

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
НАУКИ
ИНСТИТУТ ФИЗИКИ ИМ. Л.В. КИРЕНСКОГО СИБИРСКОГО
ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК**

На правах рукописи



Гребенькова Юлия Эрнестовна

МАГНИТООПТИКА ТОНКИХ ПЛЕНОК МАНГАНИТОВ

$\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ и $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$

01.04.11 – Физика магнитных явлений

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:

д.ф.-м.н., профессор

И.С. Эдельман

Красноярск - 2014

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	11
1.1. Структуры LaMnO_3 - $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ - SrMnO_3 и PrMnO_3 - $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ - SrMnO_3	11
1.2. Магнитные свойства пленок $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$, $\text{Pr}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ и $\text{Pr}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$	13
1.2.1. Природа магнетизма в замещенных манганитах.....	17
1.3. Оптическая проводимость и Магнитооптические исследования манганитов.....	22
1.4. Зонная структура манганитов	31
ГЛАВА 2. ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ.....	34
2.1. Получение и характеристика образцов.....	34
2.2. Методика измерений.....	35
ГЛАВА 3. СТРУКТУРА, МОРФОЛОГИЯ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ и $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.2$ и 0.4).....	43
3.1. Структура образцов и морфология их поверхности	43
3.2. Полевые и температурные зависимости намагниченности пленок $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$	51
3.3. Полевые и температурные зависимости намагниченности пленок $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.2$ и 0.4).....	57
3.4. Обсуждение результатов.....	61
ГЛАВА 4. МАГНИТНЫЙ ДИХРОИЗМ И ОПТИЧЕСКОЕ ПОГЛОЩЕНИЕ В ПЛЕНКАХ $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$	66
4.1. Экспериментальные спектры поглощения.....	66
4.2. Магнитный круговой дихроизм: экспериментальные результаты.....	67
4.3. Магнитный линейный дихроизм: экспериментальные результаты.....	70
4.4. Разложение экспериментальных магнитооптических спектров на компоненты.....	72

4.5. Обсуждение результатов.....	76
ГЛАВА 5. МАГНИТНЫЙ КРУГОВОЙ ДИХРОИЗМ И ОПТИЧЕСКОЕ ПОГЛОЩЕНИЕ В ПЛЕНКАХ $\text{Pr}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ и $\text{Pr}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$	77
5.1. Экспериментальные спектры поглощения.....	77
5.2. Магнитный круговой дихроизм: экспериментальные результаты.....	78
5.3. Разложение экспериментальных спектров магнитного кругового дихроизма на компоненты.....	81
5.4. Обсуждение результатов.....	84
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	91
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ.....	93
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	94

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность

Замещенные манганиты со структурой перовскита, описываемые общей формулой $R_{1-x}A_xMnO_3$, где R - трехвалентный редкоземельный ион, а A - двухвалентный ион щелочного металла, являются одними из центральных объектов исследований в современной физике магнитных явлений. Исходные члены этого ряда $RMnO_3$ являются Моттовскими диэлектриками с антиферромагнитным основным состоянием. При замещении части ионов редкой земли двухвалентными ионами щелочного металла возникает большое разнообразие магнитных и электрических фаз, свойства которых зависят от типа двухвалентных ионов и их концентрации. В частности, в области значений x от ~ 0.2 до ~ 0.5 соединения, как правило, находятся в ферромагнитной металлической фазе. Особый интерес к этим материалам связан с их уникальными магнитными и транспортными свойствами [1-6], такими, как колоссальное магнитосопротивление [2, 4, 6], зарядовое, спиновое и орбитальное упорядочение [1], спин-поляризованное туннелирование носителей зарядов [5, 6]. Открытие колоссального магнитосопротивления вызвало взрывной интерес к замещенным манганитам и бурному развитию теоретических исследований их электронной и магнитной структуры. Однако, не смотря на активное изучение подобных материалов, многие их аспекты остаются до конца не выясненными. Стоит отметить, что при переходе от массивных кристаллов к тонкопленочным образцам, которые чрезвычайно востребованы в случае практических приложений, физические свойства последних могут также зависеть от природы подложки [7-9], толщины слоя и разнообразных поверхностных эффектов [10-13].

Оптические свойства замещенных манганитов чрезвычайно интересны и сами по себе, и как источник информации об особенностях электронной структуры соединений. Однако в спектрах оптической проводимости манганитов в видимой и ближней инфракрасной областях спектра наблюдается лишь одна широкая полоса (иногда со слабо заметной тонкой структурой). Это привело к

появлению большого количества различных интерпретаций и неоднозначности сопоставления оптических данных с расчётами электронной структуры. Значительно более информативной в этом плане является магнитооптическая спектроскопия, которая позволяет разрешать большее количество особенностей в спектрах. Основное количество работ посвящено магнитооптическим методам исследования манганитов типа $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ ($\text{A} = \text{Sr}$ и Ca). При этом магнитооптика соединений с редкими землями представлена разрозненными работами, например, магнитооптика соединений $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, вообще, не исследована. Кроме того, слабо отражены зависимости магнитооптических эффектов от концентрации допирующего элемента и типа редкой земли. Обращает на себя внимание отсутствие температурных исследований и, таким образом, отсутствие сопоставления температурных изменений намагниченности и магнитооптических эффектов в одних и тех же образцах.

Наиболее распространенным из магнитооптических методов исследования является эффект Керра (ЭК), наблюдаемый в отраженном свете (например, [14-17]). Несколько работ также посвящено исследованию эффекта Фарадея (ЭФ) в проходящем свете [18, 19]. Однако оба эти метода характеризуются существенными недостатками: при исследовании ЭК большую роль играет качество обработки поверхности в случае массивных кристаллов и многократные отражения в случае тонких пленок; кроме того, интерпретация спектральных особенностей ЭФ и ЭК в терминах электронных переходов, представляет собой нетривиальную задачу, поскольку суммарное вращение данных эффектов является сложной функцией диагональных и недиагональных компонентов тензора диэлектрической проницаемости.

Методика магнитного дихроизма лишена указанных недостатков, так как эффект наблюдается непосредственно на полосах поглощения, в отличие от ЭФ и ЭК. Магнитный дихроизм оказывается и наиболее эффективным для разделения широких сложных полос, состоящих из отдельных перекрывающихся компонент, а также позволяют исключить вклад непоглощающей подложки [20], который должен учитываться при измерении ЭФ. К настоящему времени появились

первые работы по исследованию магнитного кругового дихроизма (МКД) в пленках $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ [21, 22]. Магнитный линейный дихроизм (МЛД) в манганитах, насколько нам известно, ранее не исследовался.

Диссертационная работа, посвященная систематическому исследованию спектральных и температурных зависимостей магнитного дихроизма в двух соединениях манганитов с различными концентрациями замещающего элемента в сопоставлении с температурными зависимостями намагниченности, направлена на частичное заполнение указанных пробелов.

Цель работы - исследование влияния типа и концентрации иона-лантаноида на магнитооптические эффекты в тонких пленках замещенных манганитов $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$, $\text{Pr}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ и $\text{Pr}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$, установление корреляции между магнитными и магнитооптическими свойствами исследуемых соединений; определение электронных переходов, ответственных за выявленные магнитооптические особенности. В качестве основного метода исследования магнитооптических свойств использован магнитный дихроизм.

Для достижения поставленных целей необходимо решить следующие **задачи**:

- с помощью атомно-силовой и электронной микроскопии, а также рентгеновской дифракции определить фазовый состав, кристаллическую структуру образцов и распределение неоднородностей на поверхности пленок;
- исследовать полевые и температурные зависимости намагниченности пленок при параллельной и перпендикулярной ориентации внешнего магнитного поля относительно плоскости образца;
- получить при различных температурах спектры МКД для всех исследуемых пленок и спектры МЛД для некоторых образцов;
- разложить экспериментальные магнитооптические спектры на составляющие и проанализировать температурный ход интенсивности каждой компоненты в сравнении с температурным ходом намагниченности пленок;

- провести анализ влияния иона лантаноида, концентрации Sr^{2+} и толщины пленок на их магнитооптические особенности, установить природу наблюдаемых спектральных линий.

Научная новизна

Впервые исследованы магнитооптические свойства манганитов празеодима на примере МКД в тонких пленках $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.2$ и 0.4). Показано, что спектры МКД содержат больше особенностей по сравнению с оптическими спектрами, их форма зависит от концентрации двухвалентного элемента и типа проводимости, но, в отличие от представленных в литературе спектров ЭК, не зависит от толщины исследованных пленок.

Для пленок $\text{Pr}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ и $\text{Pr}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ показано различное изменение интенсивности полос МКД, наблюдаемых в различных областях спектра, при изменении концентрации Sr, не совпадающее с изменением намагниченности.

Впервые получены спектральные и температурные зависимости МЛД в пленочных структурах $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$, демонстрирующие дополнительные спектральные особенности в сравнении со спектрами МКД.

Обнаружены различные температурные зависимости интенсивностей полос магнитного дихроизма для пленок с металлическим типом проводимости ($\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ и $\text{Pr}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$): от кривых, совпадающих с температурной зависимостью намагниченности, до кривых с перегибом.

Научная и практическая ценность

Результаты исследования являются важным шагом на пути понимания электронных состояний в замещенных манганитах и поиска новых функциональных материалов на их основе. Методика одновременного изучения магнитного кругового и линейного дихроизма в тонких пленках манганита может быть использована для получения более полной картины электронных возбуждений в данных материалах в различных областях спектра.

Достоверность полученных результатов обеспечена использованием аттестованных образцов, обоснованностью использованных в работе экспериментальных методик исследования магнитных и магнитооптических

характеристик образцов и хорошей воспроизводимостью результатов на пленках различной толщины.

Научные положения, выносимые на защиту

- Морфология и структура исследованных пленок: образцы являются поликристаллическими со средним линейным размером в плоскости 48 нм, постоянные решетки соответствуют данным для массивных аналогов; для образцов $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ прослеживается текстура.

- Характерное поведение полевых и температурных зависимостей намагниченности в пленках манганитов празеодима, объяснённое в предположении сосуществования в них ферромагнитной и спин-стекольной фаз.

- Экспериментальное наблюдение спектров МКД и МЛД для пленок $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$, спектров МКД для пленок $\text{Pr}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ и $\text{Pr}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ и результаты разложения этих спектров на составляющие компоненты, выявившие большее количество спектральных особенностей по сравнению с оптическими спектрами.

- Влияние увеличения концентрации Sr^{2+} на положения и интенсивности компонент МКД и МЛД спектров, проявляющееся в смещении центров тяжести пиков в область низких энергий, в сильном возрастании интенсивности высокоэнергетических пиков, появлении дополнительных пиков при понижении температуры в случае пленок с металлической проводимостью.

- Зависимость температурного поведения интенсивности различных компонент от типа проводимости замещенного манганита: в случае ферромагнитного изолятора интенсивность всех компонент имеет одинаковый температурный ход, совпадающий с ходом намагниченности; в случае металлических образцов компоненты характеризуются различными температурными зависимостями их интенсивностей.

- Идентификация выявленных МКД и МЛД пиков с электронными переходами в ионах марганца Mn^{3+} (в низкоэнергетической области) и Mn^{4+} (в высокоэнергетической области), а также со свободными носителями заряда (в области 1.9 - 2.5 эВ).

Личный вклад соискателя заключается в постановке, совместно с научным руководителем, цели и задач исследования; в проведении измерений магнитооптических свойств образцов; в обработке, анализе и интерпретации магнитных и спектральных данных, а также других вспомогательных результатов комплексного исследования, полученных различными экспериментальными методами; в подготовке научных статей и тезисов докладов, отражающих основные результаты исследования.

Апробация работы

Основные результаты работы были представлены и обсуждены на Восемнадцатой Всероссийской научной конференции студентов-физиков и молодых ученых (ВНКСФ-18), Красноярск, 2012; XXII Международной конференции «Новое в магнетизме и магнитных материалах» (НМММ), Астрахань 2012; Всероссийской молодежной научной школы «Актуальные проблемы физики», Таганрог - Ростов на дону, 2012; Четырнадцатой Всероссийской молодежной конференции по физике полупроводников и наноструктур, полупроводниковой опто- и наноэлектроники, Санкт-Петербург, 2012; Пятом Евро-Азиатском симпозиуме «Тенденции в области магнетизма» (EASTMAG), Владивосток, 2013; Международной конференции «Функциональные материалы» (ICFM) Симферополь 2013, Пятнадцатой Всероссийской молодежной конференции по физике полупроводников и наноструктур, полупроводниковой опто- и наноэлектроники, Санкт-Петербург, 2013.

Работа поддержана грантами РФФИ №11-02-00972 и №12-02-92607, Грантами Президента РФ по программе «Поддержка ведущих научных школ» №НШ-1044.2012.2 и №НШ-2886.2014.2.

Публикации

По теме диссертации опубликовано 13 научных работ: 3 статьи в периодических изданиях по списку ВАК, 1 статья в зарубежном журнале, 2 препринта и 7 работ в сборниках тезисов международных и всероссийских научных конференций и симпозиумов.

Соответствие диссертации паспорту специальности

Содержание диссертации соответствует формуле п.2 Паспорта специальности 01.04.11 Физика магнитных явлений: «Экспериментальные исследования магнитных свойств и состояний веществ различными методами, установление взаимосвязи этих свойств и состояний с химическим составом и структурным состоянием, выявление закономерностей их изменения под влиянием различных внешних воздействий» ...

Структура диссертации

Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, списка литературы и списка сокращений и условных обозначений, изложенных на 106 страницах. Список цитируемой литературы содержит 106 наименований. В тексте диссертации имеется 7 таблиц и 48 рисунков.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. Структуры $\text{LaMnO}_3 \rightarrow \text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3 \rightarrow \text{SrMnO}_3$ и $\text{PrMnO}_3 \rightarrow \text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3 \rightarrow \text{SrMnO}_3$

В основе замещенных манганитов лантана типа $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ лежит соединение LaMnO_3 с идеальной структурой перовскита (Рисунок 1.1). В зависимости от реального содержания кислорода LaMnO_3 имеет моноклинную, орторомбическую или ромбоэдрическую элементарную ячейку. Он также является полупроводником во всем температурном интервале своего существования. Магнитная природа LaMnO_3 описана в работе [23]. Экспериментально установлено, что незамещенный манганит является антиферромагнетиком с температурой Нееля (T_N), равной 141 К [24], в нем также обнаруживается и слабый ферромагнетизм, обусловленный антисимметричным обменом Дзялошинского Мория [25, 26].

В пределах полного замещения (при $x = 1$) соединение LaMnO_3 переходит в SrMnO_3 , также имеющего структуру перовскита (Рисунок 1.1). Его магнитная структура с $T_N = 260$ К также была определена в [23]. В антиферромагнитном состоянии SrMnO_3 каждый ион Mn^{4+} окружён пятью соседними ионами Mn^{4+} , спины которых антипараллельны спину данного иона.

