

05

## Магнитотранспортные параметры двухосно механически напряженных пленок (25 nm)La<sub>0.67</sub>Ca<sub>0.33</sub>MnO<sub>3</sub>

© Ю.А. Бойков, В.А. Данилов

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, С.-Петербург  
E-mail: yu.boikov@mail.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 23 мая 2007 г.

Исследованы структура, электро- и магнитотранспортные свойства пленок (25 nm)La<sub>0.6</sub>Ca<sub>0.33</sub>MnO<sub>3</sub>, механически упругонапряженных подложкой (001)LaAlO<sub>3</sub> в процессе их зародышеобразования и роста. Параметры элементарной ячейки манганитных пленок, измеренные в плоскости подложки  $a_{\parallel} = 3.790\text{\AA}$  и вдоль нормали к ее поверхности  $a_{\perp} = 3.948\text{\AA}$ , существенно различались. Индуцированная искажением элементарной ячейки магнитокристаллическая анизотропия так же, как и расслоение фаз, способствовали появлению четких петель гистерезиса на зависимостях электросопротивления пленок от напряженности магнитного поля.

PACS: 73.43.Qt, 73.50.-h

Тонкие слои перовскито-подобных манганитов La<sub>1-x</sub>A<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub>, где А — Ва, Са, Sr, . . . , перспективны для использования в магниторезистивных сенсорах [1], детекторах ИК-излучения [2], ячейках памяти [3]. Для практического использования нужны однородные по толщине  $d$ , гомогенные по составу, эпитаксиальные слои манганитов, выращенные на заданных подложках (прежде всего, на кремнии). Электро- и магнитотранспортные параметры пленок La<sub>1-x</sub>A<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub>, так же как и соответствующих объемных кристаллов, зависят от их структуры, от  $x$  в химической формуле, от величины ионного радиуса двухвалентного щелочно-земельного элемента [1]. Кроме того, на свойства манганитных пленок резкое влияние оказывают двухосные механические напряжения, от типа и величины которых зависят магнитокристаллическая анизотропия и динамика расслоения фаз в их объеме (речь идет о сосуществовании различных электронных фаз в однородном по составу пленочном образце [4,5]). Влияние расслоения фаз на

магнитотранспортные параметры манганитных пленок до настоящего времени изучались лишь фрагментарно [6,7].

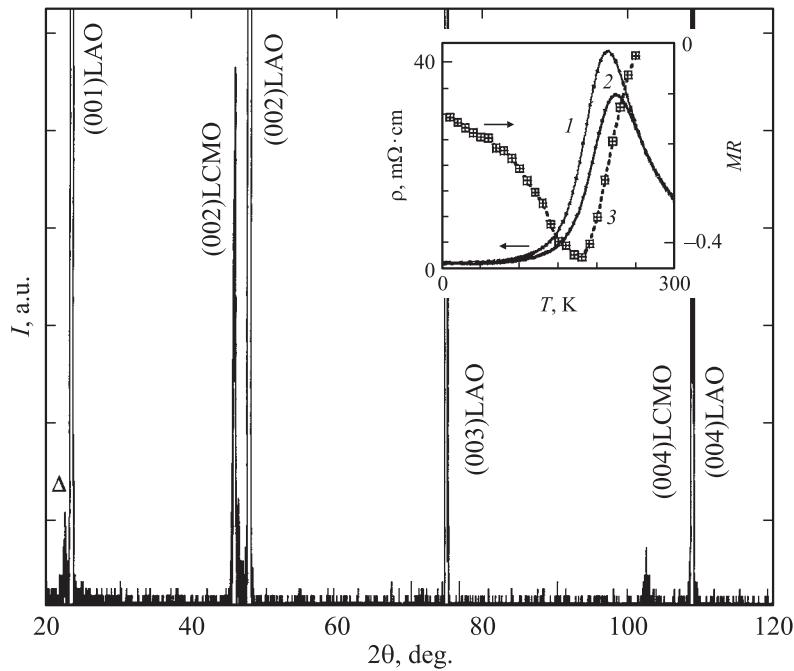
В данной работе исследованы структура и электронные параметры пленок  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$  (LCMO), выращенных на подложке со значительным положительным рассогласованием  $m \approx 1.8\%$  в параметрах кристаллических решеток ( $m = (a_1 - a_s)/a_s$ , где  $a_1$  и  $a_s$  — параметры кристаллических решеток пленки и подложки соответственно).

