

Кристаллографические, магнитные и электрические свойства тонких эпитаксиальных пленок $\text{Re}_{0.6}\text{Ba}_{0.4}\text{MnO}_3$ ($\text{Re} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Gd}$)

© О.Ю. Горбенко, Р.В. Демин, А.Р. Кауль, Л.И. Королева, Р. Шимчак*, Г. Шимчак*, М. Баран*

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
119992 Москва, Россия

* Институт физики Польской академии наук,
02-668 Варшава, Польша

E-mail: koroleva@ofef343.phys.msu.su

(Поступила в Редакцию 21 июля 2003 г.
В окончательной редакции 20 ноября 2003 г.)

Получены и исследованы тонкие эпитаксиальные пленки $\text{Re}_{0.6}\text{Ba}_{0.4}\text{MnO}_3$ ($\text{Re} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Gd}$) на монокристаллических подложках (001) SrTiO_3 и (001) $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$. Все пленки обладают кубической структурой перовскита, за исключением пленки $\text{Re} = \text{La}$, у которой наблюдалось ромбоэдрическое искажение перовскитной структуры. Кривые температурной зависимости электросопротивления и магнитосопротивления обнаруживают максимумы вблизи точки Кюри T_C , в максимуме магнитосопротивления достигает колоссальной величины. Изотермы намагниченности $M(H)$ представляют собой суперпозицию линейной по полю намагниченности, характерной для антиферромагнетика, и небольшой спонтанной намагниченности. Магнитный момент на формульную единицу сильно занижен по сравнению с ожидаемым при полном ферромагнитном или ферримагнитном упорядочении. Обнаружено различие между намагниченностями образца, охлажденного в магнитном поле (FC-образец) и без поля (ZFC-образец), которое сохраняется вплоть до максимальных полей измерения (50 кОе). Зависимость $M(T)$ в сильных магнитных полях близка к линейной. Петли гистерезиса FC-образцов смещены по оси полей. Перечисленные выше магнитные и электрические свойства тонких пленок объяснены наличием в них магнитно-двухфазного состояния, которое вызвано сильным $s-d$ -обменом.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 03-02-16100).

В настоящее время большое внимание уделяется изучению манганитов $\text{Re}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ (Re — редкоземельный ион, $\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) ввиду колоссального магнитосопротивления, наблюдавшегося в некоторых из них при комнатных температурах. Наиболее изучены составы со Sr и Ca . Значительно менее исследованы составы $\text{Re}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$, в особенности их тонкие пленки. Изучены только тонкие пленки $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ с $x = 0.2$ и 0.33 [1–3], в которых магнитосопротивление R_0/R_H достигало $\sim 50\%$ при комнатной температуре в магнитном поле $H = 0.8\text{Т}$ для первого состава и $H = 5\text{Т}$ для второго. В работе [4] указывалось на то, что магнитосопротивление состава с $x = 0.33$ сильно зависит от нестехиометрии по кислороду. Очевидно, что система $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ представляет большой интерес, так как в ней наблюдались очень высокие значения температуры Кюри T_C (до 362К в составе с $x = 0.3$) [5–7]. Такие высокие значения T_C являются результатом относительно большого среднего радиуса А-катиона ($\langle r_A \rangle$), так как известно, что в манганитах ABO_3 величина T_C возрастает с ростом $\langle r_A \rangle$ [8,9]. Однако существует антагонистический эффект (так называемый эффект несоответствия) из-за различия размеров А-катионов (Re^{3+} и Ba^{2+}), который уменьшает величину T_C [10].

Пока нет единого мнения относительно кристаллической структуры соединений $\text{Re}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$. Так, в составах с $0.2 \leq x \leq 0.4$ системы $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$

в [6] наблюдалась гексагональная структура $R\bar{3}c$, а в [7] в стехиометрических образцах с $x = 0.4$ систем $\text{Re}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ ($\text{Re} = \text{La}, \text{Pr}$) — более сложная кристаллическая структура, которая согласуется с данными нейтронной дифракции [11]. В то же время в работе [12] с помощью рамановских и рентгеновских спектров было показано, что в системе поликристаллических образцов $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ при $x \geq 0.35$ происходит фазовое разделение на кубическую фазу $\text{La}_{0.65}\text{Ba}_{0.35}\text{MnO}_3$ и гексагональную фазу BaMnO_3 . По мнению авторов [12], данное обстоятельство вызвано тем, что из-за больших размеров ионов Ba^{2+} кубическая структура при $x \geq 0.35$ не может их аккумулировать.

Задача настоящей работы состоит в изучении кристаллографических, магнитных и электрических свойств тонких эпитаксиальных пленок $\text{Re}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ ($\text{Re} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Gd}$) и объяснении их особенностей на основе современной теории магнитных полупроводников. Пленки $\text{Re}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ ($\text{Re} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Gd}$) впервые получены и охарактеризованы в нашей работе.

