

05

## Влияние расслоения фаз на электро- и магнетотранспорт в гетероэпитаксиальных пленках $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$

© Ю.А. Бойков<sup>1</sup>, М.П. Волков<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> Международная лаборатория сильных магнитных полей и низких температур, Вроцлав, Польша

E-mail: yu.boikov@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 8 июня 2015 г.)

Исследованы пленки  $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$  толщиной 25 nm, двухосно сжатые в плоскости подложки, выращенные квазигогерентно на поверхности (001) монокристалла  $\text{LaAlO}_3$  с использованием лазерного испарения. Установлено, что механические напряжения, действовавшие в процессе зародышеобразования и роста, способствовали обогащению катионной подрешетки манганитного слоя кальцием, что обусловило уменьшение объема его элементарной ячейки. Кристаллические зерна в манганитных пленках были отчетливо ориентированы относительно нормали к плоскости подложки, размер зерен в плоскости подложки находился в пределах 20–40 nm, а их относительная разориентация в плоскости подложки не превышала  $0.2^\circ$ . В нулевом магнитном поле максимум на температурной зависимости электросопротивления  $\rho$  пленок  $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$  наблюдался при температурах, близких к 210 K. При  $T < 100$  K и  $\mu_0 H = 2$  T магнетосопротивление манганитных пленок было отрицательным, слабо зависело от температуры и имело значения порядка  $-0.45$ . Магнитное поле вызвало трансформацию включений неферромагнитной фазы, в ферромагнитные, что приводило к уменьшению электросопротивления пленок  $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$  при увеличении магнитного поля. При низких температурах ( $T < 100$  K) на зависимостях электросопротивления пленок от магнитного поля наблюдался гистерезис.

Финансовая поддержка исследований частично получена в рамках проекта РФФИ № 15-02-03996.

### 1. Введение

Тонкие слои перовскитоподобных манганитов  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  обладающие большим магнетосопротивлением, перспективны для использования в магнеторезистивных сенсорах [1], ячейках магнитной памяти [2] и т.д. Для практического использования манганитные пленки должны быть интегрированы с промежуточными изолирующими слоями и проводящими контактами в многослойной эпитаксиальной гетероструктуре, сформированной на подложке, из соответствующего материала.

Одной из эндемических особенностей манганитов является расслоение фаз [3,4], т.е. сосуществование в их объеме включений с различным характером зарядового, спинового и орбитального упорядочения. Объемные доли сосуществующих в манганите различных электронных/магнитных фаз зависят от значения  $x$  в химической формуле, температуры и напряженности магнитного поля  $H$ . На динамику взаимных превращений фаз, присутствующих в манганите, существенное влияние могут оказывать механические напряжения. Это отчасти обуславливает наблюдавшиеся различия [5] в электро- и магнетотранспортных параметрах гетероэпитаксиальных пленок  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ , выращенных на подложках с различным рассогласованием  $m$  в параметрах кристаллических решеток ( $m = 100\% \cdot (a_l - a_s)/a_s$ , где  $a_l$ ,  $a_s$  — параметры решеток пленки и подложки соответственно).

В настоящей работе исследован отклик электросопротивления пленок  $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$  (LCMO), сформированных на подложке  $\text{LaAlO}_3$  (LAO) с существенно меньшим параметром элементарной ячейки, на изменение температуры и магнитного поля.

### 2. Эксперимент

Метод лазерного испарения ( $\text{KrF}$ ,  $\lambda = 248$  nm,  $\tau = 30$  ns) был использован для формирования пленок LCMO толщиной  $d = 25$  nm на подложках (001)LAO. Для монокристаллов алюмината лантана характерны низкие значения диэлектрических потерь [6] при высоких частотах и температурах ниже 100 K, что обуславливает перспективность их использования в элементах СВЧ-техники. Температура подложки  $T_s$  и давление кислорода  $\text{PO}_2$  в ростовой камере в процессе формирования манганитного слоя поддерживались на уровне  $790^\circ\text{C}$  и 0.3 mbar соответственно. Плотность лазерного излучения на поверхности испаряемой керамической мишени LCMO равнялась  $1.7 \text{ J/cm}^2$ . После формирования манганитного слоя на подложке  $\text{PO}_2$  повышалось до 600 mbar и гетероструктура охлаждалась со скоростью  $20^\circ\text{C}/\text{мин}$ .