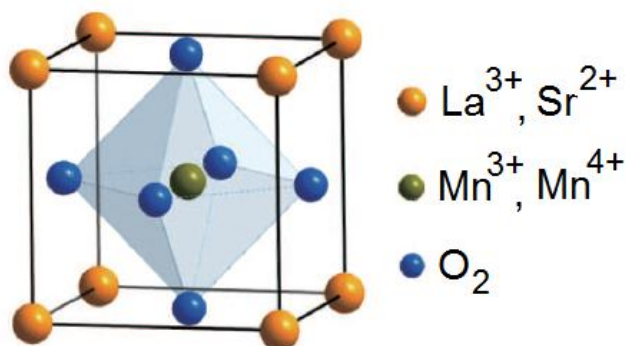


Рисунок 1.1. Кристаллическая структура манганитов LaMnO_3 и SrMnO_3 .

Легированные манганиты лантана имеют структуру искаженного перовскита вследствие несоответствия радиусов ионов La и Sr, либо при отклонении состава от стехиометрии, а также за счет тетрагональных искажений кислородных октаэдров MnO_6 вследствие эффекта Яна - Теллера [27, 28]. Фазовые диаграммы $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ свидетельствуют о большой многообразии магнитных и структурных свойств данных материалов. На Рисунке 1.2 представлена магнитная и структурная фазовые диаграммы для $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ во всем интервале $0 \leq x \leq 1$ [29]. Из магнитной диаграммы видно, что антиферромагнитное непроводящее состояние присутствует либо при низкой, либо при высокой концентрации двухвалентного иона, в то время как ферромагнитное металлическое поведение

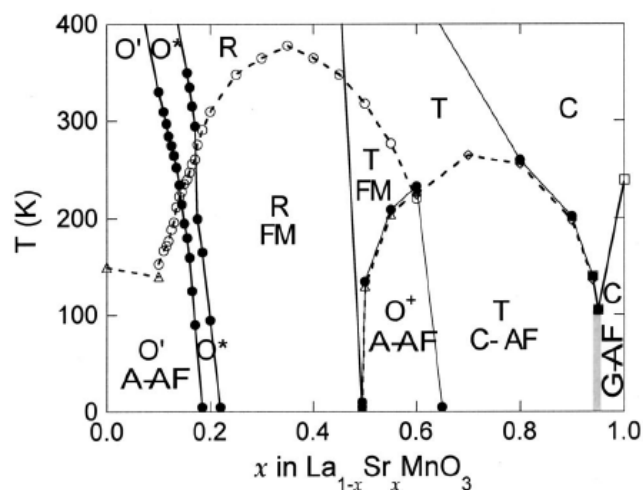


Рисунок 1.2. Магнитная и структурная фазовые диаграммы $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ [29].

проявляется в интервале $0.1 \leq x \leq 0.65$ в зависимости от температуры. Это объясняется тем, что частичное замещение La ионами Sr приводит к появлению в манганите спонтанной намагниченности, степень насыщения которой зависит от процентного содержания легированных ионов Sr. Таким образом, при малой концентрации она ненасыщенная, и достигает насыщения только при 30 % легирования [29]. Экспериментально

установлено, что при достаточно высокой степени легирования замещенный манганит становится полностью ферромагнитным, а в интервале x от 0.3 до 0.45 температура Кюри (T_C) слабо зависит от x и имеет среднее значение 360 K. Смесь ферромагнитных и антиферромагнитных областей в интервале значений x от 0.5 до 0.65 обусловлена фазовым расслоением в легированном манганите, имеющее место и при низкой концентрации Sr, однако в менее выраженной форме.

Магнитное фазовое расслоение наряду со структурным и транспортным происходит вследствие дырочного допирования LaMnO_3 , после которого в

материале сосуществуют проводящие ферромагнитные и изолирующие антиферромагнитные области. На это указывают экспериментальные данные по оптическому поглощению [30], магнитным [31] и транспортным [32] свойствам. Принцип фазового расслоения подробно описан в обзоре [1].

Химическая модификация цепочки соединений $\text{PrMnO}_3 \rightarrow \text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3 \rightarrow \text{SrMnO}_3$ аналогична системе $\text{LaMnO}_3 \rightarrow \text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3 \rightarrow \text{SrMnO}_3$. Однако в связи с тем, что физические свойства допированных манганитов регулируются не только величиной концентрации Sr^{2+} , но и соотношением ионных радиусов трехвалентного и двухвалентного элементов, замена лантана празеодимом приводит к сильному изменению общих характеристик материала, исследование которых в последнее время снова принимает широкие обороты.

PrMnO_3 кристаллизуется в орторомбическую структуру и так же, как и манганит лантана, является антиферромагнитным изолятором с $T_N = 91$ К [33]. Согласно фазовой диаграмме, приведенной на Рисунке 1.3, допирование PrMnO_3 ионами Sr^{2+} в интервале $0.25 < x < 0.5$ приводит к появлению в образце ферромагнитной металлической фазы, а при более высокой степени легирования $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ превращается в антиферромагнетик различных типов.

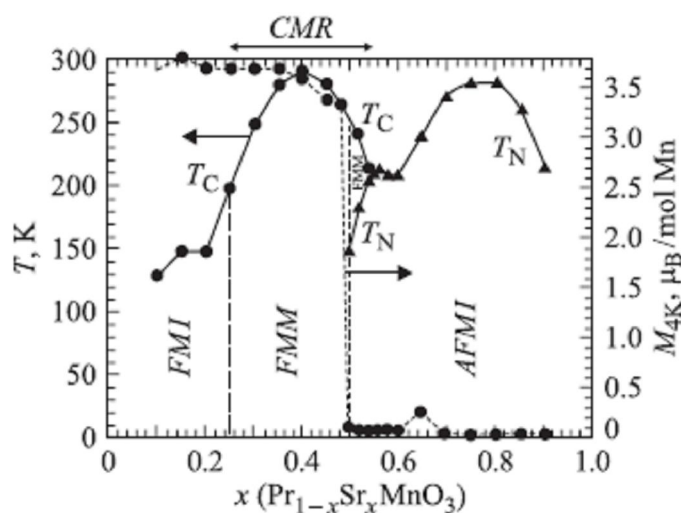


Рисунок 1.3. Фазовая диаграмма керамики $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ [34].

1.2. Магнитные свойства пленок $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$, $\text{Pr}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ и $\text{Pr}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$

В литературе имеется большое число работ, посвященных магнитным свойствам легированных манганитов, поэтому здесь кратко буду перечислены основные экспериментальные результаты.

Из магнитной фазовой диаграммы, представленной на Рисунке 1.2 для массивных монокристаллических образцов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, видно, что максимальная температура ферромагнитного упорядочения в среднем составляет 360 К. Для тонкопленочных манганитов данная температура определяется меньшим значением, так как их магнитные характеристики в большей степени чувствительны к напряжениям, возникающим из-за несоответствия параметров решетки подложки и осажденной пленки [35, 36]. Кроме того, в работах [9, 37] было обнаружено, что пленки $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ имеют критическую толщину неметаллического и немагнитного слоя на границе раздела с подложкой. Так в [37] при исследовании высококачественных ультратонких образцов толщиной от 3 элементарных ячеек (~ 12 Е) до 70 (~ 280 Е) были определены предельные значения металлического (~ 32 Е) и ферромагнитного (~ 12 Е) слоев. Таким образом, в пленках $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ был выявлен самый тонкий слой, состоящий из восьми элементарных ячеек и демонстрирующий металлическое и ферромагнитное поведение.

Не смотря на то, что на магнитное поведение пленочных структур $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ большое влияние оказывает напряжение, вызванное поверхностным натяжением между пленкой и подложкой, присутствие поверхностного слоя на данных образцах подобного влияние не оказывает. Для таких систем в [38] прослеживался одинаковый ход температурной зависимости намагниченности с одним значением T_C близким к 350 К. Различие в величине магнитного насыщения (M_s), объяснялось только тем, что образцы в данных условиях измерения не находились в области насыщения, и при более высоких полях их значения M_s были бы равны и близки к M_s массивного образца (~ 590 emu/cm³).

Касаемо температурного поведения намагниченности пленок $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ следует выделить две характерные особенности: различный ход температурной зависимости намагниченности в глубине и на поверхности образца (Рисунок 1.4

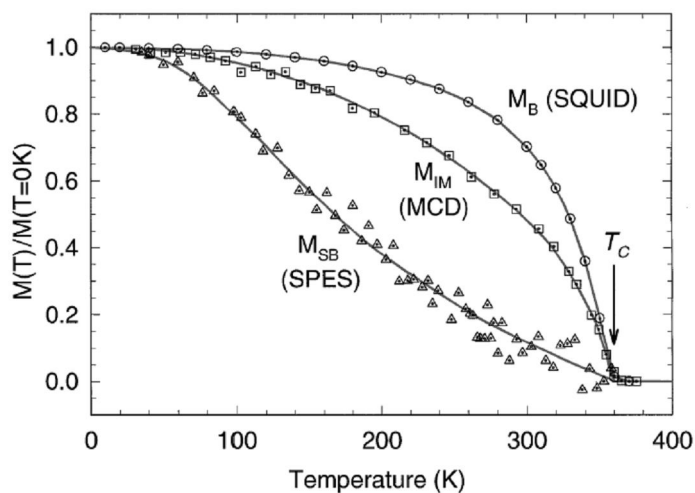


Рисунок 1.4. Температурные зависимости намагниченности пленки $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$, измеренная на её различных глубинах: в объеме образца (M_B), на глубине 5 нм (M_{IM}) и на глубине 0.5 нм (M_{SB}) [10].

[10]) и наличие термомагнитного эффекта [39-42]. При этом первая особенность была связана со степенью спиновой поляризации электронов на границах раздела пленки, а вторая - с магнитным разупорядочением кластеров [39, 40] и с наличием в образце спин-стекольной фазы [41, 42].

Магнитное поведение $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ с различными значениями x было описано в [43]. В работе выявлена зависимость магнитных и структурных свойств PSMO

системы от смешанного валентного состояния марганца: при низкой степени легирования ($x = 0.1$) манганит имеет структуру скошенного антиферромагнетика с $T_N = 110$ K, а при $x \geq 0.15$ демонстрирует ферромагнитное поведение с резким спадом спонтанной намагниченности в области T_C . Кроме того авторы заметили, что величина намагниченности сильно возрастала, когда структура образца изменилась с орторомбической на ромбоэдрическую при $x = 0.25$. Исходя из литературных данных [43, 44] для соединения $\text{Pr}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ с T_C вблизи 170 K характерен резкий рост намагниченности при понижении температуры. В свою очередь наибольшее внимание к своим магнитным свойствам привлекают составы $\text{Pr}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$, поскольку в магнитном поле они демонстрируют необычное температурное поведение, показанное на Рисунке 1.5 [45]. Видно, что для монокристаллического образца в области T_C наблюдается резкий рост намагниченности, а затем её спад при дальнейшем понижении температуры. Две

критические точки (T_C и T_{str}), имеющие место на данных кривых, приписывались в [45] к фазовым переходам в ферромагнитное состояние (T_C) и из орторомбической структуры в моноклинную (T_{str}). Подобный структурный переход наблюдался и в других работах [43, 45, 46] для образцов такого же состава, однако в них с уменьшением температуры намагниченность демонстрировала постепенный рост, при этом наличие структурного перехода зависело от величины приложенного поля (H) [46]. Также в [46] при измерении намагниченности был обнаружен температурный гистерезис вплоть до $H = 1$ Т.

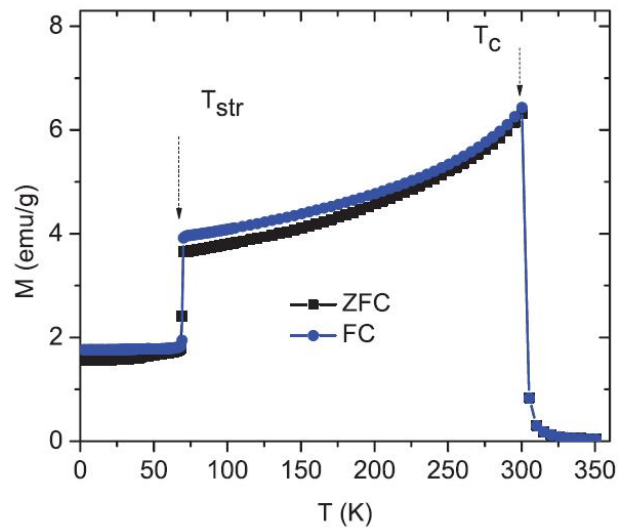


Рисунок 1.5. Температурная зависимость намагниченности $\text{Pr}_{0.6}\text{Sr}_{0.6}\text{MnO}_3$ в магнитном поле $H = 100$ Э, направленном вдоль кристаллографической оси a [45].

1.2.1. Природа магнетизма в замещенных манганитах

В большинстве случаев магнитные свойства манганитов рассматриваются в совокупности с транспортными свойствами, поскольку они хорошо коррелируют между собой. Общие характеристики такого поведения зависят от взаимодействий между ионами марганца. Основными процессами, играющими роль в поведении d электронов, являются двойное обменное взаимодействие, суперобменное взаимодействие, эффект Яна-Теллера и зарядовое упорядочение. Прежде чем кратко рассмотреть каждый из этих процессов, необходимо отметить, что ион Mn в кристаллическом поле, создаваемым октаэдром ближайших ионов кислорода, вырожден по d - орбиталям. Как следствие, мы имеем расщепление d уровня на верхние двукратно (e_g) и нижние трехкратно (t_{2g}) вырожденные подуровни, при этом электроны занимают e_g уровень лишь частично.

Механизм, в результате которого в манганите возникает ферромагнитное упорядочение, называется двойным обменным взаимодействием, поскольку ферромагнитное состояние в системе достигается не за счет обычного обменного взаимодействия между ионами Mn, а за счет двойного перехода электрона по цепочке $Mn^{+3}(e_g) \rightarrow O(2p) \rightarrow Mn^{+4}(e_g)$, Рисунок 1.6. Такое объяснение было выдвинуто в 1951 году Зинером [47] в предположении сильного внутриатомного обмена между локализованным спином и делокализованным электроном, благодаря чему спин электрона выстраивается всегда в одном направлении со спином иона.

Теоретически модель двойного обмена описывается гамильтонианом [48],

$$H = - \sum_{ij\sigma} t_{ij} a_{i\sigma}^{\dagger} a_{j\sigma} - J_H \sum_i S_i s_i \quad (1.1.)$$

где первый член описывает движение электрона по узлам решетки i и j со спином σ , второй описывает хундовскую обменную связь, S_i – локализованный спин иона, а s_i – спин электрона проводимости. Предполагается, что $J_H \geq zt$, где z – число ближайших соседей.

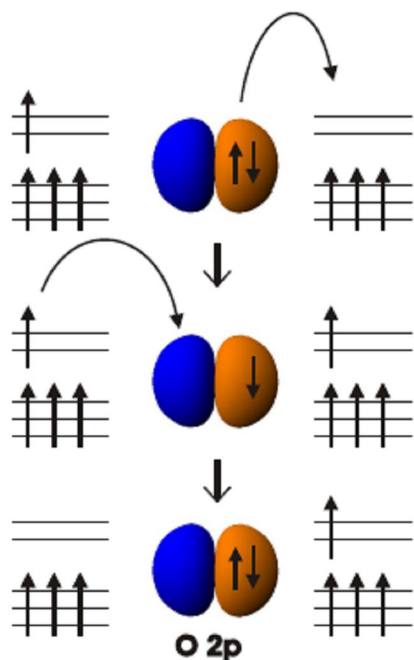


Рисунок 1.6. Схема двойного обмена в манганитах.

