

## Особенности электрических и резонансных свойств магнитно-неоднородных пленок $\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{MnO}_{3-\delta}$

© А.И. Товстолыткин, А.Н. Погорелый, И.В. Лажненко, А.И. Матвиенко, Д.И. Подъяловский, В.П. Кравчик

Институт магнетизма национальной академии наук Украины,  
03144 Киев, Украина

E-mail: atov@imag.kiev.ua

(Поступила в Редакцию 17 декабря 2002 г.  
В окончательной редакции 27 марта 2003 г.)

Исследованы электрические свойства и спектры магнитного резонанса в тонких пленках  $\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{MnO}_{3-\delta}$ , полученных на монокристаллических подложках  $\text{SrTiO}_3$  методом магнетронного распыления. При температурах ниже 250 К обнаружено существенное влияние величины протекающего тока на электросопротивление образцов. Экспериментально продемонстрировано, что в низкотемпературной области увеличение плотности тока приводит к переходу от полупроводникового к металлическому характеру проводимости. Приведены аргументы в пользу гипотезы, базирующейся на предположении, что причиной сильной чувствительности свойств пленок к внешним воздействиям является сосуществование в объеме образца ферромагнитной металлической и зарядово/орбитально упорядоченной диэлектрической фаз.

Работа выполнена при финансовой поддержке Научно-технологического центра в Украине (проект № 1086).

Неослабевающий интерес к замещенным манганитам  $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$  (А — щелочно-земельный элемент) связан с необычностью их свойств и многообразием видов упорядочения, наблюдаемых при изменении химического состава, температуры или давления [1,2]. Сложность электронной и магнитной фазовых диаграмм манганитовых оксидов определяется наличием сильно взаимодействующих спиновой, зарядовой и орбитальной подсистем, ключевую роль в которых играют разновалентные ионы марганца [2,3]. При определенных условиях энергии взаимодействия, отвечающие за образование той или иной фазы, становятся сравнимыми, и неоднородное состояние, характеризующееся сосуществованием различных фаз, оказывается более предпочтительным по сравнению с однородным [2–4]. Вследствие деликатности энергетического баланса поведение материала становится весьма чувствительным к внешним факторам (магнитное поле, электрическое поле, механические напряжения и др.) и может радикально изменяться под их воздействием.

Длительное время (начиная с середины 50-х годов) особенности поведения данного класса материалов интерпретировались в рамках концепции двойного обмена между ионами  $\text{Mn}^{3+}$  и  $\text{Mn}^{4+}$ , который способствует делокализации электронов и стабилизации ферромагнитного упорядочения [5]. Однако более поздние работы продемонстрировали, что такой подход является упрощенным и весьма важную роль в физике манганитов играет электрон-решеточное взаимодействие, возникающее за счет ян-теллеровской нестабильности и орбитального упорядочения  $3d$ -электронов ионов  $\text{Mn}^{3+}$  [2,3,6]. Существенное влияние кристаллической решетки на формирование свойств электронной подсистемы подчеркивается в ряде теоретических и экспериментальных работ [2,6,7]. Теоретические расчеты показывают, что

однородное сжатие кристаллической решетки увеличивает вероятность переноса электронов между соседними узлами и благоприятствует стабилизации ферромагнитного металлического состояния [6]. Однако биаксиальные (двуосные) напряжения, реализуемые, например, в эпитаксиальных пленках, параметр решетки которых отличается от параметра решетки подложки, усиливают тенденцию к локализации электронов. В [8] теоретически исследовалась устойчивость ферромагнитного металлического состояния и был сделан вывод, что увеличение биаксиальных напряжений способствует дополнительному упорядочению орбиталей ионов марганца, что в свою очередь благоприятствует стабилизации изолирующего антиферромагнитного состояния.