1. Получение тонких пленок и техника эксперимента

Все пленки были получены с помощью метода химического осаждения из паровой фазы (метод МOCVD) с использованием аэрозольного источника паров летучих

Магнитные свойства тонких пленок $\text{Re}_{0.6}\text{Ba}_{0.4}\text{MnO}_3$ ($\text{Re} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Gd}$) на подложке (001) SrTiO_3 или (001) $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$

Параметр	La (SrTiO_3)	Pr (SrTiO_3)	Nd (SrTiO_3)	Nd ($\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$)	Gd (SrTiO_3)
$\mu_{\text{ex}}, \mu_{\text{B}}/\text{f.unit}$	1.93	1.15	1.52	1.35	3.28
$\mu_{\text{th}}, \mu_{\text{B}}/\text{f.unit}$	3.6	3.6, 4.8, 2.4	3.6, 5.4, 1.8	3.6, 5.4, 1.8	3.6, 7.8, 0.6
$\Delta H, \text{Oe}$	57	400	230	300	380
$K_u \cdot 10^{-4}$	1	1.9	1.2	3.2	2.7
T'_C, K (при $H = 100 \text{ Oe}$)	283	160	142	145	75
T'_C, K (при $H = 6 \text{ kOe}$)	308	213	170	210	26
T'_C, K (при $H = 50 \text{ kOe}$)	373	369	260		50
T_f, K (при $H = 100 \text{ Oe}$)	100	95	73	75	
T_f, K (при $H = 6 \text{ kOe}$)	50	50	41	38	
T_f, K (при $H = 50 \text{ kOe}$)	30	33		33	
$T_{\rho(\text{max})}, \text{K}$	284	116			

Примечание. μ_{ex} — магнитный момент на формульную единицу, рассчитанный из спонтанной намагниченности при 5 К, μ_{th} — теоретический магнитный момент на формульную единицу, ΔH — смещение петли гистерезиса по оси полей при 5 К, K_u — постоянная обменной анизотропии, T'_C — температура Кюри, определенная экстраполяцией наиболее крутой части зависимости намагниченности от температуры до пересечения с осью температур, T_f — температура максимума на кривой температурной зависимости намагниченности FC-образца, $T_{\rho(\text{max})}$ — температура максимума на кривой температурной зависимости удельного электросопротивления.

металлорганических соединений. Аэрозоль производили с помощью ультразвукового источника из раствора в диглиме (суммарная концентрация металлорганических соединений в растворе 0.02 mol/l). $\text{Re}(\text{thd})_3$ ($\text{Re} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Gd}$), $\text{Mn}(\text{thd})_3$ и $\text{Ba}(\text{thd})_2(\text{Phen})_2$, где thd — 2,2,6,6-тетраметилгептан-3,5-дионат, Phen — *o*-фенантролин, использовались в качестве исходных летучих соединений. Осаждение проводилось в реакторе с индуктивным нагревом подложкодержателя при 800°C, парциальном давлении кислорода 3 mbar и общем давлении 6 mbar. Скорость осаждения составляла 1 $\mu\text{m}/\text{h}$. Толщина пленок была в диапазоне 300–400 nm. Использовались монокристаллические подложки (001) SrTiO_3 и (001) $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$. Полученные пленки были охарактеризованы методом сканирующей электронной микроскопии с рентгеноспектральным микроанализом и методом рентгеновской дифракции.

Намагниченность тонких пленок определялась с помощью СКВИД-магнитометра, а электросопротивление измерялось четырехзондовым методом.

2. Результаты эксперимента и их обсуждение

2.1. Структурная характеристика. Пленки на подложке (001) SrTiO_3 по данным рентгеновской дифракции являлись однофазными перовскитами с эпитаксиальным ростом по мотиву „куб на куб“. Псевдокубический параметр решетки перовскитной фазы монотонно убывал с уменьшением ионного радиуса Re^{3+} . Только для пленки $\text{La}_{0.6}\text{Ba}_{0.4}\text{MnO}_3$ наблюдались слабые сверхструктурные рефлексы и расщепление псевдокубических отражений, ожидаемое при ромбоэдрическом искажении перовскитной структуры (пространственная группа $R\bar{3}c$), что соответствует поведению этого материала в керамическом состоянии [7]. В случае всех

остальных пленок $\text{Re}_{0.6}\text{Ba}_{0.4}\text{MnO}_3$ не наблюдалось ни расщепления пиков, ни появления сверхструктурных рефлексов, характерных для ромбоэдрического, тетрагонального и орторомбического искажений, встречающихся среди структур перовскитных манганитов редкоземельных элементов (РЗЭ), описанных в литературе. Повышение симметрии до кубической можно объяснить возрастанием параметра беспорядка при уменьшении ионного радиуса РЗЭ (и соответственно увеличением различия величин ионных радиусов РЗЭ и бария, статистически заполняющих А-подрешетку структуры перовскита). В наибольшей степени этот эффект должен быть выражен для составов с уровнем легирования барием, приближающимся к 0.5.

Для пленки на подложке (001) $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ наблюдался одновременный рост в двух ориентациях: (001) и (110). В исследованных нами ранее пленках перовскитных манганитов на подложке (001) $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$, как правило, наблюдался один тип — (110) [13,14]. Появление второй ориентации мы связываем с увеличением постоянной решетки перовскита при легировании барием, приводящем к изменению рассогласования параметров решетки между пленкой и подложкой.