Суперобменное взаимодействие определяет в манганите антиферромагнитное состояние спинов Mn. Оно осуществляется благодаря небольшому перекрытию волновых функций t_{2g} и e_g орбиталей ионов марганца с р орбиталью кислорода, тогда электроны через такие области могут туннелировать к соседним ионам марганца. Электронные орбитали в таком случае гибридизируются, а электроны становятся общими для нескольких ионов. Андерсон в 1950 развил идею суперобменного взаимодействия и применил её к объяснению антиферромагнитных свойств соединений d -металлов типа MnO [49].

Схема такого взаимодействия, называемого также косвенным обменом Крамерса – Андерсона, представлена на Рисунке 1.7. на примере простой задачи трёх центров и четырёх электронов, откуда видно, что выигрыш в энергии основного состояния возникает в системе с антипараллельными спинами.

В отношении манганитов со смещенной валентностью ионов Mn туннелирование электрона к антипараллельным спиновым состояниям возможно только в случае, когда область перекрытия является заполненной наполовину. Такое туннелирование увеличивает количество свободных электронов, уменьшая тем самым их энергию. Поскольку электроны сохраняют свои спины во время туннелирования, суперобменное взаимодействие становится вероятным только между ионами марганца, чьи электроны имеют антипараллельные спины. Таким образом, электронам соседних ионов марганца энергически выгодно выстроить свои спины антипараллельно. Эффективный обменный гамильтониан при этом имеет гейзенберговский вид [50]:

$$H = \frac{2t^2}{U} \sum_{\langle i,j \rangle} S_i S_j, \quad (1.2.)$$

где t – эффективный интеграл перехода, U – сила кулоновского отталкивания электронов на одном центре, S_i и S_j – спины ионов, $\langle i, j \rangle$ означает суммирование по ближайшим соседям.

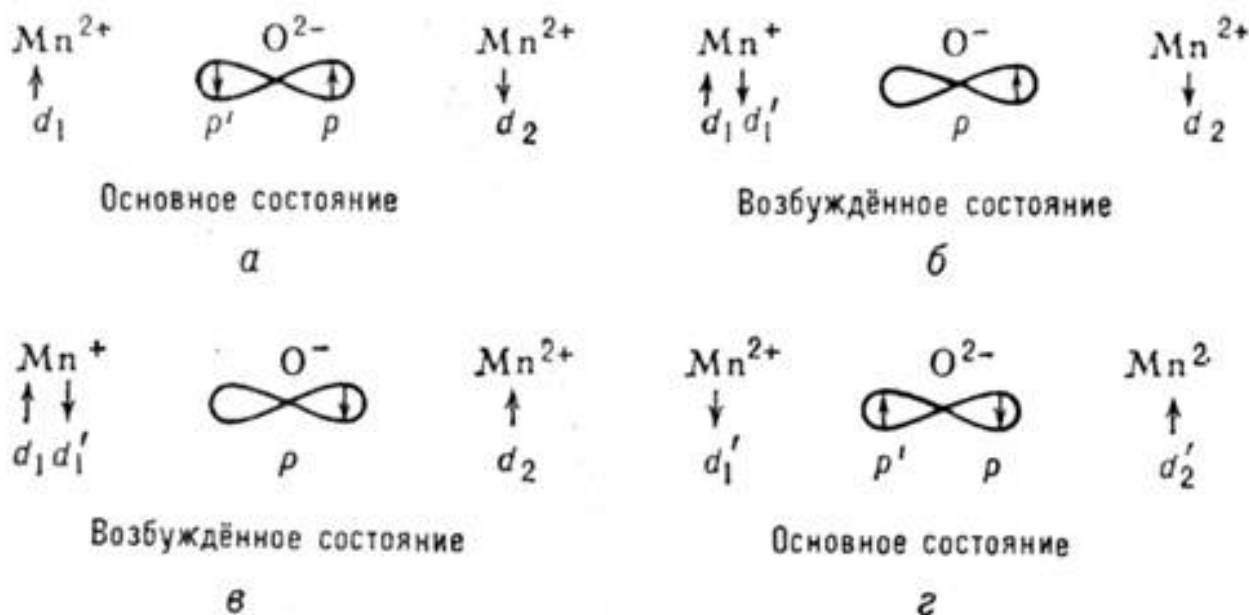


Рисунок 1.7. Схема суперобменного взаимодействия, являющая предельной идеализацией случая MnO: а – основное состояние электронов; б – перескок электрона из заполненной оболочки лиганда (O^{2-}) в d -оболочку иона Mn^{2+} ; в – переворот спинов оставшегося электрона лиганда и спина d -электрона другого иона вследствие прямого обменного взаимодействия; г – перескок d -электрона из оболочки первого иона обратно в оболочку лиганда [49].

Ян-Теллеровский (ЯТ) эффект описывает взаимодействие между кристаллической решеткой и d -электронами Mn^{3+} . Вследствие электронного вырождения, имеющего место в манганите, симметричная конфигурация ионов оказывается неустойчивой и возникает сильное электрон-фононное взаимодействие, которое уменьшает энергию вырожденной системы путем деформации решетки и понижения ее симметрии. Эффект назван в честь Г. Яна и Э. Теллера, сформулировавших в 1937 году теорему, согласно которой любая конфигурация атомов, содержащая вырожденные уровни электронов, неустойчива по отношению к понижающим её симметрию деформациям.

Заполнение уровней, схематически показанное на Рисунке 1.8, происходит из-за сильной обменной связи по правилу Хунда, которая и ориентирует все спины в одном направлении. Что касается октаэдров $\text{Mn}^{4+}\text{O}_6^{-2}$, то они остаются неискаженными, так как Mn^{4+} не является ян-теллеровским ионом.

Поскольку ЯТ эффект это совокупность эффектов, связанных с взаимодействием орбитальных состояний электронов и искажений поля кристаллической решетки, то гамильтониан такой системы имеет сложный вид. Мы не будем его приводить в данной работе, однако он подробно рассмотрен в ранних обзорах по исследованию ЯТ эффекта в соединениях переходных металлов [50, 51].

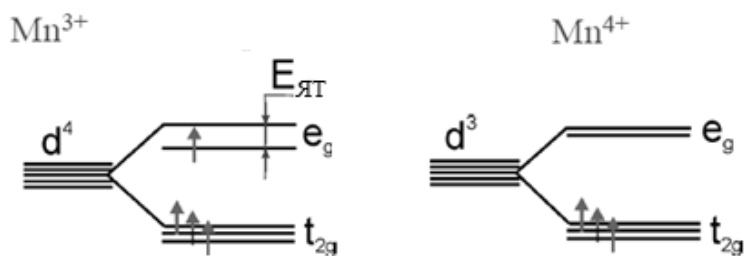


Рисунок 1.8. Электронная структура замещенного манганита: расщепление в кристаллическом поле. $E_{\text{ЯТ}}$ - ян-теллеровская щель.

Наличие в манганитах зарядового упорядочения, то есть периодической структуры из ионов Mn^{+3} и Mn^{+4} (Рисунок 1.9), было предположено Гуденафом еще в 1955 году [52]. Подобное упорядочение вызвано кулоновским отталкиванием между e_g электронами и электрон-фононной связью из-за локального искажения кислородных октаэдров. Такая конфигурация является настолько стабильной, что электроны сохраняют свои позиции, предотвращая электропроводность. Для того чтобы разорвать подобную электронную связь, решетка должна испытать достаточно сильную деформацию. Поэтому непроводящее состояние в манганитах выгодно только для определенного соотношения электрон/дырка.

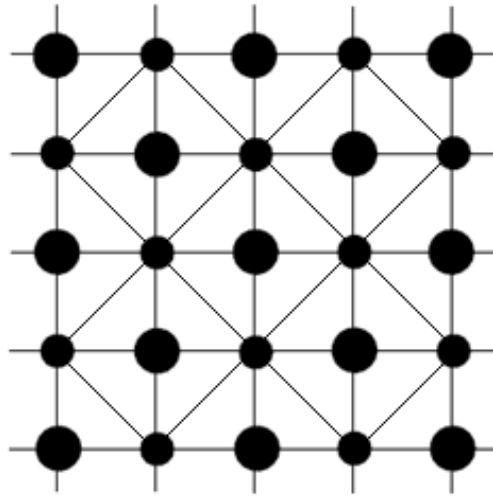


Рисунок 1.9. Зарядовое упорядочение в замещенном манганите с концентрацией $x = 0.5$.

1.3. Оптическая проводимость и Магнитооптические исследования манганитов

Оптические свойства манганитов, обладающих металлической проводимостью, могут быть описаны уравнениями классической электродинамики [53]:

$$\text{rot}\vec{H} = \frac{\varepsilon}{c} \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} + \frac{4\pi}{c} \sigma \vec{E} \quad (1.3.)$$

$$\text{rot}\vec{E} = -\frac{\mu}{c} \frac{\partial \vec{H}}{\partial t} \quad (1.4.)$$

$$\text{div}\vec{E} = 0 \quad (1.5.)$$

$$\text{div}\vec{H} = 0 . \quad (1.6.)$$

Если в уравнении (1.3.) заменить параметр диэлектрической проницаемости ε на выражение $\varepsilon = 1 + 4\pi\alpha$, где α - тензор поляризации системы, то данное уравнение можно записать в виде

$$\vec{j} = \frac{c}{4\pi} \text{rot}\vec{H} = \frac{1}{4\pi} \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} + \alpha \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} + \sigma \vec{E} , \quad (1.7.)$$

из которого следует, что полная плотность тока состоит из плотности «чистого» тока смещения (первый член), плотности тока поляризации и плотности тока проводимости. И поскольку «чистый» ток смещения никаким движениям электрических зарядов не сопровождается, под плотностью тока в основном рассматривается как сумма двух других членов в (1.7.). Таким образом, решая совокупность уравнений, описывающих при распространении электромагнитной волны вдоль оси X зависимости $E(x)$ и коэффициента поглощения от средней плотности электромагнитной энергии, а также проведя усреднение по времени за период световой волны, легко показать, что коэффициент поглощения среды пропорционален σ :

$$k = \frac{2\omega k}{c} = \frac{4\pi\sigma}{cn} \quad (1.8.)$$

С целью наблюдения и лучшего понимания перестройки электронного спектра манганитов вследствие допирования многие авторы использовали оптические методы исследования. В частности большинство из них уделяло внимание именно оптической проводимости материала. Так в работе [54] на основании анализа спектров оптической проводимости исходных соединений CaMnO_3 и LaMnO_3 в объединении с более ранними результатами исследований была детально установлена их электронная структура в области энергии Ферми (E_F), схема которой будет рассмотрена далее. На спектрах основного состава LaMnO_3 в интервале от 0 до 10 эВ авторы наблюдали три широких полосы, центрированные в районе 2, 5 и 9 эВ. Для CaMnO_3 спектральные зависимости характеризовались наличием двух полос при энергии 3 и 7 эВ. Следует отметить, что на фоне полосы при 2 эВ на спектральной зависимости действительной части диэлектрической проницаемой были выявлены особенности, позволяющие предположить наличие нескольких вкладов в суммарный отклик системы [55].

Спектральные зависимости оптической проводимости смешанных моно- и поликристаллических образцов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ с различной концентрацией Sr, измеренные как при комнатной температуре [14, 56, 57], так и в интервале температур 9 – 380 К [58-61], характеризуются плавным изменением оптической величины и содержат ряд полос в различных областях спектра. При постепенном допировании исходного манганита происходит перестройка спектра, в результате которой наблюдаемые оптические полосы сдвигаются в сторону меньших энергий. Наиболее заметное частичное перераспределение спектрального веса оптической проводимости от высоких энергий в область зонной щели LaMnO_3 было обнаружено для $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ образца [57]. Для исследуемых в данной работе составов на Рисунке 1.10 показана общая картина зависимости формы спектров оптической проводимости в интервале $0 < E \leq 2$ эВ от температуры. Система $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ была рассмотрена с позиции различной зонной структуры, зависящей от степени легирования x . Для ферромагнитного изолятора ($x = 0.1$, Рисунок 1.10 а) с понижением температуры был характерен не только рост оптической величины в области энергий выше 1 эВ, но и накопление

спектральной интенсивности при величине 0.5 эВ, приписанной энергии связи ян-теллеровских поляронов. При этом спектральный вес ферромагнитных кристаллов, обладающих полупроводниковыми ($x = 0.175$) и металлическими ($x = 0.3$) свойствами, с переходом в область температур ниже T_C демонстрировал спад при $E > 1$ эВ, в то время как интенсивность низкоэнергетической полосы росла. Такой процесс обменного взаимодействия был интерпретирован, как перенос спектрального веса от межзонных переходов между $O(2p)$ и $Mn(3d)$ состояний к внутризонным переходам в пределах зоны проводимости, образованной сильной спин (t_{2g}) - электронной (e_g) связью, характерной для допированных манганитов. В металлической $La_{0.6}Sr_{0.4}MnO_3$ системе при переходе в ферромагнитное состояние также наблюдалось изменение спектральной картины, характерное для $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ при $x = 0.175$ и $x = 0.3$. Однако в данном случае оно обладало экстремально резким изменением формы спектра и возрастанием проводимости в низкоэнергетической области (Рисунок 1.10 б), что свидетельствовало о преобладающем вкладе свободных носителей. Подобное заключение было сделано и в [57] на основе исследования спектральной зависимости диэлектрической проницаемости материала.

Относительно составов PSMO, существуют несколько работ, посвященных исследованию их оптических свойств. В частности в [62] оптические спектры пленок $Pr_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3$ демонстрировали изменение формы, соответствующее изменению микроструктуры образцов в результате термической обработки. К тому же с помощью расчета величины поглощения авторы определили ширину запрещенной зоны, которая в зависимости от режима отжига для прямого перехода варьировалась в области от 3.2 до 3.5 эВ и от 2 до 2.4 эВ для непрямого перехода. Температурный ход спектров оптической проводимости для $Pr_{0.6}Sr_{0.4}MnO_3$, представленный на Рисунке 1.10 б [61], аналогичен подобному ходу для $La_{0.6}Sr_{0.4}MnO_3$. Кроме того, в этом соединении было изучено поведение оптической проводимости в магнитном поле, где, основываясь на полученных данных, авторы выявили характерный аспект спин-зарядового взаимодействия,

указывающего на важную роль спиновых флуктуаций в магнитопроводимости [63].

