

PACS: 66.30.-h, 75.47.Ln, 81.65.Mq, 68.55.Ln, 75.47.Gk

Ю.М. Николаенко, Ю.В. Медведев, Н.Б. Эфрос, А.С. Корнеевец,  
Н.Ю. Старостюк

## УПРАВЛЕНИЕ НЕОДНОРОДНЫМ СОСТОЯНИЕМ В ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ ПЛЕНКАХ $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{3-\delta}$

Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина

Статья поступила в редакцию 14 октября 2016 года

*Изучены особенности формирования неоднородного состояния в пленках  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{3-\delta}$  (LSMO) в зависимости от кислородного содержания (КС) данного химического соединения. Для пошагового изменения КС использована серия термообработок пленочной структуры в кислородсодержащей атмосфере. Контроль КС пленки осуществлен косвенным методом, исходя из температуры фазового перехода металл–изолятор. При превышении пороговых значений КС в случаях как недостатка, так и избытка кислорода установлены особенности экспериментально наблюдаемых характеристик в виде гистерезиса температурных зависимостей электрического сопротивления. Эти особенности свидетельствуют о формировании неоднородного состояния, которое принято называть «фазой, подобной фазе Гриффитса». Его природа обусловлена формированием так называемого «замороженного беспорядка». Установлено, что с ростом кислородного дефицита температурная область колоссального магнитосопротивления LSMO-пленки существенно расширяется. Обсуждена специфика калибровки косвенного метода контроля КС в окрестности стехиометрического состава в пленках различного качества.*

**Ключевые слова:** магнитные оксидные пленки, колоссальное магнитосопротивление, кислородный индекс, фаза Гриффитса, замороженный беспорядок

### Введение

Многие характерные особенности эволюции магнитных и магнитнотранспортных характеристик допированных манганитов вдали от температуры магнитных и структурных переходов (в парамагнитной (ПМ) области) в настоящее время часто интерпретируются с точки зрения спонтанно возникающего неоднородного состояния, которое характеризуется наличием ферромагнитных (ФМ) кластеров в ПМ-матрице. Такая двухкомпонентная система называется фазой, подобной фазе Гриффитса (см., напр., обзор [1]). Фазовая сепарация в такой системе происходит за счет локализации электронов на ионах Mn с образованием пространственно разделенных ФМ-кластеров. Условием фазовой сепарации является пространственно распределенный потенциал в виде «замороженного структурного беспорядка», сформированного при синтезе соединений с набором дефектов в виде атомов замещения, катионных и анионных вакансий.

Образование ФМ-кластеров в ПМ-области объемных образцов допированных манганитов (в монокристаллах и поликристаллических образцах) рассматривается в многочисленных работах (см., напр., [2–5]). Обнаружены резкие изменения транспортных характеристик, а также возникновение спонтанной намагниченности вблизи температуры, превышающей температуры Кюри и Нееля монокристаллов  $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$  ( $A = \text{Ca}, \text{Sr}, x = 0.07\text{--}0.1$ ) [2], поликристаллических образцов  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  ( $x = 0\text{--}0.3$ ) [3] и  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_{3+\delta}$  ( $x = 0.1$  и  $0.15$ ,  $\delta = 0.11$  и  $0.08$ ) [4], которые объясняются мелкомасштабным фазовым расслоением. Результаты измерения *ac*-магнитной восприимчивости в системе  $(\text{Nd}_{1-y}\text{Sm}_y)_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$  свидетельствуют о существовании фазы, подобной фазе Гриффитса, в образцах с концентрацией  $y > 0.5$  в интервале температур  $T_G > T > T_C$  [5]. Здесь  $T_G$  – температура фазового перехода из ПМ-состояния в состояние фазы Гриффитса, а более низкая температура  $T_C$  соответствует переходу образца в ФМ-состояние. Температурные зависимости магнитного момента пленочных систем  $\text{Nd}_{0.52}\text{Sr}_{0.48}\text{MnO}_3$  в области температур, отвечающих ПМ-состоянию, также демонстрируют свойства, допускающие рассмотрение их в модели двухфазных магнитных систем типа ФМ-капель в ПМ-матрице [6].

Следует отметить и феноменологическую модель, основанную на эффектах фазовой сепарации [1,7–9], которая хорошо описывает основные закономерности поведения намагниченности и сопротивления для ряда замещенных манганитов в широком температурном интервале. В рамки феноменологической трактовки перехода металл–изолятор в манганитах как специфической реализации неоднородного состояния хорошо вписывается поведение лантан-кальциевой системы с относительно высоким уровнем допирования ( $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ ). Следует полагать, что в этой системе характерный параметр  $\eta$ , введенный в работе [1] и определяющий отношение энергии магнитной анизотропии к энергии критических термических флуктуаций, меньше единицы. Параметр  $\eta$  играет роль, аналогичную роли параметра перколяции  $p$  в модели Гриффитса [10], характеризующего вероятность наличия магнитной связи между спинами ближайших соседей. В таких флуктуационно-доминирующих системах формирование ФМ-кластеров в ПМ-фазе происходит в относительно большом температурном интервале  $T_G < T < T_C$ .

