# МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ имени М.В. ЛОМОНОСОВА ФАКУЛЬТЕТ НАУК О МАТЕРИАЛАХ

на правах рукописи

tag -

# КАМЕНЕВ АНТОН АЛЕКСАНДРОВИЧ

# Гетероструктуры и тонкие пленки перовскитов, шпинелей, гранатов: химическое осаждение из газовой фазы, структура, электрические и магнитные свойства.

Специальность 02.00.21 - химия твердого тела

АВТОРЕФЕРАТ диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук

Москва, 2004

Работа выполнена на кафедре неорганической химии химического факультета Московского Государственного Университета им. М.В. Ломоносова

Научный руководитель:

Консультант

доктор химических наук, профессор Кауль А.Р. кандидат химических наук Грабой И.Э.

Официальные оппоненты:

доктор физико-математических наук, профессор

. Фетисов Ю.К

канлилат химических наук. старший научный сотрудник Холан А.Н.

Институт химии твердого тела УрО РАН, г. Екатеринбург Ведущая организация:

Защита состоится 18 июня 2004 г. в 11 часов на заседании Специализированного Совета Д 501.002.05 по химическим и физико-математическим наукам при Московском Государственном Университете им. М.В. Ломоносова по адресу 119992 ГСП, Москва, Ленинские горы, МГУ, Химический факультет, ауд. 446.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке химического факультета МГУ.

Автореферат разослан «18 » мая 2004 г.

Ученый секретарь Специализированного Совета Д 501.002.05. канлилат химических наук. лоцент

Сремина Еремина Е.А.

#### ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

<u>Актуальность темы.</u> К числу наиболее интересных достижений последнего десятилетия в области химии твердого тела и неорганического материаловедения, безусловно, следует отнести открытие эффекта колоссального магнетосопротивления у манганитов некоторых редкоземельных элементов. Предполагается, что тонкие пленки манганитов РЗЭ со структурой перовскита смогут найти применение в считывающих головках, сенсорах магнитного поля, перемещения, магнитооптических модуляторах и бесконтактных переключателях в устройствах на поверхностно-акустических волнах [1].

Для большинства практических применений необходима не столько высокая абсолютная величина магнеторезистивного эффекта, достигающего в манганитах  $10^{3}$ - $10^{4}$  % в полях 1-10 T, сколько высокая чувствительность электросопротивления к слабым магнитным полям. В настоящей работе в качестве решения проблемы повышения чувствительности сопротивления тонких пленок манганитов РЗЭ к слабому магнитному полю предложено комбинировать их в гетероструктурах с магнитомягкими ферритами. Слой феррита, переходя в ферромагнитное состояние под действием слабого внешнего поля, может выступать в роли усилителя последнего. В качестве материала с колоссальным магнетосопротивлением нами был выбран манганит лантана - стронция La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub>, поскольку он имеет высокую точку Кюри (Tc = 360 K) и в связи с этим значительная величина туннельного магнетосопротивления в нем может быть получена уже при комнатной температуре [1]. В качестве ферромагнитных слоев гетероструктур представлялось интересным применить как феррошпинели, так и феррогранаты.

Другой областью возможного применения манганитов редкоземельных элементов являются буферные слои, предотвращающие окисление текстурированных никелевых лент (RABiTS: Rolled Assisted Biaxial Textured Substrate) при получении на них пленок ВТСП. Такие пленочные структуры составляют основу для развития перспективной технологии длинномерных сверхпроводящих кабелей 2-го поколения (т.н. coated conductors), используемых при температуре жидкого азота. Пленки манганита потенциально могут удовлетворять большинству Lai.Sr.MnOi требований предъявляемых к таким слоям: они, допускают получение в условиях низкого химического потенциала кислорода, обладают высокой электронной проводимостью при 77К, не взаимодействуют с подложкой и пленкой ВТСП и др. [2]. Недостатком, однако, является ферромагнитное состояние La<sub>1,x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> при 77K, поэтому актуальной залачей является разработка новых составов тверлых растворов на основе манганитов. сочетающих достаточную проводимость с отсутствием ферромагнитных свойств, и развитие методов их получения в виде тонких пленок на текстурированных металлических лентах. Среди методов получения буферных слоев и слоев ВТСП на текстурированных лентах наибольшие перспективы имеет химическое осаждение из пара металлорганических соединений (MOCVD).

Наряду с перечисленными практическими задачами актуальными представляются работы по синтезу новых оксидных соединений в виде тонких пленок, основанному на явлении эпитаксиальной стабилизации [3]. Эти исследования позволяют не только получить новые или малоизученные соединения с интересными функциональными свойствами, но и прояснить еще недостаточно изученные аспекты самого явления эпитаксиальной стабилизации. В настоящей работе эпитаксиальная стабилизация была реализована и изучена на примере редкоземельных перовскитов (манганитов и индатов) и феррогранатов.

РОС, НАЦИОНА

1

В связи с этим были сформулированы следующие цели работы:

1. Поиск материала буферного слоя на базе La<sub>1,2</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> (A=Щ3Э) и получение пленок этого состава методом MOCVD на Ni (RABiTS);

2. Экспериментальная реализация идеи усиления эффекта магнетосопротивления манганита лантана-стронция за счет создания гетероструктур с магнитомягкими ферритами.

Для достижения этих целей предстояло решить следующие задачи:

- 1. Развить метод MOCVD пленок магнитомягких феррошпинелей и феррогранатов.
- Выяснить возможности эпитаксиального сращивания перовскита и шпинели, изучить реальную структуру пленок и гетероструктур.
- 3. Изучить влияния магнитомягкого слоя на магнетосопротивление Lao, 7Sro. 3MnO3
- Исследовать электрические характеристики твердых растворов La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>Cr<sub>1-y</sub>Mn<sub>y</sub>O<sub>3+δ</sub> для выявления оптимальных составов буферных слоев.
- Изучить возможность эпитаксиального роста буферных слоев La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>Cr<sub>1-y</sub>Mn<sub>y</sub>O<sub>3+δ</sub> методом MOCVD в условиях низкого парциального давления кислорода, в том числе на Ni-лентах.
- 6. Получить с помощью явления эпитаксиальной стабилизации новые материалы со структурой перовскита и граната, исследовать особенности их реальной структуры и некоторые физико-химические свойства.

Научная новизна работы заключается в следующем:

Впервые с использованием эпитаксиальной стабилизации в виде тонких пленок получены перовскиты RMnO<sub>3</sub> (R=Ho-Lu), RInO<sub>3</sub> (R=Sm-Tm) и гранаты (La<sub>1</sub>. <sub>x</sub>Nd<sub>x</sub>)<sub>3</sub>Fe<sub>5</sub>O<sub>12</sub>, не существующие как объемные продукты твердофазного синтеза.

При этом экспериментально подтверждена зависимость критической толщины пленок стабилизированной фазы ( $h_e$ ) от термодинамической меры нестабильности фазы ( $\sigma^{-}\sigma^{ста6}$ ), следующая из термодинамической модели явления эпитаксиальной стабилизации.

Установлено, что в гетероструктурах  $MnFe_2O_4/La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_3/YSZ$  (ПО), (111) и  $La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_3/(La_{1,x}Nd_{x})_3Fe_5O_{12}/(Gd(Nd)_3Fe_5O_{12})$  (111), (210) слои магнитомягких ферритов увеличивают магнетосопротивление слоя  $La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_3$ . Наибольшая величина эффекта достигается в магнеторезистивных пленках, обладающих нанодоменной вариантной структурой с высокоугловыми границами соприкасающихся ориентационных доменов. Значительное увеличение магнеторезистивного эффекта достигается также за счет удлинения пути измерительного тока по меандру, сформированному методом фотолитографии слоя  $La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_3$ .