Структура выращенных слоев исследовалась с использованием рентгеновской дифракции (Philips X'pert MRD,  $\omega/2\theta$ - и  $\phi$ -сканы, кривые качания). Данные по морфологии поверхности пленок LCMO были получены

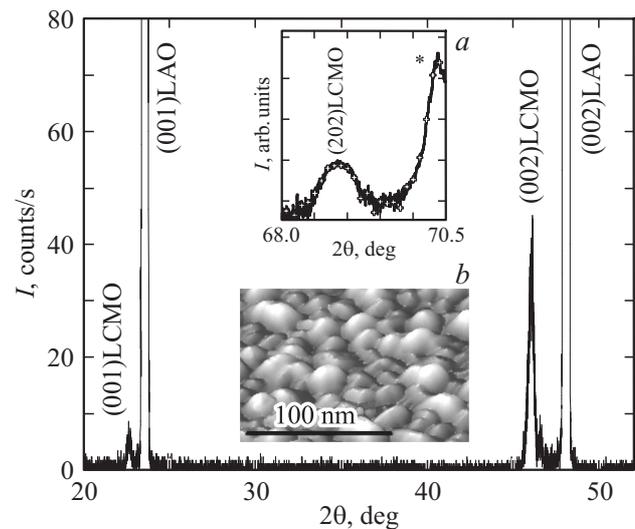
с использованием микроскопии атомных сил (Nanoscope IIIa, typing mode).

Сопротивление  $R$  пленок LCMO измерялось в конфигурации van der Pauw в магнитном поле  $\mu_0 H$  до 14 Т и без него. Магнитное поле было параллельно плоскости подложки, а измерительный ток  $I_b$  пропусклся параллельно или нормально к направлению поля. Удельное сопротивление пленок  $\rho$  рассчитывалось с использованием соотношения  $\rho = \pi R d / \ln 2$  [7].

### 3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Располагание  $m$  в параметрах псевдокубических элементарных ячеек LCMO ( $a_{\text{LCMO}} = 3.858 \text{ \AA}$  [8]) и LAO ( $a_{\text{LAO}} = 3.789 \text{ \AA}$  [9]) положительное и составляет примерно 1.8%. Это обуславливает двухосное латеральное сжатие пленок LCMO в плоскости подложек из алюмината лантана. Температурные коэффициенты линейного расширения LCMO и LAO имеют близкие значения [10,11].

3.1. Структура пленок LCMO. Рентгеновское сканирование ( $\omega/2\theta$ ), проведенное для пленки LCMO в условиях, когда плоскость, включающая падающий и отраженный пучки была перпендикулярна плоскости подложки, показан на рис. 1. На дифрактограмме присутствуют пики  $(00n)$  только от манганитного слоя и подложки. Это свидетельствует об отсутствии в выращенных пленках макровключений побочных кристаллических фаз. Фрагмент рентгеновского скана, визуализированного в условиях, когда плоскость, включающая падающий и отраженный пучки, была перпендикулярна плоскости  $(101)$ LAO, показан на вставке  $a$  к рис. 1. С использованием рентгеновских данных были получены значения параметров элементарной ячейки манганитной пленки вдоль нормали к ее поверхности ( $a_{\text{LCMO}}^{\perp} = 3.949 \pm 0.005 \text{ \AA}$ ) и в плоскости подложки ( $a_{\text{LCMO}}^{\parallel} = 3.788 \pm 0.005 \text{ \AA}$ ). Последнее значение практически совпадает со значением параметра псевдокубической элементарной ячейки LAO, т.е. слой манганита был выращен квазикогерентно на поверхности подложки. Эффективный объем элементарной ячейки  $V_{\text{eff}} \approx 56.66 \text{ \AA}^3$ , рассчитанный с использованием полученных значений  $a_{\text{LCMO}}^{\perp}$  и  $a_{\text{LCMO}}^{\parallel}$ , заметно меньше объема соответствующей ячейки стехиометрического объемного кристалла LCMO [8]. Вероятной причиной уменьшения  $V_{\text{eff}}$  в выращенных пленках является нарушение их стехиометрии (обогащение кальцием), индуцированное двухосными механическими напряжениями, действовавшими в процессе зародышеобразования и роста манганитного слоя. Механизмы, ответственные за нарушение стехиометрии гетероэпитаксиальных манганитных пленок, выращенных на подложке со значительным  $m$ , подробно обсуждались в работе [5]. Используя полученную оценку  $V_{\text{eff}}$  и приведенную в [3] зависимость объема элементарной ячейки керамических твердых рас-

