

Структура и магнетотранспортные параметры частично релаксированных и когерентно выращенных пленок $\text{La}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{MnO}_3$

© Ю.А. Бойков¹, И.Т. Серенков¹, В.И. Сахаров¹, Т. Клаесон², А. Калабухов², В.В. Афросимов¹

¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

² Чалмерский технический университет, Гетеборг, Швеция

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

(Поступила в Редакцию 11 марта 2013 г.)

Рентгеновская дифракция (XRD) и рассеяние ионов средних энергий (MEIS) использованы для выявления нарушений в кристаллической решетке пленок $\text{La}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{MnO}_3$ (LBMO), возникших в процессе релаксации механических напряжений. Пленки LBMO толщиной 25 nm сформированы методом лазерного испарения. Результаты, полученные с использованием XRD и MEIS, указывают на то, что двухосно механически упруго напряженные наноразмерные слои LBMO растут когерентно на подложках LSATO, параметр кристаллической решетки последних слабо отличается от соответствующего параметра LBMO, в то время как в основном объеме манганитных пленок, выращенных на подложках LaAlO_3 , напряжения частично релаксируют. Релаксации напряжений не происходит в прослойке LBMO толщиной порядка 4 nm, прилегающей к LaAlO_3 . Электро- и магнетотранспортные параметры частично релаксированных пленок LBMO сравнивались с соответствующими данными, полученными для когерентно выращенных манганитных пленок с примерно таким же тетрагональным искажением элементарной ячейки ($a_{\perp}/a_{\parallel} = 1.024-1.030$, a_{\parallel} и a_{\perp} — параметры элементарной ячейки в плоскости подложки и вдоль нормали к ее поверхности соответственно). При температурах существенно ниже температуры Кюри электросопротивление ρ пленок LBMO следовало соотношению $\rho = \rho_0 + \rho_1 T^2 + \rho_2(H)T^{4.5}$, коэффициенты ρ_0 и ρ_1 в котором не зависят от температуры T и магнитного поля, а ρ_2 также не зависит от температуры, но примерно линейно уменьшается с увеличением напряженности магнитного поля H . Коэффициент ρ_2 для частично релаксированных пленок LBMO существенно больше соответствующего коэффициента для когерентно выращенных манганитных слоев.

Финансовая поддержка работы частично получена в рамках проекта РФФИ № 11-02-00609а, а также проекта Visby и от Swedish Research Council.

1. Введение

Тонкие пленки перовскитоподобных манганитов $A_{1-x}B_x\text{MnO}_3$, (где A — редкоземельный, а B — щелочно-земельный ион) перспективны для использования в магнеторезистивных сенсорах [1], ячейках магнитной памяти [2] и чувствительных элементах детекторов ИК излучения [3]. Для практического использования привлекательны манганитные слои с резкой зависимостью электросопротивления от магнитного поля и/или температуры. Из-за сильного взаимовлияния между спиновым, зарядовым и орбитальным взаимодействиями электро- и магнетотранспортные параметры манганитов резко реагируют на возмущения электронной спиновой системы. Последние зависят от температуры, уровня легирования [4] (x в химической формуле), расслоения фаз [5] и механических напряжений [6]. Возбуждения спиновой системы демпфируются магнитным полем. Напряжения в манганитных слоях, как правило, индуцируются рассогласованием m в параметрах кристаллических решеток и различиями в температурных коэффициентах линейного расширения выращенной пленки и подложки ($m = (a_f - a_s)/a_s$, где a_f и a_s — параметры кристал-

лических решеток пленки и подложки соответственно). При существенном рассогласовании в параметрах кристаллических решеток когерентный рост манганитного слоя на подложке может быть реализован до толщины, меньшей критической d_c , величина последней зависит от m . Релаксация механических напряжений обычно сопровождается изменением как латерального, так и тангенциального параметра элементарной ячейки пленки в прослойке, прилегающей к свободной поверхности [7,8], а остальная часть пленки у границы с подложкой остается упругонапряженной (без заметных признаков релаксации напряжений). Нарушение стехиометрии [9] зародышей на начальной стадии формирования манганитного слоя, так же как и неоднородная релаксация напряжений в слое с толщиной, большей d_c , способствует магнитному беспорядку.

Для того чтобы выявить степень влияния дефектов структуры, появление которых обусловлено релаксацией механических напряжений, на электронный транспорт в наноразмерных манганитных слоях, мы провели сравнение структуры, электро- и магнетотранспортных параметров когерентно выращенных пленок $\text{La}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{MnO}_3$ (LBMO) с соответствующими пара-

метрами пленок, механические напряжения в объеме которых частично релаксировали. Чтобы детально исследовать различия в структуре выращенных слоев, мы использовали рассеяние ионов средних энергий (MEIS) и рентгеновскую дифракцию (XRD).

2. Эксперимент

Метод лазерного испарения (KrF, $\lambda = 248$ nm, $\tau = 30$ ns) был использован для выращивания десяти пленок LBMO толщиной $d = 25$ nm на подложках (001)[(LaAlO₃)_{0.3} + (Sr₂AlTaO₆)_{0.7}] (LSATO). Плотность лазерного излучения на поверхности массивной керамической мишени LBMO при ее испарении равнялась 1.8 J/cm². Температура подложки T_s поддерживалась на уровне 780°C , а давление кислорода в ростовой камере составляло 0.3 mbar. Толщина слоя LBMO возросла примерно на 0.2 nm после десяти лазерных импульсов. Толщина выращенного манганитного слоя контролировалась по ширине сателлитных пиков на визуализированных рентгеновских сканах. Три пленки (25 nm) LBMO были выращены в идентичных технологических условиях на подложках (001)(LaAlO₃) (LAO) для сравнения (LSATO не двойникуется в температурном интервале, представляющем интерес, и лучше сопрягается по параметрам кристаллических решеток с LBMO, чем LAO).

Структура выращенных пленок LBMO исследовалась с использованием рентгеновской дифракции (Philips X'pert MRD, CuK_{α1}, $\omega/2\theta$ -сканы, измеренные в симметричной брэгговской конфигурации, ϕ -сканы и кривые качания). Чтобы оценить параметры кристаллической решетки в пленках LBMO в плоскости подложки и вдоль нормали к ее поверхности, рентгеновские $\omega/2\theta$ -дифрактограммы были измерены в условиях, когда падающий и отраженный рентгеновские пучки находились в плоскости, перпендикулярной плоскости (001) или (101) использованной подложки.

