

05,13

## Влияние напряженности, вызванной подложкой, на проводимость ферромагнитных манганитных лантан-бариевых пленок

© Г.А. Овсянников<sup>1</sup>, Т.А. Шайхулов<sup>1</sup>, В.А. Шахун<sup>1</sup>, В.В. Демидов<sup>1</sup>, Н.В. Андреев<sup>2</sup>,  
А.Е. Пестун<sup>2</sup>, В.Л. Преображенский<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Институт радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН,  
Москва, Россия

<sup>2</sup> Национальный исследовательский технологический университет „МИСиС“,  
Москва, Россия

<sup>3</sup> Научный центр волновых исследований ИОФ РАН им. А.М. Прохорова,  
Москва, Россия

E-mail: gena@hitech.cplire.ru

Проведено комплексное исследование электрофизических и магнитных характеристик эпитаксиальных манганитных пленок  $\text{La}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$  (LBMO) в условиях напряженности кристаллической структуры, вызванной рассогласованием параметров кристалла LBMO и подложки. Использовались подложки, у которых параметр решетки был меньше, чем в кристалле LBMO. Показано, что ход температурной зависимости сопротивления пленок в области низких температур не зависит от напряженности пленки и хорошо соответствует расчету, учитывающему взаимодействие носителей с магнитными возбуждениями при наличии сильно коррелированных электронных состояний. Изучение линий ферромагнитного резонанса указало на неоднородность ферромагнитной фазы в LBMO-пленках и увеличение ширины линии ферромагнитного резонанса с понижением температуры.

Работа частично поддержана программами ОФН РАН, РФФИ (проекты 16-29-14022, 17-02-00145) и Научной школы (НШ-8168.2016.2).

DOI: 10.21883/FTT.2017.11.45057.19k

### 1. Введение

Редкоземельные манганитные перовскиты со структурой  $\text{Re}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$  ( $\text{Re}$  — редкоземельные материалы типа La или Nd), а  $\text{A}$  — щелочноземельные металлы типа Sr, Ca, Ba) демонстрируют широкий набор необычных электрических и магнитных свойств, включая эффект колоссального магнитосопротивления (см., обзор [1]). Параметры эпитаксиальных пленок этих материалов очень часто существенно отличаются от свойств монокристаллов. Как было показано в ряде работ [1–6], причиной изменения электрических и магнитных параметров является напряжение в пленках, вызванное рассогласованием с подложкой, на которую нанесена пленка. Наблюдалась корреляция между уровнем механических напряжений в манганитных пленках, положением максимума на температурной зависимости их сопротивления  $T_M$  и величиной магнитосопротивления. Было показано, что трехмерное сжатие кристаллической решетки увеличивает амплитуду вероятности перескока в модели двойного обмена, что ведет к увеличению температуры Кюри ( $T_c$ ), в то же время двухосные искажения ян-телеровского типа вызывают усиление локализации электронов и уменьшают  $T_c$  [7–10]. Существенное влияние на магнитные свойства пленок оказывают эффекты фазового расслоения и наличия немагнитного слоя на границе подложка–пленка [11], которые наиболее сильно проявляются в очень тонких пленках (менее 10 nm). Нестехиометрия по кислороду может оказать сильное

воздействие на магнитные и транспортные параметры манганитных пленок [5].

Манганитные пленки, для которых температура Кюри  $T_c$  близка к комнатной, особенно привлекательны для практических применений. Ферромагнитный фазовый переход для однофазного кристалла  $\text{La}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$  (LBMO) происходит при  $T_c = 345$  K [12]. В монокристалле LBMO наблюдалась гиганская магнитострикция (до  $4 \cdot 10^{-4}$ ) при температуре, равной температуре Кюри [13]. В пленках LBMO при изменении напряженности пленки возникают множественные резистивные состояния, которые модулируются магнитным полем в широком температурном диапазоне [14]. Это вызвано сильной связью спиновых и зарядовых степеней свободы [13–16].