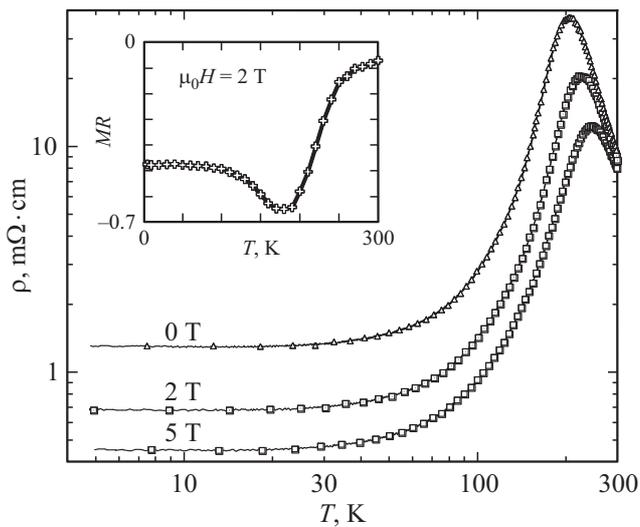


**Рис. 1.** Рентгеновская дифрактограмма ( $\text{CuK}\alpha$ ,  $\omega/2\theta$ ), полученная для пленки LCMO/(001)LAO в условиях, когда плоскость, включающая падающий и отраженный рентгеновские пучки, нормальна к плоскости (001)LAO. На вставке  $a$  приведен фрагмент рентгеновского сканирования, полученного для той же пленки в условиях, когда плоскость, включающая падающий и отраженный рентгеновские пучки, нормальна к (101)LAO. Звездочка — пик (202)LAO. На вставке  $b$  приведено изображение свободной поверхности пленки LCMO/(001)LAO, полученное с использованием микроскопа атомных сил.

творов  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  от  $x$ , мы получили грубую оценку для избыточной концентрации ионов Ca в выращенных пленках LCMO, а именно  $\sim 15\text{--}20\%$ . С увеличением концентрации кальция в манганитном слое возрастает вероятность формирования в их объеме (прежде всего в области межкристаллитных границ) включений плохо проводящей фазы SE.

Изображение свободной поверхности пленки LCMO/(001)LAO, полученное с использованием микроскопа атомных сил, показано на вставке  $b$  к рис. 1. Поперечный размер четко ориентированных относительно нормали к плоскости подложки кристаллических зерен в манганитном слое находился в пределах 20–40 нм. Малоугловые межкристаллитные границы декорированы характерными углублениями на его свободной поверхности. Латеральная разориентация зерен в сформированных пленках не превышала  $0.2^\circ$  (оценка с использованием данных по полуширине пиков на рентгеновском  $\phi$ -скане, полученном для рефлекса (111)LCMO). Полуширина кривой качания ( $\omega-2\theta$ ) для рефлекса (002)LCMO равнялась  $\sim 0.1^\circ$  и практически совпала с соответствующей полушириной для использованных подложек LAO.

3.2. Отклик  $\rho$  пленок LCMO/(001)LAO на изменение температуры и магнитного поля. В нулевом магнитном поле максимум на температурной зависимости электросопротивления пленок LCMO наблюдался при температуре  $T_m \approx 210 \text{ K}$  (рис. 2), которая



**Рис. 2.** Температурные зависимости электропроводности пленки LCMO/(001)LAO в магнитном поле различной напряженности (значения  $\mu_0 H$  указаны около кривых). На вставке показана температурная зависимость магнетосопротивления  $MR = [\rho(\mu_0 H = 2 \text{ T}) - \rho(\mu_0 H = 0)] / \rho(\mu_0 H = 0)$  манганитной пленки. Поле  $H$  параллельно (001)LAO, но ортогонально направлению измерительного тока.