Рассеяние ионов средних энергий (MEIS, энергия ионов He⁺ в падающем пучке $E = 96\text{--}231$ keV) было использовано для получения информации о структуре и составе пленки в прослойках у свободной поверхности манганитной пленки и вблизи межфазной границы пленка/подложка. Важной особенностью MEIS является его исключительно высокое разрешение по толщине [10]. Спектры MEIS были получены в условиях, когда пучок ионов He⁺ был параллелен [001]LBMO (режим каналирования) или направлен под углом в 8° к нормали к плоскости подложки (режим „random“). Ионы He⁺, рассеянные под углом 120° относительно направления падения, регистрировались сферическим электростатическим энергоанализатором с разрешением $\Delta E/E = 0.005$.

Сопротивление R манганитных пленок измерялось в геометрии van der Pauw в магнитном поле H ($\mu_0 H$ до 5 T) и без него. Магнитное поле было направлено

параллельно плоскости подложки. Электросопротивление ρ пленки рассчитывалось с использованием соотношения $\rho = R d \pi / \ln 2$ [11]. Четыре серебряных контакта, расположенных на углах квадрата, напылялись на свободную поверхность пленки LBMO методом термического испарения.

3. Экспериментальные результаты

Пики на рентгеновских сканах $\omega/2\theta$, полученных для пленок LBMO/LSATO и LBMO/LAO в условиях, когда падающий и отраженный рентгеновские пучки находились в плоскости, нормальной к плоскости подложки, наблюдались при значениях 2θ , соответствующих рефлексам (00 n) от манганитной пленки и подложки (рис. 1). Система сателлитных толщинных пиков четко разрешается на рентгеновском скане, визуализированном для пленки LBMO/LSATO (вставка *a* на рис. 1). Это свидетельствует о высокой однородности манганитной пленки по толщине и составу. На рентгеновском скане, полученном для пленки LBMO/LAO (вставка *b* на рис. 1), сателлитные пики плохо разрешаются. Пики (00 n) на рентгенограммах $\omega/2\theta$, полученных для пленки LBMO/LAO имели заметно большую полуширину и были сдвинуты относительно соответствующих пиков для пленки LBMO/LSATO в сторону меньших значений 2θ .

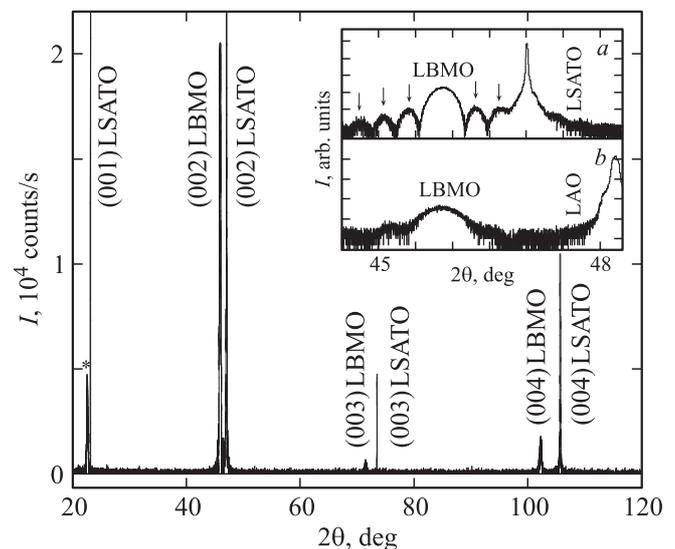


Рис. 1. Рентгеновский скан (CuK_{α1}, $\omega/2\theta$), полученный для пленки LBMO толщиной 25 nm в условиях, когда падающий и отраженный рентгеновские пучки находились в плоскости, перпендикулярной плоскости (001) подложки LSATO. Наиболее сильные рефлексы идентифицированы. Звездочкой отмечен пик (001)LBMO. На вставке *a* приведен фрагмент рентгеновского скана для пленки 25 nm LBMO/LSATO в окрестности пика (002)LBMO. Сателлитные толщинные пики отмечены стрелками. На вставке *b* приведен соответствующий фрагмент от рентгеновского скана для пленки 25 nm LBMO/LAO.

