

# Колоссальное магнитосопротивление при комнатных температурах в эпитаксиальных тонких пленках $\text{La}_{1-x}\text{Ag}_y\text{MnO}_3$

© Р.В. Демин, О.Ю. Горбенко, А.Р. Кауль, Л.И. Королева, О.В. Мельников,  
А.З. Муминов, Р. Шимчак\*, М. Баран\*

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,  
119992 Москва, Россия

\* Институт физики Польской академии наук,  
02668 Варшава, Польша

E-mail: koroleva@phys.msu.ru

(Поступила в Редакцию 9 февраля 2005 г.)

Впервые получены тонкие эпитаксиальные пленки  $\text{La}_{1-x}\text{Ag}_y\text{MnO}_3$  ( $y \leq x$ ) на подложках  $\text{SrTiO}_3$  (110), в которых серебро находится только в ионизованном состоянии  $\text{Ag}^+$ . В составах с  $x = y = 0.05$ ,  $x = y = 0.1$  и  $x = 0.3$ ,  $y = 0.27$ , обладающих гексагональной структурой  $R\bar{3}c$ , температуры Кюри  $T_C$  расположены выше или вблизи комнатной температуры. Кривые температурной зависимости удельного электросопротивления  $\rho$  и магнитосопротивления  $|\Delta\rho/\rho| = |(\rho_H - \rho_{H=0})/\rho_{H=0}|$  имеют максимумы вблизи  $T_C$ , при этом магнитосопротивление отрицательно,  $|\Delta\rho/\rho|$  имеет колоссальную величину  $\sim 7-20\%$  в магнитном поле  $H = 8.2$  кОе не только в точке в  $T_C$ , но и при комнатной температуре. Магнитный момент на химическую формулу, рассчитанный по намагниченности насыщения при  $T = 5$  К, сильно занижен по сравнению с ожидаемым при полном ферромагнитном упорядочении. Намагниченность в полях до 6 кОе зависит от условий охлаждения образца, петля гистерезиса образца, охлажденного в магнитном поле, сдвинута по оси  $H$  на величину  $\Delta H$ . Перечисленные свойства объяснены присутствием в пленках магнитно-двухфазного ферро-антиферромагнитного состояния, вызванного сильным  $s-d$ -обменом. По максимальной величине  $\Delta H$  оценена энергия обменной связи между ферромагнитной и антиферромагнитной частями образца.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 03-02-16100 и 02-03-33258).

## 1. Введение

Интерес к манганитам  $\text{Re}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$  (Re — редкоземельный ион, А — легирующий ион) связан с обнаруженным в некоторых из них при комнатных температурах колоссальным магнитосопротивлением (КМС). К сожалению, величина КМС, наблюдающаяся в районе точки Кюри  $T_C$ , быстро уменьшается с ростом  $T_C$  в манганитах, легированных двухвалентными ионами Са, Sr и Pb. Однако при легировании  $\text{LaMnO}_3$  одновалентными ионами Na было обнаружено, что магнитосопротивление остается колоссальным и при комнатных температурах в составах, у которых  $T_C$  близка к 300 К [1-4]. Возникал вопрос: будет ли повторяться этот эффект в манганитах, легированных другими одновалентными ионами, в частности серебром. В работах [5-7] описана возможность легирования серебром керамики  $\text{La}_{1-x}\text{MnO}_{3+\delta}$ , при этом ионы  $\text{Ag}^+$  замещают вакансии лантана. Так, авторы работы [8] обнаружили КМС в этих керамиках при комнатной температуре. С другой стороны, возможность легирования серебром кристаллической структуры перовскитных манганитов была подвергнута сомнению в работе [9], в которой было выяснено, что легирование серебром подобно введению вакансий лантана в  $\text{La}_{1-x}\text{MnO}_{3+\delta}$ . Действительно, до сих пор существовали только косвенные свидетельства легирования манганитов серебром, например такие, как отсутствие металлического серебра среди продуктов

реакции [8,10]. Следует заметить, что серебро является высокоподвижным компонентом.