Экспериментальные исследования, в большинстве своем выполненные на эпитаксиальных пленках  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ , качественно согласуются с теоретическими расчетами [9–12]. Так, в [9] показано, что ультратонкие (до 8 нм) пленки  $\text{La}_{0.73}\text{Ca}_{0.27}\text{MnO}_3$  на подложках  $\text{SrTiO}_3$  характеризуются ослабленным магнитным моментом, уменьшенной температурой Кюри  $T_C$  и возросшим электрическим сопротивлением (по сравнению с объемными образцами). Комплексное исследование структурных, электрических, магнитных и резонансных свойств эпитаксиальных пленок  $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ , выращенных на подложках  $\text{SrTiO}_3$ , предпринято в работе [10]. Экспериментальные результаты убедительно продемонстрировали, что пленки с толщиной  $t \leq 50$  нм характеризуются пониженным значением  $T_C$ , уменьшенным магнитным моментом и повышенным электросопротивлением. Более того, исследование ядерного магнитного резонанса позволило разделить фазы с различными магнитными и электрическими свойствами. Было продемонстрировано, что в пленках сосуществуют ферромагнитные металлические, ферромагнитные ди-

электрические и неферромагнитные диэлектрические области. В недавней работе [11] обнаружены анизотропия электрических свойств, нелинейные вольт-амперные характеристики, ослабленный ферромагнетизм и признаки антиферромагнитного упорядочения в биаксиально напряженных пленках  $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ . Авторы этой работы также показали, что при увеличении плотности тока система переходит в сильнопроводящее состояние, что представляет самостоятельный интерес в связи с применениями в магнитоэлектронных устройствах.

Значительно меньшее число работ посвящено исследованию влияния биаксиального напряжения на свойства пленок системы  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ . В работе [13] детально изучались пленки с  $x = 0.3$  и  $0.5$ , полученные на перовскитных подложках с различным параметром решетки. Было показано, что изменение механического напряжения, создаваемого подложками, может приводить к переходу из ферромагнитного металлического в антиферромагнитное изолирующее состояние, что коррелирует с теоретическими расчетами [8]. Результаты исследования магнитных, электрических и кристаллографических свойств пленок с  $0.15 \leq x \leq 0.23$ , выращенных на флюоритных и перовскитных подложках, представлены в работе [14]. Сильное влияние структуры подложки на поведение  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  авторы связывают с возникновением ферромагнитно-антиферромагнитного двухфазного состояния. В [15] сообщается о слабой устойчивости ферромагнитной металлической фазы в гетероструктуре  $\text{La}_{0.80}\text{Sr}_{0.20}\text{MnO}_3/\text{SrTiO}_3$  по отношению к внешним воздействиям, что, в частности, проявляется в фотоиндуцированном переходе металл-полупроводник.

В настоящей работе представлены данные, демонстрирующие чрезвычайно сильную зависимость проводимости пленок  $\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{MnO}_{3-\delta}$ , напыленных на подложки  $\text{SrTiO}_3$ , от величины протекающего тока, и показано, что причиной значительной чувствительности свойств к внешним факторам может являться магнитно-двухфазное состояние, наличие которого подтверждено исследованием спектров магнитного резонанса.

## 1. Эксперимент

Пленки  $\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{MnO}_{3-\delta}$  (LSMO) толщиной 270 нм были получены методом магнетронного напыления на монокристаллические подложки  $\text{SrTiO}_3$  (STO), ориентированные в плоскости (001). Мишень для приготовления тонкопленочных образцов была синтезирована методом стандартной твердофазной реакции [16,17]. В данной работе исследовались пленки, полученные при температуре подложки  $880^\circ\text{C}$  в атмосфере  $\text{Ar}$  (40%)– $\text{O}_2$  (60%). Давление газовой среды при напылении составляло  $10^{-2}$  Торр. После приготовления пленки отжигались на воздухе в течение 6 ч при температуре  $750^\circ\text{C}$ . Рентгеноструктурные исследования проводились на дифрактометре ДРОН 3М ( $\text{CuK}\alpha$ -излучение). Измерения электросопротивления производились

на постоянном токе четырехзондовым методом. Возможности установки позволяют измерять сопротивление при фиксированном значении тока в диапазоне от 0.01 до 10 мА. Для изучения спектров магнитного резонанса использовался спектрометр RADIOPAN с рабочей частотой  $\nu \cong 9.2$  GHz.