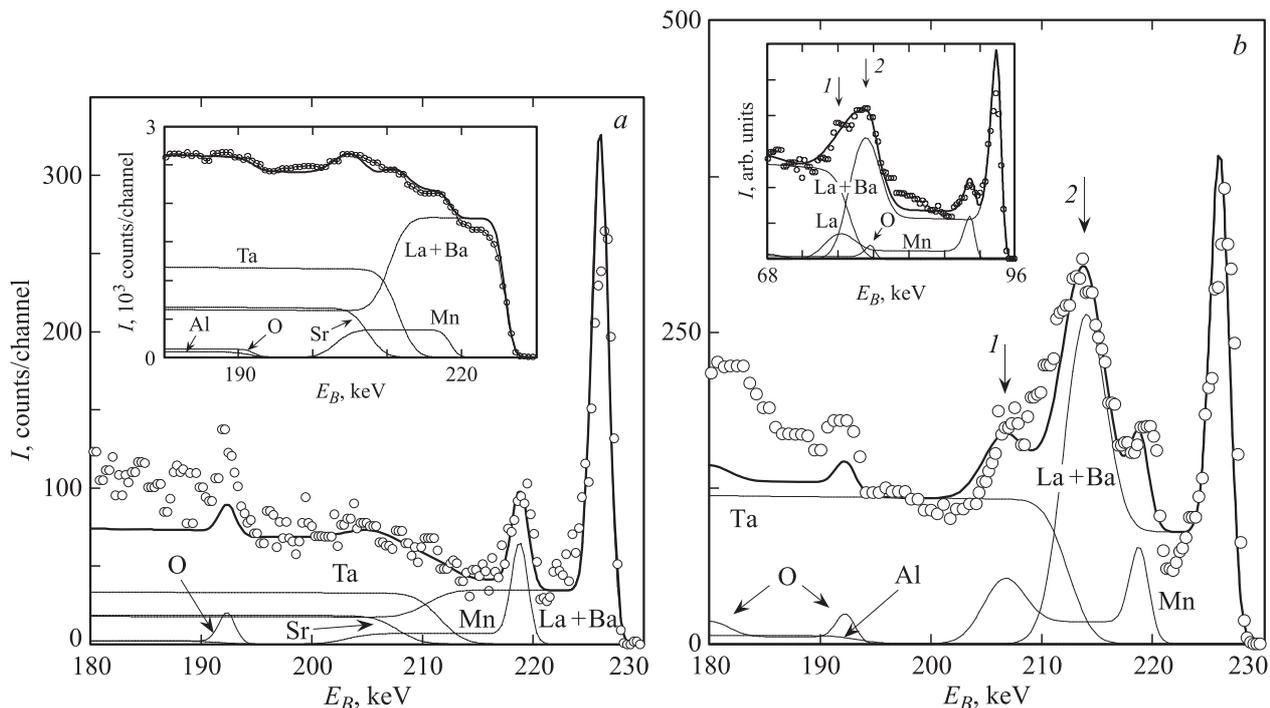


Рис. 2. а) Спектр MEIS (He^+ , $E = 231$ keV, режим каналирования) для пленки 25 nm LBM0/LSATO. Точки — экспериментальные данные, жирная линия — смоделированный полный спектр, тонкими линиями показаны парциальные спектры для La + Ba, Mn, Ta, Sr и O. Пики La + Ba, Mn и O связаны с рассеянием ионов гелия в поверхностном слое манганитной пленки, плато со стороны низких значений E_B — с рассеянием ионов в объеме пленки LBM0, а ступени — с рассеянием в объеме подложки LSATO. На вставке показан спектр MEIS (He^+ , $E = 231$ keV, режим „random“) для той же пленки. Обозначения те же, что на основной части рисунка. б) Спектр MEIS (He^+ , $E = 231$ keV, режим каналирования) пленки LBM0/LAO толщиной 25 nm. Точки — экспериментальные данные, жирная линия — смоделированный полный спектр, тонкие линии — парциальные спектры для La + Ba, Mn, Ta, Al и O. Два дополнительных пика (отсутствующих на соответствующем спектре пленки LBM0/LSATO) отмечены стрелками 1 и 2. Их появление обусловлено обратным рассеянием ионов на межфазной границе между частично релаксированной и нерелаксированной (сильно деформированной) частями пленки LBM0. На вставке показан спектр MEIS (He^+ , $E = 96$ keV, режим каналирования) пленки LBM0/LAO толщиной 25 nm. Обозначения те же, что на основной части рисунка. Следует отметить относительно низкую энергию ионов гелия.

Расчитанный с использованием рентгеновских данных параметр элементарной ячейки ($a_{\perp} = 3.958 \pm 0.005$ Å) пленки LBM0/LSATO вдоль нормали к плоскости подложки был существенно больше соответствующего параметра ($a_{\parallel} = 3.866 \pm 0.005$ Å) в плоскости подложки. Последний практически совпадал с параметром псевдокубической элементарной ячейки LSATO. Эффективный объем элементарной ячейки ($V_{\text{eff}} = a_{\perp} \times a_{\parallel}^2 \approx 59.16$ Å³) пленки LBM0/LSATO был меньше объема элементарной ячейки стехиометрического объемного монокристалла LBM0 ($V_c \approx 59.78$ Å³ [12]). Тетрагональное искажение ($\eta = a_{\perp}/a_{\parallel}$) элементарной ячейки пленки LBM0/LSATO примерно равнялось 1.024.

Тангенциальный и латеральный параметры элементарной ячейки пленки LBM0/LAO равнялись 3.965 ± 0.005 и 3.851 ± 0.005 Å соответственно, а величина η имела значение 1.030. Эффективный объем (~ 58.80 Å³) элементарной ячейки пленки LBM0/LAO был меньше V_{eff} ячейки пленки LBM0/LSATO. Полуширина ($\text{FWHM} \approx 0.14^\circ$) кривой качания, измеренной для рент-

геновского рефлекса (002) от пленки LBM0/LAO, примерно вдвое превышала полуширину кривой качания соответствующего рефлекса от манганитной пленки, выращенной на подложке LSATO.

В „каналовом“ MEIS-спектре, полученном для пленки LBM0, когерентно выращенной на подложке LSATO (E_B — энергия обратнорассеянных ионов He^+), присутствуют два четко разрешающихся пика (при $E_B = 227$ и 219 keV). Наиболее интенсивный пик в спектре, наблюдаемый при $E_B = 227$ keV, обусловлен рассеянием ионов He^+ на атомах La и Ba (атомные номера La и Ba в Периодической системе элементов близки), а рассеяние на атомах марганца индуцирует появление пика при $E_B = 219$ keV. Отклонение расчетного спектра от экспериментального при $E_B < 190$ keV может быть обусловлено нарушениями в кислородной подрешетке манганитной пленки. Спектр MEIS ($E = 231$ keV), полученный для пленки LBM0/LSATO в режиме „random“, приведен на вставке к рис. 2, а. Отношение сигнала в „каналовом“ спектре к сигналу в „random“ спектре при одинаковой энергии обратнорассеянных ионов

($E_B \approx 215$ keV), равное 0.019, свидетельствует о высоком качестве катионной подрешетки пленки LBMO.

„Каналовый“ спектр MEIS ($E = 231$ keV), полученный для пленки LBMO/LAO, показан на рис. 2, *b*. В спектре

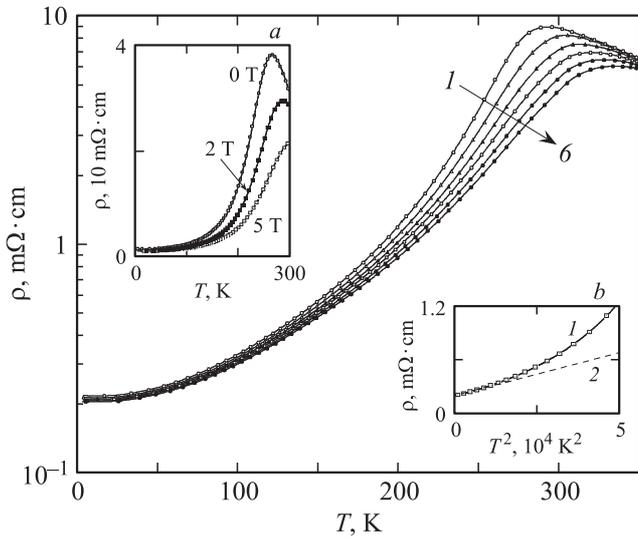


Рис. 3. Температурные зависимости электросопротивления ρ пленки LBMO/LSATO толщиной 25 nm (1–6), измеренные при значениях $\mu_0 H$ от 0 до 5 T с шагом в 1 T. На вставке *a* показаны зависимости $\rho(T)$ для пленки LBMO/LAO, измеренные в различном магнитном поле, значения $\mu_0 H$ указаны около кривых. На вставке *b* приведены зависимость $\rho(T^2, \mu_0 H = 5$ T) для пленки LBMO/LSATO (1) и касательная к кривой при $T < 150$ K (2).