В соответствии с выводами работы [1] лантан-стронциевые манганиты следует отнести к анизотропно-доминирующим системам ( $\eta > 1$ ). Для этих систем температурный интервал существования фазы Гриффитса относительно мал. Эффект колоссального магнитосопротивления (КМС) в данном случае, в принципе, можно объяснить простым смещением температуры фазового перехода  $T_C$  под действием внешнего магнитного поля. Имея в виду тот факт, что механизм формирования «замороженного беспорядка» в лантан-кальциевой системе осуществляется в основном за счет замещения катионов атомами с отличающимся ионным радиусом, следует полагать, что изменение концентрации более грубых дефектов – вакансий кислорода в лантан-стронциевой системе – также будет формировать неоднородное состояние. Причем управлять этим неоднородным состоянием можно

обратимо без изменения катионного состава химического соединения. В этом отношении лантан-стронциевая система является наглядной для моделирования и изучения следствий «замороженного беспорядка».

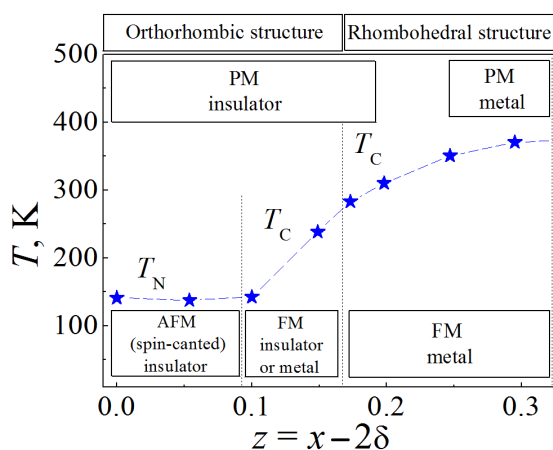
Кислородное содержание прямо влияет на концентрацию носителей заряда. Наиболее подробно этот вопрос изучен для соединения  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{3-\delta}$ , для которого удалось сопоставить положение температурного максимума сопротивления, близкого к  $T_C$ , с величиной кислородного индекса [11,12]. При отсутствии кислородного дефицита пленки  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{3-\delta}$  характеризуются металлической проводимостью ( $\sim 10^3 (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$  в точке температурного минимума) и высоким значением  $T_C \approx 360$  К. Дефицит кислорода уменьшает концентрацию носителей заряда, что понижает проводимость и ослабляет механизм двойного обмена. В результате точка Кюри  $T_C$  смещается в область низких температур.

С другой стороны, при фиксированном уровне допирования  $\text{Sr}^{2+}$  рост кислородного дефицита приводит к монотонному увеличению количества дефектных кристаллических ячеек. При этом возникает дополнительная деформационная составляющая потенциала, которая переформатирует пространственные флуктуации и способствует локализации электронов на ионах Mn, т.е. формирует неоднородное состояние.

Данная работа посвящена выяснению особенностей фазового перехода и явления КМС в неоднородном состоянии, вызванном отклонением от стехиометрического состава по кислороду эпитаксиальных LSMO-пленок, полученных магнетронным методом. Актуальность исследований обусловлена как фундаментальным аспектом, связанным с пониманием формирования «замороженного беспорядка» и его влияния на транспортные характеристики, так и с перспективой технического применения пленочных структур. Начальные исследования манганитов были сфокусированы непосредственно на эффекте КМС, при этом наиболее распространенными объектами изучения были порошковые и керамические образцы. В настоящее время научный интерес сконцентрирован на тонких и сверхтонких пленках и на многослойных пленочных структурах. На сегодняшний день этот интерес особенно усиливается в связи с созданием гибридных мультиферроиков (см. введение работы [13]) и тепловых метаматериалов [14,15].

### Вариация КС и модификация характеристик LSMO-пленок

Соединение  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  является наиболее изученным представителем твердых растворов манганита. Результаты исследований структурных, электрических и магнитных характеристик монокристаллов манганита с разным уровнем допирования стронцием ( $x = 0-0.6$ ) наиболее полно были представлены в работе [16]. При низких ( $x < 0.09$ ) уровнях допирования (рис. 1) в области температур  $T < 140$  К LSMO является изолятором с антиферромагнитным (АФМ) упорядочением, а в области более высоких температур – ПМ-изолятором. При уровне допирования  $0.1 < x < 0.15-0.17$  в низкотемпературной области LSMO становится ферромагнетиком, который с ростом температуры выше  $T_C$  испытывает фазовый



**Рис. 1.** Электронная фазовая диаграмма LSMO. Звездочками показана зависимость температур фазового перехода  $T_C$  от состава  $x$  [16]

пирования изменяются и структурные характеристики. По мере роста концентрации стронция от 0 до  $x = 0.17$ – $0.18$  орторомбическая решетка недопированного соединения трансформируется в ромбоэдрическую. При этом параметр кристаллической решетки  $b$  уменьшается примерно на 4.5%, а параметр  $c$  увеличивается на  $\sim 2\%$  [16]. При дальнейшем росте уровня допирования от  $x = 0.18$  до  $x = 0.4$  кристаллические параметры в ромбоэдрической фазе линейно убывают по  $x$ . Отметим, что скорость убывания параметра кристаллической решетки  $a$  в зависимости от изменения  $x$  во всей области составов практически постоянная, и при повышении от 0 до  $x = 0.4$  изменения этого параметра составляют примерно 1.1%.

