

# ЭВОЛЮЦИЯ МАГНИТООПТИЧЕСКИХ И ТРАНСПОРТНЫХ СВОЙСТВ ПЛЕНОК $\text{La}_{1-x}\text{Ag}_x\text{MnO}_3$ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ КОНЦЕНТРАЦИИ СЕРЕБРА

Ю. П. Сухоруков<sup>a\*</sup>, Е. А. Ганьшина<sup>b</sup>, Н. Н. Лошкарева<sup>a</sup>, А. Р. Кауль<sup>b</sup>, О. Ю. Горбенко<sup>b</sup>,  
А. В. Телегин<sup>a</sup>, С. Н. Тугушев<sup>a</sup>, О. В. Мельников<sup>b</sup>, А. Н. Виноградов<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Институт физики металлов Уральского отделения Российской академии наук  
620219, Екатеринбург, Россия

<sup>b</sup> Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова  
119899, Москва, Россия

Поступила в редакцию 24 июля 2006 г.

Изучена эволюция оптических, магнитооптических и транспортных свойств эпитаксиальных пленок  $\text{La}_{1-x}\text{Ag}_x\text{MnO}_3/\text{SrTiO}_3$  от концентрации серебра ( $x = 0.05, 0.10, 0.15, 0.25$ ). При концентрации ионов  $\text{Ag}^+$   $x = 0.10$  достигаются максимальные значения температуры Кюри ( $T_C \approx 317$  К), магнитосопротивления (примерно 16 %), магнитопротекания (примерно 8 %) и экваториального эффекта Керра ( $\delta \sim 20 \cdot 10^{-3}$ ). Сопоставление температурных зависимостей протекания ИК-излучения, сопротивления, магнитопротекания, магнитосопротивления и эффекта Керра указывает на существование электронной и магнитной неоднородностей пленок, несмотря на насыщение пленок серебром. Для объяснения этой особенности пленочного состояния привлекаются представления об эпитаксиальных напряжениях и метастабильных точечных дефектах.

PACS: 78.20.-e, 78.20.Ls, 71.30.+h

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Замещение ионов  $\text{La}^{3+}$  одно- или двухвалентными ионами  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  или отклонение от стехиометрии исходного  $\text{LaMnO}_3$  приводит к появлению колоссального магнитосопротивления (CMR) и его высокочастотного аналога — гигантского магнитопротекания (МТ) инфракрасного (ИК) излучения вблизи температуры Кюри ( $T_C$ ) [1–3]. Величины эффектов CMR и МТ в манганитах лантана, температуры их максимальных значений и  $T_C$  зависят от уровня легирования и от значения среднего радиуса катиона ( $r_a$ ), которые рассматриваются в качестве основных факторов, определяющих свойства легированных  $\text{LaMnO}_3$ . Шенноновские ионные радиусы  $\text{Sr}^{2+}$  и  $\text{Ag}^+$  при высоких координационных числах очень близки ( $r_{\text{Ag}} = 1.28 \text{ \AA}$ ,  $r_{\text{Sr}} = 1.26 \text{ \AA}$  [4]). Однако замещение  $\text{La}^{3+}$  ионами  $\text{Ag}^+$  высвобождает в два раза больше носителей по сравнению с замещением

$\text{La}^{3+}$  ионами  $\text{Sr}^{2+}$ . Поэтому при легировании  $\text{Ag}^+$  максимальные значения  $T_C$  достигаются при концентрациях  $x_{\text{Ag}}$  примерно в два раза меньших, чем при легировании  $\text{Sr}^{2+}$  [5–7].

Особенностью пленочного состояния  $\text{La}_{1-x}\text{Ag}_x\text{MnO}_3$  является наличие различного рода неоднородностей, которые проявляются в оптических, магнитооптических, электрических и магнитотранспортных свойствах пленок. Зарядовые и магнитные неоднородности индуцируются напряжениями на границе раздела пленка–подложка. Нами было показано, что даже в насыщенной по серебру пленке при наличии высокоугловых границ [3, 8] возможно неодинаковое распределение серебра между релаксированной частью пленки и областью вблизи границы с подложкой. Неоднородности пленок  $\text{La}_{1-x}\text{Ag}_x\text{MnO}_3$  связаны с особенностью их получения в два этапа: получение пленок с дефицитом La и насыщение их ионами Ag, при котором вакансии в A-подрешетке

\*E-mail: suhorukov@imp.uran.ru

заполняются ионами серебра. По ходу такой процедуры возникает градиент концентрации Ag по толщине пленки, который приводит к электронной и магнитной неоднородностям [8]. Насыщение вакансий серебром требует более длительных отжигов и/или использования кристаллографической ориентации подложки, обеспечивающей наибольшую диффузионную подвижность ионов серебра, т.е. (110) для SrTiO<sub>3</sub> [9]. В настоящей работе изучались насыщенные серебром пленки на подложках SrTiO<sub>3</sub>, тем не менее совокупность оптических и магнитооптических методов указывает на то, что и в них имеются значительные неоднородности. Заметим, что данные транспортных и магнитных свойств неоднородных манганитов вследствие их усреднения по объему образца не позволяют выявить наличие неоднородностей, что часто является причиной некорректной трактовки результатов. Для изучения неоднородных материалов наиболее подходящими являются оптические и магнитооптические методы, квазилокальный характер которых в применении к манганитам и в сопоставлении с транспортными данными показан в цикле работ [2, 3, 8–11].

Целью данной работы являлось изучение эволюции оптических, магнитооптических, транспортных свойств, MT и MR в пленках La<sub>1-x</sub>Ag<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> (ЛАО) в зависимости от концентрации серебра. Эти данные необходимы для прогнозирования уровня легирования, при котором MT, T<sub>C</sub> и CMR будут максимальными.