Пленки LCMO толщиной  $d = 25 \text{ nm}$  были выращены методом лазерного испарения ( $\text{KrF}$ ,  $\lambda = 248 \text{ nm}$ ,  $\tau = 30 \text{ ns}$ ) на подложках  $(001)\text{LaAlO}_3$  (LAO). Температура подложки в процессе роста манганитного слоя равнялась  $790^\circ\text{C}$ , а давление кислорода поддерживалось равным  $0.3 \text{ mbar}$ ;  $d$  была меньше „критической“ толщины, при которой релаксация механических напряжений в манганитном слое сопровождается изменением параметров его элементарной ячейки [8].

Рентгеновская дифракция (Philips X'pert MRD,  $\omega/2\theta$ - и  $\phi$ -сканы, кривые качания) использовалась для получения данных о структуре пленок LCMO и определения параметров их элементарной ячейки в плоскости подложки  $a_{\parallel}$  и вдоль нормали к ее поверхности  $a_{\perp}$ .

Сопротивление  $R$  выращенных пленок измерялось в конфигурациях van der Pauw в магнитном поле  $H$  и без него. Направление магнитного поля ( $\mu_0 H$  до  $5 \text{ T}$ ) было параллельно плоскости подложки, но ортогонально направлению измерительного тока. Электросопротивление  $\rho$  пленок рассчитывалось по формуле  $\rho = \pi R d / \ln 2$  [9]. На свободной поверхности пленки LCMO методом термического испарения были сформированы четыре серебряных контакта, расположенных на углах квадрата.

Выращенные слои LCMO были четко ориентированы как относительно нормали к плоскости подложки (см. рис. 1), так и относительно выделенного направления в плоскости подложки. Параметр  $a_{\perp} = 3.948 \pm 0.005 \text{ \AA}$  элементарной ячейки в слое ( $25 \text{ nm}$ ) LCMO был существенно больше параметра ячейки  $a_{\parallel} = 3.790 \pm 0.005 \text{ \AA}$ . Последний практически совпадал с рассчитанным на основе рентгеновских данных ( $2\theta$  для пика  $(004)\text{LAO}$ ) параметром псевдокубической элементарной ячейки  $a_{\text{LAO}} = 3.789 \pm 0.005 \text{ \AA}$  подложки. Нам не удалось выявить какой-либо сложной структуры пиков на рентгеновских сканах, которая могла бы свидетельствовать о релаксации механических напряжений в выращенных манганитных слоях. Эффективный объем  $V_{eff} = a_{\perp} \times a_{\parallel}^2 = 56.71 \text{ \AA}^3$  элементарной ячейки в пленках