2.2. Магнитные свойства. На рис. 1, *a–d* приведены температурные зависимости намагниченности $M(T)$ всех исследованных пленок, кроме пленки NdBaMnO на подложке из $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$, в разных магнитных полях. Для пленки NdBaMnO на подложке из $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ эта зависимость близка к представленной на рис. 1, *c*. Как видно из рисунка, при температурах T ниже некоторой характеристической температуры T_f каждая кривая $M(T)$ при определенном значении поля раздваивается. Верхняя часть кривой получена следующим образом: при этом значении поля образец охлаждался от 300 до 5 К (FC (field-cooled) образец), а затем при нагреве в том же поле измерялась его намагниченность. Нижняя

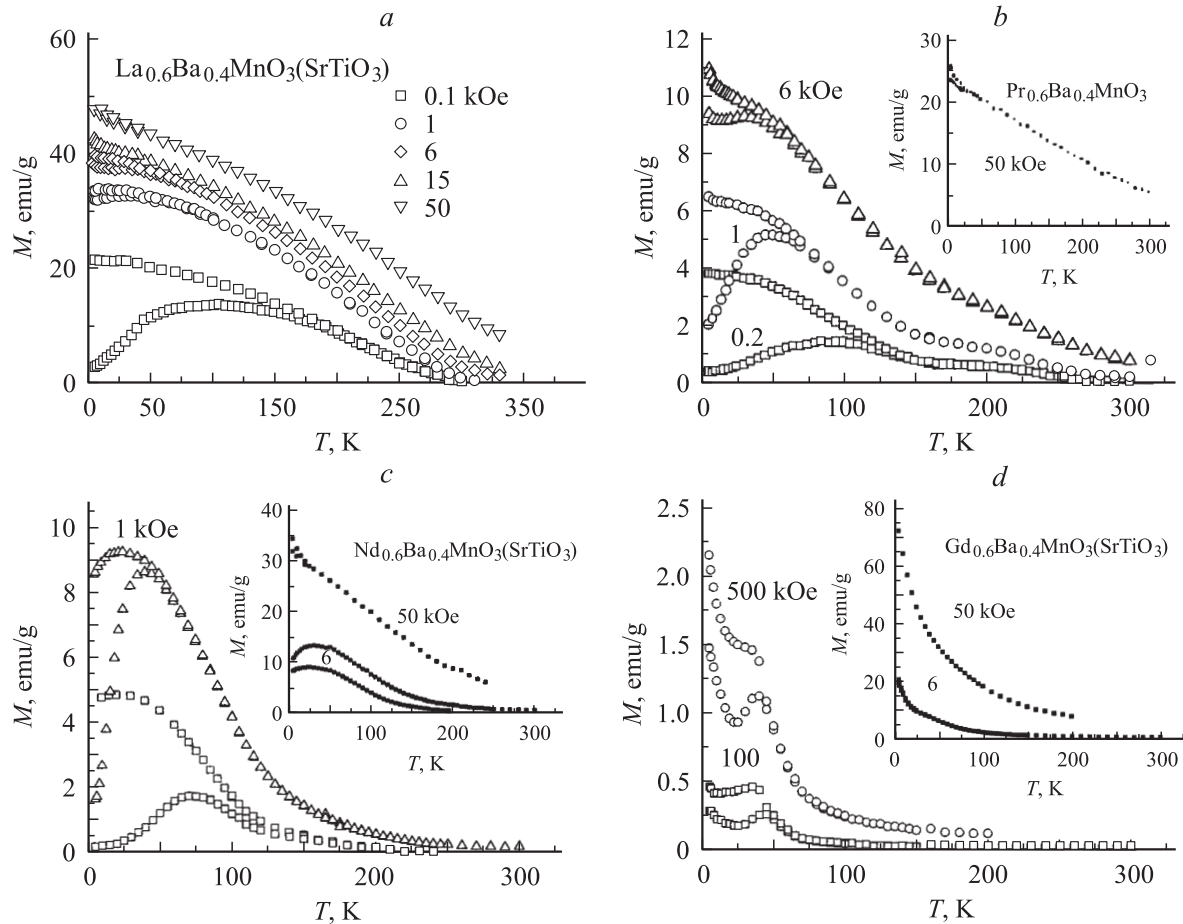


Рис. 1. Температурные зависимости намагниченности тонких пленок $\text{Re}_{0.6}\text{Ba}_{0.4}\text{MnO}_3$ ($\text{Re} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Gd}$) на подложках SrTiO_3 в разных магнитных полях. В области температур, где кривые раздваиваются: верхние кривые — ZFC-образцы, нижние кривые — FC-образцы.

часть кривой измерена в том же магнитном поле при нагревании образца, но условия его охлаждения перед измерением были другими: образец был охлажден от 300 до 5 K в отсутствие поля (ZFC (zero-field-cooled) образец). При $T < T_f$ намагниченность FC-образца выше, чем для ZFC-образца; и это различие тем больше, чем ниже температура и чем меньше магнитное поле, в котором она измеряется. На кривых $M(T)$ ZFC-образца в небольших полях наблюдается максимум при температуре T_f , при $T > T_f$ кривые $M(T)$ ZFC- и FC-образцов сливаются. В сильном поле максимума на кривых $M(T)$ ZFC-образца уже не наблюдается, тем не менее различие кривых для ZFC- и FC-образцов сохраняется вплоть до максимальных полей измерения $H = 50$ kOe (за исключением пленки GdBaMnO , для которой оно исчезает при $H \leq 6$ kOe). Следует заметить, что кривые $M(T)$ в разных магнитных полях для пленки NdBaMnO на подложке $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ близки к наблюдавшимся для пленки такого же состава на подложке из SrTiO_3 (рис. 1, c).