## 2. ОБРАЗЦЫ И УСЛОВИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА

Эпитаксиальные пленки La<sub>1-x</sub>Ag<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> с концентрацией  $x_{Ag} = 0.05, 0.10, 0.15, 0.25$  были выращены при использовании оригинальной двухшаговой процедуры, описанной в работе [9]. Толщины пленок указаны в таблице. Первоначально, методом химического осаждения из паров металлоорганических соединений (МОСVD) были получены эпитаксиальные пленки La<sub>1-x</sub>MnO<sub>3+δ</sub> на монокристаллических подложках SrTiO<sub>3</sub> (STO) с параметром решетки  $a = 0.3905$  нм и ориентацией поверхности (110) и (001). Пленки выращивались при температуре осаждения 800 °С, температуре испарителя прекурсора 250 °С, парциальном давлении кислорода 4 мбар и общем давлении в реакторе 10 мбар. Скорость напыления составляла около 10 нм/мин. В качестве летучих прекурсоров использовали La(thd)<sub>3</sub> и Mn(thd)<sub>3</sub>, где thd = 2,2,6,6-тетраметилгептан-3,5-дионат, кото-

рые были очищены путем сублимации в вакууме перед использованием в МОСVD. Для достижения стехиометрии по кислороду пленки в течение часа отжигались в потоке кислорода при атмосферном давлении и температуре 800 °С. На втором этапе происходило насыщение пленок La<sub>1-x</sub>MnO<sub>3+δ</sub> парами Ag. Обогащение происходило в проточном кварцевом реакторе при температуре 800 °С в атмосфере кислорода 1 бар, содержащей пары серебра, что сопровождалось заполнением ионами серебра вакансий La в перовскитоподобной решетке. При этом скорость поглощения серебра пленкой La<sub>1-x</sub>MnO<sub>3+δ</sub> с ориентацией (110) была более чем в 2 раза выше, чем с ориентацией (001). Это связано с разной величиной вероятности обнаружения вакансии La в соседней перовскитной ячейке равной  $P^{l/a}$  для (001) и  $P^{l\sqrt{2}/a}$  для ориентации пленки (110), где  $l$  — глубина проникновения ионов серебра. Для контроля процесса насыщения использовался рентгеноспектральный микроанализ (этот метод эффективен только для пленок толщиной менее 1 мкм). Эталонном при определении катионного состава пленок служила керамика того же целевого состава (количественный элементный состав керамических образцов определялся методами химического анализа). Насыщение считали полным, если при дополнительном шестичасовом отжиге не происходило изменения содержания серебра более чем на 3 отн. % по сравнению с эталоном, что отвечает ошибке определения состава по эталонам. Фактически насыщения быстрее удавалось достичь в пленках на подложках с ориентацией (110), поэтому именно они и использовались в дальнейшей работе. Для сравнения исследовался и образец состава La<sub>0.8</sub>Ag<sub>0.1</sub>MnO<sub>3+δ</sub> на подложке (001) SrTiO<sub>3</sub> с частичным заполнением серебром. Данные фотоэлектронной спектроскопии (XPS) показали образование соединения La<sub>1-x</sub>Ag<sub>x</sub>MnO<sub>3+δ</sub> и отсутствие в пленках металлического серебра. Согласно рентгенографическим исследованиям пленки обладают ромбоэдрической перовскитной структурой. Точное измерение параметров решетки было невозможно из-за практически полного перекрытия основных рефлексов пленки и подложки SrTiO<sub>3</sub>. Отсутствие отражений других ориентаций указывает на эпитаксиальный характер роста пленок на подложке SrTiO<sub>3</sub>.

Экваториальный эффект Керра (ТКЕ) исследовался в энергетическом интервале 1.5–4.2 эВ при температурах до 350 К в режиме нагрева в магнитном поле до 3.5 кЭ, приложенном в плоскости пленки. Экспериментально измерялось относительное изменение интенсивности  $p$ -поляризованного от-

Значения толщин пленок, эффективной температуры Кюри ( $T_C$ ), максимальных величин магнитопротекания (МТ) при  $\lambda = 6.1$  мкм и магнитосопротивления (MR) в магнитном поле 8 кЭ, температур максимумов МТ, MR, положения экстремумов первых производных  $T_M = d\rho/dT$  и  $T_I = dI/dT$  пленок различных составов на монокристаллических подложках SrTiO<sub>3</sub> (STO) (различных ориентаций)

Состав пленки/подложка (ориентация)	$d$ , нм	$T_C$ , К	МТ, %	CMR, %	$T_{MT}^{max}$ , К	$T_{MR}^{max}$ , К	$T_M$ , К	$T_I$ , К
La <sub>0.95</sub> Ag <sub>0.05</sub> MnO <sub>3</sub> /STO (110)	420	306	8.1	11	310	312	306	304
La <sub>0.9</sub> Ag <sub>0.1</sub> MnO <sub>3</sub> /STO (110)	320	317	7.7	16	329	318	313	313
La <sub>0.85</sub> Ag <sub>0.15</sub> MnO <sub>3</sub> /STO (110)	320	316	9.4	17	317	316	313	313
La <sub>0.75</sub> Ag <sub>0.25</sub> MnO <sub>3</sub> /STO (110)	380	306	8.4	9	311	311	306	306
La <sub>0.8</sub> Ag <sub>0.1</sub> MnO <sub>3+<math>\delta</math></sub> /STO (001)	500	301	11	8	297–300	301		

раженного от образца света  $\delta = [I(H) - I(0)]/I(0)$ , где  $I(H)$  и  $I(0)$  — интенсивности отраженного света при наличии магнитного поля и в его отсутствии. Подробно методика измерения  $\delta$  описана в работе [12]. Удельное электросопротивление  $\rho$  измерялось двухконтактным методом в температурном интервале от 80 до 380 К и в магнитных полях до 10 кЭ, направленных перпендикулярно току, перпендикулярно и вдоль плоскости пленки. Серебряные контакты припаивались к пленкам In-припоем с помощью ультразвукового паяльника. Оптические свойства пленок исследовались на высокочувствительном ИК-спектрометре в диапазоне длин волн 0.8–14 мкм, температурном интервале от 80 до 380 К и в магнитных полях до  $H = 10$  кЭ. Температурные зависимости ТКЕ, интенсивности прошедшего через пленку света (пропускания), МТ, электросопротивления и CMR измерялись в режиме нагрева со скоростью около 1–3 град/мин.

### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

**3.1. Эффект Керра.** На рис. 1 приведены спектральные зависимости ТКЕ при угле падения света  $\varphi = 67^\circ$  для пленок LAMO с различной концентрацией Ag, измеренные при температурах 300 К (*a*) и 80 К (*б*). Все спектры ТКЕ имеют вид, характерный для замещенных манганитов [2, 13]. Можно выделить две ярко выраженные полосы при  $E \approx 2.5$  и при  $E \approx 3.4$ – $3.7$  эВ. Положение полосы при 2.5 эВ в широком диапазоне ( $0.05 < x_{Ag} < 0.15$ ) практически не зависит от концентрации серебра, в то время как высокоэнергетическая полоса смещается в область меньших энергий по мере увеличения  $x_{Ag}$  до 0.15.