## 2. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Данные рис. 1, на котором сравниваются рентгеновские дифрактограммы одной из исследуемых пленок и подложки  $\text{SrTiO}_3$ , свидетельствуют об однофазности и эпитаксиальном росте LSMO. Видно, что пленка имеет  $c$ -осевую текстуру, характеризующуюся высокой интенсивностью пиков (00 $l$ ) (псевдокубическое представление). Интенсивность  $A$  пиков (011) и (111) не превышает 0.8% от  $A_{(002)}$ . Как и в подложке, пик (002) расщеплен. Рефлексов от фаз, отличных от перовскитной, на дифрактограмме LSMO не обнаружено.

На рис. 2 показана температурная зависимость удельного электросопротивления  $\rho$  пленки, измеренного при фиксированном значении тока  $I = 5$  мА. В области низких температур величина  $\rho$  слабо растет с увеличением  $T$ , что характерно для металлического типа проводимости, а затем, начиная с 250 К, наблюдается резкий подъем; вблизи  $T_p \cong 276$  К сопротивление достигает максимального значения. Вид кривой  $\rho(T)$ , полученной при  $I = 5$  мА, согласуется с аналогичной зависимостью для объемных образцов данного состава, в которых ферромагнитная металлическая фаза полностью доминирует при низких температурах [1,16]. Однако, как показано нами ранее [18], уменьшение величины тока, протекающего через тонкопленочный образец, кардинально изменяет картину, что свидетельствует о значительно более

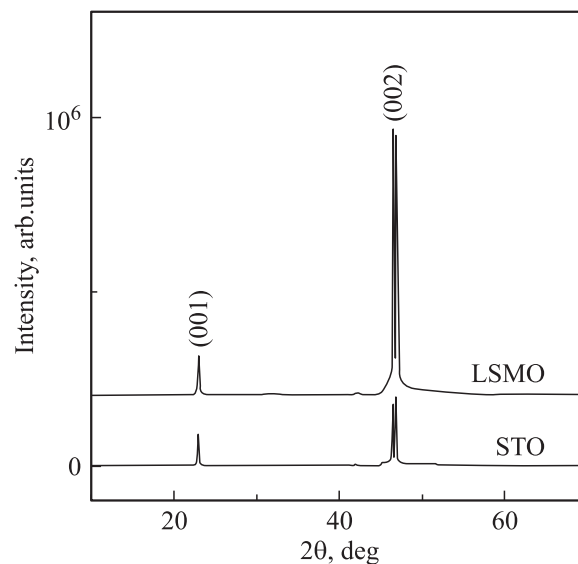
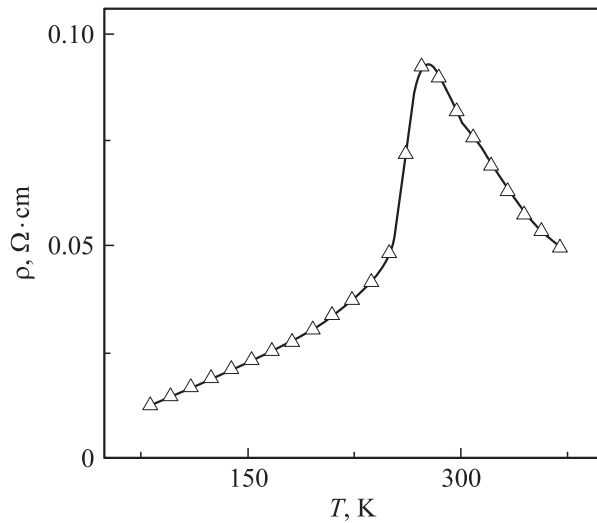
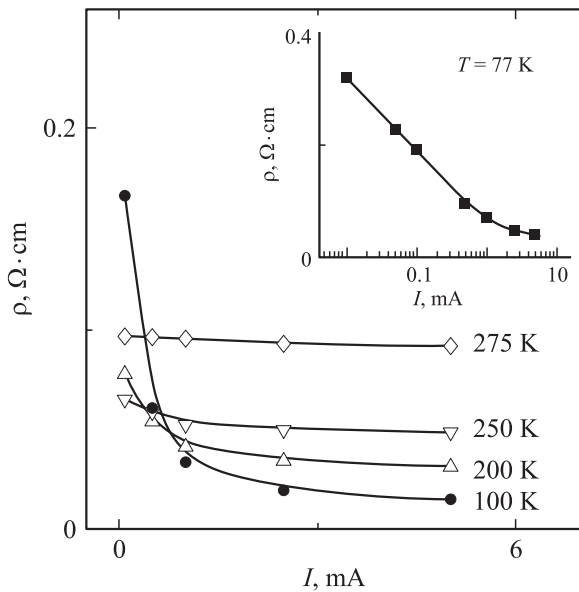