Выявлена зависимость электрических свойств перовскитных твердых растворов  $La_{1-x}Sr_xCr_{1-y}Mn_yO_{3+\delta}$  от соотношения Cr/Mn в В-подрешетке перовскита.

Доказана возможность образования перовскитных твердых растворов La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>Cr<sub>1-y</sub>Mn<sub>y</sub>O<sub>3</sub> в сильно восстановительных условиях (T=850<sup>o</sup>C,  $P_{02}$ <10<sup>-14</sup> атм). Впервые методом MOCVD оксидные эпитаксиальные пленки выращены в атмосфере водорода.

Установлено, что рекристаллизационное изменение поверхности металлического никеля, интенсифицируемое водородом, препятствует эпитаксиальному росту пленок твердых растворов  $La_{1,x}Sr_xCr_{1,y}Mn_yO_{3+\delta}$  в атмосфере  $H_2+Ar$ . Для получения эпитаксиальных оксидных пленок на Ni-лентах предложено использовать восстановительные газовые смеси с пониженной активностью водорода (Ar+NH<sub>3</sub>+H<sub>2</sub>O), не приводящие к поверхностной рекристаллизации никеля.

Практическая ценность работы.

Показано, что для достижения высоких значений туннельного магнетосопротивления необходимо: а) получение нанодоменной вариантной структуры магнеторезистивного слоя путем осаждения на флюоритные подложки (111); б) удлинение пути тока в этом слое с помощью формирования меандров; в) усиление поля магнитомягким материалом путем создания гетероструктур La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub>-феррит.

С использованием совокупности перечисленных приемов достигнуто двукратное увеличение магнетосопротивления в малых полях (на 7-8% при  $H\sim100$  Э, 77К). Получен и охарактеризован перспективный материал буферного слоя - La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>Cr<sub>1-y</sub>Mn<sub>y</sub>O<sub>3+b</sub> для осаждения ВТСП на текстурированные Ni-ленты. Даны рекомендации по выбору атмосферы для осаждения оксидных буферных слоев на Ni-ленты.

Настоящая работа являлась частью исследований, выполнявшихся по проектам Фонда Фольксваген (грант I/77821), ИНТАС (проект № 01-2008) и РФФИ (проекты №№ 99-03-32590 и 01-03-32639).

<u>Апробация работы.</u> Основные результаты работы были представлены на следующих конференциях: International Workshop on High Temperature Superconductors and Novel Inorganic Materials Engineering MSU-HTSC VI (Москва — Санкт-Петербург, 2001 — 2 доклада), Харьковская Научная Ассамблея (2002), Вторая Всероссийская конференция «Химия поверхности и нанотехнологии» (Хилово, 2002), «Фагран 2002» (Воронеж 2002), EMRS-2001, 2003 (Strasbourg, France, 2001, 2003), EUROCVD 14 - Сhem. Vap. Deposition XVI (Paris, France, 2003), Международные конференции Ломоносов» (Москва, 2000,2001,2002,2003,2004).

<u>Публикации</u>. По теме диссертации опубликовано 4 статьи и 13 тезисов докладов на конференциях.

<u>Объем и структура работы</u>. Диссертация состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов, списка цитируемой литературы и двух приложений. Работа изложена на 143 страницах машинописного текста, включая 114 рисунков, 23 таблиц и 13 страниц приложений.

# СОДЕРЖАНИЕРАБОТЫ

## ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

В обзоре рассмотрены особенности кристаллической, электронной и магнитной структуры хромитов и манганитов, а также твердых растворов на их основе. Построена классификация эффектов магнетосопротивления по природе эффекта и топологии структур с несобственным магнетосопротивлением. Выявлены материалы (комбинации пленка/подложка), демонстрирующие наибольший эффект магнетосопротивления. Рассмотрены описанные в литературе подходы к повышению магнитополевой чувствительности, как концентрация магнитного такие поля с помощью сверхпроводящей линзы или создание различных тонкопленочных туннельных структур. Проведено детальное сравнение физико-химических характеристик шпинелей и гранатов, определены наиболее подходящие для целей работы составы. Обобщен опыт по осаждению различных буферных слоев на подложки из Ni-RABiTS и изготовлению длинномерных металлических лент.

По материалам обзора отмечается отсутствие систематических исследований электропроводности и магнитной восприимчивости для твердых растворов La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>Cr<sub>1-y</sub>Mn<sub>y</sub>O<sub>3+8</sub>, данных по росту шпинелей на подложках со структурой перовскита, осаждению оксидов в восстановительных условиях методом MOCVD.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.

#### Объектыисследования.

В качестве объектов исследования в данной работе были выбраны пленки перовскитов  $La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_3$ ,  $La_{1-x}Sr_xCr_{1-y}Mn_yO_{3+\delta}$ ,  $RMnO_3$ (R=La, Dy-Lu), RInO<sub>3</sub> (R=La-Lu), шпинелей RFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (R=Mn, Co), гранатов R<sub>3</sub>Fe<sub>3</sub>O<sub>12</sub> (R=La-Eu), флюоритов CeO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) (YSZ), а также гетероструктуры на их основе.

#### Получение тонких оксидных пленок.

Получение пленок осуществляли методом MOCVD на оригинальной установке с единым ленточным источником паров летучих комплексных соединений металлов, разработанной в лаборатории химии координационных соединений химического факультета МГУ. Летучие прекурсоры подавались устройством питателя в виде микропорций в испаритель, откуда их пары переносились потоком газа (Ar+O<sub>2</sub> или Ar+H<sub>2</sub>) в реактор. Образование оксидной пленки < происходило при окислительном термолизе прекурсоров на горячей подложке. В качестве исходных веществ были использованы дипивалоилметанаты Mn(ДПМ)<sub>3</sub>, In(ДПМ)<sub>3</sub>, R(ДПМ)<sub>3</sub> (R=P33, Y), Co(ДПМ)<sub>2</sub>, Fe(ДПМ)<sub>3</sub> и фенантролиновый адлукт дипивалоилметаната стронция' Sr(ДПМ)<sub>2</sub>-2Phen. Синтез этих соединений осуществляли в водно-спиртовых растворах по обменным реакциям:

# $Me(NO_3)_n + nNa(\Pi M) + xH_2O = nNaNO_3 + Me(\Pi M)_n \cdot xH_2O$

Дегидратацию и очистку полученных комплексов осуществляли с помощью вакуумной сублимации.

В качестве подложек были использованы следующие полированные монокристаллы: (001) LaAlO<sub>3</sub>, (001) SrTiO<sub>3</sub>, (001) NdGaO<sub>3</sub>, (001) MgO, (001), (110), (111) YSZ, (111) (Y<sub>0,8</sub>Ca<sub>0,9</sub>Tm<sub>0,7</sub>Sm<sub>0,6</sub>)(Ge<sub>0,2</sub>Fe<sub>0,8</sub>)<sub>5</sub>O<sub>12</sub>, (111), (210) Gd<sub>3</sub>Ga<sub>5</sub>O<sub>12</sub>, (111) Nd<sub>3</sub>Ga<sub>5</sub>O<sub>12</sub>, (скорость роста пленок и их толщину варьировали в широких пределах, изменяя

Скорость роста пленок и их толщину варьировали в широких пределах, изменяя количество летучих веществ в испаряемых микропорциях, а также количество таких микропорций, последовательно поданных в испаритель. Основные параметры осаждения пленок суммированы в табл.1.

