

05

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

© Ю.А. Бойков¹, М.П. Волков^{1,2}

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

² 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 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° . В нулевом магнитном поле максимум на температурной зависимости электросопротивления ρ 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 LaAlO_3 (LAO) с существенно меньшим параметром элементарной ячейки, на изменение температуры и магнитного поля.

2. Эксперимент

Метод лазерного испарения (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 PO_2 в ростовой камере в процессе формирования манганитного слоя поддерживались на уровне 790°C и 0.3 mbar соответственно. Плотность лазерного излучения на поверхности испаряемой керамической мишени LCMO равнялась 1.7 J/cm^2 . После формирования манганитного слоя на подложке 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 ϕ -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 ρ 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_{LCMO}^{\perp} и $a_{\text{LCMO}}^{\parallel}$, заметно меньше объема соответствующей ячейки стехиометрического объемного кристалла LCMO [8]. Вероятной причиной уменьшения V_{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_{eff} и приведенную в [3] зависимость объема элементарной ячейки керамических твердых рас-

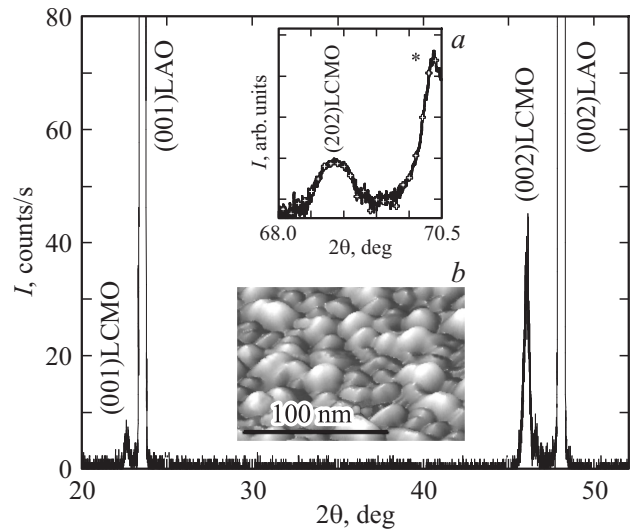


Рис. 1. Рентгеновская дифрактограмма ($\text{CuK}\alpha$, $\omega/2\theta$), полученная для пленки LCMO/(001)LAO в условиях, когда плоскость, включающая падающий и отраженный рентгеновские пучки, нормальна к плоскости (001)LAO. На вставке a приведен фрагмент рентгеновского сканирования, полученного для 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° (оценка с использованием данных по полуширине пиков на рентгеновском ϕ -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 ρ 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