Понимание общей картины электрических и магнитных состояний LSMO основывается на механизме двойного обмена в атомных цепочках  $\text{Mn}^{+3}\text{--O--Mn}^{+4}$  [17,18]. Этот механизм хорошо объясняет как электропроводность за счет дырочных носителей заряда, так и изменение магнитных состояний кристалла в зависимости от соотношения концентраций ионов  $\text{Mn}^{+3}$  и  $\text{Mn}^{+4}$ . Эффективность двойного обмена зависит от концентрации ионов  $\text{Mn}^{+4}$ , которая, в свою очередь, определяется составом и КС соединения. В чистом манганите ( $x = 0$ ) ионы  $\text{Mn}^{+4}$  отсутствуют, что соответствует состоянию АФМ-диэлектрика. При различном уровне допирования статистика носителей заряда формально определяется параметром  $z = x - 2\delta$ , где  $\delta$  – кислородный индекс в формуле  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ . Замещение одного атома лантана стронцием порождает один ион  $\text{Mn}^{+4}$  и, соответственно, один дырочный носитель заряда, а недостаток на своей позиции атома кислорода понижает полное количество дырок на две.

Учитывая взаимосвязь электрических, магнитных и структурных характеристик, а также важную роль концентрации  $\text{Mn}^{+4}$  в формировании свойств LSMO, многие исследователи разрабатывают косвенные экспериментальные методы контроля КС. Эти методы являются особенно важными для тонких пленок на оксид-

переход из ФМ- в ПМ-состояние и характеризуется как ФМ- и ПМ-изолятор. Понятие «изолятор» здесь рассматривается в смысле критерия Мотта. Реально образцы характеризуются полупроводниковой проводимостью. Пороговое значение проводимости по Мотту, соответствующее переходу в металлическое состояние, оценивается величиной проводимости  $\sigma = 300$ – $500$  ( $\Omega\cdot\text{cm}$ ) $^{-1}$  [8,9].

По мере роста уровня допирования выше  $x \cong 0.175$  в области  $T < T_C$  соединение LSMO становится ФМ-металлом, а при  $x > 0.25$  и в ФМ-, и в ПМ-области реализуется металлическое состояние. В зависимости от степени до-

ных подложках, для которых прямые методы контроля не обеспечивают приемлемой точности. Тем не менее вариация КС привлекательна для управления свойствами уже готовых пленочных структур путем их термообработки в кислородсодержащей газовой среде. Во время отжига КС пленки можно изменять в сторону как увеличения, так и уменьшения, варьируя парциальное давление кислорода в газовой среде [12,19–21].

К прямым методам контроля КС относится интегральный гравиметрический метод, который успешно применяется для исследования достаточно больших объемов порошковых образцов [20]. Используется также химический метод на основе титриметрического анализа. Существуют методы энергетического дисперсионного анализа рентгеновского излучения, которые характеризуются пониженной точностью при контроле содержания легких атомов. Это является одной из причин того, что в пленках на оксидных подложках контроль КС практически невозможен. Состав поверхностных и приповерхностных атомных слоев пленок можно контролировать с помощью ОЖЕ-спектроскопии [22,23], но сообщения о таких исследованиях применительно к манганитам в литературе отсутствуют.

Косвенные методы контроля КС являются вторичными и основаны на надежно установленных характеристиках манганитов. Для создания этих методов используются зависимости от степени допирования и КС экспериментально наблюдаемых величин: температуры фазового перехода [11,12,24], электрической проводимости [25], кристаллических параметров [26]. Изучается также возможность применения для контроля КС некоторых оптических характеристик [27]. В данной работе мы используем косвенный метод, развитый в работе [24].

В эпитаксиальных LSMO-пленках на подложках SrTiO<sub>3</sub> реализуется высококачественная кристаллическая структура, а электрические и магнитные характеристики пленок близки к характеристикам монокристаллов [12,19,24]. Количественные различия вызваны несколькими причинами. Вследствие небольших растягивающих искажений кристаллической решетки пленок на интерфейсе LSMO–SrTiO<sub>3</sub> фазовый переход реализуется в них при меньших температурах, чем в монокристаллах. Отметим также различия, связанные со структурными характеристиками тонких пленок. В результате закрепления планарных параметров их кристаллической ячейки на интерфейсе наиболее чувствительным к изменению КС и степени допирования является параметр  $c$ , который монотонно изменяется в нормальном к пленке направлении, причем растет по мере убывания КС [21,26].

В соответствии с данными авторов [21] кристаллическая ячейка LSMO-пленок на подложках SrTiO<sub>3</sub> и NdGaO<sub>3</sub> с разными по величине планарными параметрами в зависимости от КС изменяется в нормальном к плоскости пленки направлении с практически постоянной скоростью. То есть при наличии соответствия параметров хотя бы в одной точке этот метод может количественно характеризовать КС. Для такого контроля по величине электрической проводимости необходима нормировка и КС, и скорости изменения  $\sigma(\delta)$ . Действительно, проводимость очень

чувствительна к КС, но ее величина в керамике может быть на порядок ниже, чем в монокристаллах и пленках.

В методе контроля КС по экспериментально измеряемым значениям  $T_C$  [24] была рассмотрена возможность калибровки зависимости  $T_C(\delta)$  в точке ее абсолютного максимума. В настоящее время эта процедура пока носит компромиссный характер, поскольку требует уточнения, но и в таком виде решает ряд практических вопросов, связанных с оптимизацией характеристик пленочных структур. Предложенная методика построения нормировочной кривой для конкретной пленки заключается во введении поправки к максимальному значению  $T_C$  в соответствии с экспериментально полученной величиной. Для заданного уровня допирования (например,  $x = 0.3$ ) зависимость  $T_C(z)$  масштабируется и представляется в виде  $T_C(\delta)$ . Удобство такого подхода заключается в том, что он позволяет судить о КС при наличии и других несовершенств материала пленки, например при небольшом недостатке атомов одного из сортов катионов в многокомпонентном соединении.