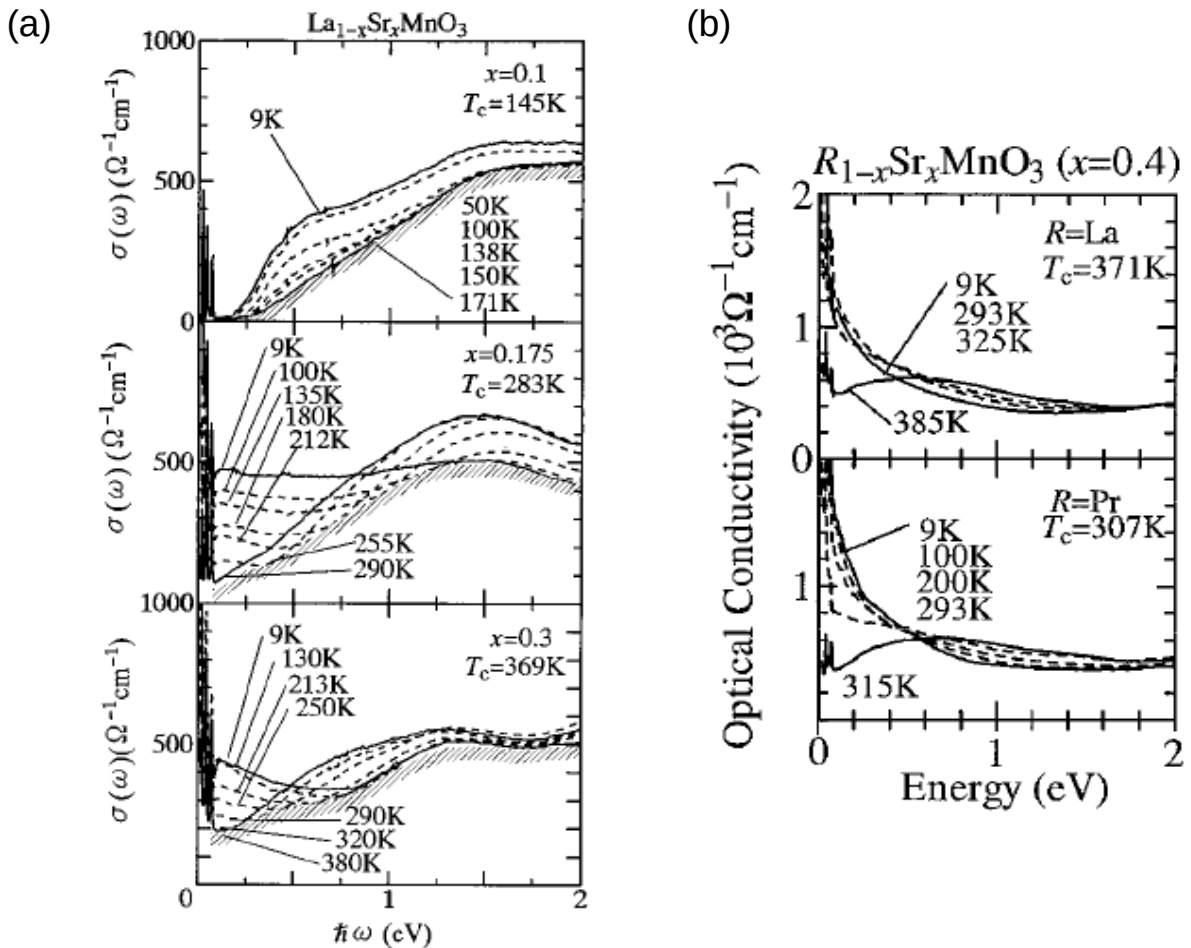


Рисунок 1.10 Спектры оптической проводимости при различной температуре для систем $R_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$: (a) $R = \text{La}$ при $x=0.1, 0.175, 0.3$ [58], (b) $R = \text{La, Pr}$ при $x=0.4$ [61].

Для качественного определения не только электронной, но и спиновой структуры данных ферромагнитных материалов широко были применены и магнитооптические методы исследования. Пожалуй, российскими пионера в данной области можно назвать Ю.П. Сухорукова, Е.А. Ганьшину и Н.Н. Лошкареву, которые проделали огромную работу в выяснении природы магнитооптических откликов различных $R_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ систем.

В основе всех магнитооптических эффектов лежит явление Зеемана - расщепление электронных уровней в магнитном поле, сопровождающееся также для магнитоупорядоченных веществ разностью заселённости между уровнями

компонент основного состояния. Как было упомянуто выше, феноменологическое описание реакции любой среды на воздействие электромагнитной волны получается с помощью решения уравнений Максвелла (1.3-1.6) и комплексных тензоров диэлектрической ε и магнитной μ проницаемостей, описывающихся соотношениями:

$$\vec{D}_i = \varepsilon_{ij} \vec{E}_j \quad (1.9)$$

$$\vec{B}_i = \mu_{ij} \vec{H}_j, \quad (1.10)$$

где $\vec{D}$ и $\vec{B}$ - векторы электрической и магнитной индукции. Поскольку установлено, что симметричные свойства тензоров ε и μ одинаковы, достаточно рассмотреть один из них, в данном случае – тензор ε . Свойства ε вытекают из двух общих принципов: принципа симметрии Онзагера и принципа Кюри, позволяющих определить вид тензора ε не только при любой симметрии кристалл, но и при любой ориентации внешнего магнитного поля [64]. Поэтому в простейшем случае для изотропного вещества и направления магнитного поля вдоль оси z, тензор ε будет выглядеть следующим образом:

$$\varepsilon(H) = \begin{vmatrix} \varepsilon_{xx} & i\varepsilon_{xy} & 0 \\ -i\varepsilon_{yx} & \varepsilon_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_{zz} \end{vmatrix}, \quad (1.11)$$

где недиагональные компоненты ε_{xx} и ε_{yy} равны. Следует заметить, что при наличии поглощения величина ε является комплексной, а диагональная компонента ε_{xx} связана с обычными показателями преломления (n) и поглощения (k) уравнением 1.12:

$$\varepsilon_{xx} = (n + ik)^2. \quad (1.12)$$

Получить выражение, описывающее эффект МКД в однородном ферромагнетике, можно путем разложения комплексной величины ЭФ (1.3) на мнимую и действительную части

$$\tilde{\alpha}_F = b(\Re_+ - \Re_-), \quad (1.13)$$

где b – некий коэффициент, а $\mathfrak{R}_{\pm}$ – комплексный показатель преломления. Поскольку $\mathfrak{R}_{\pm} = n_{\pm} - ik_{\pm}$, то с помощью несложных преобразований легко представить $\tilde{\alpha}_F$ через показатели n и k :

$$\tilde{\alpha}_F = b(\Delta n - i\Delta k). \quad (1.14)$$

Прим этом разность коэффициентов поглощения для волн, поляризованных по левому и правому кругу, и представляет собой МКД. Приняв во внимание цепочку равенств (1.15)

$$\mathfrak{R}_+ - \mathfrak{R}_- = \Delta n - i\Delta k = \frac{\varepsilon_{xy}}{\sqrt{\varepsilon_{xx}}} \quad (1.15)$$

и расписав комплексные величины $\frac{\varepsilon_{xy}}{\sqrt{\varepsilon_{xx}}} = \frac{\varepsilon'_{xy} - i\varepsilon''_{xy}}{\sqrt{\varepsilon'_{xx} - i\varepsilon''_{xx}}}$, с учетом 1.12, получаем промежуточные выражения 1.16 и 1.17:

$$(\Delta n - i\Delta k)^2 = \left(\frac{\varepsilon'_{xy} - i\varepsilon''_{xy}}{\sqrt{\varepsilon'_{xx} - i\varepsilon''_{xx}}} \right)^2 \quad (1.16)$$

$$\Delta n^2 - 2i\Delta n\Delta k - \Delta k^2 = \underbrace{\frac{(n\varepsilon'_{xy} + k\varepsilon''_{xy})^2}{(n^2 + k^2)^2}}_{\theta^2_{\text{ЭФ}}} - \frac{2i(n\varepsilon'_{xy} + k\varepsilon''_{xy})(n\varepsilon''_{xy} - k\varepsilon'_{xy})}{(n^2 + k^2)^2} - \underbrace{\frac{(n\varepsilon''_{xy} - k\varepsilon'_{xy})^2}{(n^2 + k^2)^2}}_{\theta^2_{\text{МКД}}} \quad (1.17)$$

В случае МЛД, следует учитывать разность коэффициентов поглощения для волн, распространяющихся вдоль и нормально магнитному полю:

$$\mathfrak{R}_{\perp} - \mathfrak{R}_{\parallel} = \Delta n - i\Delta k \approx \frac{\varepsilon_{xx} - \varepsilon_{zz}}{\varepsilon_{xx}}, \quad (1.18)$$

откуда, расписав комплексные величины ε_{xx} и ε_{zz} и приняв во внимание (1.12), получаем выражение для МЛД:

$$\theta_{MLD} \approx \frac{1}{2} \left\{ \frac{n^2 - k^2}{(k^2 + n^2)^2} \varepsilon''_{zz} - \frac{2nk}{(k^2 + n^2)^2} \varepsilon'_{zz} \right\} \quad (1.19)$$

Основные работы по магнитооптике замещенных манганитов посвящены исследованию ЭК. Так в [30] в результате анализа оптических данных и данных ЭК были подтверждены существование ферромагнитного вклада и картина разделения фаз в монокристаллах слабелегированного состава. В работе [14]

авторы изучали изменение электронной структуры кристаллов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, в результате чего в образцах были обнаружены электронные переходы при 1.2 и 3.5 эВ. В более поздней работе [17] был проведен анализ экспериментальных и теоретических спектров ЭК с учетом первых принципов, используя подходы LSDA и LSDA + U, где выявлено, что проведенные расчеты хорошо воспроизводят экспериментальные спектры. Это дало авторам возможность объяснить микроскопическую природу магнитооптического отклика легированного сплава $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_3$ в терминах межзонных переходов, а также позволило обнаружить сильную корреляцию электронов в непосредственной

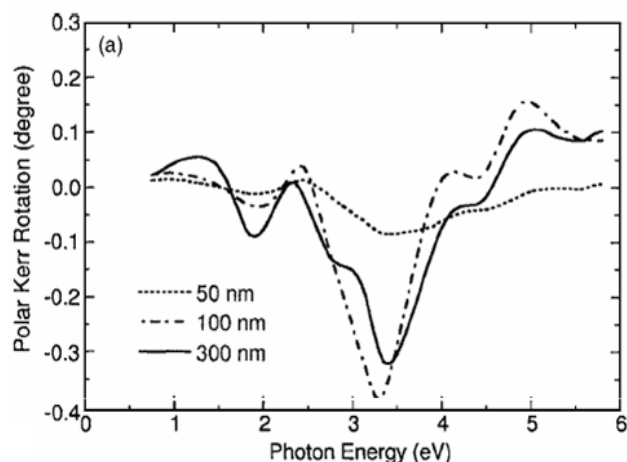


Рисунок 1.11. Спектры полярного ЭК для $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ пленок различной толщины [15].

близости к уровню Ферми. Подобные спектральные формы ЭК наблюдались и в случае тонкопленочных образцов, однако была отмечена зависимость формы ЭК спектров от толщины исследуемых пленок (типичный пример представлен на Рисунке 1.11 для $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{LaAlO}_3$). В работе [16] при изучении магнитооптической спектроскопии $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ пленок, осажденных на подложки SrTiO_3 с ориентациями (100) и (110), выявлена

зависимость характерных спектральных особенностей не только от толщины образцов, но и от кристаллографической ориентации подложки. Стоит также отметить, что природа спектральных особенностей ЭК, обнаруженных в [15] в интервале от 2 до 6 эВ, приписывалась к электронным переходам типа $\text{Mn } d(t_{2g}) \rightarrow d(e_g)$, $\text{O}(2p) \rightarrow \text{Mn } d(e_g)$ and $\text{O}(2p) \rightarrow \text{Mn } d(t_{2g})$, согласно расчетам зонной структуры.

В последнее время для исследования манганитов с колоссальным магнитосопротивлением широко применяется и магниторефрактивный эффект (МРЭ), заключающийся в изменении отражения и пропускания естественного

света под действием магнитного поля [65, 66]. Его используют для изучения магнитных и магнитотранспортных свойств материала, поскольку в манганитах была обнаружена прямая корреляция между МРЭ и колоссальным магнитосопротивлением [67, 68]. Так в [68] для такого модельного объекта, как $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ с хорошо изученными свойствами, было выявлено, что в ИК-области спектра МРЭ в основном является высокочастотным окликом на колоссальное магнитосопротивление, то время как в видимой области МРЭ определяется изменением электронной структуры, в основе которого лежит целый ряд различных механизмов.

В литературе также имеется небольшое количество работ, посвященных исследованию допированных манганитов с помощью магнитооптических эффектов в проходящем свете. К примеру, в настоящее время нам известны все лишь две работы, в которых изучался ЭФ в подобных образцах: в системе $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ [18] и $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{3-\delta}$ [19]. В последней работе авторами была обнаружена интенсивная МО полоса ~ 2.7 эВ, связанная с $d-d$ переходами $^4A_{2g} \rightarrow ^4T_{2g}$ в ионах Mn^{4+} или октаэдрических комплексах $(\text{Mn}^{4+}\text{O}_6)^{8-}$.

Результаты единственного измерения МКД в эпитаксиальных пленках $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{La}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{Al}_{0.65}\text{Ta}_{0.35}\text{O}_9$ и $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{LaAlO}_3$ в области 1.5 – 4.5 эВ были проведены в работе [21]. Не проводя детального анализа, в спектрах МКД обоих образцов авторы отметили наличие в низкотемпературной области асимметричного интенсивного пика, центрированного при 3.3 эВ (Рисунок 1.12 а). Кроме того, для одной пленки была выявлена характерная особенность этого пика: температурный ход его величины отличался от температурной зависимости намагниченности образца (Рисунок 1.12 б). Такая картина была объяснена механическими напряжениями в пленке.

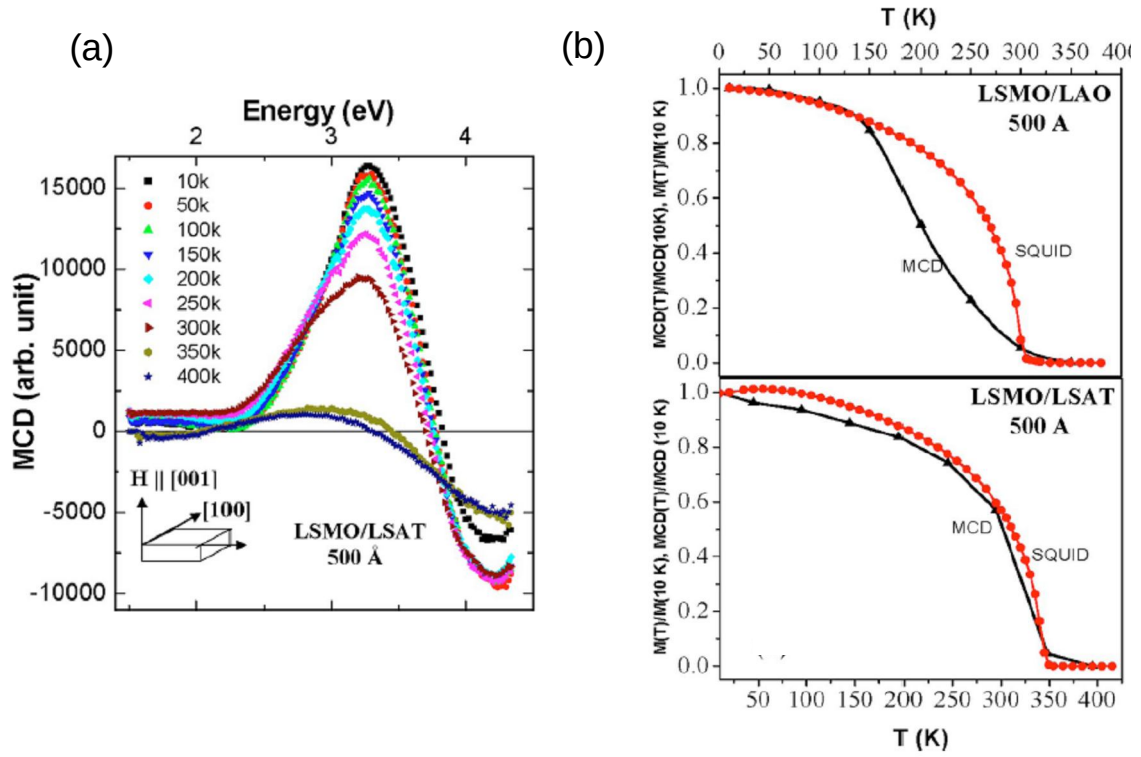


Рисунок 1.12. а - Спектральные зависимости МКД в пленке $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ толщиной 50 нм, б - температурная зависимость намагниченности и МКД эпитаксиальных пленок $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$. Магнитное поле, равное 5 кЭ, приложено вдоль плоскости образца [21].