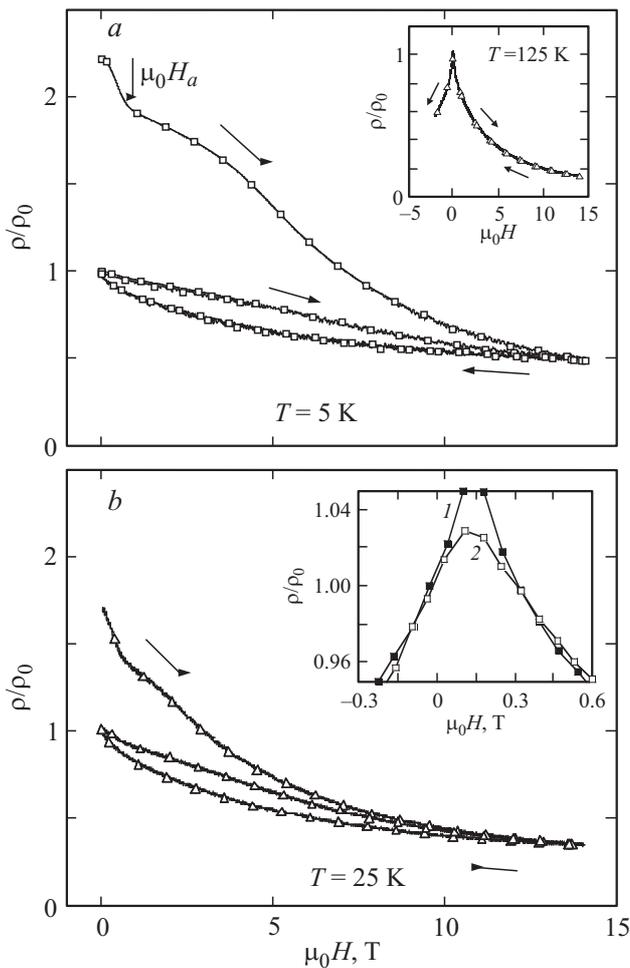
примерно на 50 К ниже соответствующей температуры для объемных стехиометрических кристаллов LCMO. Уменьшение  $T_m$  для выращенных пленок обусловлено в значительной степени нарушением стехиометрии их катионных подрешеток, что непосредственно влияет на эффективную концентрацию дырок в их объеме. Резкое падение электросопротивления пленок с понижением температуры при  $T < 210 \text{ K}$  обусловлено увеличением доли высокопроводящей ферромагнитной фазы в их объеме. Магнитное поле способствует трансформации включений неферромагнитных фаз (парамагнитной, SE-фазы и т.д.) в ферромагнитные, что проявляется в сдвиге максимума на кривой  $\rho(T)$  в сторону высоких температур (рис. 2).

В отличие от пленок LCMO [12], выращенных на подложках с малым  $m$ , отрицательное магнетосопротивление (MR) для которых при  $T \ll T_m$  уменьшается до 1–2%, отклик электросопротивления пленок LCMO/(001)LAO на магнитное поле при  $T < 100 \text{ K}$  был существенным, а  $MR = [\rho(\mu_0 H = 2 \text{ T}) - \rho(\mu_0 H = 0)] / \rho(\mu_0 H = 0)$  имело значения от  $-0.4$  до  $-0.5$  (см. вставку на рис. 2). Данный факт обусловлен присутствием и при низкой температуре в объеме выращенных пленок включений плохо проводящей неферромагнитной фазы, которые под воздействием магнитного поля трансформируются в ферромагнитные. Чтобы рельефнее проявить вклад включений неферромагнитной фазы в электросопротивление выращенных пленок LCMO/(001)LAO, кривые  $\rho(\mu_0 H)$  были получены, для манганитных слоев, охлажденных до заданной температуры при  $\mu_0 H = 0$ . Двухосные латеральные сжимающие