В настоящей работе приведены прямые доказательства легирования серебром соединения  $\text{La}_{1-x}\text{MnO}_{3+\delta}$ . Как известно, для практических приложений важно иметь тонкие пленки таких материалов. Нами получены эпитаксиальные тонкие пленки  $\text{La}_{1-x}\text{Ag}_y\text{MnO}_3$  ( $y \leq x$ ) на подложках  $\text{SrTiO}_3$  (110), часть из которых обладает КМС при комнатных температурах.

## 2. Приготовление образцов и техника эксперимента

Ввиду малой термической устойчивости летучих соединений серебра была предложена двухступенчатая методика синтеза: 1) получение тонких пленок лантанедефицитного манганита лантана  $\text{La}_{1-x}\text{MnO}_3$  методом химического осаждения из паров металлоорганических соединений (MOCVD) при скоростях  $v(\text{O}_2) = v(\text{Ar}) = 7$  л/ч и давлении  $P_{\text{tot}} = 10$  mbar,  $T = 830^\circ\text{C}$ ; 2) насыщение пленок серебром путем отжига лантанедефицитных составов в парах серебра в атмосфере кислорода (при общем давлении 1 или 20 atm). Изменения в структуре пленок контролировались рентгенографически. Химический состав пленок было определен методом рентгеноспектрального микроанализа. Пленка  $\text{LaMnO}_3$  не поглощает серебро в условиях

Магнитные, электрические и гальваномагнитные характеристики тонких пленок  $\text{La}_{1-x}\text{Ag}_y\text{MnO}_3$  ( $y \leq x$ ) на подложках  $\text{SrTiO}_3$  (110)

Состав	$T_C$ , К	$T_{\rho_{\max}}$ , К	$T_{(\Delta\rho/\rho)_{\max}}$ , К	$\rho_{\max}$ , $10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$	$(\Delta\rho/\rho)_{\max}$ , %	$\mu_{\text{exp}}$ , $\mu\text{B}$	$\mu_{\text{th}}$ , $\mu\text{B}$
$y = x = 0.05$	296 (100 Oe) 323 (6 kOe)	275	252	5.8	25	2.67	3.9
$y = x = 0.1$	308 (100 Oe) 316 (6 kOe)	297	289	8	12	2.2	3.8
$x = 0.3, y = 0.27$	325 (100 Oe) 333 (6 kOe)	350	315	5.5	8	1.34	3.46

насыщения. Абсорбция серебра происходит только при положительных значениях  $x$ . Методом рентгенофотоэлектронной спектроскопии показано наличие серебра в пленках только в ионизованном состоянии (металлическое серебро не наблюдается). Исследованные пленки  $\text{La}_{0.95}\text{Ag}_{0.05}\text{MnO}_3$ ,  $\text{La}_{0.9}\text{Ag}_{0.1}\text{MnO}_3$  и  $\text{La}_{0.7}\text{Ag}_{0.27}\text{MnO}_3$  имеют гексагональную структуру  $R\bar{3}c$ .

Изучены намагниченность  $\sigma$ , удельное электропроводление  $\rho$  и магнитосопротивление  $\Delta\rho/\rho = (\rho_H - \rho_{H=0})/\rho_{H=0}$  указанных эпитаксиальных тонких пленок. Намагниченность была изучена с помощью СКВИД-магнитометра в области температур  $5 \leq T \leq 350$  К и магнитных полей до 50 кОе. Для измерения  $\rho$  и  $\Delta\rho/\rho$  использовался стандартный четырехзондовый метод. Электропроводление и магнитосопротивление были исследованы в области температур от 77 до 350 К, магнитосопротивление измерялось в плоскости пленки, при этом ток через пленку был параллельным магнитному полю  $H$ , которое не превышало 8.2 кОе.