Рис. 1. Кривые рентгеновской дифракции пленки  $\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{MnO}_{3-\delta}$  и подложки  $\text{SrTiO}_3$ .



**Рис. 2.** Температурная зависимость удельного сопротивления LSMO, измеренная при стабилизированном токе 5 мА.



**Рис. 3.** Зависимость удельного сопротивления пленок от силы тока при различных температурах.

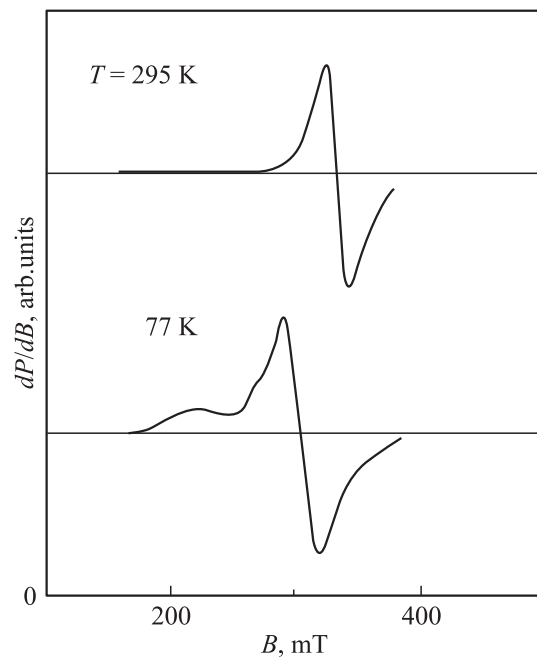
сложном характере процессов в пленках по сравнению с объемными образцами.

На вставке к рис. 3 приведена кривая  $\rho(I)$ , полученная при  $T = 77$  К. С целью сведения к минимуму эффекта от нагрева образца протекающим током [19] измерения проводились непосредственно в азотной ванне. Как видно из графика, уменьшение величины тока приводит к росту сопротивления, особенно существенному в области малых значений тока ( $I < 1$  мА).

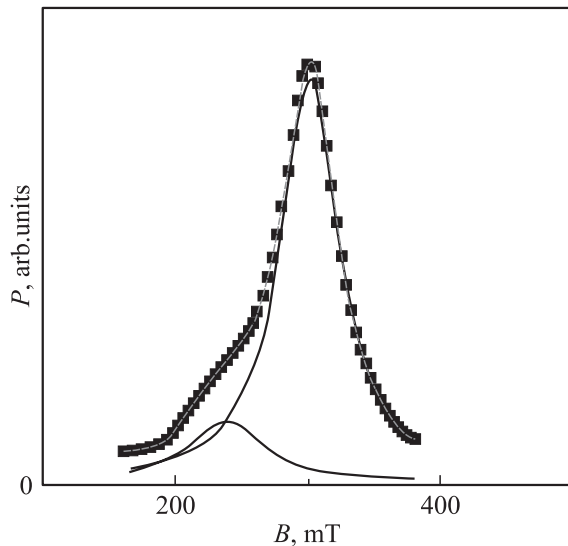
Кривые на рис. 3, иллюстрирующие влияние температуры на вид зависимостей  $\rho(I)$ , были получены следующим образом. При комнатной температуре образец подключался к стабилизированному источнику

