

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ СВИДЕТЕЛЬСТВА МАГНИТНО-ДВУХФАЗНОГО СОСТОЯНИЯ В ТОНКИХ ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ ПЛЕНКАХ $\text{Re}_{0.6}\text{Ba}_{0.4}\text{MnO}_3$ ($\text{Re} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Gd}$)

*О. Ю. Горбенко, Р. В. Демин, А. Р. Кауль, Л. И. Королева**

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

*Р. Шимчак**, Г. Шимчак**, М. Баран***

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

Поступила в редакцию 9 октября 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. Получены следующие экспериментальные свидетельства магнитно-двухфазного ферро- и антиферромагнитного состояний в указанных пленках: 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 кЭ; зависимость $M(T)$ в сильных магнитных полях близка к линейной, а для состава с Gd подчиняется функции Ланжевена для суперпарамагнетиков с моментом кластера $22\mu_B$; петли гистерезиса FC-образцов смещены по оси полей. Из этого смещения оценен обменный интеграл $|J| = 10^{-6}$ эВ, описывающий связь Mn–O–Mn через поверхность раздела ферро- и антиферромагнитных фаз. Он оказался на 2 порядка меньше, чем отрицательный обменный интеграл между ферромагнитными слоями в ReMnO_3 , что делает присутствие переходного слоя на указанной границе маловероятным. Кривые температурной зависимости электросопротивления и магнитосопротивления обнаруживают максимум вблизи точки Кюри T_C , и в максимуме магнитосопротивление достигает колоссальной величины; это указывает на то, что магнитно-двухфазное состояние в них вызвано сильным s - d -обменом.

PACS: 75.50.Pp, 72.20.Mu

1. ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время много внимания уделяется изучению манганитов $\text{Re}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ (Re — редкоземельный ион, A — Ca, Sr, Ba) из-за колоссального магнитосопротивления, наблюдавшегося в части 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 $x = 0.2, 0.33$ [1–3], в которых магнитосопротивление R_0/R_H достигало примерно 50 % при комнатной температуре и магнитном поле $H = 0.8$ Тл для первого состава и 5 Тл — для второго. В работе [4] указывалось, что магнитосопротивление соединения с $x = 0.33$ сильно зависит от нестехиометрии по кислороду. Очевидно, что сис-

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

**R. Szymczak, H. Szymczak, M. Baran

тема $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ представляет большой интерес, так как в ней наблюдались очень высокие точки Кюри до 362 К в составе с $x = 0.3$ [5–7]. Такое высокое значение температуры Кюри T_C является 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 между А-катионами (Re^{3+} и Ba^{2+}), который уменьшает T_C [10].

В настоящее время нет единого мнения о кристаллической структуре соединений $\text{Re}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$. Так, в составах с $0.2 \leq x \leq 0.4$ системы $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ Радаэлли с соавт. [6] наблюдали гексагональную структуру $R\bar{3}c$, а Барнабэ с соавт. [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 сложную кристаллическую структуру, 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 BaMnO_3 . По мнению авторов работы [12], это вызвано тем, что из-за большого размера иона Ba^{2+} кубическая структура при $x \geq 0.35$ не может аккумулировать ионы Ba^{2+} .

В данной работе была поставлена задача исследовать кристаллографические, магнитные и электрические свойства тонких эпитаксиальных пленок $\text{Re}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ ($\text{Re} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Gd}$) и объяснить их особенности на основе современной теории магнитных полупроводников. Только пленки $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ были описаны ранее в литературе [1–3]. Пленки $\text{Re}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ с другими редкоземельными элементами впервые получены и охарактеризованы в нашей работе.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДИКИ

Все пленки были получены с использованием метода химического осаждения из паровой фазы (метод МОСVD) с использованием аэрозольного источника паров летучих металлоорганических соединений. Аэрозоль производили с помощью ультразвукового источника из раствора в диглиме (суммарная концентрация металлоорганических соединений в растворе 0.02 моль/л). Соединения $\text{R}(\text{thd})_3$ ($\text{R} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Gd}$), $\text{Mn}(\text{thd})_3$ и $\text{Ba}(\text{thd})_2(\text{Phen})_2$, где

thd — 2,2,6,6-тетраметилгептан-3,5-дионат, Phen — о-фенантролин, использовались в качестве исходных летучих соединений. Осаждения проводились в реакторе с индуктивным нагревом подложкодержателя при 800 °С, парциальном давлении кислорода 3 мбар и общем давлении 6 мбар. Скорость осаждения составляла 1 мкм/ч. Толщина пленок была в диапазоне 300–400 нм. Использовались монокристаллические подложки (001) SrTiO_3 и (001) $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$. Полученные пленки были охарактеризованы методами сканирующей электронной микроскопии с рентгеноспектральным микроанализом и рентгеновской дифракции.