### 3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены кривые температурной зависимости удельного электропроводления  $\rho(T)$  исследованных в данной работе пленок. Как видно из этого рисунка, кривые  $\rho(T)$  проходят через максимумы. Температуры этих максимумов  $T_{\rho_{\max}}$  и величины  $\rho$  в максимуме приведены в таблице. На рис. 2 показаны кривые  $\{\Delta\rho/\rho\}(T)$  пленок  $\text{La}_{1-x}\text{Ag}_y\text{MnO}_3$  ( $x > y$ ). Магнитосопротивление отрицательно, его абсолютная величина максимальна при  $T = T_{(\Delta\rho/\rho)_{\max}}$ , немного меньшей  $T_C$  (см. таблицу). При этом  $T_{\rho_{\max}}$  немного выше  $T_{(\Delta\rho/\rho)_{\max}}$ , что характерно для магнитных полупроводников [11]. В максимуме  $|\Delta\rho/\rho|$  достигает колоссальной величины: 25% для состава с  $x = 0.05$ , 12% для состава с  $x = 0.1$  и 8% для состава  $\text{La}_{0.7}\text{Ag}_{0.27}\text{MnO}_3$  при  $H = 8.2$  кОе. Следует указать, что магнитосопротивление двух последних пленок при комнатной температуре очень велико. Как видно из рис. 2, оно составляет  $\sim 7\%$  при  $H = 8.2$  кОе. Очевидно, что в составах, промежуточных между  $x = 0.1$  и  $\text{La}_{0.7}\text{Ag}_{0.27}\text{MnO}_3$ , следует ожидать более высоких значений  $\Delta\rho/\rho$  при комнатной

температуре, приближающихся к величинам  $|\Delta\rho/\rho|_{\max}$  крайних составов. В отличие от систем  $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$  ( $A = \text{Sr}^{2+}, \text{Ca}^{2+}; x \leq 0.3$ ) и традиционных магнитных полупроводников (легированных монохалькогенидов европия и халькогенидных шпинелей), в которых величина  $|\Delta\rho/\rho|_{\max}$  быстро уменьшается с ростом уровня легирования, в  $\text{La}_{1-x}\text{Ag}_y\text{MnO}_3$  ( $y \leq x$ ) она мало меняется с увеличением  $y$ . Так, при переходе от  $y = 0.05$  к  $y = 0.1$   $|\Delta\rho/\rho|_{\max}$  уменьшается в 2.1 раза, а затем (при переходе от  $y = 0.1$  к  $\text{La}_{0.7}\text{Ag}_{0.27}\text{MnO}_3$ ) — в 1.2 раза, т.е. это уменьшение замедляется. Следует заметить, что изотермы магнитосопротивления в районе  $T_C$  не испытывают насыщения вплоть до максимальных полей измерения  $H = 8.2$  кОе и имеют плавный характер, так что в более сильных полях ожидаются еще более высокие величины магнитосопротивления.

Перечисленные свойства можно объяснить присутствием в образцах магнитно-двухфазного ферромагнитного (ФМ)–антиферромагнитного (АФМ) состояния, вызванного сильным  $s-d$ -обменом [12]. Как известно, состав  $\text{La}_{1-x}\text{MnO}_3$  можно представить как антиферромагнетик  $\text{LaMnO}_3$ , в котором имеются вакансии La, являющиеся двухзарядными дефектами. Добавление Ag в  $\text{La}_{1-x}\text{MnO}_3$  в количестве  $y$  компенсирует  $y$  вакансий и создает  $y$  однозарядных акцепторов, так что в целом