На рис. 2 представлены изотермы намагниченности FC-образцов пленок GdBaMnO и NdBaMnO на подложке SrTiO_3 . Изотермы намагниченности для дру-

гих исследований в данной работе пленок аналогичны приведенным на рис. 2. Как видно из этого рисунка, кривые $M(H)$ представляют собой суперпозицию небольшой спонтанной намагниченности и линейной по полю намагниченности, характерной для антиферромагнетика. С помощью экстраполяции линейной части кривых $M(H)$ до пересечения с осью M была определена эта спонтанная намагниченность, из которой был рассчитан магнитный момент $\mu_{\text{ex}} (\mu_B/\text{f.unit})$. Величины μ_{ex} при 5 K для всех изученных в данной работе пленок приводятся в таблице. В таблице также представлены величины теоретических магнитных моментов $\mu_{\text{th}} (\mu_B/\text{f.unit})$, рассчитанные для трех случаев упорядочения спинов ионов Mn^{3+} , Mn^{4+} и Re^{3+} : первое значение получено с учетом ферромагнитного (ФМ) упорядочения только между спинами ионов Mn^{3+} и Mn^{4+} ; второе — при ФМ-упорядочении спинов ионов Mn^{3+} , Mn^{4+} и Re^{3+} , третье — для случая, когда спины Re^{3+} и ФМ-упорядоченные спины Mn^{3+} и Mn^{4+} упорядочены антиферромагнитно. При этом использовались следующие чисто спиновые значения магнитных моментов ионов: $2\mu_B$ для Pr^{3+} , $3\mu_B$ для Nd^{3+} и $7\mu_B$ для Gd^{3+} . Как видно из

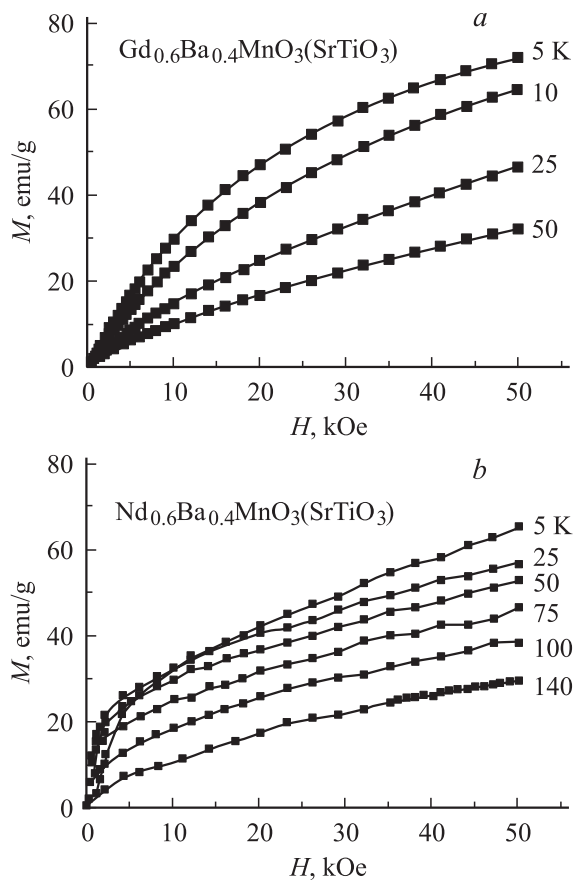


Рис. 2. Изотермы намагниченности FC-образцов при разных температурах тонких пленок на подложке SrTiO₃. *a* — Gd_{0.6}Ba_{0.4}MnO₃, *b* — Nd_{0.6}Ba_{0.4}MnO₃.

таблицы, μ_{ex} много меньше μ_{th} для всех исследованных пленок. Этот экспериментальный факт также свидетельствует в пользу магнитно-двухфазного состояния (МДФС) в рассматриваемых пленках.

Из рис. 1, *a-c* видно, что у пленок с Re = La, Pr и Nd зависимость $M(T)$ в сильных полях близка к линейной, что не свойственно для ферромагнетиков. Известно, что для ферромагнетиков зависимость $M(T)$ подчиняется функции Бриллюэна [15]. Очевидно, что точное значение температуры Кюри T_C можно получить лишь из экспериментов без наложения внешнего магнитного поля, поскольку магнитное поле подавляет и „размывает“ фазовый переход. Однако на практике часто определяют точку Кюри экстраполяцией наиболее крутой части кривой $M(T)$ на ось температур, хотя при этом получают, вообще говоря, некоторую характеристическую температуру T'_C , близкую к T_C . Если определять температуру Кюри рассматриваемых в данной работе пленок таким способом, то T'_C будет сильно зависеть от величины поля, в котором она измеряется. Полученные таким путем значения T'_C приведены в таблице. Из таблицы видно, что величина T'_C у исследованных пленок сильно возрастает с ростом H . Например, для пленки LaBaMnO величина T'_C , определенная в поле 100 Oe, равна 283 K, а

в поле 50 kOe составляет 373 K. В магнитно-однородных магнетиках со спонтанной намагниченностью, например в ферромагнетиках, это различие не превышает 10 K.

