близкие по составу пленки с $x = 0.15$ и 0.16, но выращенные на разных подложках, сильно различаются по своим магнитным и электрическим свойствам. Действительно, как видно из рис. 6, петля гистерезиса пленки на флюоритной подложке значительно шире, чем у пленки на перовскитной подложке. Это явление можно объяснить следующим образом. В случае пленки на перовскитной подложке оси легкой намагниченности ее различных частей параллельны друг другу, поэтому здесь большую часть пленки должны занимать магнитные домены с 180° границами. Перемещение доменных границ здесь происходит даже в слабом поле. Напротив, в пленке на флюоритной подложке существует четыре различные кристаллографические ориентации, перечисленные в п. 1, что приводит к существованию магнитных доменов по крайней мере с четырьмя различными направлениями осей легкой намагничивания, границы между которыми составляют различные углы с направлениями намагниченности в доменах. Очевидно, в такой пленке намагничивание за счет движения доменных границ требует больших магнитных полей, чем в случае пленки с 180° границами, поэтому петля гистерезиса пленки на флюоритной подложке оказывается шире, чем петля гистерезиса пленки на перовскитной подложке.

Как видно на рис. 7, пленка с $x = 0.15$ на флюоритной подложке имеет сопротивление на 2–3 порядка выше, чем пленка с $x = 0.16$ на перовскитной подложке. Более того, у последней пленки сопротивление металлического типа и на кривой зависимости $R(T)$ имеется максимум немного выше T_C , тогда как у первой пленки характер проводимости полупроводниковый. Как отмечалось в п. 1 настоящего раздела, при той структуре, которая формируется в пленке на флюоритной подложке, в цепочках O-Mn-O возникают углы, равные 19.5° , 70.5° и 90° , что делает двойной обмен Зинера в ней невозможным. Напротив, в пленках на перовскитной подложке углы в цепочках O-Mn-O всегда близки к 180° , что создает благоприятные условия для двойного обмена Зинера, а значит, и проводимости металлического типа.

5) Магнитно-двухфазное состояние — основная причина максимумов электросопротивления и магнитосопротивления в районе точки Кюри. Как показали расчеты,

проведенные в [7,8], один двойной обмен Зинера не в состоянии объяснить наблюдавшиеся в легированных манганитах "редких земель" экспериментальные факты (например, большие величины ρ выше T_C и скачок ρ в районе T_C). Кроме того, он предсказывает слабую зависимость ρ от уровня легирования и отличные от наблюдавшихся зависимости ρ от магнитного поля и температуры ниже T_C [7]. Авторы работ [8,9] предложили для объяснения аномалий ρ и колоссального МС в этих соединениях объединить двойной обмен Зинера и динамический эффект Яна–Теллера. Таким образом они объяснили переход металл–полупроводник в районе T_C переходом от поляронного типа проводимости выше T_C к перескоковому ниже T_C . Однако это предположение не в состоянии объяснить тот факт, что температуры перехода металл–полупроводник и максимума колоссального МС очень близки к точке Кюри.

В настоящей работе предлагается другой механизм для объяснения особенностей электросопротивления и МС в этих материалах, а именно наличие магнитно-двухфазного состояния, характерного для магнитных полупроводников [1,2]. Известно, что в магнитных полупроводниках энергия электронов проводимости минимальна при полном ферромагнитном (ФМ) упорядочении в кристалле. Однако в невырожденном антиферромагнитном (АФМ) полупроводнике концентрации электронов мала для того, чтобы изменить состояние кристалла в целом. Поэтому электроны создают из-за выигрыша в энергии $s-d$ -обмена в АФМ-полупроводнике ФМ-микрообласти и стабилизируют их своей автолокализацией в них. С увеличением концентрации примесей размеры таких ФМ-капель в изолирующей АФМ-матрице увеличиваются, и при достаточно высоком уровне легирования происходит их перколяция. При этом образуется другое магнитно-двухфазное состояние: в проводящей ФМ-матрице располагаются изолирующие АФМ-микрообласти.

Соединение $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ — легированный Sr АФМ-полупроводник LaMnO_3 . В пленке с $x = 0.15$, обладающей полупроводниковым типом проводимости, можно предположить магнитно-двухфазное состояние — состояние первого типа, а именно в изолирующей АФМ-матрице располагаются ФМ-капли, внутри которых сосредоточены носители заряда. Наложение внешнего магнитного поля разрушает ФМ-капли и освобождает носители заряда, ранее локализованные в них, вследствие чего сопротивление образца резко падает — наблюдается колоссальное отрицательное МС. Выше T_C указанное магнитно-двухфазное состояние термически разрушается, и поэтому в этой температурной области колоссальное МС отсутствует. Как показано в [2], радиус ФМ-капель максимален в районе T_C , поэтому максимум модуля МС наблюдается в этой температурной области.

В пленках с $x = 0.16$ и 0.23 , в которых проводимость имеет металлический характер, можно ожидать магнитно-двухфазное состояние второго типа: в

проводящей ФМ-матрице располагаются изолирующие АФМ-микрообласти. Нагаевым показано [10], что для второго типа магнитно-двухфазного состояния имеются два механизма, по которым примесно-магнитное взаимодействие влияет на сопротивление: рассеяние носителей заряда, уменьшающее их подвижность, и образование хвоста их зоны, состоящего из локализованных состояний. В [10] показано, что в области T_C происходят резкое уменьшение подвижности носителей заряда и их частичная локализация в хвосте зоны. Указанные явления приводят к резкому возрастанию сопротивления в области T_C , наблюдавшемуся в пленках с $x = 0.16$ и 0.23 . Включение внешнего магнитного поля приводит к делокализации носителей заряда из хвостов зоны и возрастанию их подвижности [10], что проявляется в колоссальном отрицательном МС. Выше T_C указанное магнитно-двухфазное состояние термически разрушается, вследствие чего модуль МС проходит через максимум около T_C .

Работа выполнена при частичной поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 97-03-32979а).

Список литературы

- [1] Э.Л. Нагаев. УФН **166**, 8, 833 (1996).
- [2] Э.Л. Нагаев. Физика магнитных полупроводников. М. (1979). 431 с.
- [3] A. Urushibara, Y. Moritomo, T. Aruma, A. Asamitsu, G. Kido, Y. Tokura. Phys. Rev. **B51**, 20, 14 103 (1995).
- [4] Л.И. Королева, Р.В. Демин, А.М. Балбашов. Письма в ЖЭТФ **65**, 6, 449 (1997).
- [5] O.Yu. Gorbenko, A.R. Kaul, N.A. Babushkina, L.M. Belova. J. Mater. Chem. **7**, 5, 747 (1997).
- [6] A. Anane, C. Dupas, K. le Dang, J.P. Renard, P. Veillet, A.M. Guevara, E. Millot, L. Pinsard, A. Revclevschi. J. Phys.: Condens. Matter. **7**, 8, 7015 (1995).
- [7] A.J. Millis, P.B. Littlewood, B.I. Shraiman. Phys. Rev. Lett. **74**, 25, 5144 (1995).
- [8] A.G. Millis, B.I. Shraiman, R. Mueller. Phys. Rev. Lett. **77**, 1, 175 (1996).
- [9] A.J. Millis. Phys. Rev. **B53**, 5, 8434 (1996).
- [10] E.L. Nagaev. Phys. Lett. **A211**, 2, 313 (1996).