

05

## Туннелирование спин-поляризованных носителей заряда в пленке $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.1}\text{MnO}_{3+\delta}$ с вариантной структурой: магнитотранспортные и магнитооптические данные

© Ю.П. Сухоруков, А.В. Телегин, Е.А. Ганьшина, Н.Н. Лошкарева,  
А.Р. Кауль, О.Ю. Горбенко, Е.В. Мостовщикова,  
О.В. Мельников, А.Н. Виноградов

Институт физики металлов УрО РАН, Екатеринбург  
E-mail: suhorukov@imp.uran.ru  
Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

Поступило в Редакцию 27 января 2005 г.

С целью выяснения особенностей механизма проводимости и магнитосопротивления во впервые полученной эпитаксиальной пленке  $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.1}\text{MnO}_{3+\delta}$  с вариантной структурой, выращенной на подложке  $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ , исследованы оптические, магнитооптические и транспортные свойства. Предложена оригинальная методика разделения вкладов в магнитосопротивление пленки, связанных с колоссальным магнитосопротивлением вблизи  $T_C$  и с туннельным магнитосопротивлением, на основе сопоставления данных магнитосопротивления и магнитопропускания инфракрасного излучения пленкой. Установлено, что туннельное магнитосопротивление обусловлено высокоугловыми границами структурных доменов и описывается функцией  $\Delta\rho/\rho \sim (a + b/\sqrt{T})$ , величина спин-поляризации носителей заряда в пленке  $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.1}\text{MnO}_{3+\delta}$  с вариантной структурой составляет  $P \sim 0.5$ .

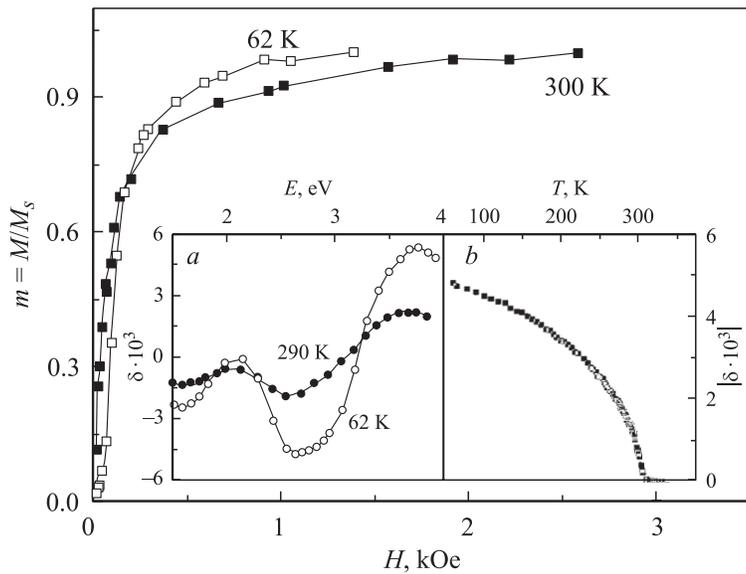
Проблема улучшения свойств манганитов, обладающих колоссальным магнитосопротивлением ( $CMR$ ) вблизи  $T_C$ , решается путем поиска легирующих элементов, позволяющих увеличить  $T_C$  и улучшить магнитотранспортные свойства. Легирование  $\text{LaMnO}_3$  одновалентными ионами Na, Ag приводит к увеличению магнитосопротивления ( $MR$ ) и  $T_C$  [1–6]. Недавно было обнаружено, что в поликристаллических образцах  $\text{La}_{1-x}\text{Ag}_x\text{MnO}_3$  существует дополнительный вклад в  $MR$ , обусловленный туннелированием спин-поляризованных носителей заряда

на межзеренных границах (TSPEMR) [1–5]. Этот вклад нелинейно растёт при понижении температуры в ферромагнитной области и максимален при  $T \sim 0$  К. При 80 К туннельное  $MR$  достигает 20% в поле  $\sim 1$  Тл при  $x_{Ag} = 0.165$  [2].