Увеличение концентрации замещения до  $x_{Ag} = 0.25$  способствует обратному смещению высокоэнергетической полосы. По сравнению со спектрами, наблюдаемыми при близких условиях (температура, угол падения света) для нестехиометричных или легированных ионами Sr<sup>2+</sup> или Ca<sup>2+</sup> манганитов лантана, спектры ТКЕ системы La<sub>1-x</sub>Ag<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> смещены в область меньших энергий примерно на 0.4 эВ. Для сравнения на рис. 1б приведены спектры пленки La<sub>0.85</sub>MnO<sub>3+ $\delta$</sub>  на LAO. Аналогичное смещение 0.3–0.4 эВ в зависимости от  $x$  наблюдалось также и для Na<sup>+</sup>-замещенных манганитов [14]. Отметим, что для пленок La<sub>1-x</sub>Ag<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> с вариантной структурой на ZrO<sub>2</sub>(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) смещение спектров ТКЕ было значительно меньше [8].

Изменение  $x_{Ag}$  сказывается на форме наблюдаемых полос. Полоса при  $E \approx 2.5$  эВ для образцов с  $x_{Ag} = 0.05, 0.1, 0.15$  имеет несимметричный вид, который наиболее ярко выражен при  $x_{Ag} = 0.15$ . Дальнейшее увеличение концентрации серебра приводит к сглаживанию и симметричной форме спектральных полос. Максимальный эффект Керра наблюдается для образцов с  $x_{Ag} = 0.10, 0.15$ . Величина ТКЕ при  $E = 2.5$  эВ и  $T = 80$  К близка к величинам  $\delta$  для пленок La<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> и меньше по сравнению с величинами, полученными для пленок, легированных Ca<sup>2+</sup> или Sr<sup>2+</sup> [2, 10, 15]. Увеличение температуры до 300 К приводит к существенному уменьшению интенсивности полосы при  $E = 2.5$  эВ и слабому уменьшению интенсивности высокоэнергетической полосы.

На рис. 2 представлены температурные зависимости ТКЕ в относительных единицах (нормированные на соответствующее значение ТКЕ при 50 К), измеренные в магнитном поле  $H = 1$  кЭ. На рис. 2а

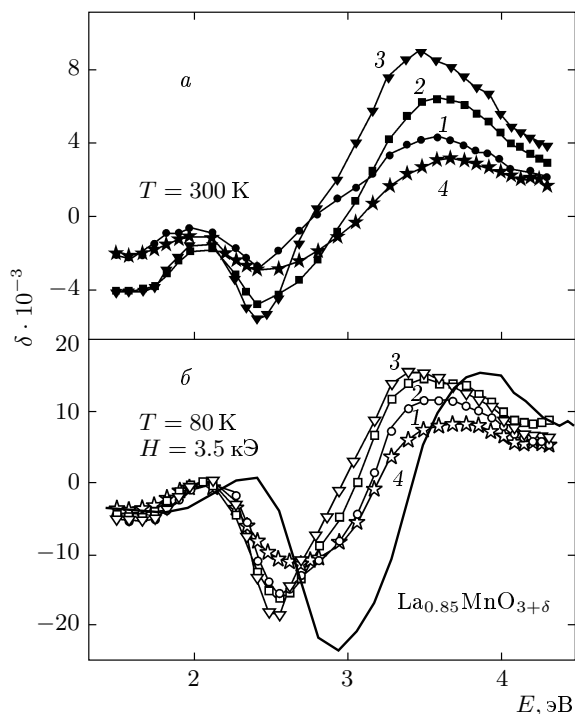


Рис. 1. Спектры ТКЕ ( $\delta$ ) пленок  $\text{La}_{1-x}\text{Ag}_x\text{MnO}_3$  на подложках  $\text{SrTiO}_3$ : *a* — при  $T = 300$  К; *б* — 80 К; 1 —  $x_{\text{Ag}} = 0.05$ , 2 — 0.10, 3 — 0.15, 4 — 0.25, сплошная линия — пленка  $\text{La}_{0.85}\text{MnO}_{3+\delta}$  на  $\text{LaAlO}_3$

видно, что зависимости  $\delta(T)/\delta(50 \text{ К})$  насыщаются при  $T \approx 200$  К для  $x_{\text{Ag}} = 0.10, 0.15$ , а для  $x_{\text{Ag}} = 0.05, 0.25$  — при  $T < 80$  К. В последнем случае кривые  $\delta(T)/\delta(50 \text{ К})$  более пологие. Рисунок 2*б* демонстрирует переход пленок ЛАМО в ферромагнитное (ФМ) состояние при температурах выше комнатной. Эффективная температура Кюри определялась по началу резкого роста зависимости  $\delta(T)$  (таблица). Наибольшей величиной  $T_C$  обладает пленка с  $x_{\text{Ag}} = 0.1$ . Дальнейшее повышение концентрации серебра приводит к уменьшению  $T_C$ . Значения  $T_C$  пленок на подложках  $\text{STO}$  незначительно превышают температуры Кюри поликристаллов тех же составов [6, 16], пленок ЛАМО на подложках  $\text{ZYO}$  [3, 8] и близки к значениям  $T_C$  в субмикронных керамиках [7], используемых в качестве эталонов при определении химического состава пленок. В температурных зависимостях ТКЕ можно выделить дополнительную особенность. Вблизи  $T_C$  кривые  $\delta(T)$  сначала обнаруживают перегиб, изменяя скорость затухания эффекта, затем хвост  $\delta(T)$ , который тянется до высоких температур (рис. 2*б*).