1.4. Зонная структура манганитов

Оксиды типа $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ и $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ представляют собой ряд твердых растворов между $\text{La}(\text{Pr})^{3+}\text{Mn}^{3+}\text{O}_3^{2-}$ и $\text{Sr}^{2+}\text{Mn}^{4+}\text{O}_3^{2-}$ и поэтому являются соединениями с различной концентрацией трех и четырехвалентных ионов марганца, имеющих конфигурацию $3d_4$ и $3d_3$, соответственно. Таким образом, носителями заряда в допированных манганитах являются дырки и электроны в $3d$ -полосе, поскольку при легировании двухвалентного Sr с концентрацией $x < 0.5$ в $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ и $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ возникает дырки той же концентрации, а при $x > 0.5$ замещенный манганит можно рассматривать как допированное электронами исходное соединение SrMnO_3 с концентрацией электронов $1-x$.

Электронная структура смешанных манганитов изучается на протяжении многих лет с применением различных методов, однако в настоящее время она по-прежнему является предметом спора многих исследователей. Так, в работе [69] на основании данных фотоэмиссионной и рентгеновской спектроскопии была предложена эволюционная картина электронной структуры $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$,

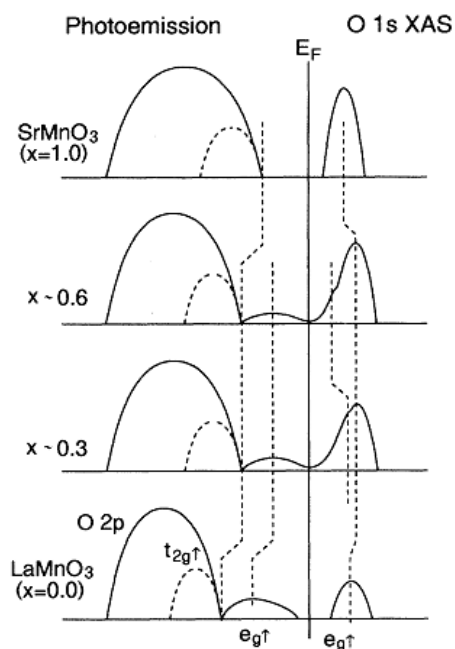


Рисунок 1.13. Схематическое изображение эволюции зонной структуры $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ [69].

показанная на Рисунке. 1.13. На ней наблюдается близкая локализация к уровню Ферми (E_F) заполненной $e_g^1(\uparrow)$ зоны и перекрытие волновых функций $t_{2g}(\uparrow)$ и O ($2p$) с низкоэнергетической локализацией последней. Похожие результаты были получены и для $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ систем из теоретических расчетов в рамках приближения локальной плотности (LDA) [70]. В свою очередь в работе [54] при исследовании оптических свойств LaMnO_3 и CaMnO_3 в объединении с ранее полученными данными авторы также смоделировали близи E_F зонную

диаграмму исходных соединений (Рисунок 1.14), в которой отметили в обоих случаях низкоэнергетическую локализацию не O ($2p$) зоны, а $t_{2g}(\uparrow)$. Основываясь на данных, полученных в указанных выше работах, и данных работы [71] другие исследователи попытались объяснить эволюцию оптических спектров системы $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ по мере увеличения концентрации Sr [39]. Согласно зонному расчету электронной структуры, проведенному в [72] для $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_3$, авторы вполне удовлетворительно описали и интерпретировали спектр оптического поглощения металлического ферромагнетика $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ [73].

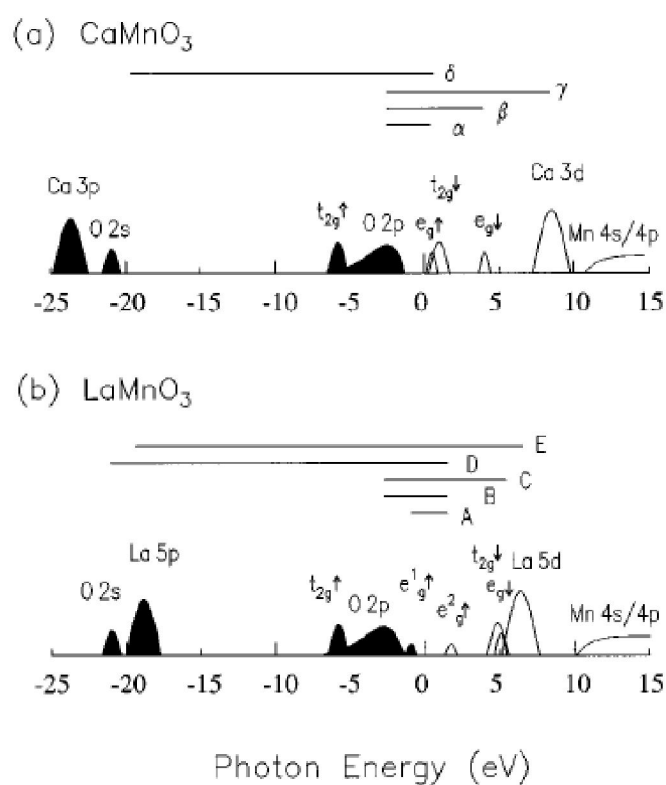


Рисунок 1.14. Схема зонной структуры недопированных манганитов. Закрашенные и пустые области представляют собой валентную и проводящую зону, соответственно [54].

Таким образом, анализ полученных экспериментальных результатов исследований основных и смешанных состояний манганитов [54, 57, 69, 73] в совокупности с данными теоретических расчетов [70-72] говорит о довольно сложном характере зонной структуры образцов. Однако можно выделить основные её черты для допированных систем, а именно, сосуществование ионов

Mn^{3+} и Mn^{4+} , перекрытие и гибридизацию их $3d (\uparrow)$ и $O (2p)$ зон в пределах 7 эВ ниже E_F , а также расположение $3d (\downarrow)$ зон до 7 эВ выше E_F и сильную корреляцию электронов вблизи E_F . Стоит отметить и уменьшение величины ян-теллеровского расщепления при увеличении степени допирования Sr.

В настоящее время ведется поиск новых теоретических методов, позволяющих более полно описать электронную структуру, оптические и магнитооптические свойства подобных сильно коррелированных систем [17].

ГЛАВА 2. ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

2.1. Получение и характеристика образцов

Пленки $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$, $\text{Pr}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ и $\text{Pr}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ (LSMO и PSMO, соответственно) различной толщины были получены в Национальном исследовательском технологическом университете «МИСиС» методом реактивного высокочастотного магнетронного распыления на постоянном токе с использованием распылительной системы со сдвоенными катодами.

Использованная схема распылительного устройства была впервые предложена для изготовления пленок магнитных материалов в [74] и успешно применялась при нанесении не только высокотемпературных сверхпроводников системы Y-Ba-Cu-O [75], но также и манганитов с колоссальным магнетосопротивлением [76]. Преимущество такой схемы состоит в том, что распыление производится из однофазных мишеней требуемого состава, поэтому она позволяет переносить состав многокомпонентных соединений от мишени к пленке без потери стехиометрии и с сохранением высокой скорости распыления.

Мишени распыляемых соединений изготавливали в виде керамических дисков диаметром 28 мм, толщиной 3 - 4 мм и массой около 5 г каждая по стандартной керамической технологии с предварительным твердофазным синтезом. При приготовлении мишеней их кристаллическая структура и фазовый состав контролировались методами рентгеновского анализа на дифрактометре ДРОН-4.

При напылении образцов в качестве подложек использовался монокристаллический оксид циркония, стабилизированный иттрием (YSZ - PDF#82-1241), температура которого при напылении составляла 750 °C. Для состава $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ пленки осаждались на подложки без предварительной обработки и с предварительной очисткой их поверхности ионной пушкой. Пленки составов $\text{Pr}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ и $\text{Pr}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ осаждались на подложки без очистки ионной пушкой. В качестве рабочего газа была использована аргоно-кислородная

смесь $\text{Ar}/\text{O}_2 = 4/1$. Остаточное давление в камере перед напылением составляло $3 \cdot 10^{-6}$ Торр, рабочее суммарное давление смеси - $3 \cdot 10^{-3}$ Торр.

Толщина пленок задавалась временем напыления и определялась ex-situ с помощью рентгеновского флуоресцентного анализа. Толщины исследуемых образцов представлены в Таблице 2.1. Химический состав полученных пленок был исследован методом Резерфордского обратного рассеяния (Rutherford back scattering spectrometry - RBS). Проведенный методом RBS химический анализ показал, что состав полученных пленок в пределах точности метода совпадает со стехиометрией соединения.

Таблица 2.1. Толщины исследуемых пленок

№ образца		1	2	3	4	5
без обработки подложки	d ($\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$) нм	20	50	75	90	100
	d ($\text{Pr}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$) нм	20	30	50	80	130
	d ($\text{Pr}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$) нм	20	30	50	100	150
№ образца		1'	2'	3'	4'	5'
с обработкой подложки	d ($\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$) нм	30	80	90	100	-

2.2. Методика измерений

Рентгенограммы исследуемых пленок были получены на порошковом дифрактометре Bruker D8 ADVANCE с линейным детектором VANTEC. Измерения проводились с помощью $\text{Cu K}\alpha_{1,2}$ - излучения при 40 кВ and 40 мА в Институте физики им. Л.В. Киренского СО РАН. Шаг сканирования по углу 2θ в диапазоне от 10° до 140° составлял 0.016° с экспозицией в каждой точке 10 секунд. Рефлексы от подложки были смоделированы отдельными пиками с профилем Пирсон VII, остальные рефлексы подгонялись соответствующими фазами методом Ритвельда. В качестве исходной структуры была взята структура

$\text{Pr}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ [77]. Фаза $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ была получена из нее посредством замены Pr на La, а фазы $\text{Pr}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ и $\text{Pr}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ посредством изменения заселенностей позиций Pr/Sr.

Морфология поверхности полученных пленок исследовалась с помощью атомного силового микроскопа Veeco MultiMode Atomic Force Microscope (АСМ) в Центре коллективного пользования Сибирского Федерального Университета. Сканирующий микроскоп высокого разрешения, основан на взаимодействии зонда (кантилевера) с поверхностью исследуемого образца. Под взаимодействием следует понимать притяжение или отталкивание зонда, вызванное силами Ван-дер-Ваальса. Изображение исследованной при этом поверхности образца достигает атомарного разрешения.

Изображения фрагментов одной из пленок LSMO были получены на электронном микроскопе JEM-2010 с ускоряющим напряжением 200 кВ и разрешением 0.14 нм. Пленка отделялась от поверхности подложки и исследовалась на просвет. Предполагается, что структура пленки при этом не изменялась значительно по сравнению с исходным состоянием. Исследования проведены в Институте катализа им. Г.К. Борескова СО РАН.

Полевые и температурные зависимости намагниченности образцов получены на приборах PPMS-9 Quantum Design (в Институте физики им. Л.В. Киренского СО РАН) и MPMS-XL7 ЕС на основе СКВИД (в Уральском федерально университете им. Первого Президента РФ Б.Н. Ельцина) в интервале температур 5 – 350 К в магнитном поле до 50 кЭ, направленном вдоль ($H_{\parallel}$) и нормально ($H_{\perp}$) поверхности образца. Измерения температурных зависимостей намагниченности проводились в процессе нагревания образцов, охлажденных до 5 К в двух режимах: 1- образец охлаждался в магнитном поле (FC); 2 - образец охлаждался в отсутствие магнитного поля (ZFC). В случае PSMO пленок температурные зависимости намагниченности в режиме FC были сняты как в процессе охлаждения, так и в процессе нагревания при одинаковой величине поля. Полевые зависимости намагниченности (петли гистерезиса) были получены при температурах $T = 5, 130$ и 300 К. Погрешность измерений магнитного

момента и температуры составляла порядка 1%, максимальная чувствительность измерений магнитного момента в случае PPMS-9 равнялась $5 \cdot 10^{-5}$ emu, в случае MPMS-XL7 EC - 10^{-8} emu.

Спектры поглощения при комнатной температуре были сняты на приборе UV-3600 Shimadzu в диапазоне 1 - 5 эВ в Институте физики им. Л.В. Киренского СО РАН. Спектральное разрешение составляло ~ 0.1 нм, погрешность установки длины волны в УФ / видимой области ± 0.2 нм.

Дополнительные измерения электросопротивления в некоторых пленках были проведены на установке «СТ-1» для измерения транспортных свойств твердых тел в магнитных полях (в институте физики им. Л.В. Киренского СО РАН). Погрешность измерения падения напряжения составляла порядка 0.1 мкВ. Погрешность измерения сопротивления – 10^{-4} - 10^{-5} Ом (при транспортном токе 10^{-3} - 10^{-2} А). Развертка и стабилизация температуры осуществлялась термоконтролером LakeShore 331 с точностью до 0.01 К. Развертка внешнего магнитного поля осуществляется с помощью цифрового аналогового преобразователя Advantech USB-4716.

Основные результаты, представленные в настоящей работе, получены с помощью магнитного кругового дихроизма, а также, в некоторых случаях, с помощью магнитного линейного дихроизма. Поэтому остановимся на особенностях измерения этих эффектов более детально. Это связано также и с тем фактом, что, как упоминалось во введении, МКД и МЛД в оптическом диапазоне электромагнитного излучения крайне редко применяются для исследования магнитных материалов, вообще, и манганитов, в частности.

Измерения спектральных и температурных зависимостей МКД и МЛД были проведены в институте физики им. Л.В. Киренского СО РАН. Магнитный дихроизм в образцах измерялся на автоматизированной установке, созданной на базе монохроматора МДР-12, со спектральным разрешением «синей» области ~ 20 нм/мм и «красной» ~ 40 нм/мм (при ширине входной щели в 1 мм). При измерении эффектов МКД и МЛД использовалась методика модуляции состояния поляризации световой волны: от правой круговой поляризации до левой круговой.