Температура, °С	800-1000
Общее давление, мбар	13
Р <sub>H2</sub> (Р <sub>O2</sub> ), мбар	6 (4,8)
Суммарный газовый поток, литр/час	60
Толщины пленок, нм	80-300

Таблица 1. Параметры осаждения.

\*-даны Р<sub>и2</sub> и Р<sub>02</sub> для осаждения в восстановительной и окислительной атмосферах, соответственно.

Для формирования меандровой структуры применяли стандартную методику фотолитографии с использованием позитивного фоторезиста.

#### Методы исследования

<u>Рентгеновская дифракция</u> использовалась для определения фазового состава, ориентации и параметров элементарных ячеек фаз в пленках. Съемка спектров производилась при  $\theta$ -2 $\theta$ - и  $\phi$ -сканировании в геометрии Брэгга-Брентано. Для дополнительной информации о структурном совершенстве пленок проводили также съемку кривых качания и полюсных фигур. Съемка спектров проводилась на дифрактометрах SIEMENS D5000 и ДРОН ЗМ (излучения Cuk<sub>acep</sub>). Определение параметров элементарной ячейки проводили с помощью метода наименьших квадратов из измеренных значений  $d_{hkl}$ . В качестве внутреннего стандарта использовали отражения от материала подложки. При определении параметров элементарных ячеек измельченных керамических образцов в качестве внутреннего стандарта использовали кремний.

<u>Элементный анализ пленок</u> проводили методом рентгеноспектрального микроанализа (PCMA) на сканирующем электронном микроскопе JEOL 840A с системой анализа PGT IMIX и микроскопе CAMSCAN-4M, оборудованном системой EDAX. Условия анализа: ускоряющее напряжение 20 кВ, время накопления сигнала 90 с; анализ проводился в 3-5 точках, затем данные усреднялись. Получаемый спектр обрабатывали на компьютере по процедуре ZAF-коррекции в предположении объемного образца. Для анализа непроводящих пленок на них напыляли слой золота толщиной 20-40 нм (при ZAP коррекции золото включали в расчет).

Исследование полученных пленок методом <u>просвечивающей электронной</u> <u>микроскопии высокого разрешения</u> (ПЭМВР) выполнялось на оборудовании Национального центра электронной микроскопии (г. Дельфт, Нидерланды). Все наблюдения проводили на срезе, перпендикулярном плоскости подложки. Образцы необходимой толщины (около 10 нм) готовили с использованием механической полировки и последующего ионного утонения. Микроскопия и определение катионного состава выполнялись на электронном микроскопе Philips CM30UT с эмиссионной пушкой, оперирующей при 300 кВ, и системой <u>энергодисперсионного анализа</u> Link. <u>Электронная дифракция</u> проводилась при размере электронного пучка в диапазоне 4-20 нм со временем экспозиции 0,1-5 с.

<u>Морфологию поверхности пленок</u> исследовали методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопе CAMSCAN-4M и атомно-силовой микроскопии (АСМ) на сканирующем зондовом микроскопе Solver P4-SPM-MDT (НТ-МДТ, Россия). Использовали стандартные кантилеверы из нитрида кремния (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) производства Park Scientific Instruments. Области сканирования составляли 3.5х3.5 нм<sup>2</sup>. Обработку результатов атомно-силовой микроскопии (построение топографических поверхностей и сечений, статистическая обработка) проводили по программе P7 demo.

<u>Электросопротивление</u> и <u>магнетосопротивление</u> образцов измерялось по четырехконтактной схеме с использованием измерительного блока Keithley 2400 SourceMeter. В зависимости от типа образцов выбирался способ крепления контактов. Измерения сопротивления проводили при фиксированной температуре (77К) в меняющемся магнитном поле (0-0.20 Т). Магнитное поле, создаваемое соленоидом, было ориентировано в плоскости образца параллельно направлению тока. При измерении сопротивления температуру варьировали в диапазоне 10-300 К с помощью гелиевого криостата или 77-300К, используя охлаждение жидким азотом. <u>Измерения экваториального эффекта Керр</u>а. Магнитооптические спектры полученных пленок были сняты в лаборатории магнитооптики Физического факультета МГУ д.ф-м.н. Ганшиной Е.А. с помощью автоматического магнитооптического спектрометра. Использовался динамический метод записи в диапазоне энергий падающего света 1,5-5 эВ при фиксированном угле падения света 67°.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

#### 1. Осаждение пленок La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>Cr<sub>1-y</sub>Mn<sub>y</sub>O<sub>3+5</sub> на перовскитные подложки.

Одной из особенностей метода MOCVD является достаточно высокая температура (600-1000°C) роста пленок. При осаждении пленок на металлический никель необходимо учитывать это обстоятельство и использовать низкие парциальные давления кислорода для предотвращения окисления поверхности никеля. При выборе условий для осаждения твердых растворов мы руководствовались данными по устойчивости хромитов и манганитов [2], а также данными по равновесным  $P_{02}$ -T условиям окисления Ni [4]. Давление  $H_2$  и температуру, при которых проводили напыление пленок в настоящей работе, варьировали в пределах 3,6-6 мбар и 800-900°С; соответственно парциальное давление водорода задавали различным соотношением потоков  $H_2$  и Ar. Получение эпитаксиальных пленок оксидов методом MOCVD в сильно восстановительной атмосфере проводилось нами впервые.

образования Для определения возможности твердых растворов  $La_{1-x}Sr_xCr_{1-y}Mn_yO_{3+\delta}$  в виде тонких пленок в условиях высокого парциального давления водорода нами были предприняты эксперименты по DOCTV пленок на монокристаллических подложках. обладающих структурой перовскита. Выбор перовскитных подложек был обусловлен тем, что ромбическая решетка хромитов и манганитов, являясь производной перовскита, имеет малое рассогласование параметров элементарных ячеек с подложками LaAlO3 и NdGaO3, что дает право ожидать эпитаксии на них твердых растворов La1-xSrxCr1-yMnyO3+5.

Особенностью метода МОСVD является инконгруэнтность: соотношение металлов в паровой фазе прекурсоров и в пленке чаще всего различны. Это связано с различной летучестью и термической устойчивостью  $\beta$ -дикетонатов металлов. На первом этапе работы по результатам анализов пленок методами РФА и РСМА подбирали состав исходной смеси прекурсоров, который обеспечивал осаждение пленок заданной катионной стехиометрии. Анализу методом РСМА подвергали пленки, осажденные параллельно на подложки из NdGaO<sub>3</sub>, так как корректное определение содержания лантана в пленке, осажденной на LaAlO<sub>3</sub>, невозможно ввиду наличия этого компонента в составе подложки. В результате этих экспериментов были получены пленки твердых растворов Lao<sub>17</sub>Sr<sub>0.3</sub>Cr<sub>1-y</sub>Mn<sub>y</sub>O<sub>3+8</sub> и Lao<sub>1.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>Cr<sub>1.y</sub>Mn<sub>y</sub>O<sub>3+6</sub> (y=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1) на монокристаллическом LaAlO<sub>3</sub> (001). Методами РФА и ПЭМВР было подтверждено, что эти пленки являются однофазными и эпитаксиальными. Типичная рентгенограмма твердого раствора La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>Cr<sub>1-y</sub>Mn<sub>y</sub>O<sub>3+8</sub> приведена на рис. 1.

Температурные зависимости удельного сопротивления твердых растворов La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>Cr<sub>1-y</sub>Mn<sub>y</sub>O<sub>3+8</sub> показаны на рис.2. Увеличение содержания марганца в В-позициях перовскитного твердого раствора приводит к росту количества ионов  $Mn^{3+} \mu Mn^{4+}$ , обменное взаимодействие между которыми через кислород, находящийся в вершинах  $BO_6$  - октаэдра, обеспечивает рост электрической проводимости. Наличие перегибов на

температурных зависимостях сопротивления некоторых составов отвечает переходам в магнито-упорядоченное состояние.