Намагниченность тонких пленок определялась с помощью СКВИД-магнетометра, а электросопротивление — четырехточечным методом.

3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Структурная характеристика пленок

Пленки на подложке (001) SrTiO_3 по данным рентгеновской дифракции являлись однофазными перовскитами с эпитаксиальным ростом по способу «куб-на-куб». Псевдокубический параметр решетки перовскитной фазы монотонно уменьшался 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 или орторомбического искажений, встречающихся среди структур перовскитных манганитов редкоземельных элементов, описанных в литературе. Повышение симметрии до кубической можно объяснить возрастанием параметра беспорядка при уменьшении ионного радиуса редкоземельного элемента (и соответственно увеличении различия величин ионных радиусов редкоземельных элементов 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 двух ориентаций —

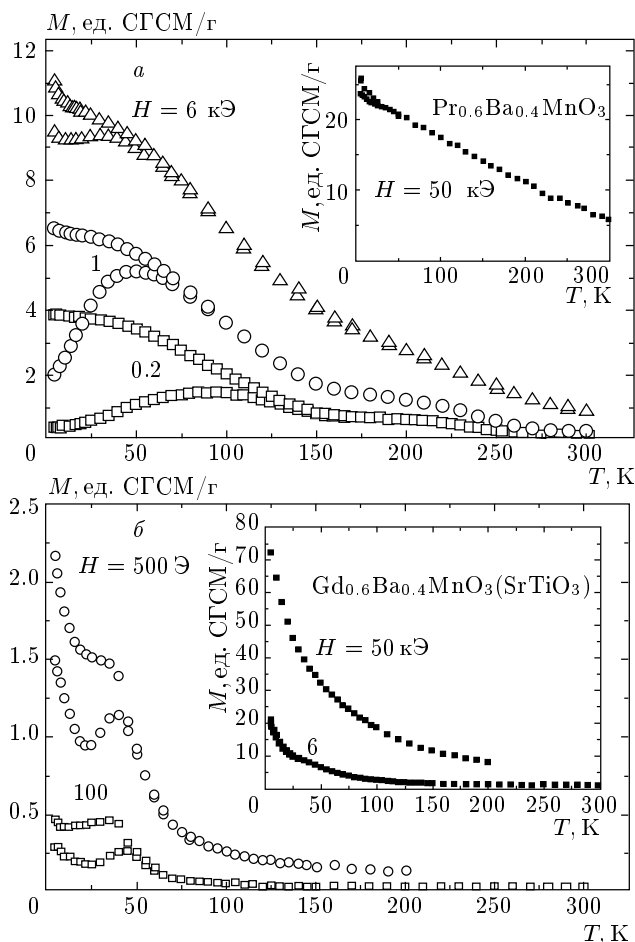


Рис. 1. Температурная зависимость намагниченности тонких пленок $\text{Re}_{0.6}\text{Ba}_{0.4}\text{MnO}_3$ (*a*) $\text{Re} = \text{Pr}$ и (*б*) $\text{Re} = \text{Gd}$ на подложках SrTiO_3 в разных магнитных полях. Места раздвоения кривых: верхняя кривая — пленка охлаждалась в магнитном поле, при этом измерялась ее намагниченность; нижняя кривая — пленка охлаждалась до 5 К в отсутствие магнитного поля и при нагревании измерялась ее намагниченность

(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.