### Экспериментальные детали

Технология изготовления пленок подробно описана в работе [28]. Мы использовали магнетронный *dc*-метод распыления керамической мишени на монокристаллические подложки  $\text{SrTiO}_3$  в среде газовой смеси аргона и кислорода (4:1). Эпитаксиальный рост пленки обеспечивали при нагреве подложки до 870–920 К и невысокой плотности потока частиц от мишени к подложке. Скорость роста пленки составляла примерно 100 nm/h. Полученные пленки характеризовались небольшим кислородным дефицитом, для устранения которого использовали последующую термообработку в кислородсодержащей среде. Контроль толщины пленок осуществляли с помощью SEM JSM 6490 LV (JEOL, Japan) на боковом сколе пленочной структуры.

Распределение концентрации атомов La и Mn контролировали методом энергетического дисперсионного анализа рентгеновского излучения с помощью встроенных в SEM спектрометров INCA Energy-350 и INCA Wave-500. При этом контроль распределения кислорода и стронция в пленке из-за наличия этих атомов в материале подложки был невозможен.

Для электрических измерений использовали 4-зондовый гальванический метод. Электрические контакты изготавливали с помощью низкотемпературной серебряной краски фирмы «Electrolube» (Germany). С целью предотвращения диффузионного проникновения серебра в материал пленки перед каждой процедурой отжига контактные площадки смывали растворителем.

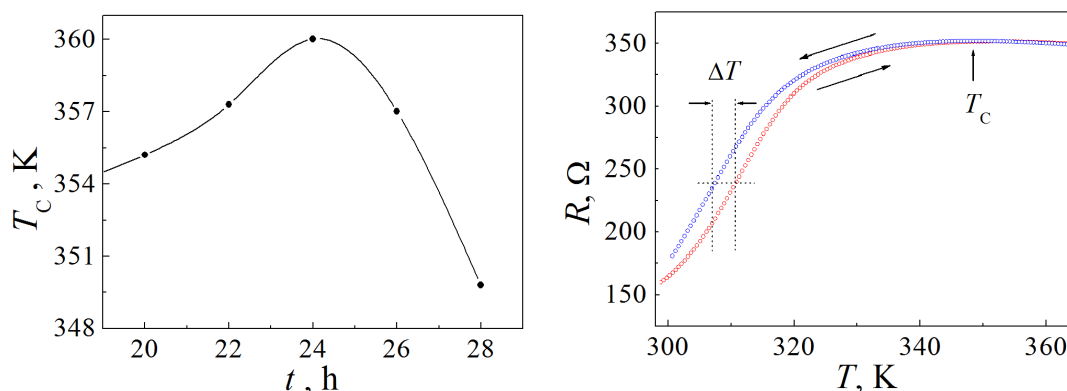
### Результаты исследований и обсуждение

Материал эпитаксиальных LSMO-пленок является многокомпонентным оксидом, в котором в зависимости от технологических режимов могут возникать структурные дефекты, связанные с некомплектностью катионного состава хими-

ческого соединения. Согласно существующим представлениям перовскитная структура LSMO является плотноупакованной. Она не допускает присутствия межузельных атомов, но допускает наличие различных катионных и анионных вакансий. Таким образом, если в кристалле присутствует некоторая концентрация катионных вакансий, то стехиометрическому КС формально соответствует формульный баланс количества катионов и анионов. При этом полное заполнение анионных вакансий в кристаллической решетке соответствует кислородизбыточному состоянию. Учет данного обстоятельства важен для развития косвенных методов контроля КС [24], а именно для калибровки КС в точке абсолютного максимума зависимости  $T_C(\delta)$ . Это важно также для понимания специфики формирования неоднородного состояния в материале пленки.

На рис. 2 представлен результат изменения температуры фазового перехода  $T_C$  LSMO-пленки с уровнем допирования  $x = 0.3$  во время серии термообработок при температуре 1173 К в атмосфере чистого кислорода. Как видно, временная зависимость  $T_C$  на приведенном участке является немонотонной, она демонстрирует достижение максимального значения  $T_C(\delta)$ , после чего температура  $T_C$  уменьшается. При неполной ясности величины КС в точке максимума  $T_C$  последующие значения явно соответствуют избыточному КС. Действительно, можно предположить, что КС в точке максимума  $T_C$  соответствует полному заполнению кислородных вакансий, что означает минимум концентрации точечных дефектов.

На рис. 3 приведены две температурные зависимости электрического сопротивления пленки с кислородизбыточным КС, полученные в режиме охлаждения и нагревания с постоянной скоростью  $\sim 0.5$  К/с. Кривые в окрестности  $T_C$  демонстрируют гистерезис, который в принципе является косвенным признаком фазового перехода первого рода. Экспериментально гистерезис хорошо разрешается на крутом участке зависимости  $R(T)$  с высоким значением производной  $dR/dT$ , ко-



**Рис. 2.** Участок немонотонной временной зависимости температуры фазового перехода LSMO-пленки в процессе серийной термообработки в атмосфере чистого кислорода

**Рис. 3.** Гистерезис температурных зависимостей сопротивления LSMO-пленки с избыточным КС ( $\delta \approx -0.04$ ), измеренных в режиме охлаждения и нагревания со скоростью 0.5 К/с

торый соответствует ФМ-состоянию. В ПМ-области при  $T > T_C$  наблюдается пологий участок  $R(T)$ , по которому трудно судить о наличии гистерезиса, хотя эта область интересна с точки зрения модели Гриффитса. Как показано на рис. 3, гистерезис можно характеризовать его максимальной температурной шириной  $\Delta T$ .