В данной работе представлены результаты экспериментального исследования электронных транспортных и СВЧ — магнитных параметров эпитаксиальных пленок  $\text{La}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$  (LBMO), на подложки с разными параметрами кристаллической структуры. Были выбраны подложки с рассогласованием кристаллографических параметров решеток материала подложки и LBMO-пленки от 0.13 до 3.2%. За счет использования одинакового режима напыления удается избежать влияния прочих факторов (исключая напряженности пленок) на магнитные и транспортные характеристики пленок. Изучены зависимости электрической проводимости, температуры ферромагнитного перехода и намагниченности пленок от напряженности, вызванной взаимодействием с подложкой.

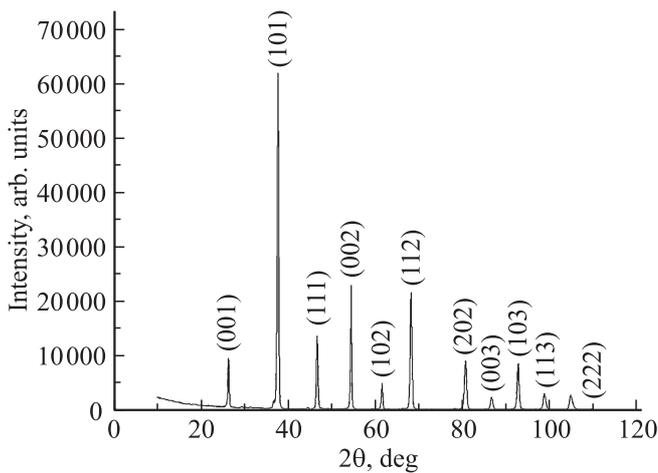


Рис. 1.  $2\Theta/\omega$  дифрактограмма мишени LBMО, используемой для лазерной абляции.

## 2. Методика эксперимента и экспериментальные образцы

Эпитаксиальные LBMО-пленки толщиной 40–150 nm напылялись на подложки (001) LaAlO<sub>3</sub> (LAO), (001) SrTiO<sub>3</sub> (STO), (110) NdGaO<sub>3</sub> (NGO), (001) ((LaAlO<sub>3</sub>)<sub>0.3</sub> + (Sr<sub>2</sub>AlTaO<sub>6</sub>)<sub>0.7</sub>) (LSAT) размером  $5 \times 5 \times 5 \text{ mm}^3$  с помощью лазерной абляции во внеосевой (off axis) геометрии при температуре 600–800°C и давлении кислорода 0.2–0.5 mBar. Мишени изготавливались из смеси порошков La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, BaCO<sub>3</sub> и MnCO<sub>3</sub> по керамической технологии. Использовался стехиометрический состав смеси для проведения синтеза. После перемешивания полученный порошок прессовался в таблетки ( $P_{\text{pres.}} = 1 \text{ T/cm}^2$ ), затем проводилась термообработка при 900°C (22 h) и при 1000°C (22 h) с промежуточным измельчением и повторным прессованием. После завершения синтеза для приготовления мишеней полученный порошок смешивался со связкой (парафин, растворенный в гексане, массовая доля гексана — 5%) и высушивался при температуре 120°C в течение 2 h. После сушки смесь повторно измельчали и прессовали в таблетки диаметром 12 mm и толщиной 4 mm (удельное сопротивление пресса  $2 \text{ t/cm}^2$ ). Далее таблетки спекались при 1050°C в течение 24 h.

На рис. 1 показана  $2\Theta/\omega$  дифрактограмма для мишени. В псевдокубическом представлении параметр решетки при стехиометрическом составе по кислороду можно считать равным  $a_f = 0.390 \text{ nm}$  [12]. Примесь в мишени в виде окисла BaMnO<sub>3</sub> составляла 2.5%.

Сопротивление пленок изучалось четырехзондовым методом, исключаяющим влияние контактного сопротивления. Контактные площадки изготавливались катодным напылением Pt через металлическую маску.

Кристаллографические параметры пленок и подложек определялись с помощью 4-х кругового рентгеновского дифрактометра измерением рентгеновских дифрак-

тограмм в режиме  $2\Theta/\omega$  и  $\varphi$ -сканирования, а также измерением кривых качания.