Полевые зависимости относительной намагниченности  $m = M(T)/M_S$  пленок ЛАМО демонстри-

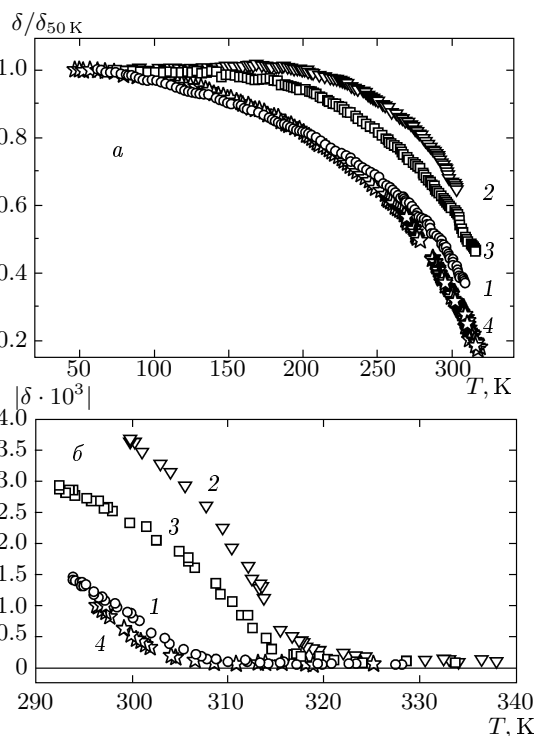


Рис. 2. Температурные зависимости ТКЕ ( $\delta$ ) пленок  $\text{La}_{1-x}\text{Ag}_x\text{MnO}_3$  при  $H = 1$  кЭ: *a* — нормированные на  $\delta$  при 50 К, 1 —  $x_{\text{Ag}} = 0.05$ , 2 — 0.10, 3 — 0.15, 4 — 0.25; *б* — температурные зависимости абсолютной величины  $\delta$  вблизи  $T_C$  при фиксированной энергии падающего света 2.5 эВ

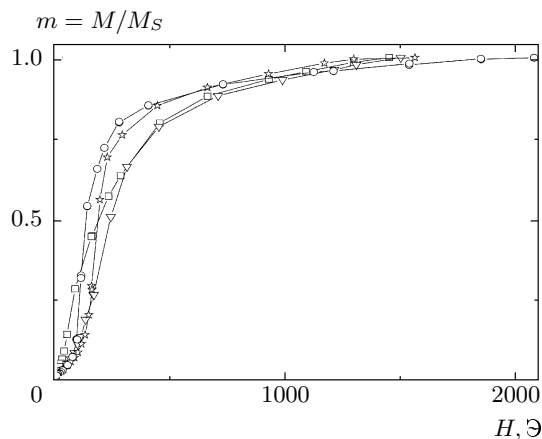
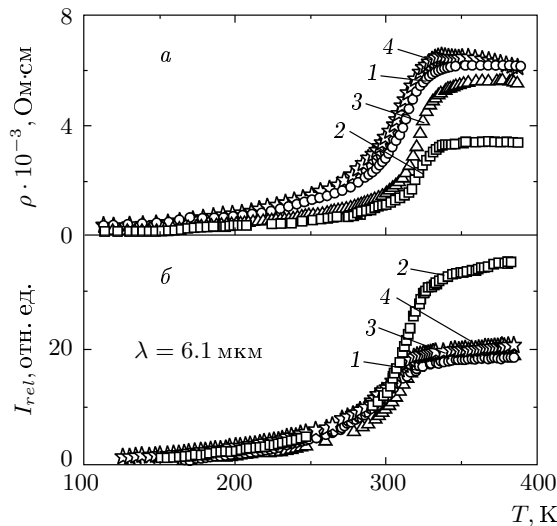
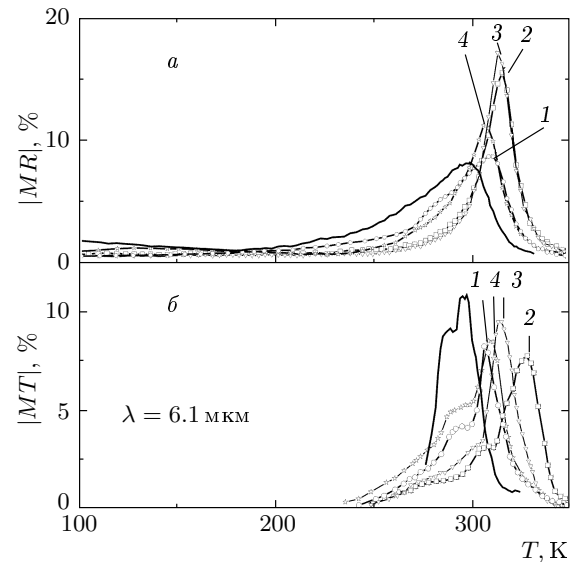


Рис. 3. Полевые зависимости относительной намагниченности  $m = M/M_S$ , полученной из эффекта Керра со стороны пленок  $\text{La}_{1-x}\text{Ag}_x\text{MnO}_3$  при энергии 2.5 эВ и  $T = 80$  К:  $\circ$  —  $x_{\text{Ag}} = 0.05$ ,  $\square$  — 0.1,  $\nabla$  — 0.15,  $\star$  — 0.25



**Рис. 4.** Температурные зависимости удельного электросопротивления  $\rho$  (а) и относительного пропускания света  $I_{rel} = I(T)/I_{80\text{ К}}$  (б) при фиксированной длине волны пленок  $\text{La}_{1-x}\text{Ag}_x\text{MnO}_3$  на подложке STO: 1 —  $x_{\text{Ag}} = 0.05$ , 2 — 0.10, 3 — 0.15, 4 — 0.25



**Рис. 5.** Температурные зависимости абсолютных величин магнитосопротивления (MR) (а) и магнитопропускания света (MT) (б) при фиксированной длине волны пленок  $\text{La}_{1-x}\text{Ag}_x\text{MnO}_3$  на подложке STO: 1 —  $x_{\text{Ag}} = 0.05$ , 2 — 0.10, 3 — 0.15, 4 — 0.25, сплошная линия — пленка  $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.1}\text{MnO}_{3+\delta}$  на STO

руют насыщение при  $H > 0.5$  кЭ как при 80 К (рис. 3), так и вблизи комнатной температуры (на рисунке не показано). Пленки  $\text{La}_{1-x}\text{Ag}_x\text{MnO}_3$  являются магнитомягкими ФМ с коэрцитивной силой  $H_c \approx 50$  Э при комнатной температуре. При понижении температуры до 80 К значение  $H_c$  возрастает примерно до 250 Э.