Природа  $MR$  в манганитах  $La_{1-x}Ag_xMnO_3$  интенсивно исследуется [1–5], однако результаты разных работ, полученные на поликристаллических образцах, противоречивы. Оптические и магнитооптические исследования системы  $La_{1-x}Ag_yMnO_{3+\delta}$  отсутствуют. В настоящей работе нами исследуется пленка  $La_{0.8}Ag_{0.1}MnO_{3+\delta}$  толщиной 760 nm, впервые полученная методом MOCVD при использовании оригинальной двухшаговой процедуры, описанной в работах [1,4]. Особенностью пленки, выращенной на монокристаллической подложке  $ZrO_2(Y_2O_3)$  ( $a = 0.514$  nm) с плоскостью (001), является наличие высокоугловых границ ( $19.5^\circ$ ,  $70.5^\circ$  и  $90^\circ$ ) в плоскости пленки с ориентацией (110), что обусловлено ростом азимутальных структурных вариантов (эквивалентная или вариантная структура) с одинаковыми кристаллитами — структурными доменами размером 30–40 nm [7]. Набор угловых ориентировок таких границ строго фиксирован, а их концентрация не изменяется по толщине пленки. В этом состоит принципиальное отличие вариантных структур от поликристаллических материалов. Вариантная структура в пленках на подложке  $ZrO_2(Y_2O_3)$  приводит к образованию ферромагнитных (FM) высокопроводящих нанобластей, разделенных высокоугловыми границами  $\sim 0.4$  nm [8]. Вследствие такой микроструктуры пленки возможно появление новых механизмов проводимости с разными вкладами в  $MR$ , в том числе температурно-независимым и температурно-зависимым вкладом, обусловленными туннелированием или прыжками носителей заряда между нанокристаллитами [9]. Существенную роль в разделении этих вкладов могут оказать оптические исследования в области взаимодействия света с носителями заряда.

В настоящей работе проведен сравнительный анализ оптических, магнитооптических и транспортных свойств пленки  $La_{0.8}Ag_{0.1}MnO_{3+\delta}$  с вариантной структурой с целью выяснения особенностей механизма проводимости и магнитосопротивления.

Рентгеноспектральный микроанализ и рентгеновская дифракция показали, что в пленке серебро частично заполняет вакансии лантана ( $x < y$ ). Данные фотоэлектронной спектроскопии (XPS) показали отсутствие металлического серебра в пленке. Согласно рентгеногра-



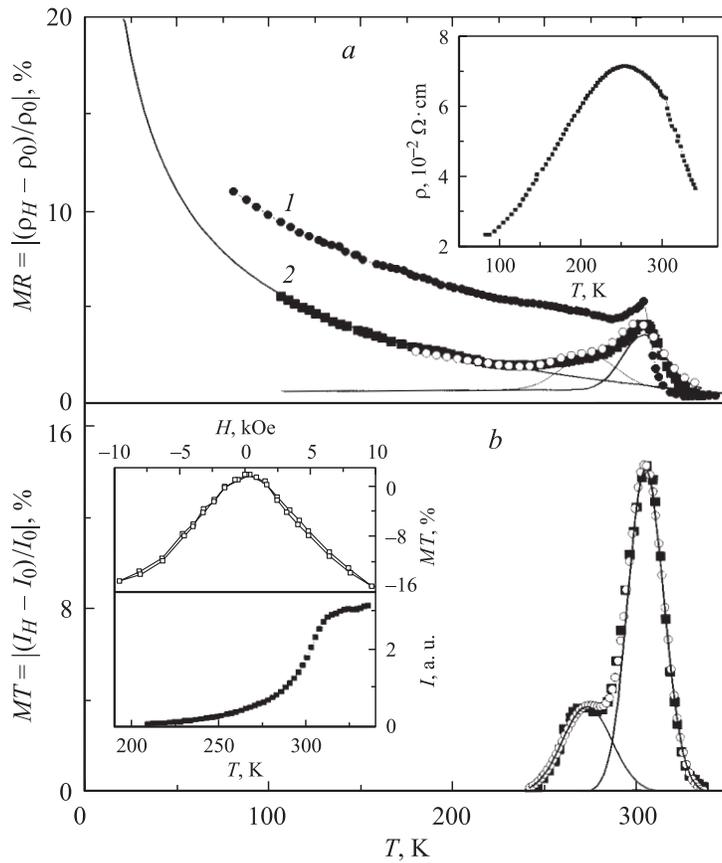
**Рис. 1.** Полевая зависимость относительной намагниченности  $m = M/M_S$  пленки LAMO при разных температурах в поле, параллельном поверхности пленки. На вставках: *a* — спектры и *b* — температурная зависимость экваториального эффекта Керра ( $\delta$ ) при  $H = 3.5$  кОе и  $E = 2.7$  эВ.