Как видно из рис. 1, *d*, у пленки GdBaMnO различие намагниченностей FC и ZFC-образцов наблюдается лишь в небольших полях; при $H = 6$ kOe оно уже отсутствует. Форма кривых $M(T)$ для этой пленки отличается от формы $M(T)$ для других исследованных пленок (рис. 1, *a-c*). В слабых полях, как видно из рис. 1, *d*, на кривых $M(T)$ ZFC-образца после максимума при понижении температуры сначала наблюдается минимум, а затем резкий подъем. На кривой $M(T)$ FC-образца вместо минимума, который имел место для ZFC-образца, присутствует перегиб и после него наблюдается резкое возрастание с дальнейшим понижением температуры. В области $H \geq 6$ kOe различие намагниченностей FC- и ZFC-образцов отсутствует, а намагниченность монотонно уменьшается с ростом температуры, не обнаруживая особенностей, наблюдавшихся в области меньших полей. Магнитный момент при 50 kOe и 5 K равен $3.28 \mu_B/\text{f.unit}$. В то же время кривые $M(T)$ в полях $H < 6$ kOe напоминают кривые, характерные для ферри-магнетика с точкой компенсации. В этом случае μ_{th} при низких температурах должен быть равен разности моментов ионов Gd³⁺ и ионов марганца, т.е. $0.6 \mu_B/\text{f.unit}$. Экспериментально наблюдаемый магнитный момент при $H = 500$ Oe, где точка компенсации еще наблюдается, не превышает $0.08 \mu_B/\text{f.unit}$ (или в 7.5 раз меньше μ_{th}). Это означает, что лишь часть образца (около 13%) является ферримагнитной, а остальной образец находится в антиферромагнитном (АФМ) состоянии. Следует заметить, что ферримагнитное состояние с точкой компенсации наблюдалось ранее в родственном соединении Gd_{0.67}Ca_{0.33}MnO₃ [16]. О наличии АФМ-фазы в пленке GdBaMnO, как указывалось выше, свидетельствуют ее изотермы намагниченности, приведенные на рис. 2, *a*. При $H \geq 6$ kOe точки компенсации на кривых $M(T)$ уже не наблюдаются и намагниченность пленки сильно возрастает, при этом магнитный момент $\mu = 3.28 \mu_B/\text{f.unit}$ в поле 50 kOe при 5 K. Этот момент значительно больше того, который должен иметь место при полном ферримагнитном упорядочении образца (как указывалось выше, он равен $0.6 \mu_B/\text{f.unit}$), но значительно меньше ожидаемого при полном ФМ-упорядочении ($7.8 \mu_B/\text{f.unit}$). По-видимому, в этих полях моменты ионов Gd³⁺ и марганца упорядочены ФМ, однако ФМ-фаза занимает лишь часть образца. Из изложенного выше следует, что в фазе со спонтанной намагниченностью пленки GdBaMnO, находящейся в МДФС, происходит индуцированный магнитным полем переход от ферримагнитного к ФМ-упорядочению. Экспериментально полученная кривая $M(T)$ в поле 50 kOe, хорошо аппроксимируется функцией Ланжевена для ансамбля суперпарамагнитных кластеров с моментом ФМ-кластера $\mu = 22 \mu_B$ и истин-

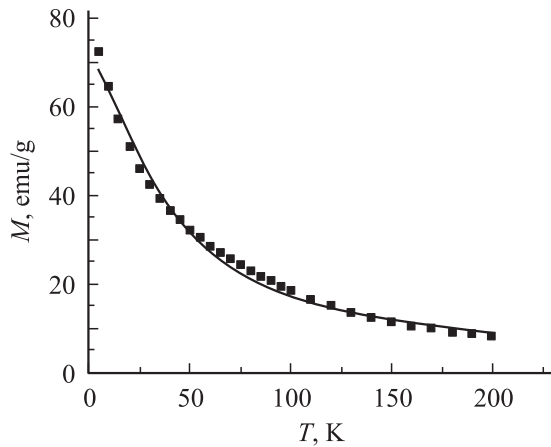


Рис. 3. Температурная зависимость намагниченности тонкой пленки $\text{Gd}_{0.6}\text{Ba}_{0.4}\text{MnO}_3$ на подложке SrTiO_3 в магнитном поле 50 кОе (точки). Сплошная линия — функция Ланжевена для ансамбля суперпарамагнитных кластеров с магнитными моментами $\mu = 22\mu_B$ и истинной намагниченностью $M_0 = 73.6$ emu/g.

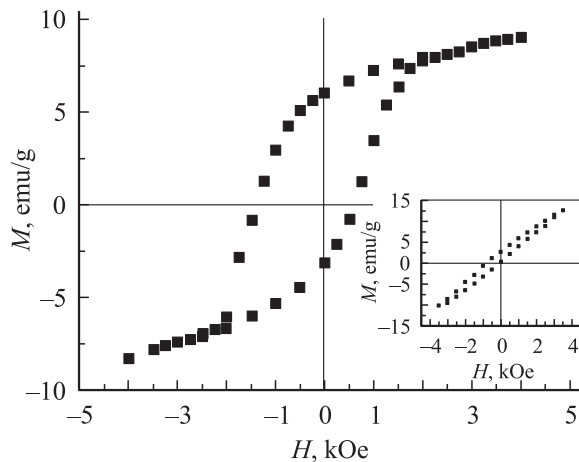


Рис. 4. Петля гистерезиса тонкой пленки $\text{Pr}_{0.6}\text{Ba}_{0.4}\text{MnO}_3$ на подложке SrTiO_3 при 5 К, полученная после охлаждения пленки в магнитном поле 4 кОе. На вставке — то же для тонкой пленки $\text{Gd}_{0.6}\text{Ba}_{0.4}\text{MnO}_3$ на подложке SrTiO_3 .