Рис. 1. Рентгенограмма пленки  $La_{0.5}Sr_{0.5}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_{3+\delta}$ , выращенной на подложке  $LaAlO_3$  (001).

При сравнении твердых растворов La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>Cr<sub>1-x</sub>Mn<sub>y</sub>O<sub>3+5</sub>, содержащих различное количество ШЗЭ, можно заметить, что увеличение концентрации Sr в А-подрешетке перовскита приводит к повышению уровня электрической проводимости. Наибольшие различия кривых сопротивления наблюдаются для составов с высоким содержанием марганца. Вероятно, это связано с увеличением доли ионов Mn<sup>4+</sup> вследствие гетеровалентного легирования. Следует отметить. что все результаты по электропроводности, представленные в этом и последующих разделах, были получены на пленках подвергнутых после получения методом MOCVD 0,5 часовому отжигу в атмосфере кислорода при той же температуре, при которой происходило осаждение. Уменьшение кислородной нестехиометрии снижало сопротивление пленок в среднем на один порядок.



Рис. 2. Температурная зависимость удельного сопротивления тонких пленок  $La_{1*x}Sr_xCr_{1+y}Mn_yO_{3+\delta}$  (a):x=0,3; (b): x=0,5.

Таким образом, можно заключить, что концентрация разновалентных ионов Мп, определяемая соотношением Cr/Mn в В-подрешетке перовскита, уровнем легирования ЩЗЭ и кислородной стехиометрией в La<sub>1.x</sub>Sr<sub>x</sub>Cr<sub>1.y</sub>Mn<sub>y</sub>O<sub>3+8</sub> играют определяющую роль в электрических и магнитных свойствах твердых растворов.

## 2. Осаждение пленок La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>Cr<sub>1-y</sub>Mn<sub>y</sub>O<sub>3+б</sub> на Ni-RABiTS.

РФА пленок La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>Cr<sub>1-y</sub>Mn<sub>y</sub>O<sub>3+5</sub>, осажденных на Ni-RABiTS в тех же условиях, в которых были получены эпитаксиальные пленки на монокристаллическом LaAlO<sub>3</sub>, показал, что пленки однофазны (рентгенограммы содержат рефлексы, принадлежащие только фазе La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>Cr<sub>1-y</sub>Mn<sub>y</sub>O<sub>3+6</sub> и Ni). Сопоставление интенсивностей рефлексов пленки с данными порошковой дифрактограммы показало некоторое относительное увеличение интенсивностей рефлексов (001). Таким образом, пленки находятся в поликристаллическом состоянии со слабовыраженной текстурой.

R принципе. затрулнения эпитаксиального роста пленок La1-xSrxCr1-yMnyO3+8 на металлическом никеле могли быть обусловлены влиянием следующих факторов: 1) большим рассогласованием параметров элементарной ячейки Ni и осаждаемой пленки, составляющим 8,8%, что значительно больше, чем рассогласование с LaAlO<sub>3</sub> (2,1%); 2) Ni-RABiTS не является монокристаллической подложкой в отличие от LaAlO<sub>1</sub>, разориентация кристаллитов Ni может спровоцировать неэпитаксиальный рост; 3) поверхность прокатанного Ni значительно более шероховатая, чем поверхность монокристалла LaAlO3; 4) никель чрезвычайно активен по отношению к водороду: он хорошо растворяет водород и адсорбирует его на своей поверхности. При этом поверхность никеля, заполненная несколькими слоями водорода, может оказаться трудно доступной для компонентов осаждаемой пленки: 5) активная диффузия водорода в приповерхностном слое Ni может способствовать вторичной рекристаллизации поверхности и утрате текстуры подложки в ходе осажления пленки.

Рассогласование параметров элементарных ячеек не является, по-видимому, в данном случае решающим фактором, поскольку известны системы, для которых при еще большем рассогласовании параметров наблюдали эпитаксиальный рост. Наличие малоугловых границ между соседними кристаллитами в плоскости подложки (~7°) также не должно быть решающим фактором, поскольку различными физическими методами осаждения (лазерная абляция, молекулярно-лучевая эпитаксия и др.) удается вырастить (001)-ориентированные пленки оксидов на биаксиально-текстурированном никеле [5]. Шероховатость подложки может оказать существенное влияние на качество растущей пленки [1]. Для осаждения пленок  $La_{1,x}Ca_xCr_{1,y}Mn_yO_{3+6}$  мы использовали подложки Ni-RABiTS, произведенные различными лабораториями. При этом средняя шероховатость подложек варьировалась в достаточно широких пределах (3-30 нм). Поверхность подложек, обладающих наименьшей шероховатостью, была вполне достаточной для получения на них высокоориентированных пленок.

Таким образом. рассогласование параметров на границе раздела. шероховатость не могли создать поликристалличность лент и их исходная непреодолимых препятствий для эпитаксиального (или высокоориентированного) роста пленок в условиях нанесения методом МОСУД. Поэтому мы полагаем, что в условиях высокого парциального давления водорода именно адсорбция и растворимость водорода в Ni оказываются наиболее значащими факторами, препятствующими эпитаксии оксидов. Особенностью используемой нами установки MOCVD, являлось то, что непосредственно перед ростом пленок, подложка находилась в течение 20-30 мин в восстановительной атмосфере ( $H_2+Ar$ ) при температуре близкой к температуре осаждения (~800-850°С). Этот промежуток времени вполне достаточен для достижения равновесия в системе Ni-H<sub>2</sub> и, возможно, рекристаллизации Ni. Нами были предприняты эксперименты, направленные на установление влияния газовой среды и температуры на эволюшию поверхности металлического никеля.

Установлено, что при отжиге никелевых подложек в условиях осаждения пленок (T=850°C,  $P_{H2} \sim 6$  мбар) поверхность никеля претерпевает существенные изменения: в течение 0,5 ч. поверхность никеля становится значительно более неоднородной, проявляется большое количество оптически различимых кристаллитов. Микроструктура поверхности подложек меняется в результате вторичной рекристаллизации, это также подтверждается увеличением шероховатости поверхности при увеличении времени отжига.

Уменьшить адсорбцию водорода на подложке и тем самым его влияние на поверхность Ni возможно при осаждении пленок в условиях с меньшим **P<sub>H2</sub>**. Рис. 3. демонстрирует изменение поверхности при отжиге в газовых средах с различным содержанием водорода. Увеличение парциального давления водорода при отжиге приводит к ускорению процессов рекристаллизации. Снижение парциального давления водорода действительно вначале приводит к меньшему загрублению поверхности, однако чрезмерное понижение концентрации водорода приводит к окислению Ni.



Рис. 3. Изменение поверхности Ni в зависимости от содержания водорода в атмосфере отжига (850°С, 30 мин) (по данным АСМ).