фическим исследованиям, пленка  $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.1}\text{MnO}_{3+\delta}$  (LAMO) обладает ромбоэдрической перовскитной структурой и является эпитаксиальной. Оптические свойства пленки исследовались на высокочувствительном призмном спектрометре в диапазоне длин волн  $1 \leq \lambda \leq 10 \mu\text{m}$ , температурном интервале от 80 до 350 К и в магнитных полях до  $H = 10$  кОе. Удельное электросопротивление пленки ( $\rho$ ) измерялось в температурном интервале от 80 до 350 К, в магнитных полях до 10 кОе. Экваториальный эффект Керра ( $\delta$ ) исследовался в энергетическом интервале  $1.5 < E < 4.2$  эВ, в полях до 3.5 кОе, при температурах до 350 К.

Исследования температурных и полевых зависимостей эффекта Керра показали (рис. 1), что пленка переходит в FM состояние при  $T_C^* = 312$  К, а при 300 К является мягким ферромагнетиком с коэрци-

тивной силой  $H_c \cong 50$  Ое. При понижении температуры значение  $H_c$  несколько возрастает. Эффективная температура Кюри ( $T_C^*$ ) определялась экстраполяцией кривой  $\delta(T)$  на ось абсцисс. Вид спектральных зависимостей  $\delta(E)$  в целом подобен спектрам, наблюдаемым для манганитов, легированных двухвалентными ионами  $Sr^{2+}$  и  $Ca^{2+}$  или для нестехиометрических манганитов [12–14, 16–18]. Однако величина эффекта при низких температурах меньше, чем в других оптимально легированных манганитах [10, 11], а ширина основного максимума при  $\sim 2.7$  eV больше. Такое поведение спектров эффекта Керра свидетельствует об отличии FM фазы в пленке с вариантной структурой при легировании Ag по сравнению с металлической FM фазой в манганитах с  $Sr^{2+}$  и  $Ca^{2+}$  и, возможно, связано с большей магнитной и структурной неоднородностью пленки с Ag.

Ранее мы показали [6, 12–14, 16–18], что температурное изменение пропускания ИК излучения ( $I$ ) в оптимально легированных манганитах лантана вблизи  $T_C$  является аналогом температурного изменения электросопротивления. В случае слабого легирования, когда доля FM фазы незначительная и по данным  $\rho(T)$  образец является изолятором, зависимость  $I(T)$  демонстрирует наличие в образце областей с металлической проводимостью, в которых наблюдается оптический отклик перехода металл-изолятор ( $MI$ ). В пленке LAMO с вариантной структурой (вставка на рис. 2, *a*) в зависимости  $\rho(T)$  существует размытый переход  $MI$  с температурой максимума сопротивления  $T_p = 250$  К и особенность при 307 К на полупроводниковом ходе  $\rho(T)$ . В температурной зависимости пропускания света (вставка на рис. 2, *b*) переход к „металлическому“ пропусканию наступает при  $T_l = 312$  К (температура перегиба кривой  $I(T)$ ), которая совпадает с  $T_C^*$  и близка к особенности при 307 К в зависимости  $\rho(T)$ . Различие в ходе кривых  $I(T)$  и  $\rho(T)$  свидетельствует о сложном характере проводимости в пленке LAMO с вариантной структурой. В поликристаллических манганитах, легированных серебром [3], особенности зависимости  $\rho(T)$  для состава  $x_{Ag} = 0.1$  объяснялись наличием двух вкладов в проводимость: вкладом от объемной проводимости с  $T_C = 302$  К и от туннелирования спин-поляризованных электронов через границы зерен с низкой концентрацией серебра и с  $T_C = 250$  К. Доля последнего вклада может достигать десятков процентов [4]. В нашем случае сквозная проводимость в объеме пленки через границы структурных доменов наступает только лишь при  $T \sim 250$  К (вставка на рис. 2, *a*). По-видимому, затянутый



**Рис. 2.** *a* — температурная зависимость магнитосопротивления при  $H = 4 \text{ kOe}$ , направленном вдоль (кривая 1) и перпендикулярно поверхности пленки LAMO (кривая 2). Открытые круги — аналитическая кривая  $MR$ , полученная подгонкой экспериментальных данных. Сплошные линии — гауссианы и функция  $f = a + b/\sqrt{T}$  (см. текст). На вставке — температурная зависимость удельного электросопротивления. *b* — температурная зависимость магнитопропускания ( $MT$ ) в поле  $4 \text{ kOe}$  (квадраты) и аналитическая кривая  $MT$  (открытые круги), полученная подгонкой экспериментальных данных по двум гауссианам (сплошные линии). На вставке — полевая зависимость  $MT$  при  $304 \text{ K}$  (верхняя панель) и температурная зависимость пропускания пленки LAMO при  $\lambda = 6 \mu\text{m}$  (нижняя панель).