3.2. Магнитные свойства

На рис. 1 представлена температурная зависимость намагниченности $M(T)$ в разных магнитных

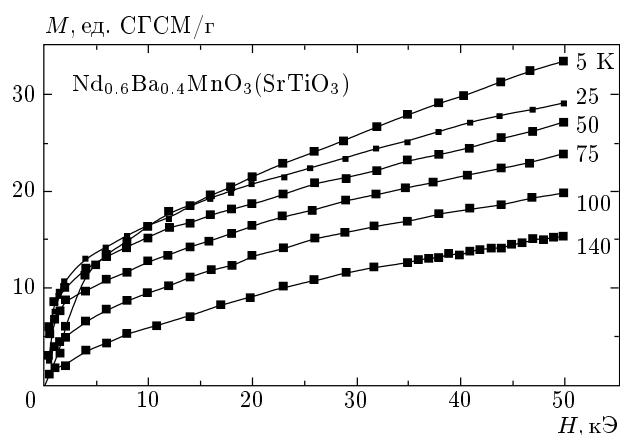


Рис. 2. Изотермы намагниченности при разных температурах тонкой пленки $\text{Nd}_{0.6}\text{Ba}_{0.4}\text{MnO}_3$ на подложке SrTiO_3

полях пленок PrBaMnO и GdBaMnO . Кривые $M(T)$ пленок LaBaMnO и NdBaMnO на подложке SrTiO_3 и пленки NdBaMnO на подложке $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ очень похожи на наблюдавшиеся у пленки PrBaMnO на подложке из SrTiO_3 и показанные на рис. 1а. Кривые $M(T)$ были получены двумя способами: верхние кривые при каждом поле H — образец охлаждался от $T = 300$ К до $T = 5$ К в этом магнитном поле и затем измерялась намагниченность при нагреве образца; нижние кривые — образец охлаждался в отсутствие поля и затем измерялась его намагниченность при нагревании. Видна разница между намагниченностями образца, охлажденного в поле (FC-образец), и образца без поля (ZFC-образец). У FC-образца намагниченность выше, чем у ZFC-образца; и эта разница 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 $M(T)$ для ZFC- и FC-образцов сливаются. В сильном поле максимум на кривых $M(T)$ ZFC-образца уже не наблюдается, тем не менее разница между кривыми ZFC- и FC-образцов сохраняется вплоть до максимальных полей измерения $H = 50$ кЭ (за исключением пленки GdBaMnO , у которой эта разница исчезает при $H < 6$ кЭ).

На рис. 2 приводятся изотермы намагниченности FC-образцов пленок NdBaMnO на подложке SrTiO_3 . Изотермы намагниченности для других исследованных в данной работе пленок похожи на приведенные на рис. 2. Как видно на этом рисунке, кривые $M(H)$ представляют собой суперпозицию небольшой спон-

Таблица. 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) $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$

Re	La (SrTiO_3)	Pr (SrTiO_3)	Nd (SrTiO_3)	Nd { $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ }	Gd (SrTiO_3)
$\mu_{exp}, \mu_B/\text{форм. ед.}$	1.93	1.15	1.52	1.35	3.28
$\mu_{th}, \mu_B/\text{форм. ед.}$	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
$\Delta H, \text{Э}$	57	400	230	300	380
$K_u, \text{эрг}/\text{см}^3$	10^4	$1.9 \cdot 10^4$	$1.2 \cdot 10^4$	$3.2 \cdot 10^4$	$2.7 \cdot 10^4$
$T'_C (H = 100 \text{ Э}), \text{К}$	283	160	142	145	75
$T'_C (H = 6 \text{ кЭ}), \text{К}$	308	213	170	210	26
$T'_C (H = 50 \text{ кЭ}), \text{К}$	373	369	260		50
$T_f (H = 100 \text{ Э}), \text{К}$	100	95	73	75	
$T_f (H = 6 \text{ кЭ}), \text{К}$	50	50	41	38	
$T_f (H = 50 \text{ кЭ}), \text{К}$	30	33		33	
$T_{\rho(max)}, \text{К}$	284	116			

танной намагниченности и линейной по полю намагниченности, характерной для антиферромагнетика. Экстраполяцией линейной части кривых $M(H)$ до пересечения с осью M была определена эта спонтанная намагниченность, из которой был рассчитан магнитный момент на химическую формулу μ_{ex} ($\mu_B/\text{форм. ед.}$). Величины μ при $T = 5 \text{ К}$ всех изученных в данной работе пленок приводятся в таблице. В ней также приводятся величины теоретических магнитных моментов μ_{th} ($\mu_B/\text{форм. ед.}$), рассчитанных для трех случаев упорядочения спинов ионов Mn^{3+} , Mn^{4+} и Re^{3+} : первая цифра — учитывается ферромагнитное упорядочение только между спинами ионов Mn^{3+} и Mn^{4+} ; вторая цифра — спины ионов Mn^{3+} , Mn^{4+} и Re^{3+} упорядочены ферромагнитно; третья цифра — спины Re^{3+} и ферромагнитно упорядоченных спинов Mn^{3+} и Mn^{4+} упорядочены антиферромагнитно. При этом использовались следующие чисто спиновые значения магнитных моментов ионов: $2\mu_B$ у Pr^{3+} , $3\mu_B$ у Nd^{3+} и $7\mu_B$ у Gd^{3+} . Как видно в таблице, μ_{exp} много меньше μ_{th} у всех исследованных пленок. Этот экспериментальный факт также свидетельствует в пользу магнитно-двухфазного состояния в рассматриваемых пленках.