Динамика изменения параметра  $\Delta T$  в зависимости от кислородного индекса представлена на рис. 4. Как видно, величина  $\Delta T$  относительно быстро растет при повышении избыточного КС в области  $\delta < -0.02$  и кислородного дефицита в области  $\delta > 0.012$ . В промежуточной области  $0.012 > \delta > -0.02$  гистерезис ввиду его малости плохо регистрируется, тем не менее минимальное значение  $\Delta T$  наблюдается в точке  $\delta = -0.02$ , которая соответствует достижению максимального значения  $T_C \cong 360$  К (рис. 5).

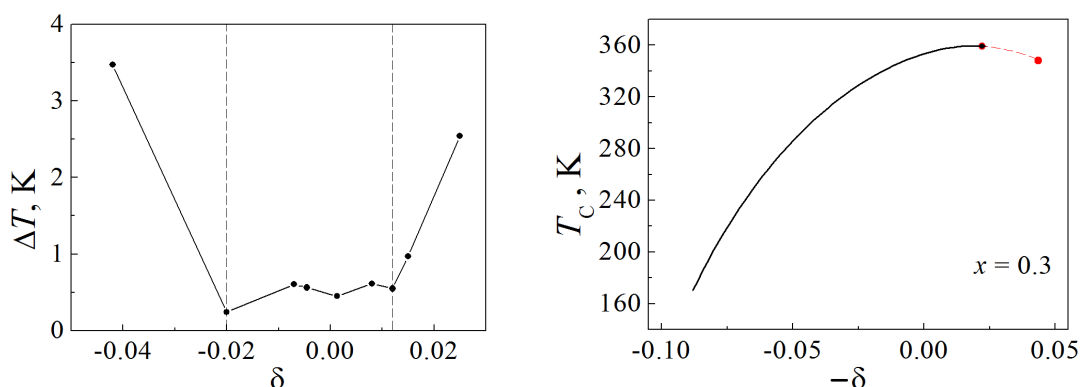


Рис. 4. Изменение ширины гистерезиса в зависимости от КС пленки

Рис. 5. Взаимозависимость температуры фазового перехода и кислородного индекса (из работы [24])

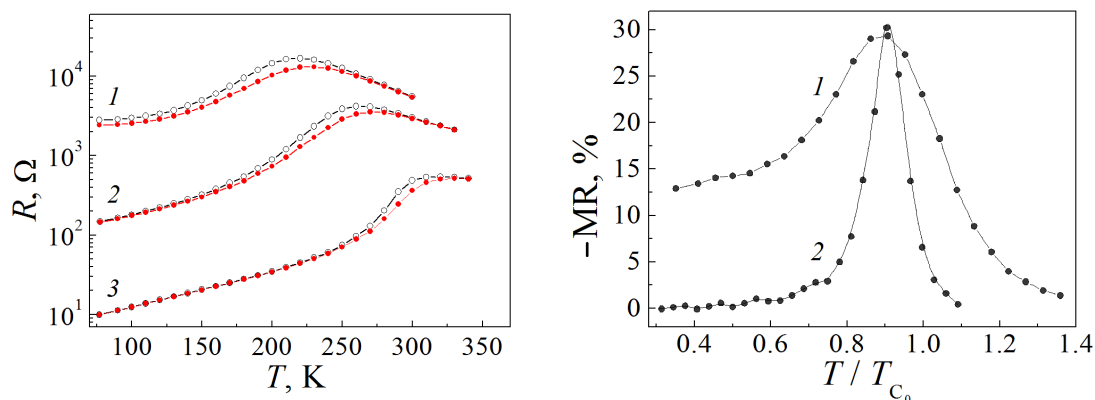
Необходимо отметить, что в пленке с наличием некоторой концентрации вакансий катионов примерно такая картина и ожидается. Иными словами, точка максимального значения  $T_C$ , как предполагалось выше, достигается при полном заполнении кислородных вакансий в кристаллической решетке пленки. Точка  $\delta = 0$  на рис. 5 окончательно не определена, но, следуя нашему рассмотрению, отметим, что ее точное положение применительно к несовершенным реальным пленкам теряет академический интерес. Исходя из рассмотренных данных можно заключить, что для конкретной пленки существует интервал значений  $\delta$ , в котором потенциальный рельеф в виде «замороженного беспорядка» мал. Вне этого интервала неоднородный потенциальный рельеф существенно влияет на транспортные характеристики.

Теперь перейдем к характеристике неоднородного состояния в кислороддефицитных пленках, исходя из магниторезистивного эффекта. На рис. 6 приведены температурные зависимости сопротивления пленки, измеренные в изотермическом режиме в присутствии внешнего магнитного поля величиной  $H = 15$  кОе и  $H = 0$ . Как видно, включение магнитного поля смещает температуру перехода  $T_{C_0}$  в сторону более высоких температур  $T_{C_H} > T_{C_0}$ . В результате возникает магнито-



резистивный эффект отрицательного магнитосопротивления:  $MR(T) = 100\% \times [R(T, H = 0) - R(T, H_0)] / R(T, H = 0)$ . Кривые 1–3 соответствуют последовательному уменьшению кислородного дефицита в материале пленки. В соответствии с нормировочной кривой на рис. 5 значения КС можно оценить величинами  $\delta_1 = 0.075$ ,  $\delta_2 = 0.062$ ,  $\delta_3 = 0.032$ . Заметим, что область температур, в которой наблюдается магниторезистивный эффект, увеличивается по мере роста кислородного дефицита, что согласуется с представлением о связи между дефектностью пленки и фазовым расслоением.