Таким образом, при осаждении La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>Cr<sub>1-y</sub>Mn<sub>y</sub>O<sub>3+8</sub> на Ni-RABiTS необходимо оптимизировать состав восстановительной атмосферы, понизив P<sub>н2</sub>, но при этом не допустив увеличения Po2 выше порога, отвечающего равновесию Ni/NiO при температуре осаждения. Нами было предложено вместо водорода использовать в качестве добавки к Аг аммиак в смеси с воляным паром Как показал наш опыт. создание низкого парциального давления кислорода за счет использования газовой смеси NH<sub>1</sub> и H<sub>2</sub>O позволяет избежать последствий взаимодействия водорода с поверхностью Ni-RABiTS. На примере хорошо изученной системы буферных слоев СеО<sub>2</sub>/YSZ/CeO<sub>2</sub>/Ni нами была показана принципиальная возможность получения в этих условиях высокоориентированных пленок методом MOCVD на Ni-RABiTS. На рис. 4 представлена типичная рентгенограмма такой гетероструктуры. Высокая интенсивность рефлексов и отсутствие примесных ориентации CeO2 и YSZ свидетельствуют о сильной текстурированности оксидных слоев и, следовательно, о том, что адсорбция водорода из атмосферы Ar+H<sub>2</sub>O+NH<sub>3</sub> не препятствует гетероэпитаксии (эпитаксия доказана спектрами Ф-сканирования). В тоже время было найдено, что получение высокотекстурированных слоев La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>Cr<sub>1-y</sub>Mn<sub>y</sub>O<sub>3+8</sub> в атмосфере (Ar+NH1+H2O) возможно лишь при оптимизации ряда дополнительных факторов осаждения, связанных в основном с увеличением числа компонентов оксидного слоя и атмосферы, и представляет собой отдельную научно-техническую задачу, выходящую за рамки настоящего исследования.



Рис.4. Рентгенограмма гетероструктуры CeO<sub>2</sub>/YSZ/CeO<sub>2</sub>, выращенной на подложке Ni-RABiTS в атмосфере Ar+NH<sub>3</sub>+H<sub>2</sub>O.

#### 3. Кристаллизация шпинельных пленок на перовскитных подложках.

Перед получением слоистых гетероструктур феррит/манганит необходимо было получить индивидуальные слои ферритов кобальта и марганца, а также выяснить закономерности их кристаллизации на различных подложках. Поскольку фазовая идентификация тонких пленок осуществляется легче в том случае, если они кристаллизуются на подложке эпитаксиально или хотя бы с преимущественной текстурой, то первоначальные эксперименты, были проведены на подложках, структурное соответствие которых со слоем шпинели хорошо известно. Так на подложке **MgO** реализуется эпитаксия шпинелей типа "куб на 4 куба". Одна элементарная ячейка шпинели сочетается по кубической грани (100) с четырьмя элементарными ячейками **MgO**, чему способствует кратное отношение параметров элементарных ячеек:  $a_{um} = (8, 4 Å) \approx 2a_{MsO} (4,2Å)$ .

На рис. 5 показаны дифрактограммы пленок ферритов марганца и кобальта на подложке MgO (001), содержащие лишь интенсивные отражения от (002) плоскости MgO с наложенными на них рефлексами от плоскостей (004) шпинели. Лучшее разрешение рефлексов шпинели и подложки происходит на больших углах 20 (рис. 5). Такой характер спектра свидетельствует о (001)-ориентированном росте шпинели на MgO.



Рис. 5. Рентгенограммы феррошпинелей CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> и MnFe2O<sub>4</sub> на подложках MgO.

В литературе нам не встретились работы, в которых детально рассматривались бы ориентационные взаимоотношения шпинели и перовскита и однозначно выяснялся бы вопрос о том, возможна ли взаимная эпитаксия этих структур, поэтому в нашей работе этому аспекту уделено особое внимание. На рис. 6 представлены данные РФА пленок шпинелей **CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> и MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>**, осажденных в указанных в предыдущем разделе условиях на перовскитные подложки SrTiO<sub>3</sub> (a<sub>n</sub> = 3,905 Å). Как видно, обе пленки на подложке SrTiO<sub>3</sub> дают только один рефлекс, который соответствует плоскостям (004), ориентированным параллельно подложке.



Рис. б. Рентгенограммы пленок шпинелей СоFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> и MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, на подложках SrTiO<sub>3</sub> (001).



Рис. 7. Рентгенограммы пленки CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> на подложке SrTiO<sub>3</sub> (001) и самой подложки SrTiO<sub>3</sub> (001) [φ-скан рефлекса (110)].

Ориентацию элементарных ячеек шпинели в плоскости подложки позволяют установить спектры  $\phi$ -сканирования: появление дифракционных максимумов через каждые 90° при значениях углов близких к дифракционным углам подложки, соответствует совпадению направлений <100> и <010> в пленке и подложке. На рис. 7 представлены результаты  $\phi$ -сканирования пленок MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> и CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> на подложке SrTiO<sub>3</sub>. Эти результаты позволяют однозначно утверждать, что кристаллизация шпинелей на этой перовскитной подложке происходит эпитаксиально, причем реализуется простейшее эпитаксиальное соотношение типа "куб на 4 куба": площадь грани элементарной ячейки шпинели примерно совпадает с площадью граней четырех элементарных ячеек перовскита. Параллельно с осаждением на SrTiO<sub>3</sub> из пара того же состава было произведено осаждение на подложку LaAlO<sub>3</sub>. В рентгеновском спектре этих образцов отсутствуют какие-либо интенсивные отражения, кроме отражений, соответствующих подложке. В то же время визуально было заметно, что конденсация на подложке имела место и, следовательно, образовавшаяся фаза (фазы) находится в поликристаллическом неориентированном состоянии. Сравнивая с результатами, полученными на подложке **SrTiO<sub>3</sub>**, можно констатировать, что большое рассогласование на границе пленка-подложка (9,8% и 11,3% в случае **CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>** и **MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>** соответственно) препятствует эпитаксии шпинелей на **LaAlO<sub>3</sub>**.

## 4.Эпитаксиапьная стабилизация пер**RInO3** и гранатов **R3Fe5O12**

Индаты редкоземельных элементов RInO<sub>3</sub> (R=P3Э) со структурой перовскита быть использованы в качестве материалов для буферного слоя могут в гетероструктурах феррошпинель/манганит, поскольку параметр элементарной ячейки RInO<sub>3</sub> (a~4.0 Å) лежит между Co(Mn)Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> и La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub>. Кроме того, изменяя тип редкоземельного элемента можно варьировать параметр индата-перовскита, осуществляя более точную подстройку параметра. Однако структура перовскита реализуется лишь для индатов РЗЭ начала ряда (La-Sm). Для индатов Eu-Dy реализуется гексагональная структура, а для РЗЭ конца ряда - структура флюорита. Было выдвинуто предположение, что с использованием явления эпитаксиальной стабилизации (ЭС), тонкие пленки индатов со структурой перовскита можно получить и для других РЗЭ. ЭС - это расширение Р-Т-Х области устойчивого существования эпитаксиальной фазы по сравнению с той же фазой в свободном от подложки состоянии. Это явление имеет термодинамическую природу и основано на понижении свободной энергии системы за счет уменьшения вклада поверхностной энергии межфазных границ при эпитаксиальном росте неустойчивой фазы по сравнению с ростом устойчивой поликристаллической фазы, некогерентной подложке. Термодинамическая модель и теория эпитаксиальной стабилизации детально рассмотрены в [3]. РФА пленок на SrTiO3 свидетельствует о том, что нами впервые получены индаты РЗЭ от Sm до Tm со структурой перовскита. Рост пленок индатовперовскитов осуществляется в направлении (001) по типу «куб на куб». Интенсивность рефлексов перовскита (001) уменьшается по ряду РЗЭ от Sm к Tm, что соответствует росту неустойчивости перовскитов и в соответствии с моделью уменьшению критической толщины эпитаксиальной фазы (h<sub>a</sub>).