спад зависимости  $\rho(T)$  при  $T < 250$  К в пленке LAMO связан с рассеянием носителей заряда на высокоугловых границах доменов при низких температурах. С другой стороны, образование металлических FM областей в пленке происходит вблизи  $T_C$ , о чем свидетельствует температурная зависимость пропускания света пленкой с  $T_l = 312$  К и слабая особенность  $\rho(T)$  при 307 К. Следует подчеркнуть, что в оптическом поглощении не проявляется вклад проводимости, обусловленный границами зерен. Таким образом, сопоставление оптических и электрических данных позволяет разделить вклады в проводимость. Наиболее отчетливо различие в характере проводимости в пленке с вариантной структурой проявляется в температурных зависимостях магнитосопротивления  $MR = (\rho_H - \rho_0)/\rho_0 = \Delta\rho/\rho_0$  и магнитопротекания  $MT = (I_H - I_0)/I_0$ .

Исследования большого ряда эпитаксиальных пленок манганитов лантана показали, что магнитопротекание имеет место только вблизи  $T_C$  [11,12–14,18]. Оно является высокочастотным аналогом *CMR*, связанного с образованием FM металлических областей при переходе из пара- в ферромагнитное состояние. Температурные интервалы существования *MT* и *CMR* совпадают. Однако, как видно из рис. 2, при  $T < 240$  К магнитопротекание исчезает, в то время как в зависимости  $MR(T)$  наблюдается рост, связанный с туннельным магнитосопротивлением. Наличие двух максимумов в зависимости  $MT(T)$ , измеренной при  $\lambda = 6 \mu\text{m}$  и  $H = 8 \text{kOe}$  (рис. 2, *b*), указывает на существование двух FM металлических фаз с различными  $T_C = 312$  и 274 К. Можно предположить, что существование основной фазы с высокой  $T_C$  обусловлено легированием  $\text{La}_{1-x}\text{MnO}_3$  ионами  $\text{Ag}^+$ , а фаза с более низкой  $T_C$  соответствует  $\text{La}_{1-x}\text{MnO}_3$ . Поскольку геометрические размеры доменов много меньше (в  $\sim 10$  раз), чем толщина пленки, маловероятно, чтобы фаза  $\text{La}_{1-x}\text{MnO}_3$  сохранялась внутри доменов (если бы это было так, то эта фаза должна была быть основной и в объеме пленки). Возможно, что эта фаза присутствует только в области границы пленка-подложка, где проникновение ионов Ag может быть затруднено диффузионно или из-за наличия эпитаксиальных напряжений на границе пленка-подложка. Возможно также, что эта фаза формируется на границе структурных доменов и ее  $T_C$  близка к температуре Кюри пленок  $\text{La}_{0.83}\text{MnO}_3$  [12]. Дальнейшее выяснение этого вопроса требует применения методов профильного химического анализа. Имея в виду, что вблизи  $T_C$  магнитосопротивление является аналогом *CMR*, и используя определенные

из зависимости  $MT(T)$  параметры температуры максимумов магнито-пропускания ( $T_{MT}^{\max}$ ) и полуширины гауссовых кривых, мы проанализировали ход кривых  $MR(T)$ . При высоких температурах зависимость  $MR(T)$  описывается колоссальным магнитосопротивлением (рис. 2, *a*), обусловленным вкладами двух магнитных фаз, которые проявляются в зависимости  $MT(T)$  (рис. 2, *b*). Рост магнитосопротивления при  $T < 250$  К связан с TSPEMR и описывается функцией:

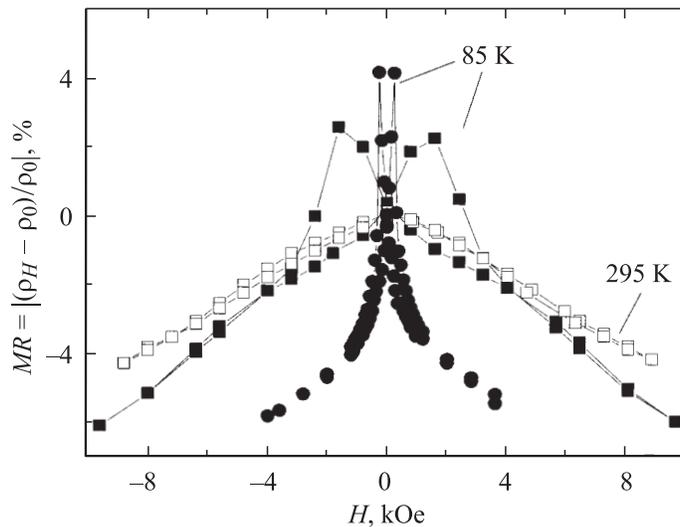
$$\Delta\rho/\rho_0 = a + b/\sqrt{T}, \quad (1)$$

где  $a$  — температурно-независимая составляющая, равная 0.02, константа  $b$  составляет  $\sim 30$  К<sup>1/2</sup> при поле, параллельном плоскости пленки, и  $\sim 100$  К<sup>1/2</sup> — перпендикулярном.

Функция (1) отличается от выражения  $f = a + b/(T + c)$  для поликристаллического  $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$  [19] и от выражения для TSPEMR в гранулярных ферромагнитных металлических пленках  $\Delta\rho/\rho = -(JP/4k_B T)[m^2(H, T) - m^2(H, 0)]$ , где  $J$  — константа обменного взаимодействия,  $P$  — спин-поляризация электронов,  $m$  — намагниченность, нормированная к намагниченности насыщения [9,20,21]. Функция (1) зависит от температуры так же, как функция, описывающая в наноматериалах вклад в магнитосопротивление от согласованного туннелирования спин-поляризованных электронов между большими зернами через цепочки зерен (кристаллитов) существенно меньших размеров [9,22], при упорядочении цепочек в материале в параллельные цепи:

$$\Delta\rho/\rho_0 \approx -P^2 m^2 (1 + \sqrt{C/T}), \quad (2)$$

где  $C$  — константа, зависящая от избыточной кулоновской энергии при зарядке электроном маленького зерна в цепочке и от параметров туннельного барьера. Такое поведение в зависимости от температуры, вероятно, в большей степени соответствует упорядоченной вариантной нанодоменной структуре нашей пленки, чем керамическому материалу [19]. Для пленки LAMO экстраполяция кривой  $MR(T)$  на ось ординат указывает, что TSPEMR достигает 60% при  $T = 0$  К. Эта величина близка значению TSPEMR  $\sim 50\%$  для поликристаллических LAMO [3]. Определенная при 0 К величина TSPEMR позволила оценить из выражения  $\Delta\rho/\rho_0 = 2P^2/(1 - P^2)$  [9] спин-поляризацию электронов, которая для пленки LAMO, обладающей вариантной структурой, составляет  $\sim 0.5$ .



**Рис. 3.** Зависимости  $MR$  от магнитного поля, направленного вдоль (круги) и перпендикулярно (квадраты) поверхности пленки LAMO.

Различное поведение  $CMR$  и туннельного  $MR$  в зависимости от магнитного поля демонстрирует рис. 3. В интервале  $280 < T < 320$  K колоссальное магнитосопротивление и  $MT$  монотонно увеличиваются при увеличении магнитного поля (рис. 3 и вставка на рис. 2,  $b$ ), слабо зависят от направления поля вдоль и перпендикулярно поверхности пленки и не имеют гистерезиса, что связано с максимальными флуктуациями магнитных моментов вблизи  $T_C$ . При  $\sim 80$  K полевая зависимость TSPEMR существенно немонотонна, имеет гистерезис и зависит от направления магнитного поля к пленке (рис. 3). Величина коэрцитивной силы при перпендикулярном намагничивании пленки составляет  $H_c = 1.6$  kOe, при параллельном —  $H_c = 250$  Oe. Коэрцитивная сила определялась по половине расстояния между максимумами  $MR(H)$  аналогично случаю гетероструктуры  $La_{0.67}Sr_{0.33}MnO_3/TB/La_{0.67}Sr_{0.33}MnO_3$  с туннельным барьером (TB) из  $SrTiO_3$  толщиной 4.4 nm [9]. Меньшая  $H_c$  при поле в плоскости пленки указывает на преимущественно плоскостную анизотропию TSPEMR. Высокая величина положительного  $MR \sim 4\%$  при поле 250 Oe в плоскости пленки может быть использова-

на в практических целях. Отметим, что гистерезис TSPEMR появляется при  $T < 200$  К и определяется наличием вариантной структуры в пленке. Магнитопропускание пленки  $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.1}\text{MnO}_{3+\delta}$  достигает максимальных значений в области длин волн  $2-4 \mu\text{m}$  при  $307$  К и  $H = 8$  кОе. Гигантская величина  $MR \sim 22\%$  наряду с гигантским TSPEMR может быть использована в практических целях.