На рис. 7 показаны кривые температурной зависимости магниторезистивного эффекта для состояний пленки, характеризуемых значениями кислородного индекса  $\delta = 0.75$  (кривая 1),  $\delta = 0.01$  (кривая 2). Как видно, амплитуда магниторезистивного эффекта обеих кривых близка к 30%, а ширина существенно отличается. Максимум обеих кривых  $MR(T)$  регистрируется примерно в точке  $T = 0.9T_C$ . Кривая 2 убывает почти в 10 раз при росте температуры на 5% выше  $T_C$ , а кривая 1 демонстрирует подобное убывание при увеличении температуры на 40%. Можно предположить, что это области существования фазы, подобной фазе Гриффитса.



**Рис. 6.** Температурные зависимости сопротивления LSMO-пленки, измеренные при величине внешнего магнитного поля  $H = 0$  (—○—) и  $H = 15$  kOe (—●—). Пары кривых соответствуют КС пленки при различных значениях кислородного индекса: 1 – 0.075, 2 – 0.062, 3 – 0.032

**Рис. 7.** Температурная зависимость магниторезистивного эффекта LSMO-пленки в поле 15 kOe при различном КС материала пленки  $\delta$ : 1 – 0.75, 2 – 0.01

Максимальная температура, при которой в пленке реализуется ФМ-состояние, равна  $\sim 360$  К. С учетом неоднородного распределения вакансий кислорода в кислороддефицитной пленке одиночные ФМ-капли могут возникать и при относительно высокой температуре, хотя значительного влияния на величину MR они не оказывают, поскольку их объем относительно мал и вероятность магнитной связи между ними также мала. Тем не менее с понижением температуры размер ФМ-областей постепенно увеличивается, и в точке температурного минимума проводимости пленки  $T_C$  происходит перколяционный переход, при котором воз-

никает металлический ФМ-кластер по всей пленке. Он обеспечивает при  $T < T_C$  металлический ход проводимости ( $dR/dT > 0$ ).

По мере уменьшения КС проводимость в точке перехода  $T_C$  постепенно понижается и становится меньше порога металлической проводимости по критерию Мотта. Это свидетельствует об отсутствии сплошной проводимости пленки, т.е. объем металлической ФМ-фазы постепенно уменьшается и проводимость осуществляется фактически некоторой «металлической сеткой». Пространственный масштаб неоднородности растет по мере уменьшения КС, что приводит к наблюдаемым в эксперименте особенностям. В частности, при наличии «замороженного беспорядка» в кислороддефицитной пленке фаза, подобная фазе Гриффитса, существует и в некоторой области температур ниже  $T_C$ , что расширяет область наблюдения КМС. Тем не менее по мере дальнейшего понижения температуры может формироваться однородное ФМ-состояние.

Если принять в качестве значения  $T_G$  температуру, при которой в рамках точности эксперимента начинает проявляться магниторезистивный эффект, то эволюция температурных зависимостей сопротивления будет иметь вид, представленный на рис. 8. В качестве  $R_0$  приняты значения сопротивления пленки, к которым стремятся кривые при  $T = 0$ . Как видно, общий вид набора кривых  $R/R_0(T/T_G)$  при различном КС отличается от вида теоретических, представленных в работе [1] и соответствующих разным значениям параметра  $\eta = W_a/W_T$  ( $W_T = kT$ ). Этого и следовало ожидать, поскольку влияние КС и «замороженного беспорядка» является более сложным. Понижение концентрации носителей заряда ослабляет двойной обмен и непосредственно уменьшает энергию анизотропии  $W_a$ . Кроме того, на транспортные характеристики сильное влияние оказывает «замороженный беспорядок», который формирует неоднородную систему определенного масштаба. При больших отклонениях от стехиометрии этот масштаб становится макроскопическим, сравнимым с размером пленки.

На рис. 8 кривая 6 соответствует состоянию материала пленки с минимальным КС ( $\delta \approx 0.078$ ). В этом случае значение  $z = x - 2\delta$  становится меньше критического  $z = 0.15-0.17$ , при котором в низкотемпературной области состояние LSMO характеризуется как ФМ-изолятор (см. диаграмму на рис. 1). Поэтому форма кривой 6 существенно отличается от формы кривых 1–5, и именно при данном состоянии материала пленки КМС-эффект наблюдается в наиболее широкой области температур.