<u>Манганита редкоземельных элементов (</u>P3Э) от La до Dy обладают структурой искаженного перовскита (пространственная группа Pnma) при нормальной температуре и атмосферном давлении. С уменьшением ионного радиуса P3Э искажения структуры увеличиваются, и, начиная с Ho, стабильной при нормальных условиях становится гексагональная структура типа LuMnO<sub>3</sub> [6]. Метастабильная структура искаженного перовскита (Pnma) соединений RMnO<sub>3</sub> (R = Ho - Lu) может быть стабилизирована с применением высокого давления [7] или методами "мягкой химии" [8]. Мы поставили перед собой задачу получить манганиты конца ряда P3Э в форме перовскитов за счет ЭС на когерентной подложке. Получение пленок RMnO<sub>3</sub> (R = La - Lu) осуществляли методом (MOCVD) на подложке LaAlO<sub>3</sub>(001).

Как видно из представленных рентгенограмм пленок (рис. 8.), в них присутствуют лишь рефлексы серии (001) фазы искаженного перовскита, свидетельствующие об ориентированном росте пленок: плоскость перовскита (001) параллельна плоскости подложки. Полученные в пленках перовскиты были структурно тождественны тем, которые образовывались в объемном виде при высоком давлении: в них наблюдалось сильное ромбическое искажение перовскитной структуры (параметр ромбичности около 5%, пространственная группа *Pnma*). Вследствие искажения в пленках наблюдалось двойникование, причем методом РФА и ПЭМВР поперечных сечений пленки было показано, что образующиеся двойники имеют только одну ориентацию: удвоение параметров ячейки наблюдалось всегда только в направлениях, вытянутых вдоль плоскости подложки. Такой вид двойникования уменьшает напряжение, возникающее в пленке за счет рассогласования параметров с подложкой. Двойниковые домены образуют регулярное чередование, причем направление удвоения параметра ячейки изменяется в каждом следующем домене на 90 градусов. Размер доменов коррелирует с рассогласованием параметров на границе пленка/подложка: увеличение рассогласования уменьшает размер доменов. Так, значительно более протяженные домены наблюдались нами в пленках перовскита **HoMnO<sub>3</sub>**, чем в пленках LuMnO. (Puc.9).

Линейная экстраполяция имеющихся термодинамических данных по манганитам РЗЭ [9] на область эпитаксиально стабилизированных фаз позволяет оценить термодинамический эффект ЭС для манганитов-перовскитов: можно утверждать, что за счет ЭС в данном случае компенсируется разница в энергиях Гиббса полиморфных форм ~ 10-15 кДж/моль. Считая, что примерно такой же энергетический эффект может сопровождать ЭС гексагональной формы манганитов при нанесении их на соответствующие подложки, мы предположили, что существует термодинамическая возможность стабилизации манганитов РЗЭ от Dy до Eu с гексагональной структурой (тип LuMnCO<sub>3</sub>), тогда как устойчивой объемной формой этих соединений является перовскит. Недавно в работе [10] при соответствующем подборе подложки [(111) YSZ] удалось стабилизировать гексагональные манганиты элементов от Dy до Eu , что подтвердило правильность нашей оценки.



Рис. 8. Рентгенограммы пленок RMnO<sub>3</sub>



Рис 9 Поперечный срез перовскитных пленок HoMnO<sub>3</sub> и LuMnO<sub>3</sub> на подложке LaAlO<sub>3</sub> (результаты ПЭМ)

#### Гранаты редкоземельных эаементов R3Fe3O12

В объемном виде феррогранаты известны для соотношения:  $r_{e^{1}}/r_{e^{2}} \leq 1.7$ , означающий, что феррогранаты образуются только в тех случаях, когда ионный радиус редкоземельного иона не превышает 1,14Å, т е. для Sm-Lu, Y Для РЗЭ начала ряда изза большого ионного радиуса образование гранатов невозможно. С помощью ЭС нами гранатов были получены тонкие пленки твердых растворов (La<sub>x</sub>Nd<sub>1</sub> x)<sub>3</sub>Fe<sub>5</sub>O<sub>12</sub> на изоструктурных подложках Gd<sub>3</sub>Ga<sub>5</sub>O<sub>12</sub>(111), (210), Nd<sub>3</sub>Ga<sub>5</sub>O<sub>12</sub>(111), (Y08Ca09Tm07Sm0.6)(Ge0.2Fe0.8)5O12 (111) На подложках со структурой перовскита и MgO образование граната в тех же условиях осаждения не наблюдается. Ориентация пленок граната соответствует ориентации подложек Критическая толшина стабилизированных гранатов оказывается неожиданно большой в случае Nd<sub>3</sub>Fe<sub>5</sub>O<sub>12</sub> (более 3,6 мкм) и резко убывает с ростом концентрации La в твердом растворе. При нанесении пленок с толщиной большей h, поверх стабилизированной фазы граната образуются равновесные фазы RFcO<sub>3</sub> и Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

С помощью РФА и ПЭМВР показано, что предельный состав гранатного твердого раствора ( $La_xNd_{1-x}$ )<sub>3</sub>Fe<sub>3</sub>O<sub>12</sub>, который удается получить, используя ЭС, соответствует x=0,66 Интересно, что эффективный радиус «иона» ( $La_0 66Nd_{0,34}$ )<sup>34</sup> равен радиусу Ce<sup>3+</sup>(КЧ 12) Иначе говоря, используя сильный стабилизационный эффект на гранатных подложках можно получить в виде эпитаксиальной пленки феррогранат Ce, тогда как в объемном виде не устойчив даже гранат Nd

#### 5.Гетероструктурыферрит/манганит(структурноеописание).

Тонкие пленки La<sub>0,7</sub>Sr<sub>0,3</sub>MnO<sub>3</sub> были получены в условиях, указанных в экспериментальной части, на подложках SrTiO<sub>3</sub>(001), MgO(001), LaAIO<sub>3</sub>(001), YSZ(111) и (110). На полученные слои были нанесены пленки ферритов CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> и MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. POA гетероструктур на перовскитных подложках позволяет утверждать, что во всех случаях шпинельный слой имеет ориентацию (001) Заметим, что параметр манганита лантанастронция лежит между параметрами SrTiO<sub>3</sub> и LaAIO<sub>3</sub>; рассогласование на границе MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-La<sub>0,7</sub>Sr<sub>0,3</sub>MnO<sub>3</sub> составляет 9,67%, но это не препятствует эпитаксиальному росту феррита MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> на перовските, что доказано рентгеновской съемкой в режиме  $\varphi$ -сканирования В связи с этим следует напомнить, что на LaAlO<sub>3</sub>, имеющем рассогласование 11,3%, ориентированный рост MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> оказался невозможен Одновременно было показано, что обратная последовательность нанесения слоев, т. е. La<sub>0,7</sub>Sr<sub>0,3</sub>MnO<sub>3</sub> на MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, не приводит к эпитаксии и дает возможность сформировать поликристаллический слой манганита La-Sr. Гетероструктуры **CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/La<sub>0,7</sub>Sr<sub>0,3</sub>MnO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub>** были изучены методом просвечивающей электронной микроскопии поперечных срезов (зона (100)). Установлено, что граница между слоями сплошная, не содержит пор или микротрещин. Отметим также, что отчетливо видна блочность полученных пленок, особенно выраженная в слое **CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.** Возникновение таких блоков следует связать, повидимому, с ростом эпитаксиального слоя по механизму Странского-Крастанова. Соседние одновременно образовавшиеся зародыши развиваются в латеральном направлении независимо, и их рост ограничивается взаимным столкновением.