тока и устанавливалось определенное значение тока  $I$ . После охлаждения до 77 К сопротивление измерялось как функция температуры в процессе нагрева. Затем задавалось следующее значение тока и цикл повторялся. Зависимости  $\rho_{T=\text{const}}(I)$  были построены на основании набора данных, полученного в соответствии с такой процедурой. Как видно из рис. 3, сопротивление практически не зависит от тока при  $T = 275$  К. Однако в области низких температур ( $T \leq 250$  К) зависимости  $\rho(I)$  заметно отклоняются от горизонтальной прямой, причем степень отклонения существенно возрастает с понижением температуры и уменьшением силы тока. По особенностям влияния тока на поведение сопротивления рис. 3 можно разбить на две области, граница между которыми проходит вблизи  $I = 0.5$  мА: при этом значении тока  $\rho$  весьма слабо зависит от  $T$  (для  $T \leq 250$  К), т.е. температурный коэффициент сопротивления близок к нулю. Для всех значений  $I$ , превышающих 0.5 мА, сопротивление монотонно уменьшается с понижением температуры. Наоборот, для  $I < 0.5$  мА сопротивление сначала резко падает при охлаждении образца от 275 до  $\sim 250$  К, а затем растет с дальнейшим понижением  $T$ . Таким образом, в низкотемпературной области уменьшение тока приводит не только к сильному росту электросопротивления, но и к переходу от металлического ( $d\rho/dT > 0$ ) к полупроводниковому ( $d\rho/dT < 0$ ) характеру проводимости.

На рис. 4 приведены результаты исследования магнитного резонанса вне (295 К) и внутри (77 К) температурной области, где наблюдается anomalous воздействие тока на проводимость. При  $T = 295$  К спектр поглощения  $dP/dB$ , полученный при ориентации поля парал-



**Рис. 4.** Спектры магнитного резонанса  $dP/dB$  при  $T = 77$  и 295 К.



**Рис. 5.** Интегрированная кривая магнитного резонанса  $P(B)$  при 77 К.

лельно плоскости пленки, представляет собой симметричную линию. Интегрированная кривая хорошо описывается лоренцианом с параметрами, соответствующими парамагнитному состоянию LSMO [4,20] (резонансное поле  $B_r \cong 331$  мТ, ширина линии  $w \cong 24$  мТ). Главной особенностью магнитного резонанса при  $T = 77$  К является наличие двух хорошо разрешаемых линий поглощения. Интегрированная кривая  $P(B)$ , приведенная на рис. 5, хорошо описывается суперпозицией двух лоренцевских линий с параметрами  $B_{r1} \cong 239$  мТ,  $w_1 \cong 70$  мТ и  $B_{r2} \cong 301$  мТ,  $w_2 \cong 53$  мТ, предполагающими наличие двух магнитных компонент. Поскольку для выполнения условий резонанса в магнитоупорядоченной фазе необходимо меньшее внешнее поле, чем в парамагнитной (для материалов с магнитным порядком резонансное поле есть сумма внешнего поля и эффективного внутреннего поля), первая линия, очевидно, соответствует ферромагнитной фазе. Положение второй линии немного смещено по сравнению с линией высокотемпературной парамагнитной фазы. Однако имеющиеся данные не позволяют однозначно определить, вызвано ли такое смещение магнитным упорядочением второй фазы или подмагничиванием ее со стороны первой [20]. В любом случае, учитывая сильную взаимосвязь проводимости и степени магнитного упорядочения, характерную для замещенных манганитов, следует ожидать, что электрические характеристики этих фаз значительно различаются. Сопоставляя результаты исследования магнитного резонанса с данными электрических измерений (рис. 2), а также с особенностями поведения объемных образцов [1,16], можно утверждать, что ферромагнитная фаза имеет металлический характер проводимости. Результаты исследования магнитного резонанса не позволяют сделать однозначных выводов о свойствах второй фазы, однако при анализе всего комплекса экспериментальных

данных можно высказать некоторые предположения о ее природе и особенностях поведения.