В заключение отметим, что рассмот-

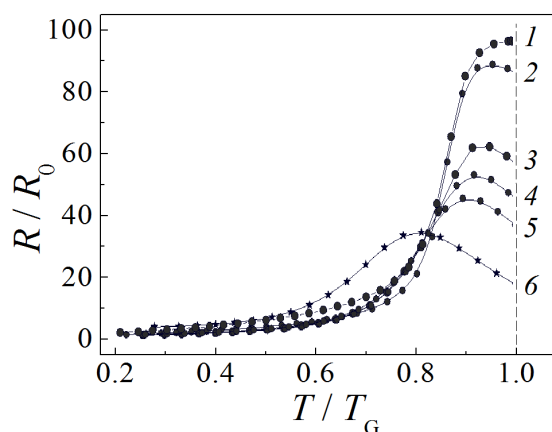


Рис. 8. Эволюция температурных зависимостей сопротивления пленки при различном КС: 1 —  $\delta < 0.01$ , 2 —  $\delta = 0.032$ , 3 — 0.054, 4 — 0.058, 5 — 0.062, 6 — 0.078

ренная особенность важна для количественной проверки калибровочной кривой  $T_C(\delta)$ , приведенной на рис. 5. Действительно, максимум кривой нормируется по экспериментально полученному максимальному значению  $T_C(\delta)$  для конкретной пленки, а масштабирование кривой по амплитуде должно обеспечить совпадение значения  $\delta \approx 0.075$  с фактом понижения проводимости материала пленки в ФМ-области до уровня ниже критического значения по критерию Мотта.

### Выводы

1. Изготовлены высококачественные эпитаксиальные LSMO-пленки на монокристаллических подложках SrTiO<sub>3</sub> (001) и исследованы их магниторезистивные характеристики при различном содержании кислорода, включая кислороддефицитное и кислородизбыточное состояния. Кислородное содержание в материале пленки контролировали, исходя из взаимозависимости значений кислородного индекса  $\delta$  и температуры фазового перехода  $T_C$ .

2. Обнаружен гистерезис температурной зависимости сопротивления, который регистрируется в окрестности температуры фазового перехода  $T_C$  при небольшом отклонении КС материала пленки от стехиометрического состава как в большую, так и в меньшую сторону. Природа гистерезиса объясняется различными пространственными реализациями системы, неоднородной по магнитным и электрическим свойствам.

3. Установлено, что эффект КМС в LSMO-пленках с кислородным содержанием, близким к стехиометрическому, наблюдается в относительно узкой области температур, что согласуется с существующими литературными данными. Максимальная величина MR в поле  $H_0 = 15$  кОе характеризуется величиной  $\sim 30\%$ , а ширина температурной области наблюдения магниторезистивного эффекта на уровне 0.5 от максимального значения составляет около  $\Delta T/T_C = 9\%$ .

4. В кислороддефицитном состоянии LSMO-пленки по мере уменьшения КС максимальная величина КМС изменяется мало. При этом ширина области наблюдения эффекта постепенно растет, и при  $\delta \approx 0.075$  на уровне 0.5 кривая MR( $T$ ) характеризуется температурным интервалом  $\Delta T/T_C \approx 50\%$ . Существование явления КМС в кислороддефицитной пленке в столь широкой области температур объясняется наличием неоднородного состояния материала пленки в виде фазы, подобной фазе Гриффитса. Характерный масштаб неоднородного двухфазного состояния материала пленки, вызванный «замороженным беспорядком», растет по мере уменьшения КС. По этой причине в кислороддефицитной пленке неоднородное состояние существует не только в области  $T > T_C$ , но и в интервале  $T < T_C$ .

Авторы выражают благодарность доктору физ.-мат. наук А.Э. Филиппову за полезное обсуждение результатов работы.