Перовскитные пленки на подложках YSZ имеют сложную доменную структуру, зависящую от ориентации подложки. В нашем случае на подложках YSZ (110) и (111) доминирующей является (110)-ориентация манганита La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub>, что вполне согласуется с выводами цитированной выше работы [1]. Однако наряду с этим наблюдаются и (111)-, и (001)-ориентации перовскитной структуры. Нанесение слоя феррита на слой манганита не приводит к появлению новых пиков на рентгенограмме гетероструктуры (за исключением слабого отражения (004) в случае ориентации подложки (001)), из чего можно заключить, что слой шпинели имеет поликристаллический характер.

#### 6. Магнетосопротивление гетероструктур.

Как отмечено в литературном обзоре, магнетосопротивление ферромагнитных структур в слабых полях определяется типом границ соседних областей и плотностью таких границ. Поскольку границы соседних ферромагнитных областей в значительной степени определяются мезоскопическим характером самой пленки, который, в свою очередь, зависит от ориентационных соотношений на границе пленка-подложка, то мы рассчитывали получить сильно различающиеся магнетополевые зависимости сопротивления для пленок и гетероструктур на различных подложках. Результаты измерения магнетосопротивления суммированы на рис. 10.

Рассмотрим вначале магнетосопротивление пленок La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub> без слоя феррита. Как видно сопротивление эпитаксиальных пленок на SrTiO<sub>3</sub> и MgO не превышает 1-1.5% и слабо зависит от поля. Этот результат объясняется тем, что плотность туннельных границ, образующихся в пленках, выросших эпитаксиально в ориентации (001), очень мала - такие пленки близки к монокристаллическому состоянию. Улучшение параметрических соотношений шпинель-манганит привелет к еше более совершенному слою манганита, что не выгодно с точки зрения получения высокого эффекта магнетосопротивления. С этой точки зрения использование в таких гетероструктурах буферных слоев RInO<sub>3</sub>, уменьшающих рассогласование параметров, оказывается нецелесообразным. С практической точки зрения гораздо более интересными являются ориентированные доменные пленки на YSZ. Как показано в [1] для (La,Ca)MnO<sub>3</sub> и подтверждено нами в настоящей работе для  $La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_3$ , (110)ориентированные пленки на подложке YSZ-(111) имеют вариантную структуру, т.е. состоят из отдельных эпитаксиальных ростовых доменов. имеющих в плоскости подложки несколько кристаллографически эквивалентных ориентации (вариантов) между которыми возникают высокоугловые границы с определенным набором углов (специальные границы). Данные ПЭМВР говорят о том, что эти ориентационные варианты реализуются в пленке в виде нанодоменов с характерным размером 20-50 нм. Существенно большее магнетосопротивление наблюдается для высокоугловых границ по сравнению с малоугловыми границами, причем его величина коррелирует с максимальной угловой разориентацией доменов на специальных границах. В пленке

15

 $La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_3$  на YSZ (111) реализуется наибольший вклад высокоугловых границ между нанодоменами 6-ти различных ориентации в плоскости подложки. Следует заметить, что присутствующие в наших пленках примесные (111) и (001) ориентации  $La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_3$  не способствуют увеличению слабополевого магнетосопрогивления. Таким образом, для достижения максимальных значений магнетосопротивления следует стремиться к получению только ориентации (ПО) в пленке, оптимизируя ее состав и условия получения (в первую очередь скорость осаждения).

Обсудим теперь влияние слоя феррита  $MnFe_2O_4$  на магнетосопротивление этих гетероструктур. Как видно из рис. 10, в случае гетероструктуры на YSZ (ПО) слой феррита марганца действительно несколько увеличивает магнетосопротивление, что естественно связать с усилением эффективного магнитного поля, действующего на границы доменов в слое La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub>. Однако этот эффект невелик (не превышает 2-3%) при значениях магнитного поля 0,05-0,2 Т. Такая же картина наблюдается в гетероструктуре MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub>/YSZ при ориентации подложки (111): эффект достигает 3-4%.

Для увеличения магнетосопротивления в слое манганита с помощью химической фотолитографии были изготовлены меандры. Структура, изображенная на рис. 10, позволяет увеличить количество малоугловых границ, последовательно включенных на пути измерительного тока, что в свою очередь, должно привести к еще большему увеличению слабополевого магнетосопротивления. Измерения магнетосопротивления демонстрируют существенный рост величины, особенно в малых полях: эффект достигает 5-7% при H<0.05T (рис. 10).

Таким образом, для получения высоких значений туннельного магнетосопротивления целесообразно одновременно использовать: а) получение нанодоменной вариантной структуры магнеторезистивного слоя [осаждение на флюоритные подложки (111)], б) формирование длинного пути тока в этом слое (фотолитография меандров), в) усиление поля магнитомягким материалом (создание гетероструктур (La,Sr)MnO<sub>3</sub>-феррит).





MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/La<sub>03</sub>Sr<sub>03</sub>MnO<sub>3</sub>/YSZ (111). Кривые для фотолитографированных гетероструктур обозначены индексом Lit, на врезке показана схема меандровой структуры.

Принимая во внимание невозможность роста пленок граната на перовскитных подложках, осаждение гетероструктур, включающих слои  $R_3Fe_5O_{12}$  и La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub>, производили на подложки со структурой граната в последовательности La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub>/R<sub>3</sub>Fe<sub>5</sub>O<sub>12</sub>/подложка. Несмотря на небольшое рассогласование параметров элементарных ячеек граната и утроенной ячейки перовскита, позволяющее ожидать эпитаксии La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub>, в этих структурах нами были получены лишь поликристаллические пленки манганита.

Для изучения влияния эпитаксиально стабилизированных феррогранатов на магнетосопротивление  $La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_3$  нами были получены гетероструктуры  $La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_3/(La_{0,25}Nd_{0,75})_3Fe_5O_{12}/Gd_3Ga_5O_{12}$  и  $La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_3/Nd_3Fe_5O_{12}/Gd_3Ga_5O_{12}$ . Магнетосопротивление таких гетероструктур оказалось выше магнетосопротивления манганита осажденного непосредственно на парамагнитную монокристаллическую подложку  $Gd_3Ga_5O_{12}$ . Наши результаты свидетельствуют о том, что величина магнетосопротивления зависит от состава подслоя феррограната: с увеличением содержания La в твердом растворе (La\_Nd\_1.\_) $_3Fe_5O_{12}$  влияние слоя граната ослабевает. Магнитное иоле. Т



LSMO/LNFO/GGG-La<sub>07</sub>Sr<sub>03</sub>MnO<sub>3</sub>/(La<sub>025</sub>Nd<sub>075</sub>)<sub>3</sub>Fe<sub>5</sub>O<sub>12</sub>/Ga<sub>3</sub>Gd<sub>5</sub>O<sub>12</sub>;

Кривые для фотолитографированных меандров обозначены индексом lit.

Создание меандровой структуры с помощью фотолитографии позволяет увеличить величину магнетосопротивления для La0, Sr0, MnO3/Ga3Gd5O12 в то время как для Lao, Sro, MnO,/Nd, FesO,,/Ga, Gd,O,, магнетосопротивление не меняется. Данные рентгеновской дифракции свидетельствуют о наличии текстуры в слое манганита в направлении (001) для La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub>/Ga<sub>3</sub>Gd<sub>3</sub>O<sub>12</sub>, что, вероятно, приводит к появлению когерентных границ, на которых малоугловых реализуется туннельное магнетосопротивление. На подслое Nd, Fe, O1, манганит растет в неориентрированном состоянии, что, по всей видимости, связано с худшим параметрическим соответствием перовскита и граната, чем в случае Lao, Sro, MnO, /Ga, Gd, O. 2. Поэтому создание меандровой структуры не приводит к изменению магнетосопротивления (рис.11).