ной намагниченностью $M_0 = 73.6$ emu/g

$$M/M_0 = \text{cth}(\mu H/kT) - kT/\mu H, \quad (1)$$

где M — намагниченность при данной температуре, M_0 — истинная намагниченность. Это видно из рис. 3, на котором приводятся экспериментальная кривая (точки) и подгоняющая кривая $M(T)$ (сплошная линия). Если считать, что в кластере спины ионов Gd^{3+} и марганца упорядочены ФМ, то кластер включает ~ 3 химические формулы. Эти факты свидетельствуют в пользу существования в пленке GdBaMnO ФМ–АФМ МДФС с моментом ФМ-кластера $\sim 22\mu_B$.

В пользу МДФС в рассматриваемых пленках свидетельствуют и смещенные по оси H петли гистерезиса

ФС-образцов. В качестве примера на рис. 4 приводятся смещенные петли для пленок GdBaMnO и PrBaMnO . Похожее смещение петли гистерезиса впервые наблюдалось в [17] в частично окисленном кобальте и связывалось с обменным взаимодействием между ФМ-частичками Co и покрывающими их АФМ-оболочками из CoO . Этому явлению было дано название обменной анизотропии. Позднее наличие смещенных петель гистерезиса у образца, охлажденного в слабом магнитном поле, рассматривалось как одно из доказательств спин-стеклообразного состояния в нем. Тем не менее это явление объясняется только для кластерных спиновых стекол и должно отсутствовать в истинном спиновом стекле, состоящем только из произвольно ориентированных спинов. Кувел объяснил наблюдавшиеся им смещенные петли гистерезиса в спиновых стеклах CuMn и AgMn наличием в них неоднородного распределения ионов Mn : он полагал, что обедненные Mn области — ФМ, обогащенные — АФМ, а между ними существует обменное взаимодействие [18]. Обнаруженные нами смещенные петли гистерезиса однозначно указывают на наличие в рассматриваемых пленках ФМ–АФМ МДФС, причем между ФМ- и АФМ-частями пленки существует обменное взаимодействие. По смещению петли гистерезиса

$$\Delta H = K_u/M_s \quad (2)$$

(где K_u — постоянная обменной анизотропии, M_s — намагниченность насыщения) была вычислена величина K_u для всех перечисленных выше пленок. Оказалось, что она порядка 10^4 erg/cm³ (см. таблицу). Из величины K_u можно рассчитать обменный интеграл J , описывающий одну связь Mn-O-Mn через поверхность раздела ФМ/АФМ-фаз пленки, если известна площадь поверхности этого раздела. К сожалению, в настоящее время эти данные отсутствуют.

2.3. Электрические свойства. Удельное электросопротивление ρ и магнитосопротивление $\Delta\rho/\rho = (\rho_H - \rho_{H=0})/\rho_{H=0}$ пленок LaBaMnO , PrBaMnO и NdBaMnO на подложке SrTiO_3 было изучено при $T > 78$ К в полях $H \leq 8.2$ кОе. Пленки GdBaMnO на SrTiO_3 и NdBaMnO на $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ из-за малой толщины имели такое высокое электросопротивление, что нам удалось его измерить с помощью четырехзондового метода только выше T_C . На рис. 5 приведены кривые $\rho(T)$ всех исследованных в данной работе пленок на подложке SrTiO_3 , а на рис. 6 — кривые $(\Delta\rho/\rho)(T)$ пленок PrBaMnO и LaBaMnO . Видно, что магнитосопротивление отрицательно и кривые $\rho(T)$ и $|(\Delta\rho/\rho)|(T)$ проходят через максимумы, при этом температура максимума для вторых кривых ниже, чем для первых, что типично для магнитных полупроводников. Эти температуры приведены в таблице. Максимуму соответствуют следующие значения ρ : $\sim 10^{-3}$ $\Omega \cdot \text{cm}$ для PrBaMnO и NdBaMnO , $\sim 10^{-5}$ $\Omega \cdot \text{cm}$ для LaBaMnO . Магнитосопротивление в максимуме очень большое: как видно из рис. 6, оно достигает 43% в пленке PrBaMnO .