напряжения способствуют ориентации вектора намагниченности в выращенных пленках перпендикулярно плоскости подложки [13], однако поле размагничивания существенно снижает напряженность магнитного поля в объеме манганитного слоя. Это способствует присутствию в объеме манганитного слоя (при  $\mu_0 \sim 0H$ ) ферромагнитных доменов с различной пространственной ориентацией намагниченности. Рассеяние дырок на доменных стенках приводит к понижению их подвижности. Зависимость  $\rho/\rho_0$  от магнитного поля, полученная для пленки LCMO/(001)LAO при  $T = 5 \text{ K}$ , показана на рис. 3, а ( $\rho_0 \equiv \rho(\mu_0 H = 0)$ ). Внешнее магнитное поле было направлено параллельно плоскости подложки, но нормально к направлению измерительного тока в манганитном слое. С ростом  $\mu_0 H$  увеличивается объемная доля ферромагнитных доменов, в которых вектор намагниченности параллелен направлению магнитного поля, это сопровождается ослаблением рассеяния дырок на доменных стенках и как следствие приводит к падению электросопротивления пленки LCMO. При  $\mu_0 H = \mu_0 H_a$  (значение  $\mu_0 H_a$  отмечено стрелкой на рис. 3, а) вектор намагниченности в основной части ферромагнитных доменов был ориентирован параллельно магнитному полю. Ось трудного намагничивания в пленках LCMO/(001)LAO параллельна плоскости подложки; таким образом, величина  $\mu_0 H_a$  близка к величине поля анизотропии. Резкое изменение наклона касательной к кривой  $\rho/\rho_0$  при  $\mu_0 H_a \approx 0.8 \text{ T}$  свидетельствует о том, что при  $T = 5 \text{ K}$  и  $\mu_0 H < \mu_0 H_a$  трансформация неферромагнитных включений в ферромагнитные под действием магнитного поля не оказывала значительного влияния на полевую зависимость электросопротивления пленок LCMO. При увеличении  $\mu_0 H$  от 0.8 до 14 Т индуцированные магнитным полем фазовые превращения в манганитном слое сопровождались существенным уменьшением электросопротивления последнего. При сканировании  $\mu_0 H$  в последовательности  $14 \text{ T} \rightarrow 0 \rightarrow 14 \text{ T}$  на зависимости  $\rho(\mu_0 H)/\rho_0$  наблюдалась четкая петля гистерезиса.

Процесс „плавления“ неферромагнитных включений в манганитном слое интенсифицировался не только с увеличением  $\mu_0 H$ , но и с повышением температуры. На рис. 3, б приведена зависимость отношения  $\rho/\rho_0$  от магнитного поля, полученная для той же пленки LCMO/(001)LAO при  $T = 25 \text{ K}$ . Характерные особенности, наблюдавшиеся на зависимости  $\rho/\rho_0$  от магнитного поля, измеренной при 5 К, присутствовали и на соответствующей зависимости, измеренной при 25 К, однако величина  $\mu_0 H_a$  была заметно меньше, меньше чем при 5 К. Кроме того, проявление гистерезиса было существенно подавлено. Гистерезис, связанный с фазовыми превращениями, индуцированными магнитным полем, практически исчезал при температурах выше 125 К (вставка на рис. 3, а).

Чтобы оценить влияние анизотропного магнетосопротивления (AMR) [14] на величину  $\rho$  пленок LCMO были получены магнетопольные зависимости  $\rho/\rho_0$  при пропускании измерительного тока вдоль или нормально



**Рис. 3.** *a)* Зависимость отношения  $\rho/\rho_0$  для пленки LCMO/(001)LAO от  $\mu_0H$  при сканировании последнего в последовательности  $0 \rightarrow 14\text{ T} \rightarrow 0 \rightarrow 14\text{ T}$ .  $T = 5\text{ K}$ ,  $H \parallel (001)\text{LAO}$ . Пленка охлаждена до заданной температуры при  $\mu_0H = 0$ . На вставке — аналогичная зависимость для той же пленки, измеренная при  $T = 125\text{ K}$ . *b)* Зависимость отношения  $\rho/\rho_0$  для пленки LCMO/(001)LAO от  $\mu_0H$  при изменении последнего в последовательности  $0 \rightarrow 14\text{ T} \rightarrow 0 \rightarrow 14\text{ T}$ .  $T = 25\text{ K}$ ,  $H \parallel (001)\text{LAO}$ . На вставке — зависимости отношения  $\rho/\rho_0$  от  $\mu_0H$ , полученные при  $H \parallel I_b$  (1) и  $H \perp I_b$  (2).