У пленок с $\text{Re} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$ зависимость $M(T)$ в сильных полях близка к линейной (это иллюстрирует рис. 1а для пленки с $\text{Re} = \text{Pr}$), что не свойственно ферромагнетикам. Известно, что для ферромагнетиков зависимость $M(T)$ подчиняется функции Брилле

люэна [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 точка Кюри часто определяется путем экстраполяции наиболее крутой части кривой $M(T)$ на ось температур, хотя при этом получается, вообще говоря, некоторая характеристическая температура T'_C , близкая к T_C . Если определять температуру Кюри рассматриваемых в данной работе пленок таким способом, то величина T'_C будет сильно зависеть от величины поля, в котором она измеряется. Полученные таким путем значения T'_C приводятся в таблице. Видно, что величина T'_C у всех исследованных пленок сильно возрастает с ростом H . Например, для пленки LaBaMnO величина T'_C , определенная в поле 100 Э, равна 283 К, а в поле 50 кЭ — 373 К, т.е. на 90 К больше. В магнитно-однородных магнетиках со спонтанной намагниченностью, например в ферромагнетиках, эта разница не превышает 10 К.

Как видно на рис. 1б, у пленки GdBaMnO различие между намагниченностями FC- и ZFC-образцов наблюдается лишь в небольших полях, при $H = 6 \text{ кЭ}$ оно уже отсутствует. Форма кривых $M(T)$ этой пленки отличается от показанных на рис. 1а, характерных для других исследованных пленок. В слабых полях, как видно на рис. 1б, на кривых $M(T)$ ZFC-образца после максимума при понижении температуры сначала наблюдается

минимум и затем резкий подъем. На кривой $M(T)$ FC-образца вместо минимума, который был у ZFC-образца, имеет место перегиб и после него — резкое возрастание с дальнейшим понижением температуры. В области $H \geq 6$ кЭ различие между намагниченностями FC- и ZFC-образцов отсутствует, а намагниченность монотонно уменьшается с ростом температуры, не обнаруживая особенностей, наблюдавшихся в области меньших полей. Магнитный момент при 50 кЭ и 5 К равен $3.28\mu_B/\text{форм. ед.}$ В то же время кривые $M(T)$ в полях $H < 6$ кЭ напоминают ферромагнетик с точкой компенсации. В этом случае магнитный момент на формульную единицу μ_{th} при низких температурах должен быть равен разности моментов от ионов Gd^{3+} и ионов марганца, т. е. $0.6\mu_B/\text{форм. ед.}$ Экспериментально наблюдаемый магнитный момент при $H = 500$ Э, где точка компенсации еще наблюдается, не превышает $0.08\mu_B/\text{форм. ед.}$ или в 7.5 раз меньше μ_{th} . Это означает, что лишь часть образца (около 13%) является ферромагнитной, а остальная часть образца антиферромагнитна. Следует заметить, что ферромагнитное состояние с точкой компенсации наблюдалось ранее в родственном соединении $Gd_{0.67}Ca_{0.33}MnO_3$ [16]. О наличии антиферромагнитной фазы в пленке $GdBaMnO$, как указывалось выше, свидетельствуют ее изотермы намагниченности. При $H \geq 6$ кЭ точка компенсации на кривых $M(T)$ уже не наблюдается и намагниченность пленки сильно возрастает, при этом магнитный момент $\mu = 3.28\mu_B/\text{форм. ед.}$ в поле 50 кЭ при 5 К. Этот момент значительно больше момента, который имел бы место при полном ферромагнитном упорядочении образца (как указывалось выше, он равен $0.6\mu_B/\text{форм. ед.}$), но значительно меньше того, который был бы при полном ферромагнитном упорядочении ($7.8\mu_B/\text{форм. ед.}$). По-видимому, в этих полях моменты ионов Gd^{3+} и марганца упорядочены ферромагнитно, однако ферромагнитная фаза занимает лишь часть образца. Из сказанного выше следует, что в фазе со спонтанной намагниченностью пленки $GdBaMnO$, находящейся в магнитно-двухфазном состоянии, происходит переход от ферромагнитного к ферромагнитному упорядочению, индуцированный магнитным полем. Экспериментально полученная кривая $M(T)$ в поле 50 кЭ хорошо аппроксимируется функцией Ланжевена для ансамбля суперпарамагнитных кластеров с моментом ферромагнитного кластера $\mu = 22\mu_B$ и истинной намагниченностью $M_0 = 73.6$ ед. СГСМ/г:

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

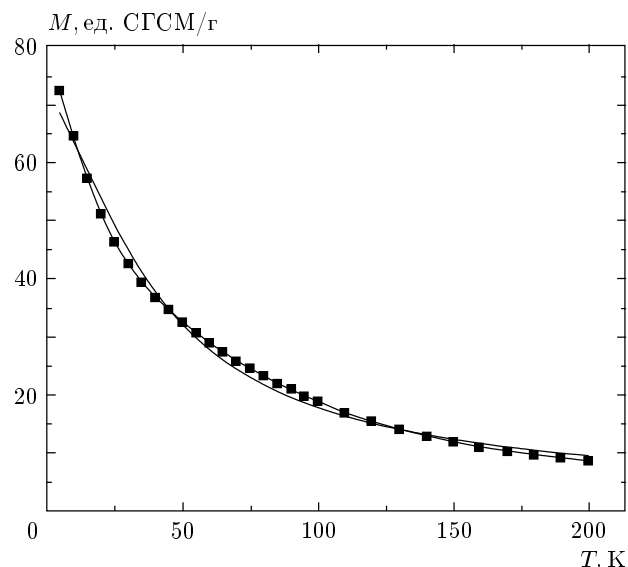


Рис. 3. Температурная зависимость намагниченности тонкой пленки $Gd_{0.6}Ba_{0.4}MnO_3$ на подложке $SrTiO_3$ в магнитном поле 50 кЭ (точки). Сплошная линия: функция Ланжевена для ансамбля суперпарамагнитных кластеров с магнитными моментами $\mu = 22\mu_B$ и истинной намагниченностью $M_0 = 73.6$ ед. СГСМ/г

где M — намагниченность при данной температуре, а M_0 — истинная намагниченность. Это видно на рис. 3, на котором приводятся экспериментальная кривая (точки) и подгоночная кривая $M(T)$ (сплошная линия). Если считать, что в кластере спины ионов Gd^{3+} и марганца упорядочены ферромагнитно, то кластер включает примерно 3 химические формулы. Эти факты свидетельствуют в пользу существования в пленке $GdBaMnO$ ферромагнитно-антиферромагнитно магнитно-двухфазного состояния, при этом момент ферромагнитного кластера равен примерно $22\mu_B$ в магнитном поле 50 кЭ.

В пользу магнитно-двухфазного состояния в рассматриваемых пленках свидетельствуют и смещенные по оси H петли гистерезиса FC-образцов. В качестве примера на рис. 4 приводятся такие смещенные петли для пленок $PrBaMnO$ и $GdBaMnO$. Похожее смещение петли гистерезиса впервые наблюдалось в [17] в частично окисленном кобальте и связывалось с обменным взаимодействием между ферромагнитными частицами кобальта и покрывающими их антиферромагнитными оболочками из CoO . Этому явлению было дано название обменной анизотропии. Позднее наличие смещенных петель ги-