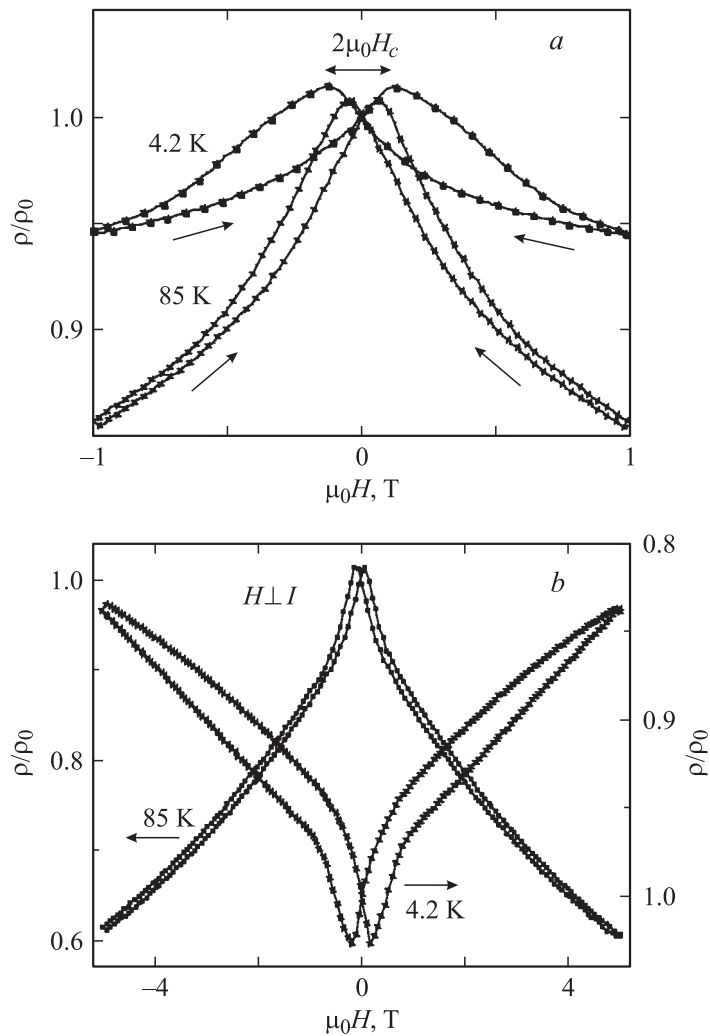
**Рис. 1.** Рентгеновская дифрактограмма ( $\text{CuK}\alpha_1$ ,  $\omega/2\theta$ ) для пленки (25 nm)LCMO, полученная, когда падающий и отраженный рентгеновские пучки были в плоскости, нормальной к  $(001)_{\text{LAO}}$ .  $\Delta$  —  $(001)_{\text{LCMO}}$  пик. На вставке показаны температурные зависимости электро- (1, 2) и магнетосопротивления (3) для той же пленки. 1 —  $\mu_0 H = 0$ ; 2, 3 —  $\mu_0 H = 1$  Т.

(25 nm)LCMO был существенно меньше объема ( $\sim 57.42 \text{ \AA}^3$  [10]) соответствующей ячейки стехиометрических массивных кристаллов LCMO. Уменьшение  $V_{\text{eff}}$  твердых растворов  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ , как правило, четко коррелирует с увеличением относительной концентрации ионов  $\text{Mn}^{+4}$  в их объеме [5]. Механизмы, ответственные за изменение  $V_{\text{eff}}$  в упругонапряженных пленках LCMO, рассмотрены в [6].

Максимум на кривых  $\rho(T, H = 0)$ , полученных для пленок (25 nm)LCMO (см. вставку на рис. 1), наблюдался при  $T_m = 215$  К и был сдвинут примерно на 50 К в сторону низких температур относительно

его положения на температурной зависимости электросопротивления для соответствующих объемных кристаллов и пленок, сформированных на подложках с малым  $m$  [11]. Уменьшение  $T_m$  для выращенных пленок обусловлено высокой ( $\sim 45\%$ , как следует из данных по зависимости  $V_{eff}$  от концентрации ионов  $Mn^{+4}$  для керамических образцов  $La_{1-x}Ca_xMnO_3$  [5]) относительной концентрацией четырехвалентных ионов марганца в их объеме. При такой концентрации ионов  $Mn^{+4}$  в объеме пленок наряду с ферромагнитными доменами могут присутствовать (даже при  $T \ll T_m$ ) включения антиферромагнитной СЕ [12] фазы. Магнитное поле способствовало ферромагнитному упорядочению спинов в выращенных пленках (25 nm)LCMO, что проявилось в сдвиге максимума на кривой  $\rho(T, \mu_0 H = 1 \text{ Т})$  в сторону высоких температур (см. вставку на рис. 1) относительно его положения на зависимости  $\rho(T, \mu_0 H = 0)$ . Максимум отрицательного магнетосопротивления  $MR = [\rho(T, \mu_0 H = 1 \text{ Т}) - \rho(T, H = 0)] / \rho(T, H = 0)$  пленок (25 nm)LCMO наблюдался при  $T_{MR} \approx 180 \text{ К}$  (кривая 3 на той же вставке). Полуширина пика на кривой  $MR(T)$  для пленок (25 nm)LCMO превышала 100 К.