к направлению магнитного поля (см. вставку на рис. 3). В обоих случаях поле было параллельно плоскости подложки. Зависимость электросопротивления ферромагнитных металлов от угла  $\gamma$  между направлением намагниченности  $M$  и направлением измерительного тока может быть представлена в виде [14]

$$\rho = \rho_1(M) + \rho_2(M) \sin^2 \gamma, \quad (1)$$

где  $\rho_1(M)$  — изотропная составляющая электросопротивления,  $\rho_2(M)$  — разница между значениями  $\rho$ , измеренными в случаях, когда намагниченность параллельна току и когда  $M \perp I_b$ . Различия в значениях отношения  $\rho/\rho_0$  для пленок LCMO наблюдалась (см. вставку на рис. 3) при значениях  $\mu_0H$  в интервале от 0 до  $-0.3\text{ T}$ ,

когда в объеме пленок присутствовали домены, вектор намагниченности в которых был ориентирован вдоль оси легкого намагничивания, т. е. вдоль нормали к плоскости подложки. При направлении поля, перпендикулярном  $I_b$  появление таких доменов не приводит к изменению вклада AMR в электросопротивление манганитных пленок, поскольку вектор намагниченности в указанных доменах остается перпендикулярным направлению измерительного тока. При направлении поля, параллельном  $I_b$ , вклад в AMR манганитного слоя вносили ферромагнитные домены, вектор намагниченности в которых ориентирован вдоль оси легкого намагничивания. Объемная доля доменов, в которых намагниченность была параллельна оси легкого намагничивания, достигала максимума при напряженности магнитного поля, примерно равной коэрцитивному полю, которое при  $T = 5\text{ K}$  имело величину порядка  $0.2\text{ T}$ .

#### 4. Заключение

Одним из механизмов релаксации двухосных латеральных сжимающих механических напряжений в гетероэпитаксиальных пленках  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  является нарушение стехиометрии их катионной подрешетки, вследствие увеличения  $x$ . Замена редкоземельных ионов на щелочно-земельные сопровождается уменьшением эффективного параметра элементарной ячейки манганитного слоя и изменением концентрации носителей заряда. Это существенно влияет на расслоение фаз в слое LCMO и на транспортные параметры последнего.

#### Список литературы

- [1] M. Pannetier, C. Fermon, G.Le Goff, O. Simola, T. Kerr. Science **304**, 1648 (2004).
- [2] Y. Tokura. In: Colossal magnetoresistive oxides / Ed. Y Tokura. Gordon and Breach, Amsterdam (2000). P. 3.
- [3] E.O. Wollan, W.C. Koehler. Phys. Rev. **100**, 545 (1955).
- [4] J.B. Goodenough. Phys. Rev. **100**, 564 (1955).
- [5] Yu. Boikov, R. Gunnarsson, T. Claeson. J. Appl. Phys. **96**, 435 (2004).
- [6] J. Krupka, R.G. Geyer, M. Kuhn, J.H. Hinken. IEEE Trans. Microwave Theory Tech. **42**, 1886 (1994).
- [7] T.I. Kamins. J. Appl. Phys. **42**, 4357 (1971).
- [8] C.J. Lu, Z.L. Wang, C. Kwon, Q.X. Jia. J. Appl. Phys. **88**, 4032 (2000).
- [9] R.W.J. Wyckoff. Crystal structures. 2nd ed. Interscience, N. Y. (1964). V. 2. P. 394.
- [10] C. Zuccaro, H.L. Berlincourt, N. Klein, K. Urban. J. Appl. Phys. **82**, 5695 (1997).
- [11] B.C. Chakoumakos, D.G. Scholm, M. Urbanik, J. Luine. J. Appl. Phys. **83**, 1979 (1998).
- [12] Ю.А. Бойков, В.А. Данилов. Письма в ЖТФ **31**, 1, 173 (2005).
- [13] Qi Li, H.S. Wang, Y.F. Hu, E. Wertz. J. Appl. Phys. **87**, 5573 (2000).
- [14] E.D. Dahlberg, K. Riggs. J. Appl. Phys. **63**, 4270 (1988).