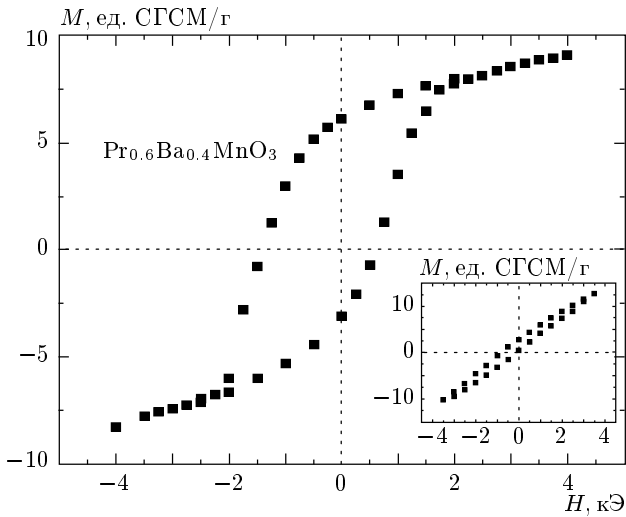


Рис. 4. Петля гистерезиса тонкой пленки $\text{Pr}_{0.6}\text{Ba}_{0.4}\text{MnO}_3$ на подложке SrTiO_3 при 5 К, полученная после охлаждения пленки в магнитном поле 4 кЭ. На вставке: то же самое для тонкой пленки $\text{Gd}_{0.6}\text{Ba}_{0.4}\text{MnO}_3$ на подложке SrTiO_3

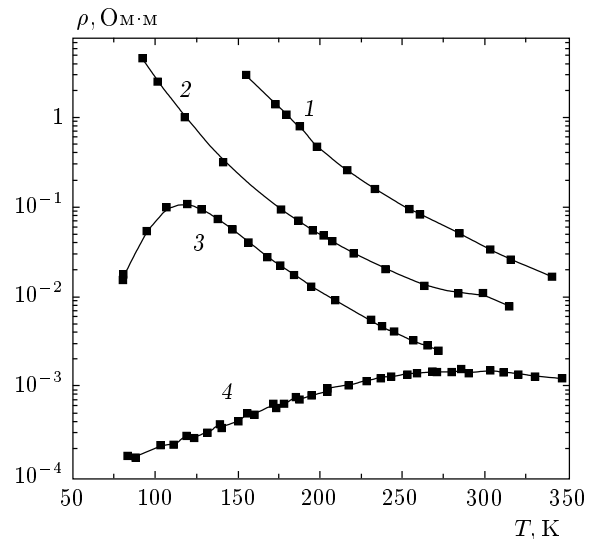


Рис. 5. Температурная зависимость удельного электросопротивления тонких пленок $\text{Re}_{0.6}\text{Ba}_{0.4}\text{MnO}_3$ на подложке SrTiO_3 : $\text{Re} = \text{Gd}$ (кривая 1), Nd (2), Pr (3), La (4)

стерезиса 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 [18] объяснил наблюдаемые им смещенные петли гистерезиса в спиновых стеклах CuMn и AgMn наличием в них неоднородного распределения ионов Mn: обедненные марганцем области он полагал ферромагнитными, а обогащенные — антиферромагнитными, между которыми существует обменное взаимодействие. Обнаруженные нами смещенные петли гистерезиса однозначно указывают на существование в рассматриваемых пленках ферромагнитно-антиферромагнитного магнитно-двухфазного состояния, причем между ферромагнитной и антиферромагнитной областями пленки существует обменное взаимодействие. Из смещения петли гистерезиса

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

где K_u — постоянная обменной анизотропии и M_s — намагниченность насыщения, была вычислена величина постоянной обменной анизотропии K_u для всех перечисленных выше пленок; оказалось, что она порядка 10^4 эрг/см³ (см. таблицу). Из величины K_u можно рассчитать обменный интеграл J , описываю-

щий одну связь Mn–O–Mn через поверхность раздела ферромагнитной и антиферромагнитной фаз пленки, если известна площадь поверхности этого раздела. К сожалению, эти данные отсутствуют в настоящее время.

3.3. 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 в области $T > 78$ К и $H \leq 8.2$ кЭ. Пленки GdBaMnO на SrTiO_3 и NdBaMnO на $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ имели такое высокое электросопротивление из-за малой толщины пленок, что нам не удалось его измерить с помощью четырехточечного метода ниже T_C . На рис. 5 приводятся кривые $\rho(T)$ исследованных в данной работе пленок и 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 максимум, при этом температура максимума на вторых кривых ниже, чем на первых, что типично для магнитных полупроводников. Эти температуры приводятся в таблице. Величины ρ в максимуме у пленок следующие: порядка 10^{-3} Ом·см у PrBaMnO и NdBaMnO и порядка 10^{-5} Ом·см у LaBaMnO . Магнитосопротивление в максимуме очень большое:

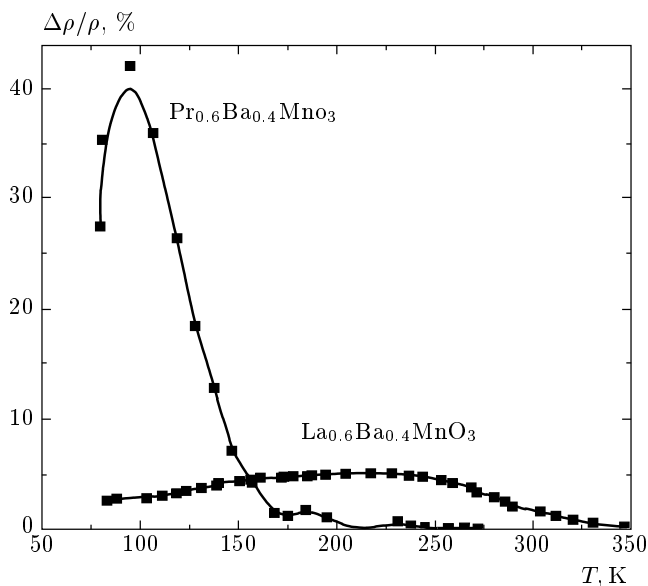


Рис. 6. Температурная зависимость магнитосопротивления тонких пленок $\text{Pr}_{0.6}\text{Ba}_{0.4}\text{MnO}_3$ и $\text{La}_{0.6}\text{Ba}_{0.4}\text{MnO}_3$ в магнитном поле 8.5 кЭ

как видно на рис. 6, оно достигает 43% в пленке PrBaMnO .

Наличие максимумов на кривых и колоссальное магнитосопротивление указывают на существование в указанных пленках магнитно-двухфазного состояния, вызванного сильным $s-d$ -обменом. Очевидно, что эти составы представляют собой антиферромагнитные 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 магнитно-двухфазное состояние: в проводящей ферромагнитной матрице расположены антиферромагнитные кластеры, лишенные носителей заряда — дырок. Это проводящее магнитно-двухфазное состояние вызвано сильным $s-d$ -обменом и описано в обзорах [19]. Для проводящего магнитно-двухфазного состояния характерно резкое возрастание удельного электросопротивления в районе точки Кюри. Здесь имеются два механизма, по которым примесно-магнитное взаимодействие влияет на сопротивление: рассеяние носителей заряда, уменьшающее их подвижность, и образование хвоста их зоны, состоящего из локализованных 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.

Как видно на рис. 5, из всех исследованных пленок у пленки GdBaMnO самое высокое удельное электросопротивление: при $T = 150$ К, которая значительно выше T_C , оно превышает $1 \text{ Ом} \cdot \text{м}$. В нем можно предположить существование изолирующего магнитно-двухфазного состояния: в изолирующей антиферромагнитной матрице располагаются ферромагнитные капли, в которых сосредоточены носители тока (дырки) из-за выигрыша в энергии $s-d$ -обмена [19].

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Перечисленные выше магнитные свойства пленок похожи на магнитные свойства кластерных спиновых стекол. Так, наблюдается различие между намагниченностями FC- и ZFC-образцов (рис. 1), магнитный момент на формульную единицу при 5 К сильно занижен (таблица) 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 температурой, что обычно имеет место для спиновых стекол. В рассматриваемом случае намагниченность FC-образца увеличивается с понижением температуры. У спиновых стекол различие между намагниченностями FC- и ZFC-образцов существует только в области небольших полей, не превышающих единицы килоэрстед; в исследованных нами пленках это различие сохраняется вплоть до максимальных полей измерения 50 кЭ (за исключением пленки GdBaMnO). Эти факты можно объяснить возрастанием объема ферромагнитной фазы магнитно-двухфазного состояния 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 на рис. 2, у исследованных пленок они представляют собой суперпозицию небольшой спонтанной намагниченности и линейной по полю намагниченности, характерной для антиферромагнетика.

Смещенные по оси H петли гистерезиса FC-образцов однозначно указывают на наличие в них магнитно-двухфазного состояния. Хотя это свойство наблюдается и в спиновых стеклах, оно объ-