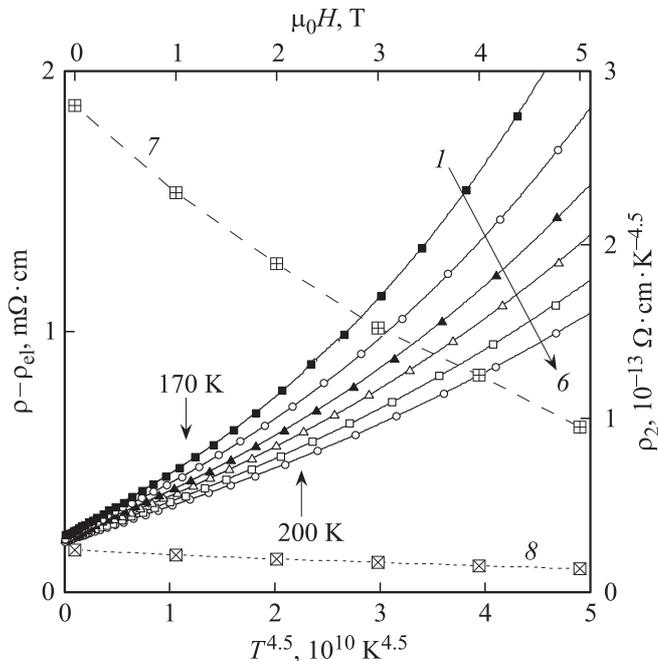


Рис. 4. Кривые $(\rho - \rho_{el}) - T^{4.5}$ (1–6), полученные для пленки LBMO/LSATO при различных значениях $\mu_0 H$ и полевые зависимости коэффициента $\rho_2(\mu_0 H)$ для магнитных пленок, выращенных на LAO (7) и LSATO (8). Величина $\mu_0 H$ возрастала от 0 до 5 T с шагом в 1 T.

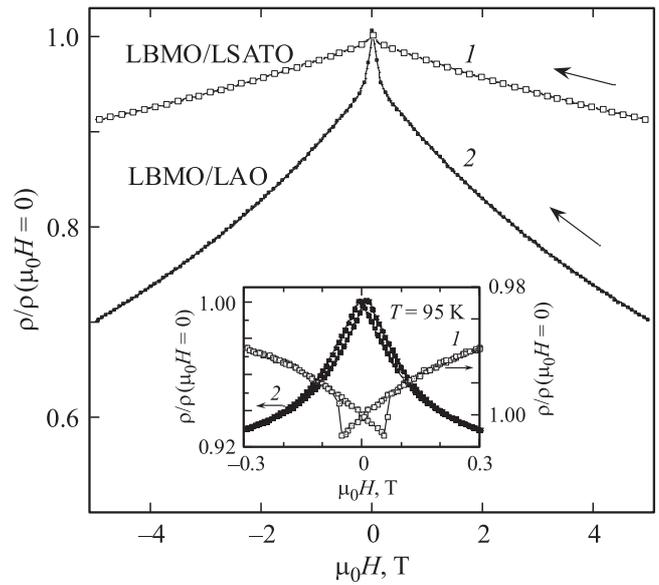


Рис. 5. Зависимости отношения $\rho/\rho_0(\mu_0 H = 0)$ от магнитного поля для пленок LBMO/LSATO (1) и LBMO/LAO (2) (величина $\mu_0 H$ изменялась от +5 до –5 T), измеренные при $T = 95$ K. Гистерезис наблюдался на указанных зависимостях, когда величина $\mu_0 H$ изменялась в последовательности 0.3 \rightarrow 0 \rightarrow –0.3 \rightarrow 0 \rightarrow 0.3 T (показано на вставке). Масштаб для кривой, полученной для пленки LBMO/LSATO, инвертирован.

четко разрешаются два дополнительных пика: интенсивный при $E_B = 216$ keV и более слабый при $E_B = 208$ keV. Аналогичный спектр был получен и при использовании ионов He^+ с меньшей энергией ($E = 96$ keV), однако дополнительные пики на нем разрешаются хуже (вставка на рис. 2, *b*).

При $\mu_0 H = 0$ максимум на температурной зависимости электросопротивления пленки LBMO/LSATO наблюдается при температуре $T_M = 295$ K (рис. 3). T_M уменьшалась примерно на 30 K при замене подложки LSATO на LAO (вставка *a* на том же рисунке). Как показано на рис. 4, при $T < 0.6T_M$ наклон зависимостей $\rho(T^{4.5})$ резко зависел от $\mu_0 H$. При температурах $T_M/2$ четкий гистерезис наблюдался на зависимостях $\rho(H)$, когда величина $\mu_0 H$ изменялась в последовательности 0.3 \rightarrow 0 \rightarrow –0.3 \rightarrow 0.3 T (вставка на рис. 5).

4. Обсуждение результатов

Рассогласование в параметрах кристаллических решеток *m* LBMO (псевдокубическая элементарная ячейка, $a_{LBMO} = 3.910$ Å [7]) и LSATO (псевдокубическая ячейка, $a_{LSATO} = 3.868$ Å [9,12]) положительное (~ 1%); *m* для LAO (псевдокубическая ячейка, $a_{LAO} = 3.79$ Å [9,13]) и LBMO также положительное, но примерно в 3 раза больше, чем в случае LBMO и LSATO. Температурные коэффициенты линейного расширения LSATO и LAO близки к соответствующему коэффициенту

ту LBMO [14,15] при $T < T_s$. Температура Кюри (T_{Curie}) для стехиометрического объемного кристалла LBMO равна примерно 330 К [7].