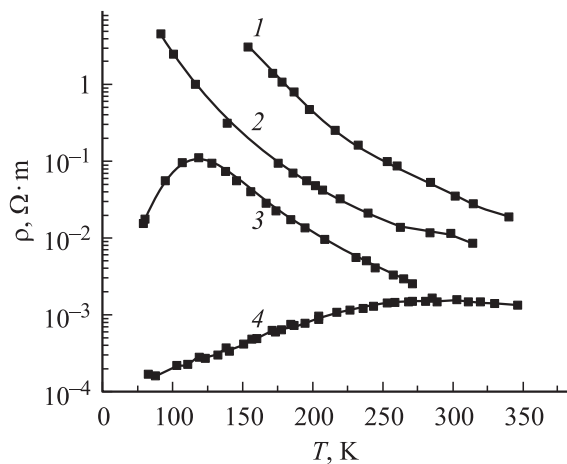


Рис. 5. Температурная зависимость удельного электросопротивления тонких пленок $\text{Re}_{0.6}\text{Ba}_{0.4}\text{MnO}_3$ на подложке SrTiO_3 . $\text{Re} = \text{Gd}$ (1), Nd (2), Pr (3) и La (4).

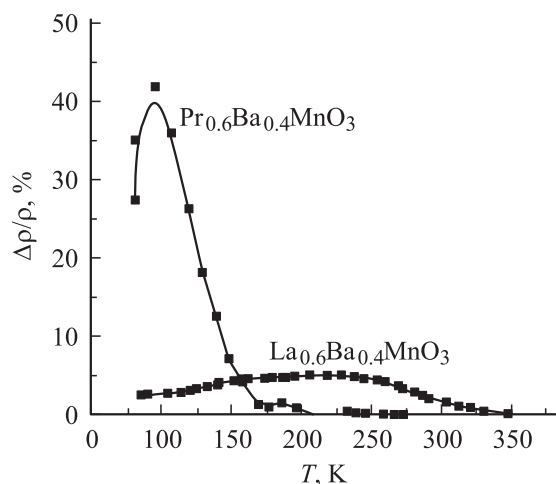


Рис. 6. Температурная зависимость магнитосопротивления тонких пленок $\text{Pr}_{0.6}\text{Ba}_{0.4}\text{MnO}_3$ и $\text{La}_{0.6}\text{Ba}_{0.4}\text{MnO}_3$ в магнитном поле 8.5 kOe.

Наличие максимумов на кривых и колоссальное магнитосопротивление указывают на существование в рассматриваемых пленках МДФС, вызванного сильным $s-d$ -обменом. Очевидно, что эти составы представляют собой АФМ-полупроводники LaMnO_3 , PrMnO_3 , NdMnO_3 и GdMnO_3 , легированные ионами Ba^{2+} . В пленках LaBaMnO , PrBaMnO и NdBaMnO на подложке SrTiO_3 , судя по величине ρ , имеет место проводящее МДФС: в проводящей ФМ-матрице расположены АФМ-кластеры, лишенные носителей заряда — дырок. Это проводящее МДФС вызвано сильным $s-d$ -обменом и описано в обзорах [19]. Для проводящего МДФС характерно резкое возрастание удельного электросопротивления в районе точки Кюри. Здесь имеются два механизма, посредством которых примесно-магнитное взаимодействие влияет на сопротивление: рассеяние носителей заряда, уменьшающее их подвижность, и образование хвоста их зоны, состоящего из локализо-

ванных состояний. В районе точки Кюри происходит резкое уменьшение подвижности носителей заряда и их частичная локализация в хвосте зоны, что и объясняет максимум на кривой $\rho(T)$ вблизи T_C . Под действием магнитного поля происходит делокализация носителей заряда из хвостов зоны и увеличение их подвижности, что и приводит к колоссальному магнитосопротивлению.

2.4. Экспериментальные свидетельства существования ФМ–АФМ магнитно-двухфазного состояния в тонких пленках $\text{R}_{0.6}\text{Ba}_{0.4}\text{MnO}_3$ ($\text{R} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Gd}$). Перечисленные выше магнитные свойства напоминают магнитные свойства кластерных спиновых стекол. Так, наблюдается различие намагниченностей FC- и ZFC-образцов (рис. 1), магнитный момент на формальную единицу при 5 K сильно занижен (см. таблицу), и форма кривых $M(T)$ отличается от функции Бриллюэна. Тем не менее имеются и существенные различия. Так, в случае спиновых стекол величина M FC-образца не зависит от T при $T < T_f$, если размер кластеров не изменяется с T , что обычно имеет место для спиновых стекол. В рассматриваемом случае намагниченность FC-образца увеличивается с понижением температуры. У спиновых стекол различие намагниченностей FC- и ZFC-образцов наблюдается только в области небольших полей, не превышающих единиц kOe; в исследованных нами пленках это различие сохраняется вплоть до максимальных полей измерения 50 kOe (за исключением пленки GdBaMnO). Эти факты можно объяснить возрастанием объема ФМ-фазы МДФС образца с понижением температуры. Отличие кривых $M(T)$ от функции Бриллюэна можно объяснить той же причиной. Для спиновых стекол изотермы намагниченности имеют нелинейный характер; как видно из рис. 2, у исследованных пленок они представляют собой суперпозицию небольшой спонтанной намагниченности и линейной по полю намагниченности, характерной для антиферромагнетиков.