Работа выполнена при поддержке проектов ОФН РАН (Госконтракт № 19 и 490), ФЦНТП (Госконтракт № 40.012.1.1.1153), РФФИ (грант № 04-02-16630 и № 02-03-33258).

## Список литературы

- [1] *Gorbenko O.Yu., Melnikov O.V., Kaul A.R.* et al. // Chem. Mat. 2005 (To be published).
- [2] *Ye S.L., Song W.H., Dai J.M.* et al. // JMMM. 2002. V. 248. P. 26–33.
- [3] *Pi L., Hervieu M., Maignan A., Martin C., Raveau B.* // Solid State Comm. 2003. V. 126. P. 229–234.
- [4] *Gorbenko O.Yu., Melnikov O.V., Kaul A.R.* et al. // Materials Science and Engineering B. 2005. (To be published).
- [5] *Tao T., Cao Q.Q., Gu K.M., Xu H.Y.* et al. // Appl. Phys. Lett. 2000. V. 77. N 5. P. 723–725.
- [6] *Sukhorukov Yu.P., Loshkareva N.N., Telegin A.V.* et al. // Tech. Phys. Lett. 2003. V. 29. N 11. P. 904–906.
- [7] *Кауль А.П., Горбенко О.Ю., Каменев А.А.* // Успехи химии. 2004. Т. 73. В. 9. С. 932–939.
- [8] *Горбенко О.Ю., Демин Р.В., Кауль А.П.* и др. // ФТТ. 1998. Т. 40. В. 2. С. 290–294.
- [9] *Ziese M.* // Rep. Prog. Phys. 2002. V. 65. P. 143–249.
- [10] *Balykina E.A., Gan'shina E.A., Krinchik G.S.* et al. // JMMM. 1992. V. 117. P. 259–269.
- [11] *Ганьшина Е.А., Родин И.К., Лошкарева Н.Н.* и др. // Известия АН. Сер. физ. 2002. Т. 66. С. 6. С. 767–773.
- [12] *Sukhorukov Yu.P., Loshkareva N.N., Gan'shina E.A.* et al. // JETP. 2003. V.96. N 2. P. 257–267.
- [13] *Сухоруков Ю.П., Лошкарева Н.Н., Ганьшина Е.А.* и др. // ФТТ. 2004. Т. 46. В. 7. С. 1203–1213.
- [14] *Sukhorukov Yu.P., Gan'shina E.A., Belevtsev B.I.* et al. // J. Appl. Phys. 2002. V. 91. N 7. P. 4403–4408.

- [15] *Gan'shina E.A., Vashuk H.V., Vinogradov A.N.* et al. // Book of abstracts. Symposium EASTMAG. Krasnoyarsk, Russia, 2004. P. 231.
- [16] *Loshkareva N.N., Solin N.I., Sukhorukov Yu.P.* et al. // *Physica B*. 2001. V. 293. P. 390–393.
- [17] *Лошкарёва Н.Н., Сухоруков Ю.П., Наумов С.В.* и др. // Письма в ЖЭТФ. 1998. Т. 68. В. 1. С. 89–92.
- [18] *Sukhorukov Yu.P., Nossov A.P., Loshkareva N.N.* et al. // *J. Appl. Phys.* 2005. (To be published).
- [19] *Hwang H.Y., Cheong S.-W., Ong N.P., Batlogg B.* // *Phys. Rev. Lett.* 1996. V. 77. N 10. P. 2041–2044.
- [20] *Helman J.S., Abeles B.* // *Phys. Rev. Lett.* 1976. V. 37. N 21. P. 1429–1432.
- [21] *Gittleman J.I., Goldsrein Y., Bozowski S.* // *Phys. Rev. B*. 1972. V. 5. N 9. P. 3609–3621.
- [22] *Mitani S., Takanashi S., Yakushiji K.* et al. // *Phys. Rev. Lett.* 1998. V. 81. N 13. P. 2799–2802.