Таким образом, как и в случае гетероструктур со слоем феррошпинели повышению магнетосопротивления способствует развитие текстур в магнеторезестивном слое, удлинение пути тока в нем и усиление поля слоем магнитомягкого феррограната.

#### выводы

- Впервые показана возможность применения метода MOCVD в сильно восстановительных условиях для получения эпитаксиальных пленок оксидов, в частности в атмосфере водорода получены эпитаксиальные твердые растворы La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>Cr<sub>1-y</sub>Mn<sub>y</sub>O<sub>3</sub>.
- Показано, что электрические свойства пленок La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>Cr<sub>1-y</sub>Mn<sub>y</sub>O<sub>3+6</sub> зависят от соотношения Cr/Mn, степени легирования ЩЗЭ и индекса кислородной нестехиометрии.
- 3. Установлено, что интенсифицируемая водородом рекристаллизация поверхности металлического никеля препятствуют эпитаксиальному росту пленок La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>Cr<sub>1-y</sub>Mn<sub>y</sub>O<sub>3+8</sub> на биаксиально-текстурированных Ni-лентах в атмосфере H<sub>2</sub>+Ar. Показано, что эпитаксиальный рост оксидов на биаксиальнотекстурированном никеле без окисления последнего может быть осуществлен в восстановительной атмосфере Ar+NH<sub>3</sub>+H<sub>2</sub>O.
- 4. Впервые получены в виде тонких эпитаксиальных пленок соединения RMnO<sub>3</sub>(R=Ho-Lu), RInO<sub>3</sub> (R=Sm-Lu) со структурой перовскита и R<sub>3</sub>Fe<sub>5</sub>O<sub>12</sub>(R=La<sub>0,7</sub>Nd<sub>0,3</sub>-Nd) со структурой граната, не существующие в объемном виде как продукты твердофазного синтеза. Выявлена зависимость критической толщины перечисленных фаз от степени неустойчивости фазы, подтверждающая термодинамическую природу эпитаксиальной стабилизации.
- 5. Доказана возможность гетероэпитаксиального роста фаз со структурой шпинели на подложках со структурой перовскита по типу «куб на 4 куба» (при условии рассогласования параметров элементарных ячеек на границе раздела <10%).</p>
- 6. Установлено, что в гетероструктурах «феррит/манганит» слой магнитомягкого феррита увеличивает магнетосопротивление слоя La<sub>0,7</sub>Sr<sub>0,3</sub>MnO<sub>3</sub> Для достижения наиболее высоких значений магнетосопротивления целесообразно одновременно использовать: а) получение нанодоменной вариантной структуры магнеторезистивного слоя, б) формирование длинного пути тока в этом слое, в) усиление магнитного поля слоем магнитомягкого материала (создание гетероструктур La<sub>0,7</sub>Sr<sub>0,3</sub>MnO<sub>3</sub>-феррит).

#### Цитируемая литература

- Горбенко О.Ю., Структура и свойства перовскитных и перовскитоподобных тонкопленочных материалов, полученных химическим осаждением из пара, Дисс. докт. хим. наук, М.: МГУ, 2003.
- 2. Портной К.И., Тимофеева Н.И., Кислородные соединения редкоземельных элементов, М.: Металлургия, 1986.
- Kaul A.R., Gorbenko O.Yu., Graboy I.E., Samoilenkov S.V., Epitaxial stabilization of oxide phases in thin film growth,"Crystal growth in thin solid films: control of epitaxy", (eds.M.Guilloux-Viry and A.Perrin), Research Signpost, 2003, p.265-294.
- Schmalzried H., Navrotsky A., "Festkorperthermodynamik", Verlag Chemie, Weinheim, 1975.
- Paranthaman M., Goyal A., List F.A., Specht E.D., Lee D.F., Martin P.M., Kroeger DM., He Q., Christen D.K., Norton D.P., Budai J.D., Growth of biaxially textured buffer layers on rolled-Ni substrates by electron beam evaporation, Physica C: Superconductivity and its Applications, 275, 3-4, 1997, p.266-272.

- Yakel H.L., Koehler W.C., Bertaut E.F., Forrat E.F., On the Crystal Structure of the Manganese (III) Trioxides of the Heavy Lanthanides and Yttrium. - Acta Cryst., 16, 1963, p.957-959.
- Waintal A., Chenavas J., Transformation sous haute pression de la forme hexagonale de MnT'O<sub>3</sub> (T' = Ho, Er, Tm, Yb, Lu), Mat. Res. Bull., 2,1967, p.819-823.
- Brinks H.W., FjellvSg H., Kjekshus A., Synthesis of Metastable Perovskite-type YMnO<sub>3</sub> and HoMnO<sub>3</sub>, Solid State Chem., v. 129,1997, p. 334-340.
- Atsumi T., Ohgushi T., Kamegashira N., Studies on oxygen dissociation pressure of LnMnO<sub>3</sub> (Ln=rare earth) with the e.m.f. technique., J. of Alloys and Compounds 238, 1996,p.35-40.
- Bosak A.A., Dubourdieu C, Senateur J.-P., Gorbenko O.Yu., Kaul A.R., Epitaxial stabilization of hexagonal RMnO<sub>3</sub> (R = Eu-Dy) manganites, J. of Mat. Chem., 2002, v. 12, p. 800-801.
- Основное содержание диссертации изложено в работах:
  - Bosak A.A., Kamenev A.A., Graboy I.E., Antonov S.V., Gorbenko O.Yu., Kaul A.R., Dubourdieu C, Senateur J.P., Svechnikov V.L., Zandbergen H.W., Epitaxial phase stabilization in rare earth manganites, Thin solid films, 400,2001, p.149-153.
  - Кауль А., Новожилов М., Босак А., Каменев А., Горбенко О., Грабой И., Эпитаксиальная стабилизация фаз в тонких пленках сложных оксидов: новые результаты., Сборник., Химия поверхности. РАН., 2002.
  - Kaul A., Gorbenko O., Graboy I., Novojilov M., Bosak A., Kamenev A., Epitaxial stabilization in MOCVD of oxide thin films, Chem: Vap. Deposition XVI and EUROCVD 14, Proceedings, 2003.
  - Kaul A.R., Gorbenko O.Yu., Graboy I.E., Novojilov M.A., Bosak A.A., Kamenev A.A., Antonov S.V., Nikulin I.V., Mikhaylov A.V., Kartavtzeva M.S., Epitaxial stabilization in thin films of oxides, MRS Proceedings, v.755,2003, p.741-748.
  - Kamenev A.A., Antonov S.V., Portnyagin I.A., Graboy I.E., Kaul A.R., Synthesis and investigation, of La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>Cr<sub>1-y</sub>Mn<sub>y</sub>O<sub>3</sub>+δ perovskite thin films and ceramics, International Workshop on High Temperature Superconductors and Novel inorganic Materials Engineering MSU-HTSC VI.

#### БЛАГОДАРНОСТИ

Автор благодарен своему учителю профессору А.Р. Каулю, а также всем членам его научно-исследовательской группы, и особенно доц. И.Э. Грабою, с.н.с. О.Ю. Горбенко, ст. преп. И.Е. Корсакову, студентам СВ. Антонову, О.В. Бойцовой и А.В. Михайлову за постоянную помощь в экспериментальной работе и обсуждении результатов.

Подписано в печать 15.05.2004 Формат 60х88 1/16. Объем 1.25 п.л. Тираж 100 экз. Заказ № 105 Отпечатано в ООО «Соцветие красок» 119992 г.Москва, Ленинские горы, д.1 Главное здание МГУ, к. 102

# ₩-983**1**