4.1. Структура пленок LBMO: данные XRD и MEIS. Из полученных рентгеновских данных следует, что пленки LBMO, выращенные на подложках LSATO и LAO, были четко преимущественно ориентированы как в плоскости подложки, так и относительно нормали к ее поверхности. Ось [001] в выращенных пленках LBMO была нормальна к плоскости (001) подложки. Искажение пиков (00 n) на рентгеновском скане $\omega/2\theta$ пленки LBMO/LAO, вероятно, обусловлено частичной релаксацией механических напряжений в ее объеме. Имеющиеся в литературе данные [7] по структуре манганитных пленок, полученные с использованием электронной микроскопии высокого разрешения, свидетельствуют о том, что релаксация механических напряжений в их объеме происходит только в прослойке, прилегающей к свободной поверхности, в то время как в остальной ее части, прилегающей к подложке и выращенной на ее поверхности когерентно, релаксации напряжений не происходит. Рентгеновские данные, приведенные на вставке *b* к рис. 1, свидетельствуют о том, что толщина прослойки в пленке LBMO/LAO, в которой произошло релаксации напряжений, много меньше толщины слоя, в котором напряжения релаксировали. В процессе релаксации напряжений параметр элементарной ячейки пленки LBMO/LAO в плоскости подложки увеличился, а параметр ячейки вдоль нормали к поверхности подложки уменьшился. Из-за значительной величины m толщина когерентно выращенной прослойки LBMO на поверхности LAO не превышает нескольких нанометров (оценка d_c была получена в процессе анализа спектров MEIS, см. далее). Таким образом, пленка LBMO/LAO состоит из прилегающей к подложке сильно упругонапряженной прослойки толщиной в несколько нанометров, и в несколько раз более толстого слоя, в котором механические напряжения частично и неоднородно релаксировали. Верхняя часть пленки LBMO/LAO находится под действием сжимающих двухосных напряжений. Неоднородная релаксация механических напряжений является одной из причин слабовыраженных сателлитных толщинных пиков на измеренных (00 n) $\omega/2\theta$ -сканах и значительной полуширины кривой качания для рефлекса (002) LBMO от пленки LBMO/LAO.

Латеральный параметр элементарной ячейки манганитного слоя, сформированного на подложке LSATO, практически совпадал с a_{LSATO} . Пленки LBMO были выращены когерентно на подложке и находились под действием двухосных сжимающих напряжений. Тетрагональное искажение элементарной ячейки пленки LBMO/LSATO примерно совпадало с величиной η для пленки LBMO/LAO. Наличие четко разрешаемой системы толщинных сателлитных пиков на измеренных $\omega/2\theta$ -сканах, так же как и малая FWHM кривой качания для пленок (25 nm) LBMO/LSATO, свидетельствует об их однородности по толщине и составу. Механизмы,

ответственные за нарушение стехиометрии манганитных пленок, выращенных на подложках со значительным m , детализованы в [9]. Из-за разницы в параметрах кристаллических решеток зародыши LBMO, формируемые на подложках LAO и LSATO, двухосно сжаты. Те из них, которые обеднены барием, становятся стабильными в первую очередь и разрастаются благодаря относительно низкой величине энергии упругой деформации в системе зародыш–подложка. Поэтому наноразмерные пленки LBMO, выращенные на LAO (LSATO), обеднены щелочно-земельным элементом. Учитывая полученные нами оценки V_{eff} для выращенных пленок и литературные данные [16] по зависимости параметра псевдокубической элементарной ячейки твердых растворов $A_{1-x}B_x\text{MnO}_3$ от x , мы получили оценку ($\sim 15\%$) доли ионов La, замещенных ионами бария в пленках LBMO, выращенных на LAO. В пленках LBMO/LSATO соответствующая доля составляет порядка 20%.

Экспериментальные спектры MEIS, полученные в режимах каналирования и „random“ для пленок LBMO/LSATO, показаны на рис. 2, *a* и на вставке к нему. Оба спектра хорошо согласуются с результатами моделирования, полученными с учетом ослабления сигнала при каналировании. Наша методика моделирования спектров обратнорассеянных ионов базируется на модели, детализированной в [17–19] с учетом коррекций [20,21], специфических для ионов относительно низких энергий. Смоделированный спектр (жирная кривая) представляет собой сумму парциальных спектров (тонкие кривые) для каждого из элементов, присутствующих в гетероструктуре. Нами не было обнаружено проявления нарушений в кристаллической решетке манганитной пленки вблизи межфазной границы LBMO/LSATO. На полученных в результате моделирования парциальных спектрах для La + Ba, Mn и O (рис. 2, *a*) присутствовали только один пик, индуцированный обратнорассеянными в приповерхностном слое LBMO ионами He⁺, и плато, появление которого связано с рассеянием ионов гелия в нижней части манганитного слоя.

Вероятной причиной появления дополнительных пиков, которые отмечены стрелками 1 и 2 на „каналовом“ спектре MEIS (He⁺, $E = 231$ keV), полученном для пленки LBMO/LAO (рис. 2, *b*), является частичная релаксация механических напряжений в значительной части ее объема, прилегающей к свободной поверхности, в то время как латеральный параметр кристаллической решетки в тонкой, сильно упругонапряженной прослойке у межфазной границы с подложкой близок к соответствующему параметру алюмината лантана. Наличие между когерентно выращенной и релаксированной прослойками резкой границы с высокой плотностью дефектов [8] нарушает каналирование и увеличивает интенсивность обратного рассеяния ионов гелия. Хорошее согласие между экспериментально полученными и смоделированными спектрами MEIS было достигнуто в случае, когда смоделированные парциальные спектры для La + Ba, Mn и O включали в себя два пика, между