На зависимостях электросопротивления пленок (25 nm) LCMO от магнитного поля, полученных при  $T < T_m/2$ , наблюдался четкий гистерезис (см. рис. 2). Форма петель гистерезиса на измеренных кривых  $\rho(H)$  зависела от температуры и от предельных значений напряженности  $H_{max}$  магнитного поля. На рис. 2, а приведены зависимости  $\rho$  vs  $H$ , полученные для выращенных пленок при  $\mu_0 H_{max} = 1 \text{ Т}$ . Гистерезис на кривых, приведенных на рис. 2, а, является в значительной степени проявлением магнитокристаллической анизотропии в пленках, индуцированной искажением их элементарных ячеек. Вследствие сильного спин-орбитального взаимодействия в манганитах уменьшение эффективного параметра ячейки пленки LCMO в плоскости подложки приводит к тому, что ось легкого намагничивания в их объеме оказывается параллельной нормали к плоскости подложки [13]. Согласно [14], магнитокристаллическая анизотропия в объемных монокристаллах LCMO мала. При  $T < T_m/2$  основную часть объема выращенных пленок составляли ферромагнитные домены [7], вектор намагниченности в которых при  $\mu_0 H = 1 \text{ Т}$  был параллелен направлению магнитного поля. Увеличение электросопротивления пленок с уменьшением  $\mu_0 H$  от 1 Т до 0 обусловлено: а) усилением рассеяния дырок на магнонах (магнитное поле способствует затуханию спиновых волн), б) появлением в



**Рис. 2.** Зависимости отношения  $\rho/\rho_0$  от напряженности магнитного поля для пленки (25 nm) LCMO, полученные: *a* — при  $T = 4.2$  и 85 K в процессе сканирования  $\mu_0 H$  в последовательности 1T  $\rightarrow$  0  $\rightarrow$  -1T  $\rightarrow$  0  $\rightarrow$  1T,  $\rho_0 \equiv \rho(H = 0)$  (значения температуры указаны на рисунке); *b* — при сканировании  $\mu_0 H$  в последовательности 5T  $\rightarrow$  0  $\rightarrow$  -5T  $\rightarrow$  0  $\rightarrow$  5T.

объеме пленок доменов, вектор намагниченности в которых параллелен нормали к плоскости подложки (вектор спонтанной намагниченности в LCMO ориентируется преимущественно вдоль цепочек Mn–O–Mn с наибольшим расстоянием между ионами марганца и кислорода [12]). Максимум на кривой  $\rho(H)$  наблюдался при напряженности магнитного поля  $H_c$ , соответствующей наивысшей пространственной разориентации векторов намагниченности в ферромагнитных доменах ( $H_c$  примерно соответствует коэрцитивному полю). С ростом напряженности магнитного поля ( $H_c < H$ ) вектор намагниченности в ферромагнитных доменах стремился ориентироваться параллельно направлению магнитного поля, при этом электросопротивление пленок уменьшалось. С понижением температуры в интервале 100–4.2 К  $H_c$  возрастало примерно вдвое (см. рис. 2, *a*). Следует отметить, что при  $\mu_0 H$ , близких к 1 Т, наклоны кривых  $\rho(H)$ , полученных при росте и уменьшении напряженности магнитного поля, практически совпадали.