Такая модуляция осуществлялась с помощью пьезомодулятора, представляющего собой призму из плавленого кварца, в которой с помощью приклеенного бруска из пьезокерамики возбуждается стоячая продольная акустическая волна. В отсутствии возбуждения призма является оптически анизотропной. При прохождении вдоль горизонтальной оси призмы первой полуволны, так называемой полуволны сжатия, направление ее распространения является медленной осью призмы, поскольку скорость света у луча, поляризованного вдоль этой оси, будет ниже, чем у луча, поляризованного перпендикулярно к ней. В случае прохождения второй полуволны - полуволны растяжения, ось растяжения становится быстрой осью призмы. Если плоскость поляризации линейно поляризованной волны, падающей на призму нормально ее поверхности, составляет угол $\varphi = 45^0$ с горизонтальной осью призмы, то в максимумах сжатия и растяжения поляризация волны на выходе будет изменяться от левой круговой к правой круговой с частотой, равной частоте колебаний призмы. В промежуточных состояниях призмы будет наблюдаться линейная поляризация световой волны с ориентацией плоскости поляризации под углом $\pm 45^0$ к оси призмы. В этом случае частота колебаний от $+45^0$ к -45^0 равна удвоенной частоте колебания призмы. При наличии в исследуемых образцах магнитного кругового дихроизма коэффициенты поглощения световых волн, поляризованных по правому и левому кругу относительно направления магнитного момента образца, различаются, благодаря чему световой поток, прошедший через образец и падающий затем на фотоприемник, будет модулирован по интенсивности с частотой колебаний призмы. При наличии магнитного линейного дихроизма различаются коэффициенты поглощения компонент линейной поляризации, параллельной и перпендикулярной направлению магнитного момента в плоскости образца. Частота модуляции при этом равна удвоенной частоте колебаний призмы. Принципиальная схема экспериментальной установки для измерения магнитного дихроизма приведена на Рисунке 2.1.

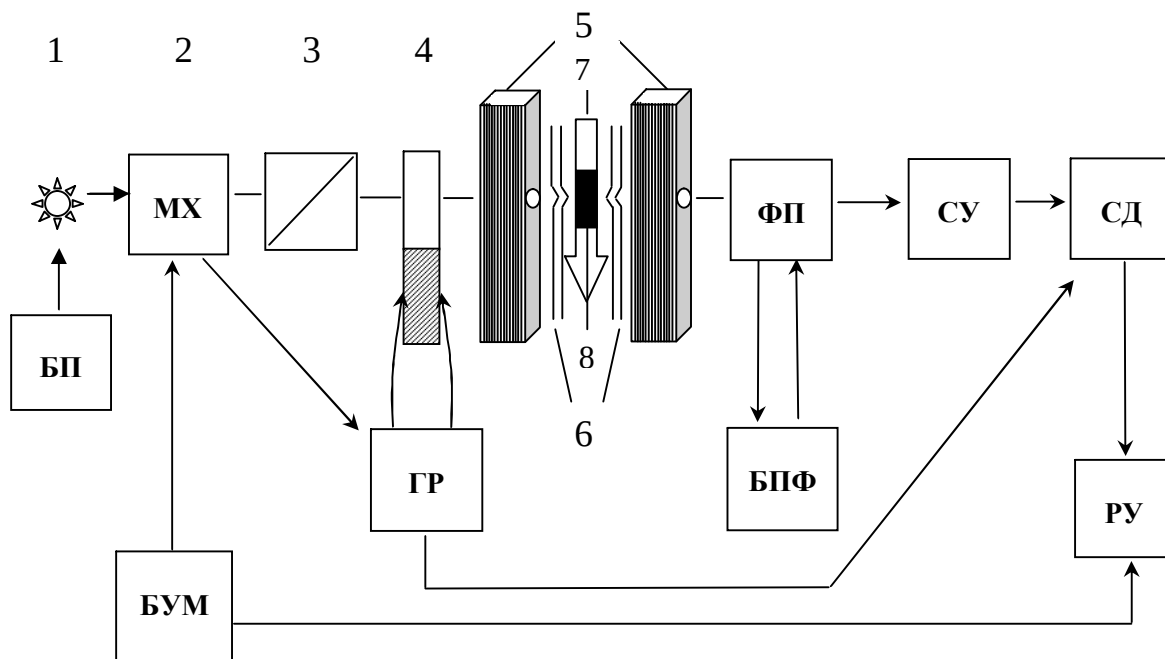


Рисунок 2.1. Схема экспериментальной установки: БП – блок питания источника излучения, 1 – источник света, 2 – монохроматор, 3 – поляризатор, 4 – фотоупругий модулятор, 5 – полюса электромагнита, 6 – стенки криостата, 7 – держатель образца, 8 – исследуемый образец, ФП – фотоприёмник, БПФ – блок питания фотоприемника, СУ – селективный усилитель, СД – синхронный детектор, РУ – регистрирующее устройство, БУМ – блок управления монохроматором; ГР – генератор.

В качестве источника света (1) использовались лампы накаливания типа КИМ или КГМ, для питания которых применялся понижающий трансформатор (БП). Спектральная ширина щели устанавливалась в зависимости от ожидаемой ширины исследуемых линий (в нашем случае 1 мм). Приёмниками электромагнитного излучения (ФП) служили фотоэлектронные умножители ФЭУ-62 или ФЭУ-39, позволяющие работать в спектральном диапазоне от 300 до 1200 нм ($\sim 1 - 4$ эВ). С ФЭУ сигнал поступал на селективный нано-вольтметр Unipan 237, затем на синхронный детектор УПИ-1, а затем на АЦП, подключенный к компьютеру. Селективный нано-вольтметр настраивался на частоту колебаний призмы при измерении МКД и на удвоенную частоту колебаний призмы при измерении МЛД. Для температурных измерений использовался проточный кварцевый криостат (6), позволяющий охлаждать образец в потоке газообразного

азота до 80 К. Температура регулировалась скоростью потока газа и дополнительной печкой сопротивления и поддерживалась с точностью 1 К. Магнитное поле при этом не превышало 3 кЭ. Измерения эффектов при комнатной температуре и при нагревании образца проводились в отсутствие криостата в магнитном поле до 12 кЭ. Относительная погрешность установленной величины магнитного поля составляла не более 2%.

В общем виде измерения обоих эффектов сводятся к измерениям типа

$$U \sim (1 + \Delta \sin \omega t) * I, \quad (2.1)$$

где U – напряжение на выходе ФЭУ, Δ – величина, пропорциональная искомому эффекту; I – интенсивность падающего света, ω – частота (либо удвоенная частота) колебаний призмы. Величина U в данном случае состоит из двух компонент: постоянной ($U_{\text{const}} \sim I$) и переменной ($U_x \sim I \Delta \sin \omega t$). Таким образом, величина искомого эффекта в каждой точке спектра сводиться к нахождению отношения значений этих компонент ($\Delta \sim U_x / U_{\text{const}}$). Однако если составляющую (U_{const}) поддерживать неизменной, независимо от величины падающего на ФЭУ светового потока, то переменный сигнал будет пропорционален величине Δ . Подобная операция проводилась с помощью изменения напряжения на БПФ, Рисунок 2.1.

Геометрия эксперимента, представленная схематично на Рисунке 2.2, подбиралась таким образом, чтобы наблюдался либо линейный (МКД) (Рисунок 2.2 а и б), либо квадратичный (МЛД) (Рисунок 2.2 с) по намагниченности эффекты. В некоторых случаях при температурных измерениях МКД (Рисунок 2.2 б) приложенное магнитное поле было недостаточным для насыщения образца по нормали к его плоскости по достижении некоторой низкой температуры, что искажало кривые температурной зависимости МКД. Тогда использовалась геометрия наклонного падения (Рисунок 2.2 б), угол падения света на образец составлял 12° .

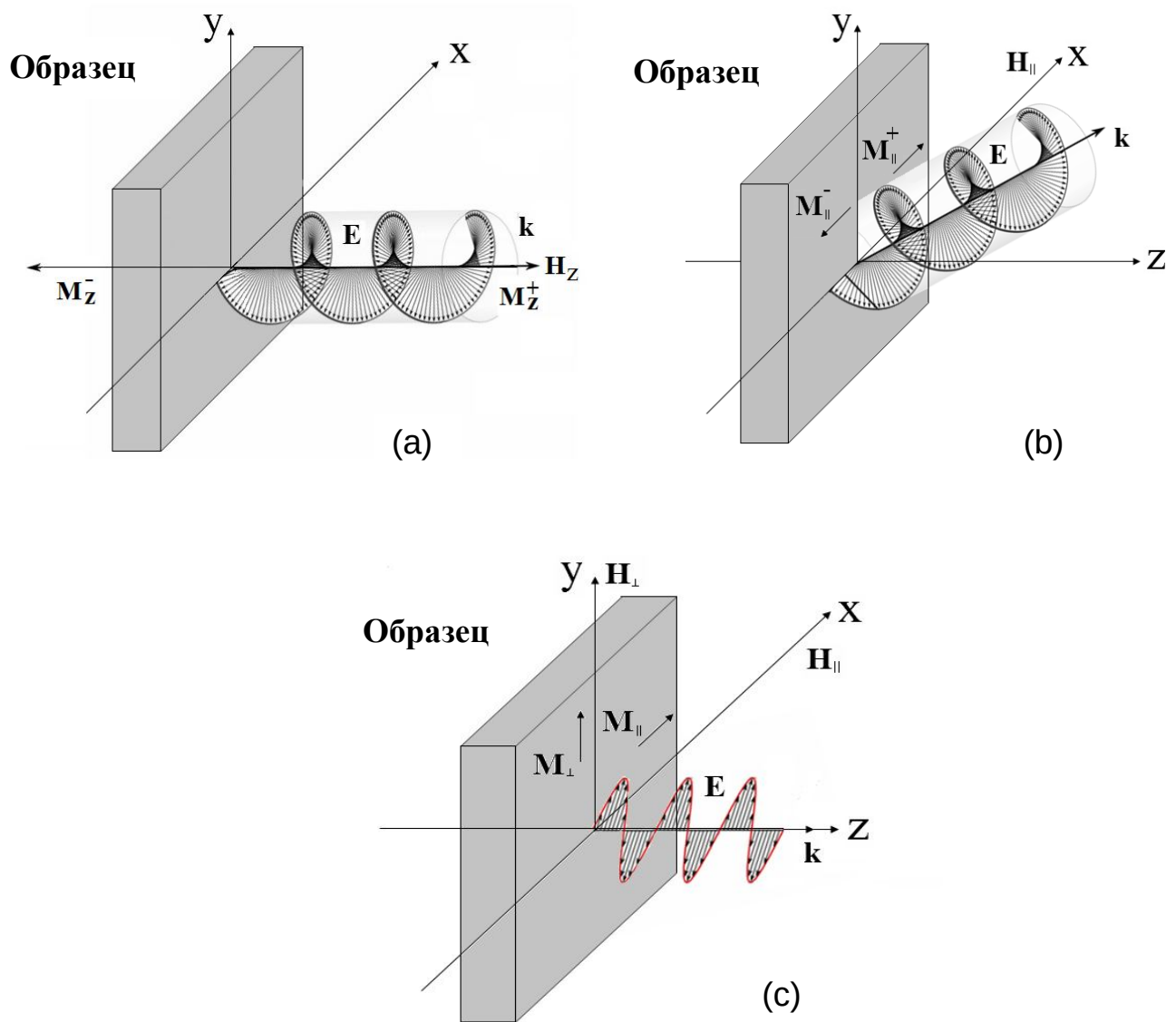


Рисунок 2.2. Геометрия эксперимента: а – схема измерения МКД при нормальном падении света на образец и нормальном направлении магнитного момента по отношению к плоскости пленки; б – схема измерения МКД при наклонном падении света на образец и направлении магнитного момента в плоскости пленки; в – схема измерения МЛД при нормальном падении света на образец и двух взаимно перпендикулярных направлениях магнитного момента в плоскости пленки.

Магнитное поле, приложенное, практически, в плоскости образца, обеспечивало магнитное насыщение образца в плоскости при любой температуре в использованном температурном диапазоне и достаточную величину составляющей магнитного момента. В этом случае сигнал был пропорционален

величине этой составляющей. Таким образом, температурная зависимость МКД измерялась без искажений, а его абсолютная величина оценивалась из сравнения с температурными зависимостями намагниченности, измеренными в достаточно больших полях.

Величина МКД определялась как разность сигналов для двух противоположных направлений внешнего магнитного поля при настройке усилителя на частоту колебаний модулятора. При измерении МЛД образцы располагались нормально световому лучу, поле налагалось поочередно в двух взаимно перпендикулярных направлениях в плоскости пленки – горизонтальном и вертикальном. Величина эффекта, как и в случае МКД, измерялась как разность сигналов в этих двух направлениях магнитного поля. Усилитель настраивался на удвоенную частоту колебаний модулятора.

Магнитооптические измерения были проведены в интервале температур 90 - 380 К и энергий 1 - 4 эВ.

ГЛАВА 3. СТРУКТУРА, МОРФОЛОГИЯ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ и $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.2$ и 0.4)

3.1. Структура образцов и морфология их поверхности

На Рисунке 3.1 показаны разностные рентгеновские дифрактограммы для двух пленок LSMO, осажденных на подложку без дополнительной обработки (Рисунок 3.1 а) и на подложку, подвергнутую обработке ионной пушкой (Рисунок 3.1 б). Видно, что полученные дифрактограммы, практически совпадают, на них наблюдаются два интенсивных пика от подложки YSZ (001), и три относительно слабых пика, которые можно сопоставить с одной поликристаллической фазой LSMO. Из-за сильных рефлексов от подложки и небольшого напыления материала катода на анод трубки на рентгенограмме проявились Cu-K_β и W-L_β линии, несмотря на использование Ni-фильтра.

При анализе структурных данных единственным уточняемым параметром являлся размер ячейки. Координаты атомов и тепловые параметры не уточнялись из-за крайне малых интенсивностей рефлексов от пленки, что может быть связано с сильной текстурой в пленке. Коэффициент текстуры p учитывался в формуле корректировки интенсивностей рефлексов $I(hkl)$ относительно их первоначальных значений $I_0(hkl)$: $I(hkl) = I_0(hkl) \cdot (p^2 \cdot \cos^2 \alpha + \sin^2 \alpha / p)^{-3/2}$, где α - угол между направлением (hkl) конкретного рефлекса и направлением текстуры, в нашем случае (002). Рассчитанный таким образом коэффициент p составил приблизительно 0.15. Кроме того, поскольку на дифрактограммах, в основном, присутствуют рефлексы типа $(h00)$ или $(00l)$, уточнение размеров кристаллитов было возможно только в одном направлении: $(h00)$ или $(00l)$. Основные параметры уточнения представлены в Таблице 3.1. Как видно из Таблицы 3.1, полученные параметры решетки, практически, одинаковы для обоих образцов и соответствуют данным для монокристалла $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ (PDF#00-051-0409), в свою очередь, размеры кристаллитов этих пленок заметно различаются: для

образца №4 размер кристаллитов вдоль оси a равен толщине пленки, а для образца №2' несколько меньше толщины пленки.