Нелинейные вольт-амперные характеристики в образцах замещенных манганитов обычно связывают с туннелированием носителей заряда через изолирующие или слабопроводящие барьеры (межзеренные границы [21], аморфные области [22], включения слабопроводящих или диэлектрических фаз [11,19,23] и др.). Однако в исследованных нами пленках наблюдается не только нелинейный характер кривых  $U(I)$ , но и зависимость типа проводимости (металлический или полупроводниковый) от величины тока, протекающего через образец. С нашей точки зрения, весь комплекс экспериментальных данных получает объяснение в рамках гипотезы, предполагающей сосуществование двух фаз с различным характером проводимости, причем количество каждой из фаз определяется величиной протекающего через образец тока. Последние исследования показывают, что подобная картина в манганитах наблюдается в случае сосуществования металлического ферромагнетизма с фазой (фазами), в которой (которых) доминирует взаимное упорядочение зарядов и/или орбиталей разновалентных ионов марганца [19,24–26]. О возможности возникновения смешанного состояния такого типа в пленочных и объемных образцах системы  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  свидетельствуют, в частности, результаты работ [27,28]. Так, в [28] изучались картины магнитного и ядерного упругого рассеяния нейтронов в объемных монокристаллах системы  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ , включая образцы с  $x = 0.23$ , близкие по составу к исследованным нами пленкам, и было показано, что области с ближним зарядовым/орбитальным порядком существуют в монокристалле во всем температурном диапазоне ниже  $T_C$ , т.е. сосуществуют с ферромагнитной металлической фазой. Учитывая, что увеличение биаксиальных напряжений благоприятствует стабилизации зарядово/орбитально упорядоченной фазы [8,13], а протекание тока через образец приводит к ее разрушению [2,19,20], необычные свойства пленок  $\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{MnO}_{3-\delta}$  легко можно интерпретировать в рамках изложенной выше гипотезы.

Таким образом, нами обнаружено, что при температурах ниже 250 К проводимость монокристаллических пленок  $\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{MnO}_{3-\delta}$  существенно зависит от величины электрического тока, причем эффект значительно усиливается с понижением температуры и уменьшением силы тока. Показано, что в низкотемпературной области уменьшение тока приводит не только к сильному росту электросопротивления, но и к переходу от металлического ( $d\rho/dT > 0$ ) к полупроводниковому ( $d\rho/dT < 0$ ) характеру проводимости. Экспериментально продемонстрировано, что в низкотемпературной области пленки являются магнитно-неоднородными. Для объяснения полученных результатов привлечена гипотеза, предполагающая сосуществование в объеме образца ферромагнитной металлической и зарядово/орбитально упорядоченной фаз, объемная доля каждой из которых определяется величиной протекающего тока.

Авторы выражают благодарность А. Белоусу и О. Вьюнову (Институт общей и неорганической химии НАН Украины) за изготовление мишеней и помощь в проведении рентгеновских исследований.