При увеличении  $\mu_0 H_{\max}$  до 5 Т форма петель гистерезиса на кривых  $\rho(H)$  для выращенных пленок определялась не только магнитокристаллической анизотропией, но и зависела от динамики „плавления“ в магнитном поле микровключений неферромагнитной (антиферромагнитной) фазы, присутствующих в их объеме. При  $T = 4.2$  К и величине  $\mu_0 H$  больше 2Т наклоны кривых  $\rho(H)$ , полученных при росте и уменьшении напряженности магнитного поля, существенно различались (см. рис. 2, *b*). Повышение температуры способствовало интенсификации преобразования микровключений плохо проводящей антиферромагнитной фазы в „металлические“ ферромагнитные, поэтому при  $T = 85$  К и величине  $\mu_0 H$  больше 1Т значения производной  $d\rho/dH$  при увеличении и уменьшении  $H$  практически совпадали (см. рис. 2, *b*). Обратное преобразование фаз (ферромагнитная→антиферромагнитная) происходило при значениях  $\mu_0 H$ , близких к нулю, и сопровождалось резким ростом электросопротивления пленок (см. рис. 2, *b*).

В заключение следует отметить, что реакция электросопротивления механически напряженных подложкой пленок (25 nm) LCMO на магнитное поле и изменение температуры зависят от магнитокристаллической анизотропии, появление которой обусловлено искажением кристаллической решетки манганитного слоя, и от расслоения фаз.

Финансовая поддержка данных исследований была частично получена из проекта NMP3-СТ-2006-033191 европейской программы FP6.

## Список литературы

- [1] Tokura Y // Colossal Magnetoresistive Oxides / Ed. By Y. Tokura et al. Breach Science Publishers. Amsterdam, The Netherlands, 2000. P. 2.
- [2] Parkin S.S.P., Roche K.P., Samant M.G., Rice P.M., Beyers R.B., Scheuerlein R.E., O'Sullivan E.J., Brown S.L., Bucchigano J., Abraham D.W., Lu Yu, Rooks M., Trouilloud P.L., Wanner R.A., Gallagher W.J. // J. Appl. Phys. 1999. V. 85. N 8. P. 5828.
- [3] Goyal A., Rajeswari M., Shreekala R., Lofland S.E., Bhagat S.M., Boettcher T., Kwon C., Ramesh R., Venkatesan T. // Appl. Phys. Lett. 1997. V. 71. N 17. P. 2535.
- [4] Bibes M., Balcells L.I., Valencia S., Fontcuberta J., Wojcik M., Jedryka E., Nadolski S. // Phys. Rev. Lett. 2001. V. 87. N 6. P. 067210-1.
- [5] Wollan E.O., Koehler W.C. // Phys. Rev. 1955. V. 100. N 2. P. 545.
- [6] Boikov Yu.A., Gunnarsson R., Claeson T. // J. Appl. Phys. 2004. V. 96. N 1. P. 435.
- [7] Valencia S., Balcells, Martinez B., Fontcuberta J. // J. App. Phys. 2003. V. 93. N 10. P. 8059.
- [8] Бойков Ю.А., Клаесон Т., А.Ю. Бойков // ФТТ. 2003. Т. 45. В. 6. С. 1040.
- [9] Kamins T.I. // J. Appl. Phys. 1971. V. 42. N 11. P. 4357.
- [10] Lu C.J., Wang Z.L., Kwon C., Jia Q.X. // J. Appl. Phys. 2000. V. 88. N 7. P. 4032.
- [11] Бойков Ю.А., Данилов В.А. // Письма ЖТФ. 2005. Т. 31. В. 14. P. 50.
- [12] Goodenough J.B. // Phys. Rev. 1955. V. 100. N 2. P. 564.
- [13] Li Qi, Wang H.S., Hu Y.F., Wertz E. // J. Appl. Phys. 2000. V. 87. N 9. P. 5573.
- [14] Eckstein J.N., Bozovic I., O'Donnell J., Onellion M., Rzechowski M.S. // Appl. Phys. Lett. 1996. V. 69. N 9. P. 1312.