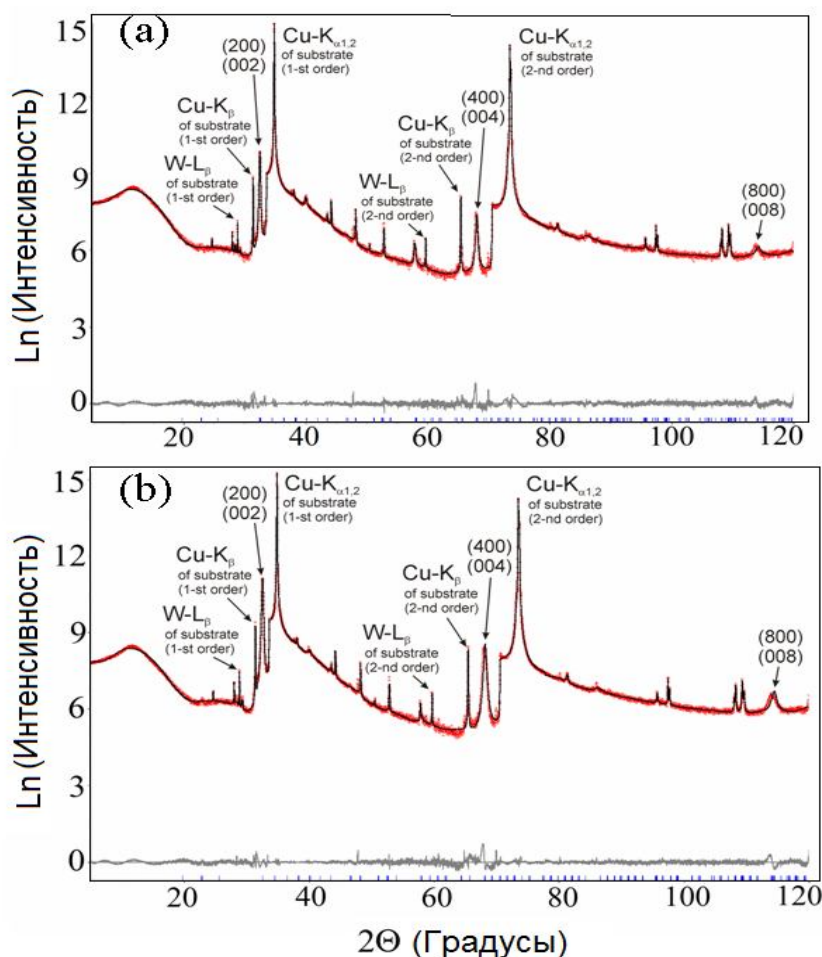


Рисунок 3.1. Разностные рентгенограммы пленок LSMO №4 (a) и №2' (b). Индексами в скобках обозначены рефлексы от LSMO, другие указанные стрелками линии получены от разных длин волн и разных порядков рефлексов от кубической подложки.

Дифрактограммы пленок PSMO с концентрацией Sr, равной 0.2 и 0.4, представлены на Рисунке 3.2. На них превалирует интенсивный пик, соответствующий ориентации подложки YSZ (311), и серия слабых узких пиков, относящихся к одной поликристаллической фазе без ярко выраженной текстуры. Сопоставление рефлексов на дифрактограммах с межплоскостными расстояниями в образцах совпадает с данными, полученными ранее для массивных поликристаллических $\text{Pr}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ [44] и монокристаллических $\text{Pr}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ [45] образцов. Поскольку на рентгенограммах пленок рефлексы типа (0k0)

уширены больше, чем рефлексы другого типа, то при обработке данных использовалась модель анизотропного уширения рефлексов за счет неизометричности кристаллитов. Основные параметры уточнения и структурные данные PSMO фаз представлены в Таблице 3.2.

Таблица 3.1. Структурные данные пленок LSMO с различной обработкой подложки: пространственная группа, постоянные решетки, объем ячейки, размер кристаллитов вдоль направлений a/c , коэффициент текстуры, и параметры уточнения: R_{wp} – весовой профильный фактор недоверности, R_{exp} – ожидаемый фактор недоверности, R_p – профильный фактор недоверности, R_B – брэгговский фактор недоверности, χ^2 – качество подгонки (R_{wp}/R_{exp}).

Соединение	LSMO №2'	LSMO №4
Пространственная группа	<i>Pnma</i>	<i>Pnma</i>
a , Å	5.50 (6)	5.51 (5)
b , Å	5.49 (6)	5.50 (5)
c , Å	7.8 (1)	7.7 (1)
V , Å ³	235 (4)	235 (4)
Размер кристаллитов, нм	70 (2) вдоль a /или c	90 (8) вдоль a и/или c
Коэффициент текстуры	0.15 (3)	0.18 (6)
R_{wp} , %	5.64	6.99
R_{exp} , %	1.13	1.36
R_p , %	4.03	5.18
R_B , %	1.80	1.94
χ^2	5.00	5.14

Отметим, что объемы ячеек (V) исследуемых пленок $\text{Pr}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ и $\text{Pr}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ очень хорошо ложатся на линейную зависимость V от концентрации y в PSMO соединениях (Рисунок 3.3), значения для которой взяты из базы данных [77-80]. Такая картина указывает на то, что предполагаемая пропорция Pr/Sr в исследуемых образцах близка к действительности.

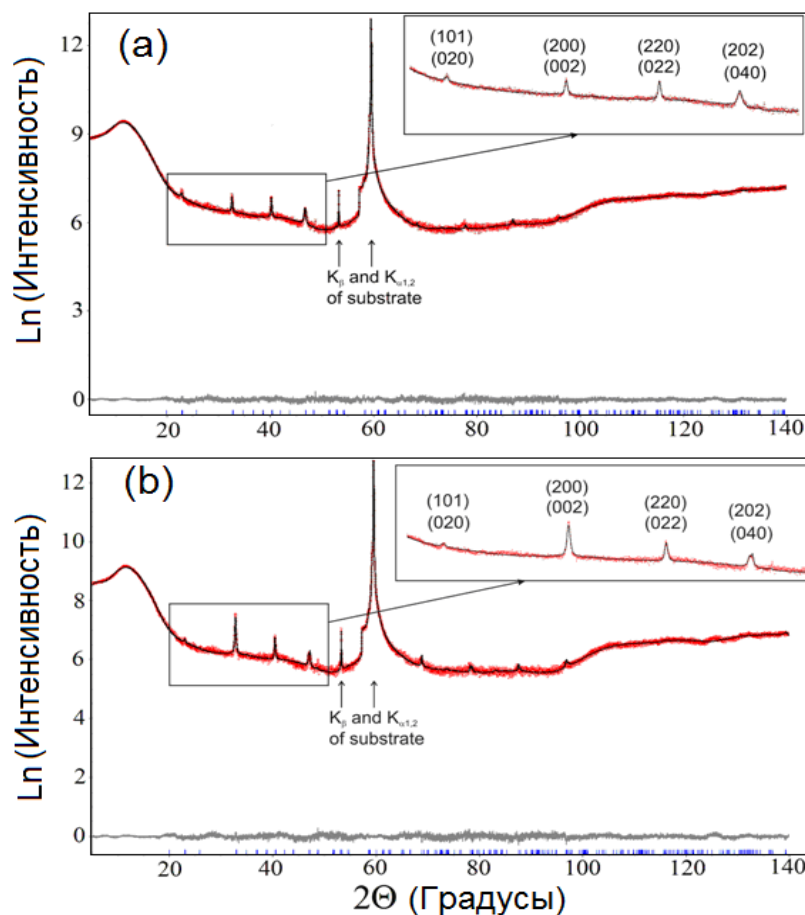


Рисунок 3.2. Разностные рентгенограммы пленок $\text{Pr}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ №5 (a) и $\text{Pr}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ №5 (b). Рефлексы от подложки обозначены стрелками. На вставках выделена область рефлексов от PSMO.

Исходя из полученных данных, можно заключить, что пленки PSMO либо не имеют текстуры, либо она достаточно слаба. Кроме того, размеры кристаллитов в пленке $\text{Pr}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ превышают размеры кристаллитов в образце $\text{Pr}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$, но все же остаются существенно меньше толщины пленок, а также размеров кристаллитов в пленках LSMO.

Таблица 3.2. Структурные данные пленок PSMO: пространственная группа, постоянные решетки, объем ячейки, размер кристаллитов вдоль направлений b и a/c , и параметры уточнения, соответствующие параметрам, представленным в Таблице 3.1.

Соединение	$\text{Pr}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ №5	$\text{Pr}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ №5
Пространственная группа.	$Pnma$	$Pnma$
a , Å	5.480 (1)	5.4465 (7)
b , Å	5.462 (5)	5.422 (1)
c , Å	7.761 (1)	7.721 (1)
V , Å ³	232.3 (2)	228.00 (6)
Размер кристаллитов, нм	31 (3) вдоль a и b 54 (4) вдоль c	45 (7) вдоль a и b 62 (3) вдоль c
R_{wp} , %	3.86	3.93
R_{exp} , %	2.32	2.58
R_p , %	3.06	2.98
R_B , %	2.05	3.44
χ^2	1.67	1.52

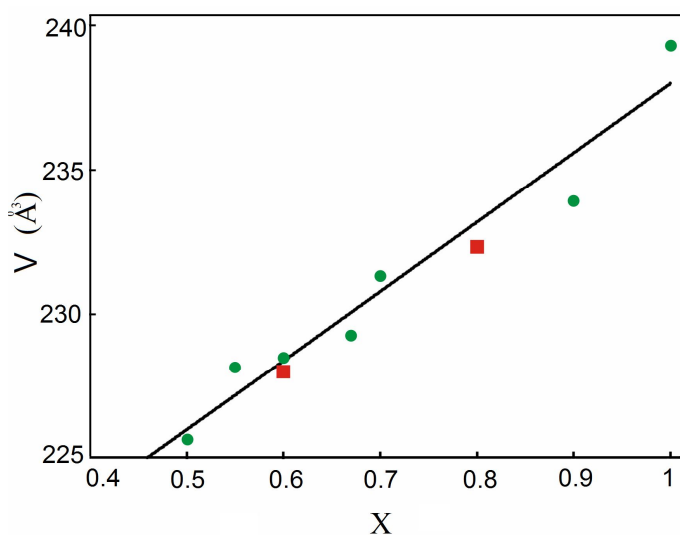


Рисунок 3.3. Линейная зависимость объема ячейки от концентрации x в PSMO пленках. Квадратами отмечены данные исследуемых пленок, кружками — данные, взятые из литературы.

Результаты рентгеновских исследований согласуются с данными, полученными с помощью электронной микроскопии. На представленном электронно-микроскопическом изображении фрагментов одной из LSMO пленок

можно увидеть кристаллиты со строгим чередованием атомных плоскостей (Рисунок 3.4).

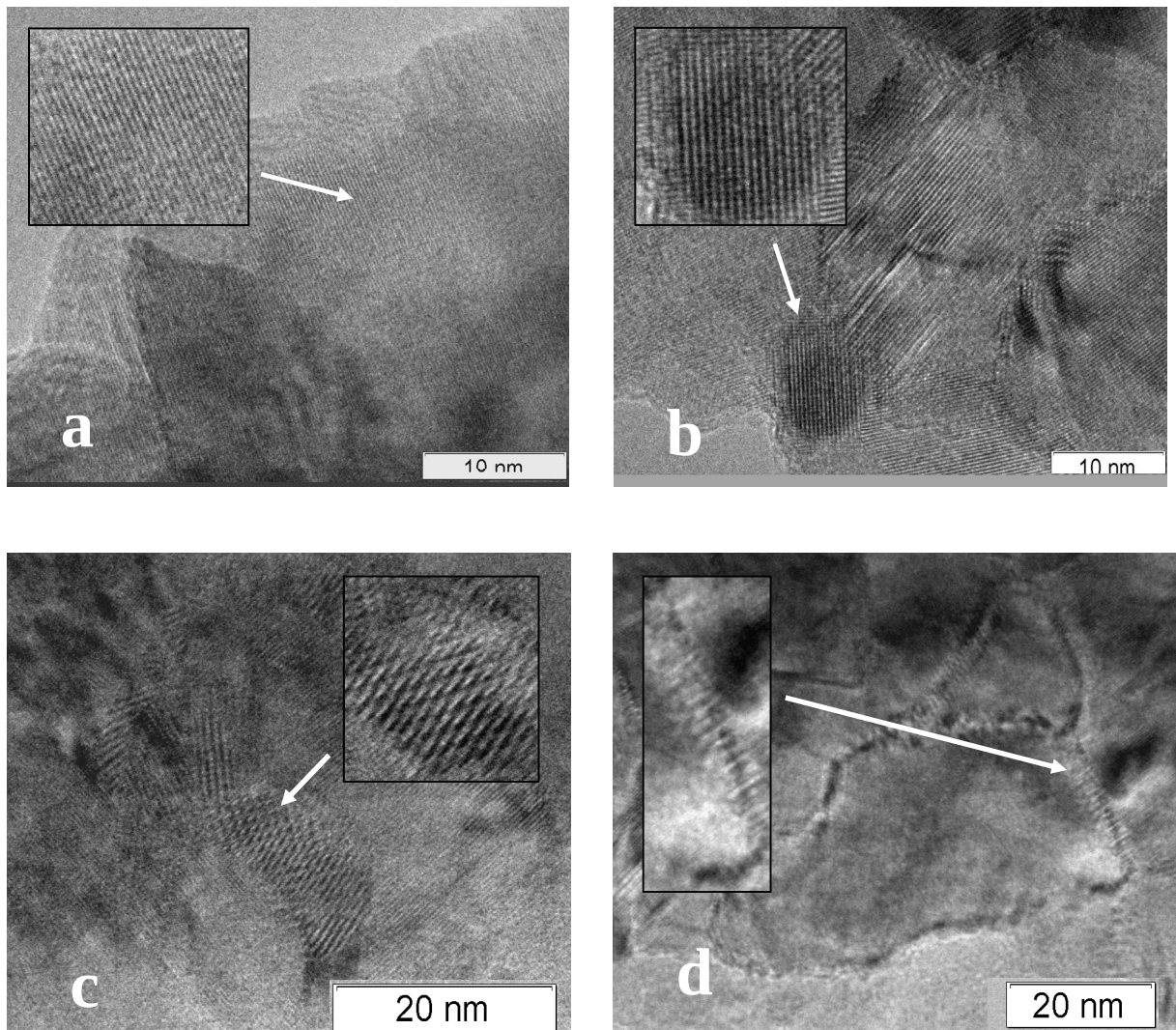


Рисунок 3.4. Электронно-микроскопические изображения фрагментов пленки LSMO №3', осажденной на подложку, подвергнутую ионной очистке.

Разброс размеров кристаллитов достаточно велик, но все же создается впечатление, что в среднем размеры кристаллитов меньше, чем это следует из данных рентгеновской дифракции. Во всяком случае, наблюдается много кристаллитов меньших размеров. Оценка межплоскостных расстояний позволяет выделить несколько типов ориентаций в плоскости пленки (Таблица 3.3), однако ярко выраженная текстура в данном образце не прослеживается, а на Рисунке 3.4 с и d наблюдаются не только муары, но и другие структурные особенности. Такая

картина может являться, как единичным результатом изготовления пленки, так и результатом предварительной подготовки образца к измерению.

Таблица 3.3. Межплоскостные расстояния атомов (d) в пленке LSMO №3', рассчитанные из данных электронной микроскопии, и в соединении $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$, занесенные в Международную базу дифракционных данных (Powder Diffraction Files – PDF).

d , Å PDF#00-051-0409 LSMO (R-3c)	(h k l)	d , Å эксперимент
3.8470	012	3.8732 3.6517
2.7360	110	2.7649
2.7190	104	-
2.3300	113	2.5112

Поскольку физические свойства пленочных структур зависят и от степени неоднородности их поверхности, для всех исследованных образцов была определена морфология поверхности. Типичный пример показан на Рисунке 3.5 для LSMO пленок, осажденных на подложки с различной обработкой. Видно, что поверхность пленок характеризуется шероховатостью 0.2 - 0.5 нм по высоте, то есть размеры шероховатостей приблизительно соответствуют одной постоянной решетки. Наблюдаются и очень редкие более интенсивные неоднородности. В пленках с предварительной обработкой поверхности подложки ионной пушкой (Рисунок 3.5 б) подобные неоднородности достигают большего размера. Расстояния между такими неоднородностями на два-три порядка превышают их высоту.