1. В.Н. Криворучко, ФНТ **40**, 756 (2014).
2. Н.И. Солин, В.В. Машкауцан, А.В. Королев, Н.Н. Лошкарева, Л. Пинсард, Письма в ЖЭТФ **77**, 275 (2003).
3. Н.И. Солин, С.В. Наумов, Т.И. Арбузова, Н.В. Костромитина, М.В. Иванченко, А.А. Саранин, Н.М. Чеботаев, ФТТ **50**, 1831 (2008).
4. Н.И. Солин, С.В. Наумов, Н.М. Чеботаев, А.В. Королев, ФТТ **52**, 269 (2009).
5. Ф.Н. Буханько, А.Ф. Буханько, ФТТ **55**, 1093 (2013).
6. В.А. Хохлов, А.Ю. Прохоров, Ю.В. Медведев, Ю. Николаенко, А. Мухин, В.П. Пащенко, Г.Г. Левченко, В.Г. Прохоров, Н.И. Солин, V.L. Svetchnikov, J.S. Park, J.B. Kim, G.Y.P. Lee, ЖТФ **81**, № 10, 95 (2011).
7. V.N. Krivoruchko, Y.V. Melikhov, D.C. Jiles, Phys. Rev. **B77**, 180406(R) (2008).
8. V.N. Krivoruchko, M.A. Marchenko, Y.V. Melikhov, Phys. Rev. **B82**, 064419 (2010).
9. В.Н. Криворучко, М.А. Марченко, ЖЭТФ **142**, 138 (2012) [JETP **115**, 125 (2012)].
10. R. Griffiths, Phys. Rev. Lett. **23**, 17 (1969).
11. Ю.М. Байков, Е.И. Никулин, Б.Т. Мелех, В.М. Егоров, ФТТ **46**, 2018 (2004).
12. В.Н. Варюхин, Ю.В. Медведев, Ю.М. Николаенко, А.Б. Мухин, Б.В. Беляев, В.А. Грицких, И.В. Жихарев, С.В. Кара-Мурза, Н.В. Корчинова, А.А. Тихий, Письма в ЖТФ **35**, № 20, 19 (2009).
13. P.M. Leufke, A.K. Mishra, A. Beck, D. Wang, C. Kübel, R. Kruk, H. Hahn, Thin Solid Films **520**, 5521 (2012).
14. Yu.M. Nikolaenko, A.B. Mulin, N.Yu. Starostyuk, N.B. Efros, N.V. Shishkova, UA Patent for Utility Model No.100,008 (2015).
15. Ю.М. Николаенко, Ю.Е. Кузовлев, Ю.В. Медведев, А.Б. Мухин, А.М. Прудников, ФТВД **22**, № 4, 61 (2012).
16. A. Urushibara, Y. Moritomo, T. Arima, A. Asamitsu, G. Kido, Y. Tokura, Phys. Rev. **B51**, 14103 (1995).
17. C. Zener, Phys. Rev. **82**, 403 (1951).
18. E. Dagotto, T. Hotta, A. Moreo, Phys. Rep. **344**, № 1–3, 1 (2001).
19. Yu.M. Nikolaenko, V.N. Varyukhin, Yu.V. Medvedev, N.B. Efros, I.V. Zhikharev, S.V. Kara-Murza, A.A. Tikhii, ArXiv: 1111.7180 (2011).
20. J.H. Kuo, H.U. Andersonan, D.M. Sparlin, Journal of Solid State Chemistry **83**, 52 (1989).
21. J.R. Sun, H.W. Yeung, H.K. Wong, T. Zhu, B.G. Shen, Eur. Phys. J. **B35**, 481 (2003).
22. P.J. Møller, A.S. Komolov, E.F. Lazneva, S.A. Komolov, Appl. Surf. Sci. **175–176**, 663 (2001).
23. A.S. Komolov, P.J. Møller, J. Mortensen, S.A. Komolov, E.F. Lazneva, Appl. Surf. Sci. **253**, 7376 (2007).
24. Yu.M. Nikolaenko, A.N. Artemov, Yu.V. Medvedev, N.B. Efros, I.V. Zhikharev, I.Yu. Reshidova, A.A. Tikhii, S.V. Kara-Murza, J. Phys. D: Appl. Phys. **49**, 375302 (2016).
25. L. Malavasi, G. Flor, J. Phys. Chem. **B107**, 13880 (2003).
26. P. Orgiani, A.Yu. Petrov, R. Ciancio, A. Galdi, L. Maritato, B.A. Davidson, Appl. Phys. Lett. **100**, 042404 (2012).
27. A.A. Tikhii, S.V. Kara-Murza, Yu.M. Nikolaenko, V.A. Gritskikh, N.V. Korchikova, I.V. Zhikharev, Inorg. Mater. **51**, 928 (2015).
28. Ю.М. Николаенко, А.Б. Мухин, В.А. Чайка, В.В. Бурховецкий, ЖТФ **80**, № 8, 115 (2010).

*Yu.M. Nikolaenko, Yu.V. Medvedev, N.B. Efros, A.S. Kornievets, N.Yu. Starostyuk*

## ADJUSTMENT OF THE NON-HOMOGENEOUS STATE IN THE EPITAXIAL $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{3-\delta}$ FILMS

The specific formation of an inhomogeneous state dependent on the oxygen concentration (OC) in the films of chemical compound  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  (LSMO) is investigated. To vary the OC step-by-step, a serial heat treatment procedure of the film structure in oxygen containing atmosphere has been applied. The film OC was controlled by an indirect method based on the interrelation between the oxygen index and the temperature of the metal-insulator phase transition. In the case of OC deficit, as well as at OC excess, the hysteresis of temperature dependency of the electrical resistance is revealed. This feature indicates the existence of an inhomogeneous state in the film, which is normally treated as the phase similar to Griffith's one. The nature of the non-uniform film material state is caused by the so-called «frozen disorder». It has been found that the temperature range of the colossal magnetoresistance of LSMO films significantly expands with an increase of the oxygen deficiency. Indirect method of OC control in the vicinity of the stoichiometric composition for the films of different quality is proposed. The specificity of calibration of the above indirect method is discussed.

**Keywords:** magnetic oxide films, colossal magnetoresistance, oxygen index, Griffiths phase, frozen disorder

**Fig. 1.** Electronic phase diagram of LSMO. By the filled asterisks, the dependence of the phase transition temperature  $T_C$  on the composition  $x$  is shown (the data of [16] are used)

**Fig. 2.** Non-monotonic part of temporal dependence of the phase transition temperature of LSMO films during a serial procedure of heat treatment in an atmosphere of pure oxygen

**Fig. 3.** Hysteresis of the temperature dependences of resistance of the oxygen excessive LSMO film ( $\delta \approx -0.04$ ) are measured in the regime of cooling and heating with a constant speed of  $\sim 0.5$  K/s

**Fig. 4.** OC dependence of the hysteresis width

**Fig. 5.** Interrelation between phase transition temperature and oxygen index (from [24])

**Fig. 6.** The temperature dependencies of LSMO film resistance are measured at absence and presence of the external magnetic field  $H = 0$  ( $-\circ-$ ) and  $H = 15$  kOe ( $-\bullet-$ ). The OC of the film for couple curves is characterized by the values of the oxygen index: 1 – 0.075, 2 – 0.062, 3 – 0.032

**Fig. 7.** The shape of the temperature dependence of the magnetoresistive effect ( $H = 15$  kOe). Curves 1 and 2 correspond to different OC of the film material ( $\delta = 0.75$  and  $\delta = 0.01$ )

**Fig. 8.** The evolution of temperature dependence of the film resistance at OC variation: 1 –  $\delta < 0.01$ , 2 –  $\delta = 0.032$ , 3 – 0.054, 4 – 0.058, 5 – 0.062, 6 – 0.078