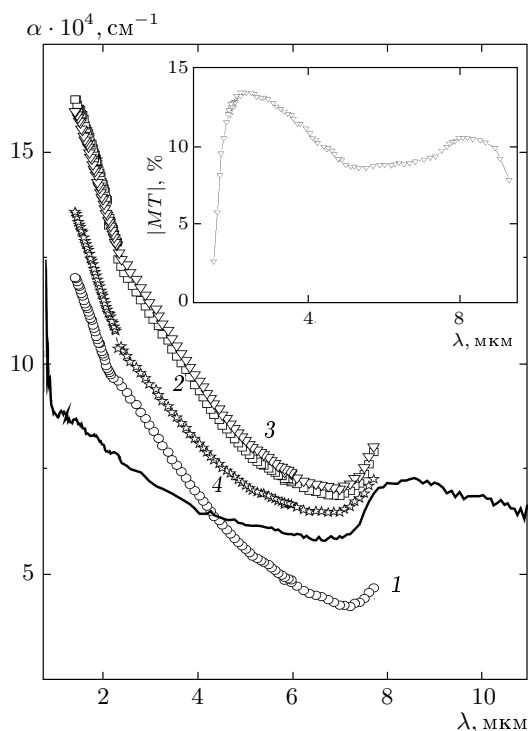
**3.2. Электросопротивление и магнитосопротивление.** Температурная зависимость удельного электросопротивления  $\rho(T)$  в пленках LAMO на подложках STO демонстрирует переход типа «металл–изолятор» (MI) (рис. 4а). Выше характерной температуры  $T_M$  — температуры положения экстремума первой производной  $d\rho/dT$  — все пленки имеют величину сопротивления одного порядка, но с более низким сопротивлением для образца с  $x_{\text{Ag}} = 0.10$ . Значения  $T_M$  близки к  $T_C$  (таблица) и в парамагнитной области имеет место либо температурно-независимый, либо слабый полупроводниковой ход сопротивления.

В температурных зависимостях абсолютной величины магнитосопротивления  $|MR| = (\rho_H - \rho_0)/\rho_0 = \Delta\rho/\rho_0$  пленок LAMO наблюдается максимум вблизи  $T_C$ , связанный с колоссальным магнитосопротивлением (рис. 5а). При увеличении концентрации серебра величина CMR сначала растет примерно до 16–17% при  $x_{\text{Ag}} = 0.10$ –0.15,

затем уменьшается. Аналогичным образом ведет себя температура положения максимума магнитосопротивления  $T_{MR}^{max}$  (таблица). Полевые зависимости SMR всех пленок LAMO на STO, измеренные при  $T_{MR}^{max}$ , имеют характерный для легированных манганитов линейный ход MR в полях выше 1.5 кЭ, в них отсутствуют гистерезис и насыщение в полях до 10 кЭ [2, 3, 10, 14].

**3.3. Оптические свойства и магнитопропускание.** Спектры поглощения пленок  $\text{La}_{1-x}\text{Ag}_x\text{MnO}_3$  в среднем ИК-диапазоне показали, что рост  $x_{\text{Ag}}$  до 0.15 приводит к подъему кривых поглощения (рис. 6). При дальнейшем увеличении  $x_{\text{Ag}}$  до 0.25 поглощение уменьшается. При  $\lambda > 7$  мкм проявляется характерная для манганитов лантана полоса, центрированная примерно при 8 мкм (например, для  $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.1}\text{MnO}_{3+\delta}$  на STO (001), рис. 6). При  $\lambda < 2$  мкм наблюдается резкое увеличение поглощения.

Относительное изменение ИК-пропускания с температурой  $I_{rel}(T) = I(T)/I_{80\text{ К}}$  пленок при охлаждении примерно до 80 К демонстрирует сначала слабый, а затем сильный металлический ход (рис. 4б). Измерения проводились при длине волны  $\lambda = 6.1$  мкм. Ход кривых  $I_{rel}(T)$  соответствует ходу



**Рис. 6.** Спектры поглощения пленок  $\text{La}_{1-x}\text{Ag}_x\text{MnO}_3$  на подложке STO ориентацией (110) при 295 К: 1 —  $x_{\text{Ag}} = 0.05$ , 2 — 0.10, 3 — 0.15, 4 — 0.25, сплошная линия — пленка  $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.1}\text{MnO}_{3+\delta}$  на STO (001). На вставке — спектр магнитопропускания в поле 8 кЭ при  $T_{MT}^{max}$  пленки  $\text{La}_{0.85}\text{Ag}_{0.15}\text{MnO}_{3+\delta}$  на STO

зависимостей  $\rho(T)$  ниже  $T_C$  (рис. 4а). В парамагнитной области  $dI_{rel}/dT > 0$  для всех пленок (в отличие от  $d\rho/dT$ ). Характерные температуры  $T_I$  близки к  $T_M$ , где  $T_I$  — температура экстремума первой производной  $dI_{rel}/dT$  (таблица).

Внешнее магнитное поле, как и температура, уменьшает пропускание ИК-излучения пленок ЛАМО вблизи  $T_C$ , т.е. появляется эффект отрицательного гигантского магнитопропускания  $MT = (I_H - I_0)/I_0$ , где  $I_{H,0}$  — пропускание при наличии поля и в его отсутствии. В отличие от температурного поведения MR температурные зависимости абсолютных величин  $MT(T)$  имеют более сложный вид. Кроме основного максимума магнитопропускания (его температура  $T_{MT}^{max}$  и величина приведены в таблице) на низкотемпературном крае  $MT(T)$  появляются дополнительные полосы (рис. 5б). Увеличение концентрации серебра в ЛАМО сопровождается сначала увеличением  $T_{MT}^{max}$  до 329 К при  $x = 0.10$ , а затем его уменьшением так

же, как в случае  $T_C$  и  $T_{CMR}^{max}$  (таблица). Значения  $T_C$ ,  $T_{MR}^{max}$  и  $T_{MT}^{max}$  практически совпадают между собой для образцов с разными  $x_{\text{Ag}}$ , за исключением состава  $x_{\text{Ag}} = 0.10$ , в котором  $T_{MT}^{max}$  превышает  $T_C$ . Заметим, что в пленке  $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.1}\text{MnO}_{3+\delta}$  с дефицитом лантана, выращенной на подложке STO с ориентацией (001), максимальное значение магнитопропускания превышает величину MT других пленок (сплошные кривые на рис. 5, таблица).

Полевые зависимости MT пленок  $\text{La}_{1-x}\text{Ag}_x\text{MnO}_3$ , измеренные при  $T_{MT}^{max}$ , имеют линейный ход в области полей 1.5–6.5 кЭ, аналогично зависимости  $MR(H)$ . В них отсутствуют гистерезис и насыщение в полях до 10 кЭ. Они имеют слабую зависимость от направления магнитного поля вдоль или перпендикулярно поверхности пленки (на рисунке не показано).