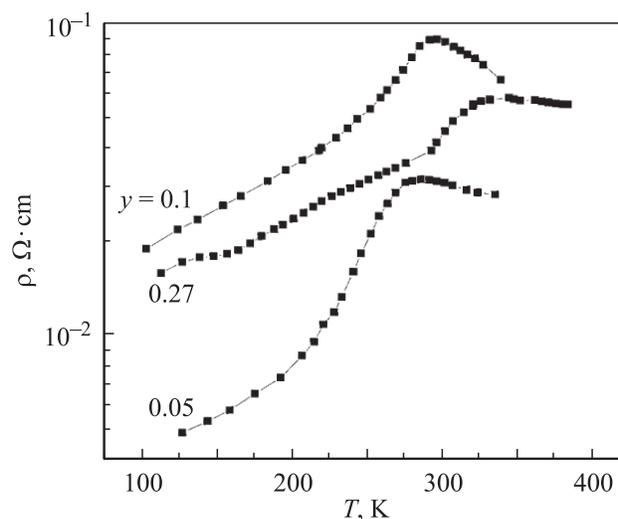
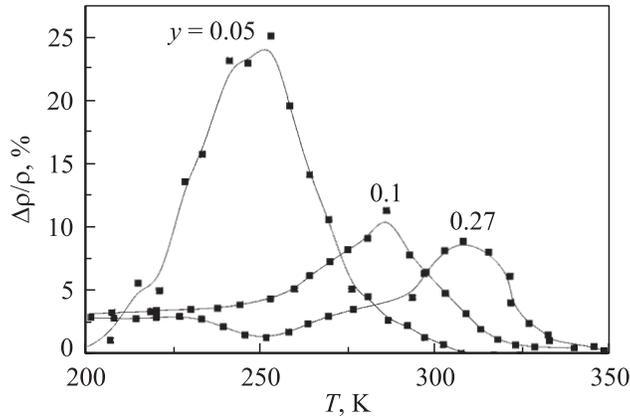
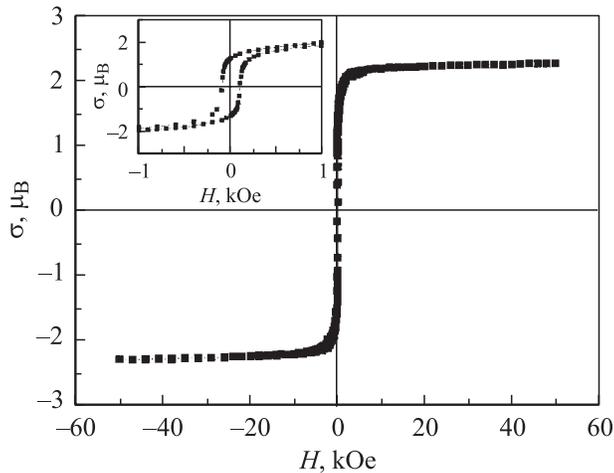


Рис. 1. Температурная зависимость удельного электропроводления  $\rho$  тонких пленок  $\text{La}_{1-x}\text{Ag}_y\text{MnO}_3$  ( $y \leq x$ ).



**Рис. 2.** Температурная зависимость магнитосопротивления  $\Delta\rho/\rho$  тонких пленок  $\text{La}_{1-x}\text{Ag}_y\text{MnO}_3$  ( $y \leq x$ ).



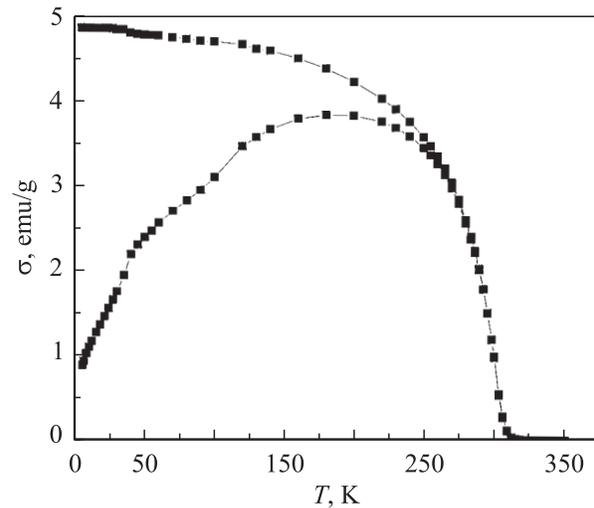
**Рис. 3.** Петля гистерезиса тонкой пленки  $\text{La}_{0.9}\text{Ag}_{0.1}\text{MnO}_3$  при температуре 5 К. На вставке — часть той же петли в полях от  $-1$  до  $1$  кОе в увеличенном масштабе.

соединение  $\text{La}_{1-x}\text{Ag}_y\text{MnO}_3$  ( $y \leq x$ ) является легированным АФМ-полупроводником, содержащим кроме  $y$  однозарядных акцепторных ионов  $\text{Ag}^+$  также  $x - y$  двухзарядных акцепторов — вакансий La. Поскольку величина  $\rho$  в рассматриваемых пленках  $\sim 10^{-3} - 10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$  и ниже  $T_C$  проводимость имеет металлический характер, можно предположить, что в этих пленках существует проводящее магнитно-двухфазное состояние (МДФС), где в ФМ-матрице, в которой сосредоточены носители заряда, расположены изолирующие АФМ-микрообласти. Для проводящего МДФС характерно резкое возрастание  $\rho$  в районе  $T_C$ . Здесь имеются два механизма, посредством которых примесно-магнитное взаимодействие влияет на сопротивление: рассеяние носителей заряда, уменьшающее их подвижность, и образование хвоста их зоны, состоящего из локализованных состояний. В районе  $T_C$  происходит резкое уменьшение подвижности носителей заряда и их частичная локализация в хвосте зоны, что и объясняет максимум на кривой  $\rho(T)$  вблизи