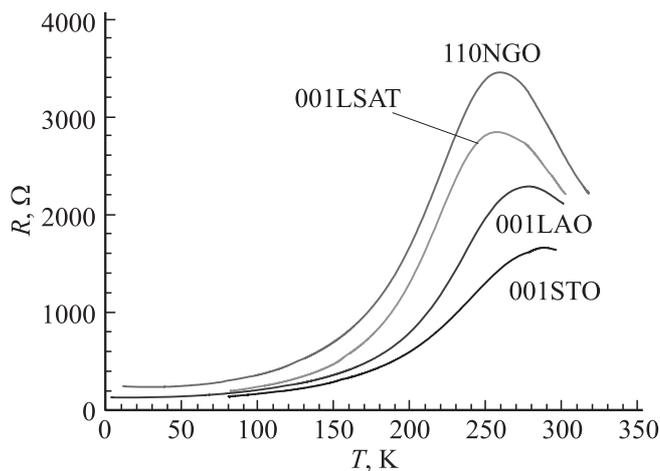
Магнитные характеристики измерялись посредством магнитного резонанса. Спектры магнитного резонанса снимались на ЭПР-спектрометре ER-200 фирмы Bruker, работающем в трехсантиметровом диапазоне электромагнитных волн (частота 9.76 GHz). При записи сигналов использовалось синхронное детектирование на частоте модуляции внешнего магнитного поля, величина которой составляла 100 kHz. Исследуемые образцы располагались в СВЧ-резонаторе спектрометра таким образом, что плоскость образца всегда была параллельна направлению постоянного внешнего магнитного поля и магнитной составляющей поля СВЧ (параллельная ориентация). Параллельность плоскости образцов постоянному магнитному полю контролировалась по минимуму резонансного значения поля ферромагнитного резонанса (ФМР). Такое расположение образцов исключало изменение спектров магнитного резонанса из-за анизотропии формы при вращение образцов вокруг оси, перпендикулярной плоскости образцов.

## 3. Электрофизические параметры

Выращенные LBMО-пленки были ориентированы как относительно нормали к плоскости подложки, так и относительно выделенного направления в плоскости подложки. Параметр межплоскостного расстояния в пленках LBMО вдоль нормали к плоскости подложки  $a_{\perp}$  и постоянная решетки подложки  $a_s$  определялись по  $2\Theta/\omega$  дифрактограммам рентгеновского сканирования. Параметры  $a_{\perp}$  пленок LBMО сильно зависят от  $a_s$  подложки. Двуосные напряжения в плоскости подложки приводят к искажению кристаллической решетки пленок в перпендикулярном направлении [17]. Следовательно, выращенные манганитные пленки находятся под действием механических напряжений, вызванных взаимодействием с подложкой.

Значения возникающих в пленке напряжений в плоскости подложки  $\varepsilon_{\parallel} = (a_{\parallel} - a_{\text{LBMО}})/a_{\text{LBMО}}$  и в перпендикулярном направлении  $\varepsilon_{\perp} = (a_{\perp} - a_{\text{LBMО}})/a_{\text{LBMО}}$  составляли значение  $-3.7\%$  и  $0.41\%$  соответственно для пленок LBMО/LAO. Сжимающие искажения в плоскости подложки для LBMО-пленок, напыленных на LAO подложки, увеличивают межплоскостное расстояние  $a_{\perp}$ .

При малых искажениях решетки температура Кюри ( $T_c$ ) и другие магнитнотранспортные параметры манганитов зависят от двух параметров:  $\varepsilon_b = 2\varepsilon_{\parallel} + \varepsilon_{\perp}$ , относительного изменения объема элементарной ячейки, для LBMО/LAO равного 0.0699 и двуосного искажения  $\varepsilon^* = (\varepsilon_{\perp} - \varepsilon_{\parallel})\sqrt{2/3}$  равного 0.142. Объемные искажения решетки приводят к увеличению или уменьшению  $T_c$  в зависимости от знака искажений, а двуосные — всегда вызывают уменьшение  $T_c$  [10,16].



**Рис. 2.** Температурные зависимости сопротивлений пленок LBM0 толщиной 150 nm, напыленных на подложки из (001) STO, (110) NGO, (001) LSAT, (001) LAO.