Спектры магнитопропускания пленок ЛАМО на STO, измеренные при  $T_{MT}^{max}$  и  $H = 8$  кЭ, демонстрируют наличие полос вблизи 3 мкм и 8 мкм (вставка на рис. 6, кривая 1). Вблизи края фундаментального поглощения при длинах волн меньше 1.5 мкм MT стремится к нулю. Изменение концентрации серебра и ориентации подложки STO с плоскости (110) на (001) слабо меняет спектр MT.

#### 4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Из-за близости ионных радиусов следовало ожидать, что при концентрации  $x$  ионов  $\text{Ag}^+$  величины  $T_C$ , CMR и MT должны быть близкими к значениям, получаемым при легировании ионами  $\text{Sr}^{2+}$  с концентрацией равной  $2x$ . Однако в результате замены La ионами  $\text{Ag}^+$  температура Кюри пленки с  $x_{\text{Ag}} = 0.15$ , хотя и превышает комнатную температуру, но не равна  $T_C = 370$  К, как для состава  $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$  [1]. При  $x_{\text{Ag}} \geq 0.20$  уменьшение  $T_C$  формально соответствует уменьшению  $T_C$  в системе  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  при  $x \geq 0.40$  [1]. Важной особенностью пленок ЛАМО с  $x_{\text{Ag}} = 0.10, 0.15$  является то, что CMR и MT (таблица) более чем в два раза превышают данные, полученные в пленках  $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$  на STO [17], несмотря на близкие значения удельного электросопротивления в парамагнитной области и толщины пленок. Различие в величине CMR может быть связано с тем, что в пленках  $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$  в парамагнитной области имеет место температурно-независимый ход сопротивления (зонный характер проводимости), а в оптимально легированных пленках ЛАМО преобладает активационный характер проводимости, что, со-

гласно выражению  $|MR| \approx |1 - \exp(-E_a/T_C)|$  [18], приводит к большим значениям СМР.

Коэффициент поглощения пленок  $\alpha$  в ИК-области, где проявляется взаимодействие света с носителями заряда (рис. 6), пропорционален  $dc$ -проводимости (рис. 4а). Спектры поглощения пленок (рис. 6) формируются краем фундаментального поглощения, переходами в примесных центрах и вкладом свободных носителей заряда [2, 19, 20]. Спектр МТ (вставка на рис. 6) определяется изменением под действием магнитного поля вкладов примесных центров и свободных носителей заряда.

Температурное изменение пропускания ИК-излучения при фиксированной длине волны в области поглощения света свободными носителями заряда является оптическим аналогом перехода металл–диэлектрик в зависимости  $\rho(T)$  вблизи  $T_C$  [2, 3, 8, 10, 14]. Для пленок с металлической проводимостью при низких температурах характерные температуры пропускания  $T_I$  и сопротивления  $T_M$  близки. Такая ситуация имеет место и в пленках  $\text{La}_{1-x}\text{Ag}_x\text{MnO}_3$  на  $\text{STO}$  (рис. 4, таблица). При переходе металл–диэлектрик происходит резкое изменение проводимости (сопротивления), что приводит к изменению глубины скин-слоя и, следовательно, изменению поглощения (пропускания) света [2, 17]. Изменения  $\rho(T)$  и  $I_{rel}(T)$  при переходе МТ зависят от степени легирования. В пленке с  $x_{\text{Ag}} = 0.10$  на  $\text{STO}$  (110) с наибольшей  $T_C$  20-кратное изменение сопротивления при  $T < T_M$  сопровождается наибольшим 30-кратным изменением пропускания света. При дальнейшем увеличении  $x_{\text{Ag}}$  сопротивление пленок растет, а  $T_C$  убывает (таблица). Как было показано в работе [7], при  $x_{\text{Ag}} \geq 0.15$  увеличивается число кислородных вакансий, которые являются донорами. Таким образом, уменьшение проводимости в пленках при  $x_{\text{Ag}} \geq 0.15$  (рис. 4а) может быть связано с электронно-дырочной компенсацией. Различие в знаке производных  $d\rho/dT$  и  $dI_{rel}/dT$  в парамагнитной области для  $x_{\text{Ag}} = 0.25$  свидетельствует о том, что металлические области сохраняются в диэлектрической матрице выше  $T_C$ , где существуют хвосты намагниченности  $\delta(T)$  при  $T > T_C$  (рис. 2). Факт существования металлических областей в диэлектрической матрице в условиях сильной электронно-дырочной компенсации не удивителен. Подобные результаты были получены для  $\text{LaMnO}_3$  с донорным легированием ионами  $\text{Ce}$  [21].

Рассмотрим особенности электрического и магнитного состояния пленок вблизи  $T_C$  и в области магнитного упорядочения. В однородных пленках

температурные зависимости колоссального магнитосопротивления и магнитопропускания света имеют симметричный вид с максимумом в  $T_C$  (например, [2]). Асимметрия зависимости МТ( $T$ ) и возникновение дополнительных максимумов в низкотемпературной области (рис. 5б), вероятно, связаны с появлением магнитных фаз с другими  $T_C$ . На кривых  $\text{MR}(T)$  эти максимумы явно не проявляются (рис. 5а). Это связано с тем, что  $\text{MR}$  является усредненной характеристикой образца, а МТ имеет место только в ферромагнитной фазе с характерной для нее  $T_C$ . Различие в положении  $T_{MR}^{max}$  и  $T_{MT}^{max}$  и появление низкотемпературных особенностей в зависимостях МТ( $T$ ) свидетельствуют о том, что пленки с  $x_{\text{Ag}} = 0.10, 0.15$  являются зарядово- и магнитно-неоднородными. Так, для  $x = 0.10$  максимум МТ наблюдается примерно на 20 К выше, чем  $T_{MR}^{max}$ , указывая на существование области с более высокой  $T_C$ , которая формирует затянутый хвост намагниченности в зависимости  $\delta(T)$  (рис. 2). Однако вблизи  $T_C$  для этой пленки в зависимости МТ( $T$ ) наблюдается плечо. В ненасыщенной серебром пленке с дефицитом лантана  $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.1}\text{MnO}_{3+\delta}$  на (001)  $\text{STO}$  на кривой МТ( $T$ ) имеется широкий максимум, состоящий из двух близлежащих полос (сплошная кривая на рис. 5б). Наличие дополнительной особенности в зависимостях МТ( $T$ ) при  $T \approx 290$  К и уменьшение величин основных максимумов МТ в пленках ЛАМО, возможно, связаны с образованием магнитных фаз с более низкими  $T_C$  из-за концентрационных или структурных неоднородностей. Интересно рассмотреть вероятную природу этих неоднородностей. Подобное поведение МТ наблюдалось нами для пленок с градиентом содержания серебра и, соответственно, содержания вакансий  $\text{La}$  по толщине пленки [8].