ясняется только существованием в них ферромагнитной и антиферромагнитной областей и обменного взаимодействия между этими областями, на что впервые указал Кувел [18]. В нашей работе [20] из величины этого смещения ΔH был оценен обменный интеграл J , описывающий одну связь Mn–O–Mn через поверхность раздела ферромагнитной и антиферромагнитной фаз у ряда составов манганитов, находящихся в изолирующем ферромагнитно-антиферромагнитном магнитно-двухфазном состоянии. Оказалось, что $|J| \sim 10^{-6}$ эВ и на 2 порядка меньше, чем величина отрицательного обменного интеграла между ферромагнитными слоями в LaMnO_3 $|J_1| = 5.8 \cdot 10^{-4}$ эВ, полученная из экспериментов по рассеянию нейтронов [21]. Это означало, что на указанной выше границе раздела присутствие слоя со скошенными спинами маловероятно. Поскольку в образце, находящемся в магнитно-двухфазном состоянии, носители заряда сосредоточены в его ферромагнитной фазе и отсутствуют в антиферромагнитной фазе, топология магнитно-двухфазного состояния определяется кулоновскими силами и поверхностной межфазной энергией. Как видно в таблице, объем ферромагнитной фазы соизмерим с объемом антиферромагнитной фазы в пленках LaBaMnO , PrBaMnO и NdBaMnO на подложке SrTiO_3 . Судя по величине ρ , в них имеет место проводящее магнитно-двухфазное состояние и ферромагнитная фаза представляет собой перемишки между антиферромагнитными изолирующими сферами. Поскольку величины K_u одного порядка для исследованных в данной работе пленок, часть из которых находится в проводящем магнитно-двухфазном состоянии, и для образцов манганитов, исследованных в [20] и находящихся в изолирующем магнитно-двухфазном состоянии, можно предположить, что площадь поверхности раздела ферромагнитно-антиферромагнитных фаз одного порядка в обоих случаях и выводы работы [20] распространяются на исследованные в данной работе пленки, т. е. что на указанной выше границе раздела присутствие слоя со скошенными спинами маловероятно.

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

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 03-02-16100).

ЛИТЕРАТУРА

1. R. von Helmolt, J. Wecker, B. Holzapfel, L. et al., *Phys. Rev. Lett.* **71**, 2331 (1993).
2. G. C. Xiong, Q. Li, H. L. Ju et al., *Appl. Phys. Lett.* **66**, 13 (1995).
3. T. Kanki, H. Tanaka, and T. Kawai, *Phys. Rev. B* **224418** (2001).
4. H. L. J. Ju, J. Gopalakrishnan, J. L. Peng et al., *Phys. Rev. B* **51**, 6143 (1995).
5. G. H. Jonker, and J. H. van Santen, *Physica* **16**, 337 (1950); G. H. Jonker, *Physica* **22**, 702 (1956).
6. P. G. Radaelli, M. Marezio, H. Y. Hwang, and C. W. J. Cheong, *Sol. St. Chem.* **122**, 444 (1996).
7. A. Barnabe, F. Millange, A. Maignan et al., *Chem. Mater.* **10**, (1998).
8. F. Millange, A. Maignan, V. Caignaert et al., *Z. Phys. B* **101**, 169 (1996).
9. A. Maignan, Ch. Simon, V. Caignaert et al., *Z. Phys. B* **99**, 305 (1996).
10. L. M. Rodriguez-Martinez and J. P. Attfield, *Phys. Rev. B* **54**, 22 (1996).
11. Z. Jirak, E. Pollet, A. F. Andersen et al., *Eur. J. Solid St. Inorg. Chem.* **27**, 421 (1990).
12. C. Roy and R. C. Budhani, *J. Appl. Phys.* **85**, 3124 (1999).
13. О. Ю. Горбенко, Р. В. Демин, А. Р. Кауль и др., *ФТТ* **40**, 290 (1998).
14. А. И. Абрамович, Л. И. Королева, А. В. Мичурин и др., *ЖЭТФ* **118**, 455 (2000).
15. С. В. Вонсовский, *Магнетизм*, Наука, Москва (1975).
16. G. J. Snyder, C. H. Booth, F. Bridges et al., *Phys. Rev. B* **50**, 6453 (1997).
17. W. H. Meiklejohn and C. P. Bean, *Phys. Rev.* **105**, 904 (1957).
18. J. S. Kouvel, *J. Phys. Chem. Sol.* **21**, 57 (1961); **24**, 795 (1963).
19. Э. Л. Нагаев, *УФН* **166**, 833 (1996); *Phys. Rep.* **346**, 381 (2001).
20. Р. В. Демин, Л. И. Королева, *Письма в ЖЭТФ* **75**, 402 (2002).
21. F. Moussa, M. Hennion, and J. Rodriguez-Carvajal, *Phys. Rev. B* **54**, 15149 (1996).