## Список литературы

- [1] А.А. Мухин, В.Ю. Иванов, В.Д. Травкин, С.П. Лебедев, А. Пименов, А. Лоидл, А.М. Балбашов. Письма в ЖЭТФ **68**, 4, 331 (1998).
- [2] E. Dagotto, T. Hotta, A. Moreo. Phys. Rep. **344**, 1–3, 1 (2001).
- [3] В.М. Локтев, Ю.Г. Погорелов. ФНТ **26**, 3, 231 (2000).
- [4] Н.В. Волков, Г.А. Петраковский, В.Н. Васильев, К.А. Саблина. ФТТ **44**, 7, 1290 (2002).
- [5] C. Zener. Phys. Rev. **82**, 3, 403 (1951).
- [6] A.J. Millis, T. Darling, A. Migliori. J. Appl. Phys. **83**, 3, 1588 (1998).
- [7] Л.П. Горьков. УФН **168**, 6, 665 (1998).
- [8] Z. Fang, I.V. Solovyev, K. Terakura. Phys. Rev. Lett. **84**, 14, 3169 (2000).
- [9] H.W. Zandbergen, S. Freisem, T. Nojima, J. Aarts. Phys. Rev. B **60**, 14, 10 259 (1999).
- [10] M. Bibes, L. Balcells, S. Valencia, J. Fontcuberta, M. Wojcik, E. Jedrika, S. Nadolski. Phys. Rev. Lett. **87**, 6, 067 210 (2001).
- [11] J. Klein, J.B. Philipp, G. Garbone, A. Vigliante, L. Alff, R. Gross. Phys. Rev. B **66**, 5, 052 414 (2002).
- [12] А.П. Носов, П. Стробель. ФММ **93**, 3, 50 (2002).
- [13] Y. Konishi, Z. Fang, M. Izumi, T. Manako, M. Kasai, H. Kuwahara, M. Kawasaki, K. Terakura, Y. Tokura. J. Phys. Soc. Jpn, **68**, 12, 3790 (1999).
- [14] О.Ю. Горбенко, Р.В. Демин, А.Р. Кауль, Л.И. Королева, Р. Шимчак. ФТТ **40**, 2, 290 (1998).
- [15] H. Katsu, H. Tanaka, T. Kawai. Appl. Phys. Lett. **76**, 22, 3245 (2000).
- [16] V.G. Bar'yakhtar, A.N. Pogorily, N.A. Belous, A.I. Tovstolytkin. J. Magn. Magn. Mater. **207**, 1–3, 118 (1999).
- [17] А.И. Товстольткин, А.Н. Погорельый, С.В. Черепов, Г.В. Бондарькова, В.И. Силантьев. Металлофизика новейших технологий **22**, 11, 23 (2000).
- [18] A.I. Tovstolytkin, A.N. Pogorely, I.V. Lezhnenko, A.I. Matviyenko, V.P. Kravchik. Тез. докл. II Междунар. научн. конф. „Магнитные материалы и их применение“ Минск (2002). Издат. центр Белорус. ун-та, Минск (2002). С. 71.
- [19] A. Guha, N. Khare, A.K. Rayhaudhuri, C.N.R. Rao. Phys. Rev. B **62**, 18, R11 941 (2000).
- [20] F. Rivadulla, M. Freita-Alvite, M.A. Lopez-Quintella, L.E. Hueso, D.R. Miguens, P. Sande, J. Rivas. J. Appl. Phys. **91**, 2, 785 (2002).
- [21] R. Gross, L. Alff, B. Büchner, B.H. Freitag, C. Höfener, J. Klein, Y. Lu, W. Mader, J.B. Philipp, M.S.R. Rao, P. Reutler, S. Ritter, S. Tienhaus, S. Uhlenbruck, B. Wiedenhorst. J. Magn. Magn. Mater. **211**, 1–3, 150 (2000).
- [22] J.-M. Liu, G.L. Yuan, Q. Huang, J. Li, C.K. Ong, Z.G. Liu, Y.W. Du. J. Phys.: Cond. Matter **13**, 1, 11 (2001).
- [23] A. Guha, A.K. Rayhaudhuri, A.R. Raju, C.N.R. Rao. Phys. Rev. B **62**, 9, 5320 (2000).
- [24] C.W. Chang, A.K. Debnath, J.G. Lin. J. Appl. Phys. **91**, 4, 2216 (2002).

- [25] C.N.R. Rao, A.R. Raju, V. Ponnambalam, S. Parashar, N. Kumar. Phys. Rev. B **61**, 1, 594 (2000).
- [26] C.W. Chang, J.G. Lin. J. Appl. Phys. **90**, 9, 4874 (2001).
- [27] J. Li, C.K. Ong, J.-M. Liu, Q. Huang, S.J. Wang. Appl. Phys. Lett. **76**, 8, 1051 (2000).
- [28] С.Ф. Дубинин, В.Е. Архипов, Я.М. Муковский, В.Е. Найш, В.Д. Пархоменко, С.Г. Теплоухов. ФММ **93**, 3, 60 (2002).