На температурных зависимостях сопротивления всех исследованных пленок с уменьшением температуры ниже комнатной наблюдался пик сопротивления при  $T = T_M$ , типичное для манганитов (см. рис. 2). Уменьшение сопротивления при  $T \leq T_M$  скорее всего вызвано увеличением площади проводящих ферромагнитных областей. При низких температурах ( $T < 100$  K) удельное сопротивление всех образцов выходило на асимптотическое значение  $\rho = \rho_0$ . Независящее от температуры значение  $\rho_0$  определяется процессами рассеяния на примесях, дефектах, границах зерен, спиновых волнах и доменных стенках [15,17,18].

Наибольшее значение  $T_M = 283$  K наблюдалось для LBM0, выращенных на подложках STO. Однако даже в случае малого рассогласования подложки и пленки равного  $-0.13\%$ ,  $T_M$  пленки на несколько градусов ниже значений для стехиометрических монокристаллов LBM0. Возможно, понижение  $T_M$  обусловлено относительно низкой концентрацией носителей в пленках LBM0 из-за уменьшения содержания Ва [16]. Действительно, как было показано в работе [19], в кристаллах  $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$  с меньшим содержанием Ва ( $x \leq 0.2$ )  $T_M$  на несколько десятков градусов меньше, чем при оптимальном составе ( $x = 0.3$ ).

При  $T < T_M$  сопротивление манганитных пленок зависит как от рассеяния носителей на примесях и дефектах, так и от интенсивности электрон-электронного и электрон-магнонного взаимодействий. Согласно [20–22], температурная зависимость сопротивления манганитной пленки может быть представлена в виде

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

где  $\rho_0$  — вклад в сопротивление структурных дефектов,  $\rho_1$  — определяется электрон-электронным рассеянием,  $\rho_2$  — рассеянием электронов на магнонах.

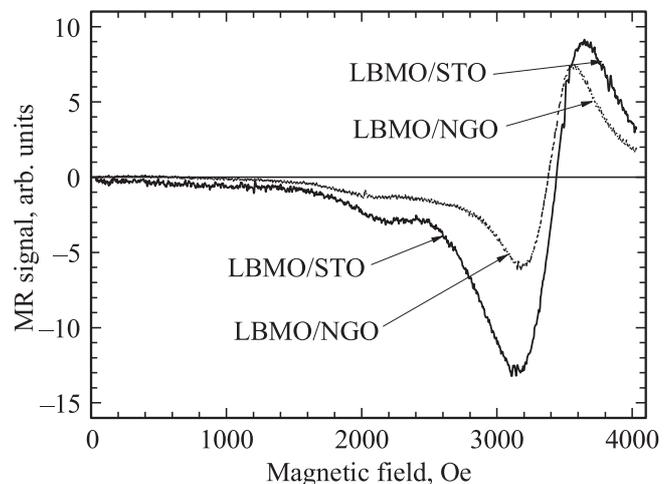
Наименьшее значение  $\rho_0 = 2.3 \cdot 10^{-3}$  cm наблюдается для пленок LBM0/STO, которые выращены на подложках STO, имеющих наименьшее рассогласование кристаллической решетки подложки и пленки. Полученные значения  $\rho_0$  в несколько раз больше, чем для монокристаллов [23]. В пленках LBM0/LAO увеличение  $\rho_0$  может быть обусловлено двойникованием подложки, приводящее к уширению кривой качания. Зависимость  $\rho \propto T^{4.5}$  действительно наблюдалась для манганитных пленок  $\text{La}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{MnO}_3$ , напыленных на (001)LSAT подложки [24]. В то же время доминирование члена  $T^2$  наблюдалось в пленках LSMO [3]. Небольшое увеличение значения  $R(T)$  при  $T < 50$  K может быть вызвано вкладом в сопротивление, пропорциональным  $T^{1/2}$  вызванным кулоновским взаимодействием носителей [15]. Анализ температурных зависимостей сопротивления наших пленок показал, что в области температур (100–250 K)  $\rho(T)$  пленок LBM0/STO с хорошей точностью описывается выражением (1) при значениях  $\rho_1 = 9 \cdot 10^{-9} \Omega \cdot \text{cm} \cdot \text{K}^{-2}$  и  $\rho_2 = 4 \cdot 10^{-13} \Omega \cdot \text{cm} \cdot \text{K}^{-4.5}$  при  $\rho_0 = 2.3 \cdot 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ .

В области высоких температур  $T > T_M$  температурная зависимость сопротивления манганитных пленок определяется процессами активации [25].

#### 4. Ферромагнитный резонанс в LBM0-пленках

Спектры магнитного резонанса снимались как с целью определения температуры перехода парамагнетик-ферромагнетик, так и для исследования анизотропии намагниченности в плоскости пленок. На рис. 3 приведены спектры ФМР при комнатной температуре для пленок LBM0, выращенных на двух типах подложек.

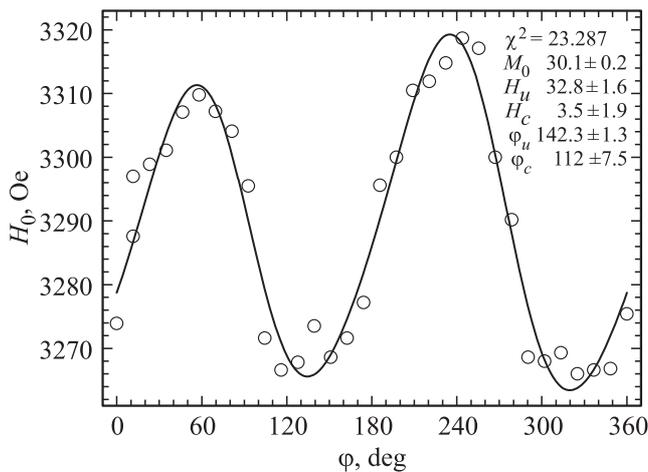
Формы всех кривых ФМР при комнатной температуре не удается описать одной линией Лоренца. Этот факт



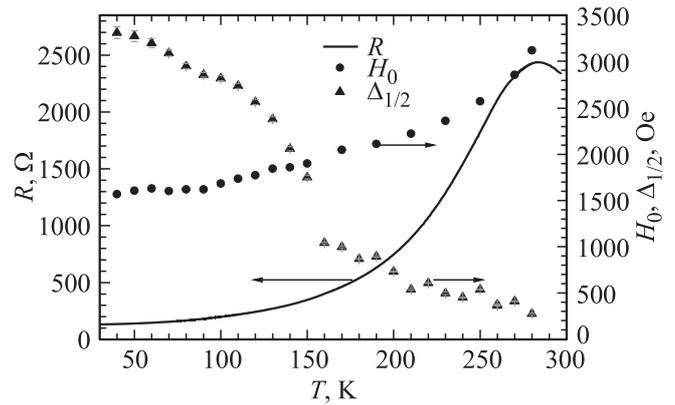
**Рис. 3.** Спектры ферромагнитного резонанса для двух исследованных структур, измеренные при комнатной температуре в параллельной ориентации.

однозначно указывает на неоднородность ферромагнитных фаз в пленках. Поскольку напряжение пленок может постепенно падать с увеличением толщины, а  $T_c$ , а значит и намагниченность зависят от напряженности, то разные ферромагнитные фазы, скорее всего относятся к слоям пленки с разной напряженностью. Различие значений резонансных полей для различных частей неоднородной пленки не превышало ширины линии ФМР  $\Delta_{1/2}$ . Немагнитный слой, который согласно [26] находится на границе пленка-подложка, не оказывает заметного влияния на ФМР.

На рис. 4 приведена угловая зависимость значения внешнего магнитного поля, в котором наблюдается резонансный сигнал,  $H_0$  для пленки LSMO/NGO, снятая при комнатной температуре и при вращении образца на угол  $\varphi$  вокруг нормали к плоскости пленки. Угол  $\varphi$  отсчитывался от одной из граней подложки. Постоянное магнитное поле и магнитная составляющая поля СВЧ все время находились в плоскости пленки. Поскольку подложка с пленкой представляли собой квадратные пластины  $5 \times 5 \text{ mm}$  при толщине пленки  $150 \text{ nm}$ , влияние анизотропии формы образца минимально, и весь сдвиг резонансного поля обусловлен плоскостной магнитной анизотропией пленки LBMО. Угловая зависимость описывалась соотношением, учитывающим магнитные одноосную и кубическую плоскостные анизотропии [27]. Видно, что используемое соотношение достаточно хорошо согласуется с экспериментальными данными. В результате были определены величина намагниченности  $M_0$ , направления осей легкого намагничивания  $\varphi_u$  и  $\varphi_c$ , а также значения полей одноосной  $H_u$  и кубической  $H_c$  анизотропии, которые связаны с константами анизотропии  $K_u$  и  $K_c$  соотношением  $H_A = 2K_A/M_0$ .