которыми располагалось плато. Появление второго пика при низких значениях E_B (рис. 2, *b*) связано с присутствием в LBMO тонкой, упругонапряженной прослойки, отделенной от основного объема границей с высокой плотностью дефектов структуры (дислокации, вакансии и т.д.). Результаты моделирования хорошо согласуются с экспериментально полученными данными, если толщина упругонапряженной прослойки у межфазной границы LBMO/LAO составляет 4 nm. Чтобы учесть присутствие высокой концентрации дефектов на границе между частично релаксированным слоем и упругонапряженной прослойкой, при моделировании предполагалась двадцатипроцентная концентрация точечных дефектов в катионной и кислородной подрешетках последней. Таким образом, d_c для пленки LBMO толщиной 25 nm, выращенной на подложке LAO, составляет порядка 10 элементарных ячеек. С учетом большой величины m для комбинации LBMO/LAO полученное относительно малое значение d_c представляется вполне реалистичным. Чтобы удостовериться в обоснованности сделанных предположений о дефектности структуры и толщины прослойки в манганитном слое у межфазной границы LBMO–LAO, идентичный набор параметров был использован при моделировании спектров обратного рассеяния при более низкой (96 keV) энергии ионов гелия. И в этом случае наблюдалось хорошее согласие между результатами моделирования и экспериментальными данными (вставка на рис. 2, *b*).

4.2. Температурная зависимость электросопротивления пленок LBMO. Четко выраженный максимум наблюдается при температуре $T_M \approx 295$ K на зависимости $\rho(T, \mu_0 H = 0)$, полученной для пленки LBMO, выращенной на LSATO (рис. 3). Максимальные значения электросопротивления пленки LBMO/LSATO наблюдаются при температуре на 30 K выше, чем T_M на кривой $\rho(T, \mu_0 H = 0)$, полученной для пленки LBMO/LAO (вставка *a* на рис. 3), но примерно на 35 K ниже T_{Curie} для объемного стехиометрического кристалла LBMO. Пониженные значения T_M для пленок LBMO по сравнению со значением для объемных образцов являются свидетельством относительно низкой концентрации носителей заряда (дырок) в их объеме. Уменьшение концентрации дырок в пленках LBMO обусловлено их обеднением бариом вследствие двухосного упругого сжатия зародышей манганитной фазы подложкой [9]. Как следует из результатов, приведенных в [16], T_{Curie} для объемных кристаллов $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ с $x = 0.15$ и 0.20 равняется 260 и 290 K соответственно. Оценки уровня легирования щелочно-земельным элементом пленок LBMO/LAO и LBMO/LSATO, полученные с использованием рентгеновских данных по величине V_{eff} , хорошо согласуются с измеренными зависимостями $\rho(T, \mu_0 H = 0)$. Наши результаты также хорошо согласуются с данными по структуре и электросопротивлению наноразмерных гетероэпитаксиальных манганитных пленок, в которых в качестве легирующего щелочно-земельного элемента использован кальций [9].

Резкое уменьшение электросопротивления пленки LBMO с температурой при T чуть ниже T_M обусловлено увеличением в ее объеме доли высокопроводящей ферромагнитной фазы и увеличением подвижности дырок в ферромагнитных доменах вследствие упорядочения электронных спинов. Магнитное поле также способствует упорядочению спинов в пленке LBMO, что проявляется, в частности, в сдвиге максимума на кривых $\rho(T, H)$ в сторону высоких температур при увеличении $\mu_0 H$ (рис. 3).

При $T < 150$ K электросопротивление пленок LBMO/LAO и LBMO/LSATO зависит в значительной степени от рассеяния носителей заряда на дефектах структуры, а также от интенсивности электрон-электронного и электрон-магнетонного взаимодействий. Согласно [22,23], температурная зависимость электросопротивления манганитной пленки может быть экстраполирована с использованием соотношения

$$\rho = \rho_0 + \rho_1 T^2 + \rho_2(H) T^{4.5}, \quad (1)$$

где ρ_0 — вклад в ρ структурных дефектов, а второе и третье слагаемые в правой части соотношения (1) связаны с электрон-электронным и электрон-магнетонным взаимодействиями соответственно. Величины ρ_0 и ρ_1 не зависят от температуры и магнитного поля. Коэффициент $\rho_2(H)$ нечувствителен к температуре, но зависит от напряженности магнитного поля (в рамках данного исследования мы не учитываем влияния на ρ_2 доменных стенок и границ зерен). Магнитное поле способствует упорядочению спинов и демпфирует возбуждения в спиновой системе, поэтому относительный вклад электрон-электронного рассеяния в процесс релаксации носителей заряда должен становиться более весомым при высоких значениях $\mu_0 H$. Из наклона зависимости $\rho(T^2)$, полученной для манганитной пленки при низких температурах и $\mu_0 H = 5$ T (вставка *b* на рис. 3), мы получили оценку для коэффициента ρ_1 ($\sim 9 \cdot 10^{-9} \Omega \cdot \text{cm} \cdot \text{K}^{-2}$). Эта оценка для ρ_1 пленки LBMO хорошо согласуется со значением данного параметра [24], использованным при экстраполяции температурных зависимостей электросопротивления эпитаксиальных пленок $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$.

Из (1) следует, что когда электрон-магнетонное рассеяние играет доминирующую роль в процессе релаксации носителей заряда, электросопротивление манганитной пленки должно следовать соотношению $\rho \sim T^{4.5}$. Чтобы оценить параметр ρ_2 и установить его зависимость от магнитного поля, мы использовали зависимость $(\rho - \rho_{\text{el}})$ от $T^{4.5}$, полученные при различных $\mu_0 H$ ($\rho_{\text{el}} \equiv \rho_1 T^2$) (рис. 4). Значения ρ_2 для выращенных пленок LBMO определялись по наклону зависимостей $(\rho - \rho_{\text{el}})$ от $T^{4.5}$, визуализированных при различных $\mu_0 H$ и $T < 170$ K (рис. 4). Значение ρ_2 для манганитных пленок примерно линейно изменялось с $\mu_0 H$ (зависимости 7 и 8 на рис. 4). Абсолютные значения коэффициента ρ_2 для частично релаксированных пленок LBMO/LAO примерно на порядок величины превосходили соответствующие значения, полученные для манганитных пленок,

когерентно выращенных на подложках с малым рассогласованием в параметрах кристаллических решеток.