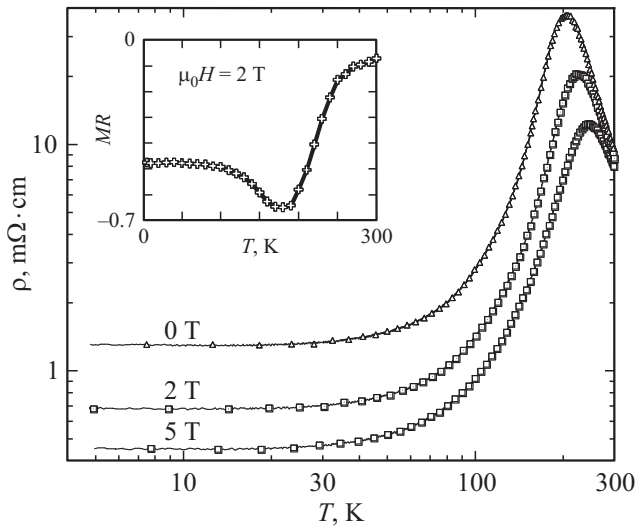


Рис. 2. Температурные зависимости электропроводности пленки LCMO/(001)LAO в магнитном поле различной напряженности (значения $\mu_0 H$ указаны около кривых). На вставке показана температурная зависимость магнетосопротивления $MR = [\rho(\mu_0 H = 2\text{ T}) - \rho(\mu_0 H = 0)] / \rho(\mu_0 H = 0)$ 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 $T < 210$ К 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 $T < 100$ К 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 ρ/ρ_0 от магнитного поля, полученная для пленки LCMO/(001)LAO при $T = 5$ К, 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 ρ/ρ_0 при $\mu_0 H_a \approx 0.8$ Т свидетельствует о том, что при $T = 5$ К 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 Т \rightarrow 0 \rightarrow 14 Т 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 ρ/ρ_0 от магнитного поля, полученная для той же пленки LCMO/(001)LAO при $T = 25$ К. Характерные особенности, наблюдавшиеся на зависимости ρ/ρ_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 ρ пленок LCMO были получены магнетопольные зависимости ρ/ρ_0 при пропускании измерительного тока вдоль или нормально

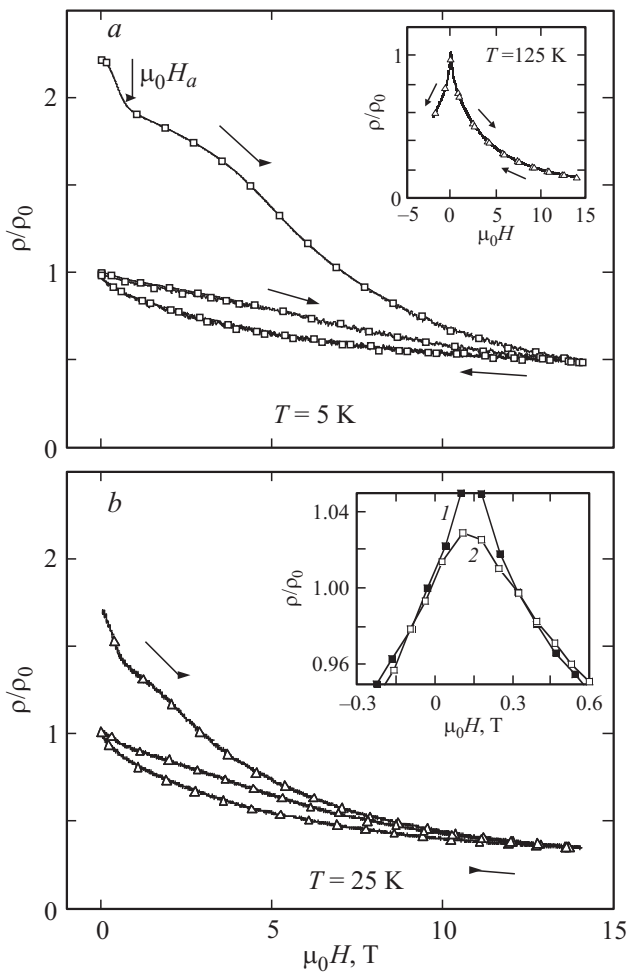


Рис. 3. *a)* Зависимость отношения ρ/ρ_0 для пленки LCMO/(001)LAO от μ_0H при сканировании последнего в последовательности $0 \rightarrow 14\text{ T} \rightarrow 0 \rightarrow 14\text{ T}$. $T = 5\text{ K}$, $H \parallel (001)\text{LAO}$. Пленка охлаждена до заданной температуры при $\mu_0H = 0$. На вставке — аналогичная зависимость для той же пленки, измеренная при $T = 125\text{ K}$. *b)* Зависимость отношения ρ/ρ_0 для пленки LCMO/(001)LAO от μ_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 ρ/ρ_0 от μ_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 γ 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 ρ , измеренными в случаях, когда намагниченность параллельна току и когда $M \perp I_b$. Различия в значениях отношения ρ/ρ_0 для пленок LCMO наблюдалась (см. вставку на рис. 3) при значениях μ_0H в интервале от 0 до -0.3 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 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).