**Рис. 4.** Угловая зависимость резонансного значения магнитного поля  $H_0$  для пленок: LSMO/NGO, снятая при комнатной температуре и при вращении образца вокруг нормали к плоскости пленки. Сплошная линия описывает плоскостную магнитную анизотропию с подгонными параметрами, показанными на вставке.



**Рис. 5.** Температурные зависимости сопротивления ( $R$ ) резонансного значения магнитного поля ( $H_0$ ) и ширины линии ФМР ( $\delta_{pp}$ ) для пленки LBMО/NGO.

На рис. 5 представлены температурные зависимости сопротивления, значения  $H_0$  для пленки LBMО/NGO и ширины линии ФМР. Величина  $H_0$  уменьшается из-за роста намагниченности LBMО-пленки. Температура Кюри определялась по точке перегиба зависимости  $H_0(T)$ . В то же время с уменьшением температуры увеличивается ширина линии ФМР. Обычно в манганитах ширина линии ФМР уменьшается с температурой [28]. Возможно увеличение ширины линии вызвано сильным взаимодействием носителей с магнонами, которое отсутствует в пленках LSMO/NGO [27–29].

## 5. Заключение

Исследованы эпитаксиальные манганитные лантан-бариевые пленки, напыленные на подложки четырех типов, которые обеспечивают сжатие кристаллической решетки пленок. Температурная зависимость сопротивления всех пленок при низкой температуре хорошо описывается степенным многочленом, учитывающим влияние рассеяния на дефектах и примесях, а также электрон-электронное и электрон-магнонное взаимодействия. Линия ферромагнитного резонанса пленок не описывается одной линией Лоренца, что указывает на наличие нескольких ферромагнитных фаз в объеме пленок. С уменьшением температуры наблюдается рост ширины линии ФМР, который отсутствует в LSMO-пленках. Слабая (порядка 0.3%) анизотропия подложки из NGO приводит к анизотропии напряженности пленки, а та, в свою очередь, вызывает наблюдаемую при комнатной температуре анизотропию магнитных свойств пленок в плоскости подложки.

Авторы благодарны А.В. Климову, К.И. Константиану, А.М. Петржику, Е.А. Свиридовой, А.В. Шадрину за полезное обсуждение полученных результатов и помощь при проведении исследований.