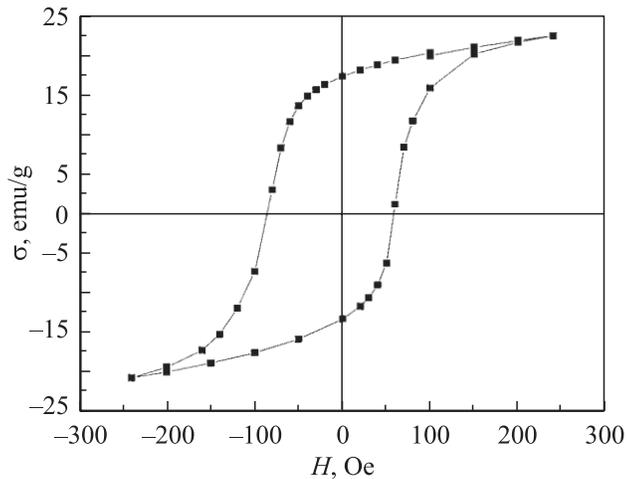
$T_C$ . Под действием магнитного поля происходит делокализация носителей заряда из хвоста зоны и увеличение их подвижности, что и приводит к КМС.

В пользу существования МДФС в рассматриваемых пленках свидетельствуют и особенности их магнитных свойств. На рис. 3 представлена петля гистерезиса образца  $\text{La}_{0.9}\text{Ag}_{0.1}\text{MnO}_3$  при  $T = 5$  К в предельном магнитном поле 50 кОе. Видно, что насыщение намагниченности достигается уже в поле 4 кОе, при этом коэрцитивная сила равна 70 Ое. Подобная картина наблюдается и для двух других исследованных пленок. Магнитные моменты на формульную единицу, рассчитанные по намагниченности насыщения при  $T = 5$  К ( $\mu_{\text{exp}}$ ), для всех пленок представлены в таблице. Из таблицы видно, что величины  $\mu_{\text{exp}}$  сильно занижены по сравнению с ожидаемыми при полном ФМ-упорядочении ( $\mu_{\text{th}}$ ). Это можно объяснить присутствием в образце ФМ-АФМ МДФС.

Как видно из рис. 4, намагниченность при  $T < T_C$  зависит от условий охлаждения образца: при измерении намагниченности образца, охлаждаемого в магнитном поле от 350 до 5 К (FC-образец), величина  $\sigma$  выше, чем для образца, охлажденного до 5 К в отсутствие поля, намагниченность которого затем измерялась при нагреве (ZFC-образец). Различие намагниченностей FC- и ZFC-образцов наблюдается вплоть до 6 кОе. Для FC-образцов, охлажденных в полях ниже 300 Ое, фиксируется смещение петли гистерезиса по оси  $H$  (рис. 5), при этом наибольшее смещение для состава  $\text{La}_{0.7}\text{Ag}_{0.27}\text{MnO}_3$   $\Delta H = 16$  Ое имеет место при охлаждении образца в поле петли 100 Ое. Смещенные по



**Рис. 4.** Температурная зависимость намагниченности  $\sigma$ , полученная при разных условиях охлаждения тонкой пленки  $\text{La}_{0.7}\text{Ag}_{0.27}\text{MnO}_3$ . Верхняя кривая — образец охлаждался в магнитном поле  $H = 100$  Ое от 350 до 5 К и одновременно измерялась его намагниченность; нижняя кривая — образец охлаждался в отсутствие магнитного поля от 350 до 5 К, после чего при нагреве измерялась его намагниченность при  $H = 100$  Ое.



**Рис. 5.** Петля гистерезиса при 5 К охлажденной в магнитном поле тонкой пленки  $\text{La}_{0.7}\text{Ag}_{0.27}\text{MnO}_3$ .