В случае пленок на (110)  $\text{SrTiO}_3$  этот фактор был учтен за счет контроля насыщения пленок серебром, однако признаки неоднородности проявились вновь. Необходимо отметить, что в структурном отношении  $\text{SrTiO}_3$  является очень подходящим перовскитным материалом для подложки, так как его параметры близки к параметрам решетки пленки. Поскольку и пленка, и подложка принадлежат к одному структурному типу, это создает хорошие условия для эпитаксии. Однако с другой стороны, как раз этот фактор может быть источником неоднородности. Как показано в работах [22, 23] и ряде других работ, в эпитаксиальной пленке манганита слой прилегающий к поверхности подложки всегда существенно отличается от верхних слоев из-за того, что именно в этом слое концентрируются все эпитаксиальные и термические напряжения, а также происходит их

релаксация с образованием дефектов, включая точечные. Но при этом катионный состав этого слоя практически такой же, как у всей пленки. В случае наших пленок ситуация может быть сильно усугублена тем обстоятельством, что мы проводим двухстадийный синтез. При этом «измененный» приподложечный слой формируется уже на первом этапе. На втором этапе при насыщении серебром этот слой может проявлять совершенно другое поведение, чем пленка в целом, т. е. различия возможны и в химическом составе. Для такой пленки картина магнитопротекания должна формироваться наложением откликов отдельных слоев (как минимум двух, но возможно и большего числа [22]).

Другой аспект связан с тем, что при насыщении пленок серебром одновременно происходит их окисление [9]. Необходимо отметить, что нет признаков заметного уширения пиков на рентгенограммах после окисления (только сдвиг), т. е. градиент содержания кислорода в пленках вероятно также не возникает. Поскольку в структуре перовскита нет междоузлий, доступных для ионов кислорода, окисление сводится к образованию дополнительных вакансий лантана и марганца. Долгое время считалось, что возникает одинаковое число вакансий в обеих подрешетках (La и Mn). Однако в последние годы эта простая модель Шоттки [24] вызывает все больше сомнений. Это связано с тем, что энергия образования вакансий лантана много ниже, а их подвижность много выше, чем у вакансий марганца [25]. При этом для компенсации материального и зарядового баланса неизбежно возникновение антиструктурных дефектов, как показывает тщательный анализ этой проблемы в работе [26]. Существенно, что брутто-химический состав при этом абсолютно неотличим от того, что дает модель Шоттки, хотя электрические свойства материала существенно различаются [26]! Показано, что дырочное допирование в А-подрешетку должно смешать равновесную концентрацию вакансий в сторону модели Шоттки и уничтожить антиструктурные дефекты.

Таким образом, пленка, вероятно, сначала окисляется с образованием избыточного числа вакансий лантана и антиструктурных дефектов и, наоборот, уменьшенного числа вакансий марганца (быстрый процесс). Далее, по мере заполнения вакансий лантана серебром (более медленный процесс) такая структура становится неравновесной и должна релаксировать в направлении модели Шоттки (при этом не требуется изменения брутто-химического состава) — но это уже совсем медленный процесс — движущая сила его мала, энергия активации очень вы-

сока, свободных вакансий осталось мало. Свидетельством того, что такие затруднения действительно имеют место, являются  $P$ - $\delta$ - $T$ -гистерезисы, описанные в работе [27]. Кроме того, мы имеем дело с эпитаксиальной пленкой, в которой диффузия по границам невозможна. Фактически должна возникать большая разница в скорости релаксации у поверхности (где вакансии образуются легче) и в объеме пленки. К сожалению, прямая экспериментальная проверка этой модели требует использования методов нейтронографии и оказывается применимой только к объемным материалам.

С изменением кислородной нестехиометрии, вероятно, связана более высокая температура Кюри пленки с  $x_{Ag} = 0.05$  по сравнению с  $T_C$  поликристаллического образца такого же состава, так как при малых  $x_{Ag}$  индекс кислородной нестехиометрии должен быть самым большим [7].

Отсутствие в пленках насыщения CMR и MT при  $T_{MR}^{max}$  и  $T_{MT}^{max}$  обусловлено максимальными флуктуациями магнитных моментов в окрестности температуры Кюри. Отсутствие гистерезиса CMR, MT и эффекта Керра свидетельствует о том, что доля неоднородностей относительно невелика.

Результаты магнитооптических исследований дают возможность проследить за особенностями магнитной и электронной структур  $\text{LaMnO}_3$  при легировании серебром. Поскольку величина ТКЕ пропорциональна намагниченности образца и объему ферромагнитной фазы, рост амплитуды эффекта при увеличении концентрации серебра до  $x_{Ag} = 0.15$  свидетельствует об увеличении объема ферромагнитной фазы, что также сопровождается увеличением  $T_C$ . Меньшая величина эффекта по сравнению со Sr- или Ca-замещенными манганитами, по всей вероятности, связана с большей магнитной неоднородностью образцов легированных Ag.

Многочисленные исследования магнитооптических свойств замещенных манганитов лантана показали, что за магнитооптическую активность в манганитах ответственны переходы в октакомплексах марганца, а также переходы в самих ионах марганца [2, 13, 15]. В изучаемой области спектра находятся разрешенные электродипольные переходы с переносом заряда при энергии 3.5 эВ для  $(\text{Mn}^{3+}\text{O}_6)^{9-}$ , при  $E = 4.3$  эВ для  $(\text{Mn}^{4+}\text{O}_6)^{8-}$  и спин-разрешенные переходы в ионах  $\text{Mn}^{3+}$  (2.5 эВ) и  $\text{Mn}^{4+}$  (2.6 и 3.1 эВ) [13, 19]. При исследовании магнитооптических свойств монокристаллов  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  ( $0.15 < x_{Ag} < 0.25$ ) был выделен дополнительный переход с энергией 3.2 эВ вблизи  $T_C$ , связанный с переходом в комплексах  $[\text{Mn}^{3+}\text{O}_6]^{8-}$ , образование



которых возможно в случае локализации дырки на ионе кислорода [15]. Таким образом, изменение соотношения магнитоактивных ионов  $Mn^{3+}/Mn^{4+}$  или комплексов марганца с разной валентностью приводит к изменению вида магнитооптических спектров и к их смещению.