Смещенные по оси H петли гистерезиса FC-образцов неоднозначно указывают на наличие в них МДФС. Хотя это свойство наблюдается и в спиновых стеклах, оно объясняется только существованием в них ФМ- и АФМ-областей и обменного взаимодействия между ними [18]. В нашей работе [20] по величине этого смещения ΔH был оценен обменный интеграл J , описывающий одну связь $\text{Mn}-\text{O}-\text{Mn}$ через поверхность раздела ФМ/АФМ-фаз для ряда манганитов, находящихся в изолирующем ФМ–АФМ МДФС. Оказалось, что $|J| \sim 10^{-6}$ eV и на два порядка меньше, чем величина отрицательного обменного интеграла между ФМ-слоями в LaMnO_3 ($|J_1| = 5.8 \cdot 10^{-4}$ eV), полученная из экспериментов по рассеянию нейтронов [21]. Это означало, что на указанной выше границе раздела присутствие слоя со скошенными спинами мало вероятно. Поскольку в образце, находящемся в МДФС, носители заряда сосредоточены в его ФМ-фазе и отсутствуют в АФМ-фазе, топология МДФС определяется кулоновскими силами и поверхностной межфазной энергией. Как видно из таблицы, объем ФМ-фазы соизмерим с

объемом АФМ-фазы в пленках LaBaMnO, PrBaMnO и NdBaMnO на подложке SrTiO₃. Судя по величине ρ , в них имеет место проводящее МДФС и ФМ-фаза представляет собой перемиčky между АФМ-изолирующими сферами. Величины K_u для исследованных в данной работе пленок, часть из которых находится в проводящем МДФС, и образцов манганитов, исследованных в [20] и находящихся в изолирующем МДФС, одного порядка, поэтому можно предположить, что и площади поверхности раздела ФМ/АФМ-фаз в этих случаях — также величины одного порядка, и выводы [20] распространяются на исследованные в данной работе пленки, т.е. на указанной выше границе раздела присутствие слоя со скошенными спинами мало вероятно.

В пленке GdBaMnO, по-видимому, имеет место изолирующее МДФС, и для нее с помощью функции Ланжевена (1) был оценен момент ФМ-кластера: при $H = 50$ кОе он равен $22 \mu_B$, т.е. включает 3 химические формулы.

Список литературы

- [1] R. von Helmolt, J. Wecker, B. Holzapfel, L. Schultz, K. Zimmer. Phys. Rev. Lett. **71**, 14, 2331 (1993).
- [2] G.C. Xiong, W. Li, H.L. Ju, R.L. Greene, T. Venkatesan. Appl. Phys. Lett. **66**, 1, 13 (1995).
- [3] T. Kanki, H. Tanaka, T. Kawai. Phys. Rev. B **64**, 22, 4418 (2001).
- [4] H.L.J. Ju, J. Gopalakrishnan, J.L. Peng, Q. Li, G.C. Xiong, T. Venkatesan, R.L. Greene. Phys. Rev. B **51**, 9, 6143 (1995).
- [5] G.H. Jonker, J.H. van Santen. Physica **16**, 2, 337 (1950); G.H. Jonker. Physica **22**, 4, 702 (1956).
- [6] P.G. Radaelli, M. Marezio, H.Y. Hwang, C.W.J. Cheong. Solid State Chem. **122**, 3, 444 (1996).
- [7] A. Barnabe, F. Millange, A. Maignan, M. Hervieu, B. Raveau. Chem. Mater. **10**, 2, 252 (1998).
- [8] F. Millange, A. Maignan, V. Caignaert, Ch. Simon, B. Raveau. Z. Phys. B **101**, 2, 169 (1996).
- [9] A. Maignan, Ch. Simon, V. Caignaert, M. Hervieu, B. Raveau. Z. Phys. B **99**, 3, 305 (1996).
- [10] L.M. Rodriguez-Martinez, J.P. Attfield. Phys. Rev. B **54**, 1, 22 (1996).
- [11] Z. Jirak, E. Pollet, A.F. Andersen, J.C. Grenier, P. Hagenmuller. Eur. J. Solid State Inorg. Chem. **27**, 3, 421 (1990).
- [12] C. Roy, R.C. Budhani. J. Appl. Phys. **85**, 6, 3124 (1999).
- [13] О.Ю. Горбенко, Р.В. Демин, А.Р. Кауль, Л.И. Королева, Р. Шимчак. ФТТ **40**, 2, 290 (1998).
- [14] А.И. Абрамович, Л.И. Королева, А.В. Мичурин, Р. Шимчак, С. Деев. ЖЭТФ **118**, 2, 455 (2000).
- [15] С.В. Вонсовский. Магнетизм. Наука, М. (1975). 1032 с.
- [16] G.J. Snyder, C.H. Booth, F. Bridges, R. Hiskes, S. DiCarolis, M.R. Beasley, T.H. Geballe. Phys. Rev. B **50**, 10, 6443 (1997).
- [17] W.H. Meiklejohn, C.P. Bean. Phys. Rev. **105**, 3, 904 (1957).
- [18] J.S. Kouvel. J. Phys. Chem. Sol. **21**, 57 (1961); **24**, 795 (1963).
- [19] Э.Л. Нагаев. УФН **166**, 6, 833 (1996); Phys. Rep. **346**, 381 (2001).
- [20] Р.В. Демин, Л.И. Королева, Р. Шимчак, Г. Шимчак. Письма в ЖЭТФ **75**, 7, 402 (2002).
- [21] F. Moussa, M. Hennion, J. Rodriguez-Carvajal. Phys. Rev. B **54**, 21, 15 149 (1996).