оси  $H$  петли гистерезиса рассматриваемых FC-пленок однозначно указывают на наличие в них МДФС. Хотя это свойство наблюдается и в спиновых стеклах, оно объясняется только существованием в них ФМ- и АФМ-областей и обменным взаимодействием между этими областями, на что впервые указал Кувел [13]. В нашей работе [14] по величине этого смещения  $\Delta H$  был оценен обменный интеграл  $J$ , описывающий одну связь  $\text{Mn}-\text{O}-\text{Mn}$  через поверхность раздела фаз ФМ/АФМ, у ряда составов манганитов, находящихся в изолирующем ФМ-АФМ МДФС. Оказалось, что  $|J| \sim 10^{-6}$  eV и на два порядка меньше, чем величина отрицательного обменного интеграла между ФМ-слоями в  $\text{LaMnO}_3$   $|J_1| = 5.8 \cdot 10^{-4}$  eV, полученная на основе экспериментов по рассеянию нейтронов [15]. Это означает, что на указанной выше границе раздела присутствие слоя со скошенными спинами мало вероятно. Поскольку в образце, находящемся в МДФС, носители заряда сосредоточены в ФМ-фазе и отсутствуют в АФМ-фазе, топология МДФС определяется кулоновскими силами и поверхностной межфазной энергией. Судя по величине спонтанной намагниченности при 5 К, объем ФМ-фазы соизмерим с объемом АФМ-фазы в пленках  $\text{La}_{1-x}\text{Ag}_y\text{MnO}_3$  ( $y \leq x$ ) на подложке  $\text{SrTiO}_3$ . Как указывалось выше, в рассматриваемых пленках можно предположить наличие проводящего МДФС, и ФМ-фаза представляет собой перемычки между АФМ-изолирующими сферами. Поскольку величины постоянных обменной анизотропии между ФМ- и АФМ-фазами  $K_{ii}$  одного порядка для рассматриваемых пленок, находящихся в проводящем МДФС, и образцов манганитов, исследованных в [14] и находящихся в изолирующем МДФС, можно предположить, что площадь поверхности раздела фаз ФМ/АФМ одного порядка в обоих случаях и выводы работы [14] распространяются на пленки  $\text{La}_{1-x}\text{Ag}_y\text{MnO}_3$  ( $y \leq x$ ), т.е. что на указанной выше границе раздела присутствие слоя со скошенными спинами мало веро-

ятно. По величине магнитного поля, в котором измерялась петля гистерезиса с максимальным смещением, равной 100 Oe, была оценена энергия обменной связи между ФМ- и АФМ-частями образца: она оказалась порядка  $10^4$  erg/cm<sup>3</sup>.

В пользу существования МДФС в исследуемых пленках свидетельствует и размытость перехода от ФМ-состояния к парамагнитному. Следует заметить, что понятие температуры Кюри в магнитно-двухфазном образце весьма условно: это температура разрушения ФМ-состояния в ФМ-части образца. В настоящее время неясно, как происходит термическое разрушение МДФС: разрушается ли сначала АФМ-фаза в точке  $T_N$ , а затем (при более высокой температуре) — ФМ-фаза, или наоборот. В работах Нагаева указывалось, что в образце, находящемся в МДФС,  $T_N$  и  $T_C$  близки по величине [12]. В исследованных в данной работе пленках не наблюдалось максимума при  $T > T_C$  на кривых  $\sigma(T)$  вплоть до максимальных полей измерения 50 kOe, что свидетельствует об отсутствии АФМ-фазы выше  $T_C$ . Температуры Кюри всех исследованных пленок, определенные экстраполяцией наиболее крутой части кривой  $\sigma(T)$  до ее пересечения с осью температур, представлены в таблице. Видно, что они лежат в области комнатных температур и выше. Известно, что правильнее определять величину  $T_C$  методами, в которых к образцу не прикладывается внешнее магнитное поле, так как оно размывает и подавляет фазовый переход. Температура Кюри в рассматриваемых в данной работе пленках сильно зависит от величины поля, в котором она измеряется. Из таблицы видно, что величина  $T_C$  для всех исследованных пленок сильно возрастает с ростом  $H$ . Например, для пленки  $\text{La}_{0.95}\text{Ag}_{0.05}\text{MnO}_3$  величина  $T_C$ , определенная в поле 100 Oe, равна 296 К, а в поле 6 kOe — 323 К, т.е. на 27 К больше. В однородных беспримесных ферромагнетиках, например в Gd и  $\text{CdCr}_2\text{Se}_4$ , увеличение  $T_C$  в том же интервале  $H$  составляет всего несколько градусов [16]. В то же время в соединении  $\text{Eu}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ , в котором наблюдалось изолирующее МДФС, величину  $T_C$  описанным выше способом вообще нельзя было определить, так как она увеличивалась от 30 К при  $H = 0.5$  kOe до 150 К при  $H = 45$  kOe [17]. Такое увеличение  $T_C$  вызвано ростом объема ФМ-фазы образца, находящегося в МДФС, под действием магнитного поля. Очевидно, что сильная зависимость величины  $T_C$  от магнитного поля, в котором она измерялась, в пленках  $\text{La}_{1-x}\text{Ag}_y\text{MnO}_3$  ( $y \leq x$ ) свидетельствует в пользу существования в них МДФС.