Рассеяние на стенках магнитных доменов и/или межкристаллитных границах [25,26], так же как и расслоение фаз [9], может способствовать магнитному разупорядочению в манганитах. Границы зерен влияют на электро- и магнетотранспортные параметры упругонапряженных поликристаллических и эпитаксиальных манганитных пленок. Однако проведенное в [27] комплексное исследование связи между структурой магнитных доменов в манганитной пленке и ее магнетотранспортными параметрами показало, что относительный вклад рассеяния спинов на доменных стенках в отрицательное магнетосопротивление мал (порядка 2%). Рассеяние нейтронов было использовано [28] для того, чтобы получить информацию о влиянии расслоения фаз на спиновые флуктуации в монокристаллах $(\text{Pr,Nd})_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$.

Сильное спин-орбитальное взаимодействие оказывает значительное влияние на динамику магнетотранспортных параметров манганитов [29]. Вероятной причиной относительно высоких значений коэффициента ρ_2 для пленок LBMO/LAO является возбуждение спиновой системы вследствие низкого уровня легирования и неоднородной релаксации механических напряжений. Обеднение пленок LBMO/LAO барьером приводит к уменьшению концентрации дырок и понижению их кинетической энергии. Последняя определяет в значительной степени температуру фазового ферромагнитного перехода, жесткость спиновой системы и динамику расслоения фаз в манганитах [30]. Мы отмечали ранее (при обсуждении структуры выращенных слоев), что в частично релаксированных пленках имеются области с различным уровнем релаксации механических напряжений. Неоднородная релаксация напряжений в пленках LBMO/LAO индуцирует появление пространственных флуктуаций эффективного объема элементарной ячейки, связей Mn–O и углов в цепочках Mn–O–Mn, которые в свою очередь определяют жесткость спиновой системы. Последняя непосредственно связана с обменным взаимодействием [31]. В настоящее время четко установлено [32], что вектор намагниченности в манганитных пленках стремится быть преимущественно ориентированным вдоль направления с максимальной длиной связей Mn–O, причем с увеличением магнитного беспорядка возрастает интенсивность рассеяния носителей заряда.

Параметр $\rho_0 \approx 0.2 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$, оцененный для пленки LBMO/LSATO по величине $(\rho - \rho_{\text{el}})$ при $T = 4.2 \text{ K}$, примерно в 7 раз меньше соответствующего параметра для пленки LBMO/LAO.

4.3. Отклик электросопротивления пленок LBMO на магнитное поле. Магнитное поле способствует упорядочению спиновой системы в ферромагнитных доменах и трансформирует неферромагнитные включения в ферромагнитные при $T < T_M$. Оба указанных механизма влияют на характер зависимости $\rho(H)$ для магнитной пленки. Изменения электросо-

противления пленок LBMO/LAO и LBMO/LSATO при $T = 95 \text{ K}$ в процессе варьирования $\mu_0 H$ от 5 до -5 T показаны на рис. 5. При больших $\mu_0 H$ вектор намагниченности в манганитном слое параллелен направлению магнитного поля (H параллельно плоскости подложки). Уменьшение напряженности магнитного поля сопровождается усилением возбуждения спиновой системы в ферромагнитных доменах, что приводит к примерно линейному возрастанию электросопротивления пленок (рис. 5). Величина ρ увеличивается сверхлинейно при дальнейшем ($\mu_0 H < 3 \text{ T}$) уменьшении магнитного поля, что отчасти связано с разрастанием включений неферромагнитной фазы. Резкий пик, наблюдающийся на зависимости $\rho(H)$ при значениях $\mu_0 H$, близких к нулю, связан с реориентацией вектора намагниченности в ферромагнитных доменах вдоль нормали к плоскости подложки. При $\mu_0 H = 0$ вектор намагниченности в манганитных пленках преимущественно ориентирован вдоль нормали к плоскости подложки из-за двухосных сжимающих механических напряжений, действующих в ее плоскости.

Индукцированная деформацией пленки магнетокристаллическая анизотропия также ответственна за появление гистерезиса на зависимостях $\rho(H)$ при $\mu_0 H < 0.2 \text{ T}$ (вставка на рис. 5). Неоднородная релаксация механических напряжений в пленке LBMO/LAO обуславливает существенный разброс в значениях коэрцитивного поля (характеризующего переориентацию вектора намагниченности) для различных ферромагнитных доменов. Поэтому гистерезис на кривой $\rho(H)$ для пленки LBMO/LAO выражен слабо, но прослеживается вплоть до значений $\mu_0 H \approx 0.2 \text{ T}$ (вставка на рис. 5). Благодаря более совершенной структуре и однородности напряжений гистерезис на кривой $\rho(H)$ для LBMO/LSATO более четко выражен (см. ту же вставку). При $T = 95 \text{ K}$ переключение вектора намагниченности в ферромагнитных доменах пленки LBMO/LSATO происходит при $\mu_0 H \approx 0.08 \pm 0.01 \text{ T}$ (направление меняется от параллельного плоскости подложки до нормального к ней и обратно).

Магнитный беспорядок в пленках LBMO, выращенных на подложке LAO, является причиной существенно больших значений их отрицательного низкотемпературного магнетосопротивления $\text{MR} = [\rho(\mu_0 H = 1 \text{ T}) - \rho(\mu_0 H = 0)]/\rho(\mu_0 H = 0)$ по сравнению с MR пленок LBMO/LSATO. В температурном интервале 4.2–100 K магнетосопротивление пленок LBMO/LAO находилось в пределах 12–15% и примерно в 6 раз превышало соответствующие значения для пленок LBMO/LSATO.

5. Заключение

Большое ($\sim 3\%$) рассогласование в параметрах кристаллических решеток LBMO и LAO индуцирует частичную релаксацию механических напряжений в пленках LBMO толщиной 25 nm. Оценка толщины ($\sim 4 \text{ nm}$)

прослойки, в которой релаксации напряжение не произошло, была получена с использованием MEIS. Двухосные, сжимающие в плоскости подложки напряжения, действующие в процессе зародышеобразования, обуславливают обеднение растущего манганитного слоя щелочно-земельным компонентом. Это в свою очередь приводит к уменьшению объема элементарной ячейки и понижению T_{Curie} , о чем свидетельствует сдвиг максимума на зависимости $\rho(T)$ в сторону низких температур. При низких температурах кривые $\rho(T)$ для пленок LBMO хорошо аппроксимировались соотношением, успешно используемым для манганитов, когда доминирующими механизмами релаксации носителей заряда являются электрон-магнонное и электрон-электронное рассеяния. Параметр ρ_2 , который зависит от магнитного беспорядка в пленке, уменьшался примерно линейно с увеличением магнитного поля.