## Список литературы

- [1] A.-M. Haghiri-Cosnet, J.P. Renard. *J. Phys D* **36**, R127 (2003).
- [2] Zh. Huang, G.Y. Gao, Zh.Zh. Yin, X.X. Feng, Y.Zh. Chen, X.R. Zhao, J.R. Sun, W.B. Wu. *J. Appl. Phys.* **105**, 113919 (2009).
- [3] Г.А. Овсянников, А.М. Петржик, И.В. Борисенко, А.А. Климов, Ю.А. Игнатов, В.В. Демидов, С.А. Никитов. *ЖЭТФ* **135**, 56 (2009).
- [4] P.R. Sagdeo, N.P. Lalla, A.V. Narlika, D. Prabhakaran, A.T. Boothroyd. *Phys. Rev. B* **78**, 174106 (2008).
- [5] P. Orgiani, A. Guarino, C. Aruta, C. Adamo, A. Galdi, A.Yu. Petrov, R. Savo, L. Maritato. *J. Appl. Phys.* **101**, 033904 (2007).
- [6] P. Murugavel, T.W. Noh, J.G. Yoon. *J. Appl. Phys.* **95**, 2536 (2004).
- [7] Y. Lu, J. Klein, C. Hofener, B. Wiedenhorst, J.B. Philipp, F. Herbstritt, A. Marx, L. Alff, R. Gross. *Phys. Rev. B* **62**, 15806 (2000).
- [8] Y. Chen, B.G. Ueland, J.W. Lynn, G.L. Bychkov, S.N. Barilo, Y.M. Mukovskii. *Phys. Rev. B* **78**, 212301 (2008).
- [9] F. Tsui, M.C. Smoak, T.K. Nath, C.B. Eom. *Appl. Phys. Lett.* **76**, 2421 (2000).
- [10] A.J. Millis, T. Darling, A. Migliori. *J. Appl. Phys.* **83**, 1588 (1998).
- [11] M. Bibes, S. Valencia, L. Balcells, B. Martinez. *Phys. Rev. B* **66**, 134416 (2002).
- [12] H.L. Ju, J. Gopalakrishnan, J.L. Peng, Qi Li, G.C. Xiong, T. Venkatesan, R.L. Greene. *Phys. Rev. B* **51**, 6143 (1995).
- [13] Р.В. Демин, Л.И. Королева, А.З. Муминов, Я.М. Муковский. *ФТТ* **48**, 305 (2006).
- [14] W. Zhou, Y. Xiong, Z. Zhang, D. Wang, W. Tan, Q. Cao, Z. Qian, Y. Du. *ACS Appl. Mater. Interface* **8**, 5424 (2016).
- [15] P. Orgiani, C. Adamo, C. Barone, A. Galdi, S. Pagano, A.Yu. Petrov, O. Quaranta, C. Aruta, R. Ciancio, M. Polichetti, D. Zola, L. Maritato. *J. Appl. Phys.* **103**, 093902 (2008).
- [16] Ю.А. Бойков, Т. Клаесон. *ЖТФ*, **84**, 82 (2014).
- [17] Y. Suzuki, H.Y. Hwang, S-W. Cheong. *J. Appl. Phys.* **83**, 7064 (1998).
- [18] G.J. Snyder, R. Hiskes, S. DiCarolis, M.R. Beasley, T.H. Geballe. *Phys. Rev. B* **53**, 14434 (1996).
- [19] J. Zhang, H. Tanaka, T. Kanki, J.-H. Choi, T. Kawai. *Phys. Rev. B* **64**, 184404 (2001).
- [20] K. Kubo, N. Ohata. *J. Phys. Soc. Jpn.* **33**, 21 (1972).
- [21] Ю.А. Бойков, И.Т. Серенков, В.И. Сахаров, Т. Клаесон, А. Калабухов, В.В. Афросимов. *ФТТ* **55**, 1928 (2013).
- [22] S.V. Pietambaram, D. Kumar, R.V. Singh, C.B. Lee, V.S. Kaushik. *J. Appl. Phys.* **86**, 3317 (1999).
- [23] W. Jiang, X.Z. Zhou, G. Williams, Y. Mukovskii, K. Glazyrin. *Phys. Rev. B* **77**, 064424 (2008).
- [24] Ю.А. Бойков, В.А. Данилов. *ФТТ* **50**, 92 (2008).
- [25] N.G. Vebenin, R.I. Zainullina, V.V. Mashkautsan, V.V. Ustinov, Ya.M. Mukovskii. *Phys. Rev. B* **69**, 104434 (2004).
- [26] Yan Wu, Y. Suzuki, U. Rudiger, J. Yu, A.D. Kent, T.K. Nath, C.B. Eom. *Appl. Phys. Lett.* **75**, 2295 (1999).
- [27] V.V. Demidov, G.A. Ovsyannikov, A.M. Petrzhik, I.V. Borisenko, A.V. Shadrin, R. Gunnarsson. *J. Appl. Phys.* **113**, 163909 (2013).
- [28] R. von Helmolt, J. Wecker, B. Holzapfel, L. Schultz, K. Samwer. *Phys. Rev. Lett.* **71**, 2331 (1993).
- [29] S.E. Lofland, S.M. Bhagat, H.L. Ju, G.C. Xiong, T. Venkatesan, R.L. Greene, S. Tyagi. *J. Appl. Phys.* **79**, 5166 (1996).