## Список литературы

- [1] W.H. McCarroll, I.D. Fawcett, M. Greenblatt, K.V. Ramanujachary. J. J. Solid State Chem. **146**, 1, 88 (1999).
- [2] M. Sahana, R.N. Singh, C. Shivakumara, N.Y. Vasanthacharya, M.S. Hegde, S. Subramanian, V. Prasad, S.V. Subramanyam. App. Phys. Lett. **70**, 21, 2909 (1997).

- [3] G.H. Rao, J.R. Sun, K. Baerner, N. Hamad. *J. Phys.: Cond. Matter* **11**, 12, 1523 (1999).
- [4] S.L. Ye, W.H. Song, J.M. Dai, K.Y. Wang, S.G. Wang, J.J. Du, Y.P. Sun, J. Fang, J.L. Chen, B.J. Gao. *J. Appl. Phys.* **90**, 6, 2943 (2001).
- [5] T. Tao, Q.Q. Cao, K.M. Gu, H.Y. Xu, S.Y. Zhang, Y.W. Du. *Appl. Phys. Lett.* **77**, 1, 723 (2000).
- [6] S.L. Ye, W.H. Song, J.M. Dai, K.Y. Wang, S.G. Wang, C.L. Zhang, J.J. Du, Y.P. Sun, J. Fang. *J. Magn. Magn. Matter.* **248**, 1, 26 (2002).
- [7] N.T. Hien, N.P. Thuy. *Physica B* **319**, 2, 168 (2002).
- [8] L. Pi, M. Hervieu, A. Maignan, C. Martin, B. Raveau. *Solid State Commun.* **126**, 2, 229 (2003).
- [9] V.L. Joseph Joly, P.A. Joy, S.K. Date. *Appl. Phys. Lett.* **78**, 23, 3747 (2001).
- [10] D. Zhu, A. Maignan, M. Hervieu, S. Hervieu, B. Raveau. *Solid State Commun.* **127**, 3, 551 (2003).
- [11] Л.И. Королева. *Магнитные полупроводники*. Изд-во МГУ, М. (2003).
- [12] E.L. Nagaev. *Colossal Magnetoresistance and Phase Separation in Magnetic Semiconductors*. Imperial College Press, U.K. (2002).
- [13] J.S. Kouvel. *J. Phys. Chem. Sol.* **21**, 1, 57 (1961).
- [14] Р.В. Демин, Л.И. Королева, Р. Шимчак, Г. Шимчак. *Письма в ЖЭТФ* **75**, 5, 402 (2002).
- [15] F. Moussa, M. Hennion, J. Rodriguez-Carvajal. *Phys. Rev. B* **54**, 21, 15 149 (1996).
- [16] К.П. Белов, Л.И. Королева, М.А. Шалимова, В.Т. Калинин, Т.Г. Аминов. *ЖЭТФ* **72**, 6, 1994 (1977).
- [17] А.И. Абрамович, Р.В. Демин, Л.И. Королева, А.В. Мичурин, А.И. Смирницкая. *Письма в ЖЭТФ* **69**, 5, 404 (1999).