Сравнение спектров ТКЕ  $La_{1-x}Ag_xMnO_3$  (рис. 1) с  $La_xMnO_3$  показывает, что увеличение  $x_{Ag}$  в  $La_xMnO_3$  приводит к сдвигу спектров (отрицательная полоса сдвигается в область больших энергий). В отличие от  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$  [15] в  $La_{1-x}Ag_xMnO_3$  при понижении температуры рост величины и смещение спектра ТКЕ меньше (рис. 1). Несимметричный вид полосы при  $E = 2.5$  эВ ( $x_{Ag} \leq 0.15$ ) в  $La_{1-x}Ag_xMnO_3$  может быть следствием того, что данный пик формируется несколькими переходами с близкой энергией и их суммарный вклад зависит от  $x_{Ag}$ . Смещение полосы при  $E = 2.5$  эВ при легировании одновалентными ионами серебра может быть обусловлено более сильным искажением электрического потенциала по сравнению со случаем легирования двухвалентными ионами. Все это, вероятно, приводит к спонтанному образованию магнитных фаз с другим соотношением магнитоактивных ионов и с другим соотношением локализованных и коллективизированных электронов. Возможно, свой вклад вносят антиструктурные дефекты, о которых говорилось выше [26]. В результате этого образуются области с более низкими  $T_C$  и изменяется вид магнитооптических спектров.

## 5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованы магнитооптические и магнито-транспортные свойства эпитаксиальных пленок  $La_{1-x}Ag_xMnO_3$  на подложках  $SrTiO_3$  с различной концентрации серебра ( $x_{Ag} = 0.05, 0.10, 0.15, 0.25$ ). Показано, что при увеличении  $x_{Ag}$  температура Кюри, магнитосопротивление, магнитопропускание и экваториальный эффект Керра возрастают и достигают максимума при  $x_{Ag} = 0.10$ . Оптические данные (пропускание, магнитопропускание и ТКЕ) при сопоставлении с транспортными данными (электросопротивление, магнитосопротивление) свидетельствуют о существенной, несмотря на насыщение пленок по серебру, электронной и магнитной неоднородности пленок, для обсуждения которой привлекаются представления, связанные с эффектами эпитаксиальных напряжений и метастабильности точечных дефектов, возникающих при насыщении пленок серебром. Обнаруженные

проявления неоднородности в зависимостях  $MT(T)$  расширяют диапазон температур, при которых наблюдается эффект МТ.

Работа выполнена в рамках Программы ОФН РАН и интеграционного проекта УрО РАН–ДВО РАН, а также при финансовой поддержке Президиума УрО РАН (программа «Новые материалы и структуры») и РФФИ (грант № 04-02-16630).

## ЛИТЕРАТУРА

1. A. Urushibara, Y. Moritomo, T. Arima et al., Phys. Rev. B **51**, 14103 (1995).
2. E. Gan'shina, N. Loshkareva, Yu. Sukhorukov et al., J. Magn. Magn. Mat. **300**, 62 (2006).
3. Ю. П. Сухоруков, А. В. Телегин, Е. А. Ганьшина и др., ПЖТФ **31**, 78 (2005).
4. R. D. Shanon, Acta Cryst. A **32**, 751 (1976).
5. J. M. D. Coey, M. Viret, and S. von Molnar, Adv. Phys. **48**, 167 (1999).
6. L. Pi, M. Hervieu, A. Maignan et al., Sol. St. Comm. **126**, 229 (2003).
7. O. Yu. Gorbenko, O. V. Melnikov, A. R. Kaul et al., Mat. Sci. Eng. B **116**, 64 (2005).
8. O. V. Melnikov, Yu. P. Sukhorukov, A. V. Telegin et al., J. Phys.: Condens. Matter. **18**, 3753 (2006).
9. O. Yu. Gorbenko, O. V. Melnikov, A. R. Kaul et al., Electrochemical Soc. Proc. 2005/09, 905 (2005).
10. Ю. П. Сухоруков, Н. Н. Лошкарева, Е. А. Ганьшина и др., ФТТ **46**, 1203 (2004).
11. E. V. Mostovshchikova, N. G. Bebenin, and N. N. Loshkareva, Phys. Rev. B **70**, 012406 (2004).
12. Е. А. Балькина, Е. А. Ганьшина, Г. С. Кринчик, ЖЭТФ **93**, 1879 (1987).
13. E. A. Balykina, E. A. Gan'shina, G. S. Krinchik et al., J. Magn. Magn. Mat. **117**, 259 (1992).
14. Ю. П. Сухоруков, Н. Н. Лошкарева, А. В. Телегин и др., ПЖТФ **29**, 55 (2003).
15. E. A. Gan'shina, H. V. Vashuk, A. N. Vinogradov, and Ya. M. Mukovskii, J. Magn. Magn. Mat. **300**, 126 (2006).
16. S. L. Ye, W. H. Song, J. M. Dai et al., J. Magn. Magn. Mat. **248**, 26 (2002).

17. Yu. P. Sukhorukov, A. P. Nossov, N. N. Loshkareva et al., *J. Appl. Phys.* **97**, 103710 (2005).
18. N. G. Bebenin and V. V. Ustinov, *J. Phys.: Condens. Matter* **10**, 6301 (1998).
19. A. S. Moskvina and I. L. Avvakumov, *Physica B* **322**, 371 (2002).
20. A. S. Moskvina, *Physica B* **252**, 186 (1998).
21. Н. Н. Лошкарева, Ю. П. Сухоруков, Э. А. Нейфельд и др., *ЖЭТФ* **117**, 440 (2000).
22. M. Bibes, L. Balcells, S. Valencia, and J. Fontcuberta, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 067210 (2001).
23. B. Wiedenhorst, C. Hoefener, Y. Lu et al., *Appl. Phys. Lett.* **74**, 3636 (1999).
24. J. Nowotny and M. Rekas, *J. Amer. Ceram. Soc.* **81**, 67 (1998).
25. R. A. De Souza, M. S. Islam, and E. Ivers-Tiffée, *J. Mater. Chem.* **9**, 1621 (1999).
26. J. Mizusaki, N. Mori, H. Takai et al., *Sol. St. Ion.* **129**, 163 (2000).
27. K. Nakamura and K. Ogawa, *J. Sol. St. Chem.* **163**, 65 (2002).