Список литературы

- [1] M. Pannetier, C. Fermon, G. Le Goff, J. Simola, E. Kerr. *Science* **304**, 1648 (2004).
- [2] S.S.P. Parkin, K.P. Roche, M.G. Samant, P.M. Rice, R.B. Beyers, R.E. Scheuerlein, E.J. O'Sullivan, S.L. Brown, J. Bucchigano, D.W. Abraham, Y. Lu, M. Rooks, P.L. Trouiloud, R.A. Wanner, W.J. Gallagher. *J. Appl. Phys.* **85**, 5828 (1999).
- [3] A. Goyal, M. Rajeswari, R. Shreekala, S.E. Lofland, S.M. Bhagat, T. Boettcher, C. Kwon, R. Ramesh, T. Venkatesan. *Appl. Phys. Lett.* **71**, 2535 (1997).
- [4] R.H. Heffner, J.E. Sonier, D.E. MacLaughlin, G.J. Nieuwenhuys, G. Ehlers, F. Mezei, S.-W. Cheong, J.S. Gardner, H. Röder. *Phys. Rev. Lett.* **85**, 3285 (2000).
- [5] Y.G. Zhao, J.J. Li, R. Shreekala, H.D. Drew, C.L. Chen, W.L. Cao, C.H. Lee, M. Rajeswary, S.B. Ogale, R. Ramesh, G. Baskaran, T. Venkatesan. *Phys. Rev. Lett.* **81**, 1310 (1998).
- [6] Y.H. Ren, H.B. Zhao, G. Lupke, Y.F. Hu, Qi Li. *J. Appl. Phys.* **91**, 7514 (2002).
- [7] B. Wiedenhorst, C. Höfener, Y. Lu, J. Klein, L. Alff, R. Gross, B.H. Freitag, W. Mader. *Appl. Phys. Lett.* **74**, 3636 (1999).
- [8] O.I. Lebedev, G. Van Tandeloo, S. Amelinckx, B. Leibold, H.-U. Habermeier. *Phys. Rev. B* **58**, 8065 (1998).
- [9] Yu.A. Boikov, R. Gunnarsson, T. Claeson. *J. Appl. Phys.* **96**, 435 (2004).
- [10] P. Bailey, T.C.Q. Noakes, C.J. Baddeley, S.P. Taer, D.P. Woddruff. *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B* **183**, 62 (2001).
- [11] T.I. Kamins. *J. Appl. Phys.* **42**, 4357 (1971).
- [12] D.Y. Wang, J. Wang, H.L.W. Chan, C.L. Choy. *J. Appl. Phys.* **101**, 043 515 (2007).
- [13] R.W.J. Wyckoff. *Crystal structures*. 2nd ed. Interscience, N.Y. (1964). V. 2. P. 394.
- [14] C. Zuccaro, H.L. Berlincourt, N. Klein, K. Urban. *J. Appl. Phys.* **82**, 5695 (1997).
- [15] B.C. Chakoumakos, D.G. Scholm, M. Urbanik, J. Luine. *J. Appl. Phys.* **83**, 1979, (1998).
- [16] J. Zhang, H. Tanaka, T. Kanki, J.-H. Choi, T. Kawai. *Phys. Rev. B* **64**, 184 404 (2001).
- [17] V.V. Afrosimov, R.N. Il'in, S.F. Karmanenko, A.A. Melkov, V.I. Sakharov, I.T. Serenkov. *Thin Solid Films* **492**, 146 (2005).
- [18] J.R. Bird, J.S. Williams. *Ion beam for material analysis*. Academic Press, Sydney (1989). 719 p.
- [19] L.C. Feldman, J.W. Mayer, S.T. Picraes. *Materials analysis by ion channeling*. Academic Press, N.Y.-London (1982). 300 p.
- [20] E. Huttel, W. Arnold, H. Baumgard, G. Clausnitzer. *Nucl. Instr. Meth. B* **12**, 193 (1985).
- [21] G.G. Ross, B. Terreault. *Nucl. Instr. Meth. B* **15**, 146 (1986).
- [22] K. Kubo, N. Ohata. *J. Phys. Soc. Jpn.* **33**, 21 (1972).
- [23] M. Jaime, P. Lin, M.B. Salamon, P.D. Han. *Phys. Rev. B* **58**, R5901 (1998).
- [24] G.J. Snyder, R. Hiskes, S. DiCarolis, M.R. Beasley, T.H. Geballe. *Phys. Rev. B* **53**, 21, 14 434 (1996).
- [25] H.S. Wang, Qi Li. *Appl. Phys. Lett.* **73**, 2360 (1998).
- [26] N.D. Mathur, P.B. Littlewood, N.K. Todd, S.P. Isaac, B.-S. Teo, D.-S. Kang, E.J. Tarte, Z.H. Barber, J.E. Evetts, M. Blamire. *J. Appl. Phys.* **86**, 6287 (1999).
- [27] Y. Wu, Y. Suzuki, U. Rudiger, J. Yu, A.D. Kent, T.K. Nath, C.B. Eom. *Appl. Phys. Lett.* **75**, 2295, (1999).
- [28] R. Kajimoto, H. Yoshizawa, H. Kawano-Furucawa, H. Kuwahara, Y. Tomioka, Y. Tokura. *J. Magn. Magn. Mater.* **226**, 892, (2001).
- [29] J.A. Fernandez-Baca, P. Dai, H.Y. Hwang, C. Kloc, S.-W. Cheong. *Phys. Rev. Lett.* **80**, 4012, (1998).
- [30] A.J. Millis. In: *Colloidal magnetoresistive oxides* / Ed. Y. Tokura. Gordon and Breach Sci. Publ., The Netherlands (2000). P. 56.
- [31] J.W. Lynn, R.W. Erwin, S.A. Borchers, A. Shantoro, Q. Huang, J.-L. Peng, R.L. Greene. *J. Appl. Phys.* **81**, 5488, (1997).
- [32] H.S. Wang, Qi Li, K. Liu, C.L. Chien. *Appl. Phys. Lett.* **74**, 2212 (1999).