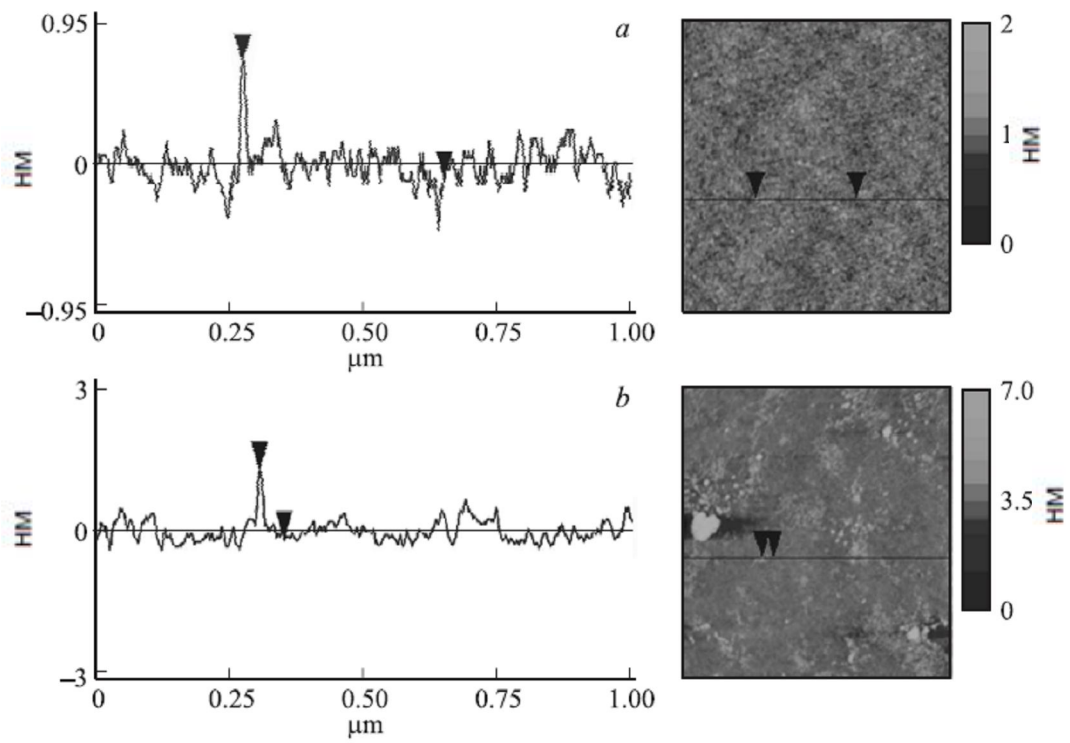


Рисунок 3.5. Морфология поверхности пленок: вид сверху и распределение размеров неоднородностей в плоскости образца: а – образец №2, б – образец №3’.

3.2. Полевые и температурные зависимости намагниченности пленок



Полевые зависимости намагниченности всех исследуемых LSMO образцов, снятые при $T = 5$ К в двух взаимно перпендикулярных ориентациях внешнего магнитного поля (H) относительно плоскости пленки, представляют собой симметричные петли гистерезиса с резко различными значениями поля насыщения (H_s). Типичный вид этих кривых представлен на Рисунке 3.6, на примере образца №4: магнитное поле приложено вдоль, $H_{\parallel}$, (Рисунок 3.6 а) и нормально плоскости пленки, $H_{\perp}$, (Рисунок 3.6 б).

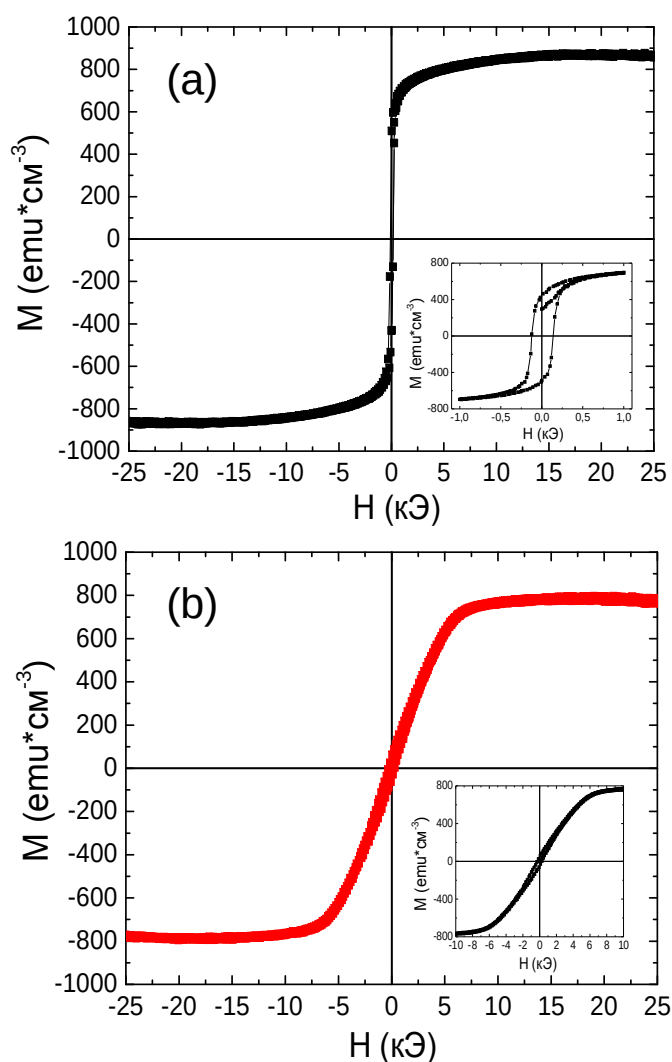


Рисунок 3.6. Полевые зависимости намагниченности для образца LSMO №4 при $T = 5$ К в поле $H_{\parallel}$ (а) и $H_{\perp}$ (б). На вставках: те же зависимости в меньших полях.

Обратим внимание, что здесь и далее величина намагниченности отнесена не к массе образца, а к его объему. Такое представление результатов более корректно, поскольку не представляется возможным определить точно плотность материала пленки, а она может отличаться от плотности массивных образцов соответствующих соединений ($\rho = 6.486 \text{ г/см}^3$).

Из Рисунка 3.6 видно, что при намагничивании в плоскости, магнитное насыщение (M_s) достигается в поле H_s , близком к 1 кЭ. При нормальном намагничивании в том же температурном режиме H_s близко к 8 кЭ, что свидетельствует о преимущественно плоскостной магнитной анизотропии в пленке. Однако, кривая намагничивания, измеренная в нормальном поле (Рисунок 3.6 б), отличается от классического случая плоскостной анизотропии наличием

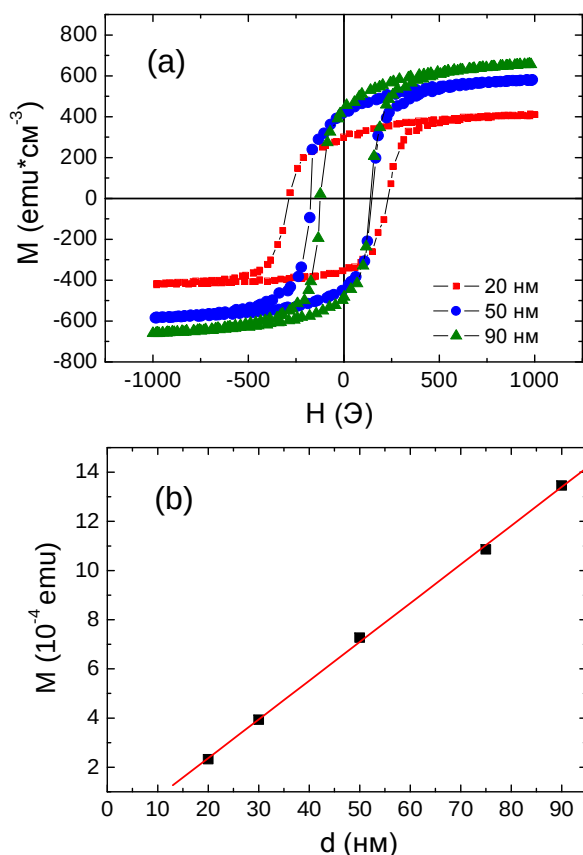


Рисунок 3.7. Полевые зависимости намагниченности LSMO пленок при $T = 5 \text{ К}$ (а) и зависимость намагниченности от толщины LSMO пленок при $T = 5 \text{ К}$ в поле $H_{||} = 1 \text{ кЭ}$ (б).

гистерезиса, хотя и с очень небольшой величиной коэрцитивной силы. Стоит отметить, что величина намагниченности в поле насыщения, M_s , одинакова для двух направлений внешнего поля. Подобная картина наблюдается для всех исследованных пленок LSMO, но значение M_s зависит от их толщины: чем больше толщина пленки, тем больше величина удельной намагниченности (Рисунок 3.7 а). При этом для пленки толщиной 50 нм M_s совпадает со значением магнитного насыщения массивного кристалла ($\sim 590 \text{ emu/cm}^3$), в то время как для пленки толщиной 90 нм M_s превышает указанную величину и составляет уже 650 emu/cm^3 . Такое поведение можно связать с нарушением магнитного порядка на границах раздела

пленка-подложка, пленка-атмосфера или наличием, так называемого, «мертвого слоя», который и уменьшает суммарную намагниченность образца. Для того чтобы оценить толщину подобного слоя, была проведена экстраполяция данных намагниченности LSMO пленок (Рисунок 3.7 b), которая показала наличие «мертвого слоя» толщиной ~ 12 нм. Глубина такого слоя не зависит или слабо зависит от толщины пленки; таким образом, его влияние на магнитные свойства тем меньше, чем больше толщина пленки.

Другой особенностью, характерной для LSMO пленок, можно также назвать возрастание коэрцитивного поля (H_C) с уменьшением толщины образцов (d), при этом прослеживается влияние обработки подложки на данное поведение (Рисунок 3.8). Для того чтобы более наглядно представить разницу в поведении H_C для

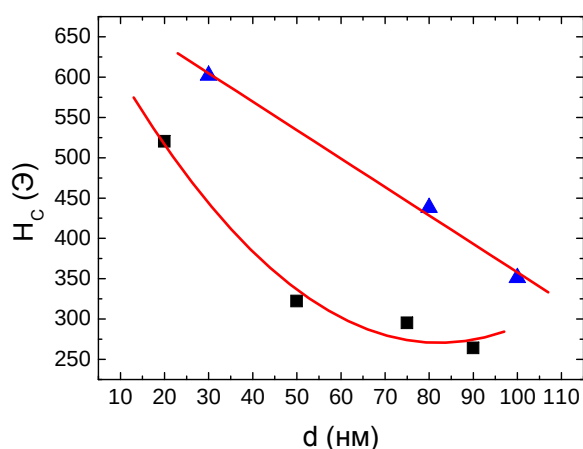


Рисунок 3.8. Зависимость величины коэрцитивного поля от толщины пленок LSMO при $H_{\parallel} = 1$ кЭ и $T = 5$ К: образцы №1', 2', 4' (треугольники) и №1-4 (квадраты).

двух серий LSMO, экспериментальные данные были интерполированы методом наименьших квадратов (для треугольников) и метод полиномиальной регрессии (для квадратов). Полученная картина свидетельствует о качестве изготовления образцов и о степени влияния предварительной очистки поверхности подложки на их магнитные свойства.

При измерении магнитных параметров пленок LSMO необходимо учитывать и возможность вклада от

подложки, допуская присутствие в ней парамагнитных примесей. Поэтому для монокристалла YSZ были измерены кривые намагничивания (Рисунок 3.9), записанные в тех же условиях, что и для образцов (Рисунок 3.6). Видно, что в максимальных использованных полях величина намагниченности подложки на 5 порядков меньше намагниченности пленки, следовательно, ею можно пренебречь.

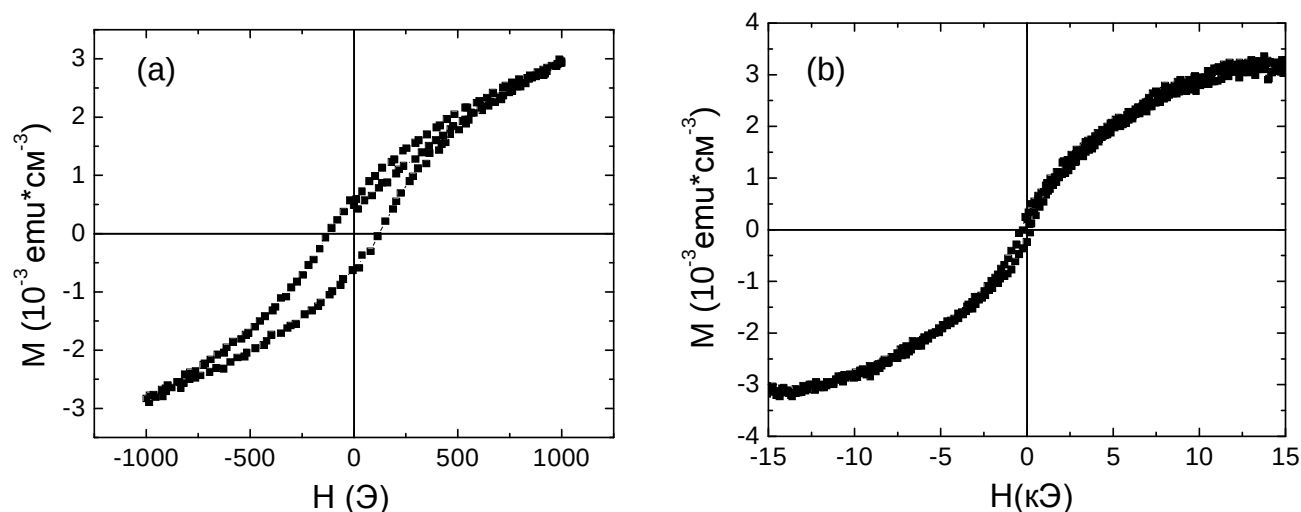


Рисунок 3.9. Полевые зависимости намагниченности подложки YSZ при $T = 5$ К в поле $H_{\parallel}$ (a) и $H_{\perp}$ (b)

При исследовании полевой зависимости намагниченности образца №2' проявилась его фазовая неоднородность (Рисунок 3.10). При намагничивании в плоскости пленки (Рисунок 3.10 а) в малых полях наблюдается очень узкая петля с резко возрастающей намагниченностью, в поле ~ 300 Э появляется ступенька, и полная петля закрывается вблизи 20 кЭ. Подобные картины имеют место в пленочных структурах, содержащих слои с различными значениями H_C и M_s (например, [81]). Однако в отличие от большинства похожих структур, в рассматриваемом случае петля такого типа наблюдается и в перпендикулярном поле (Рисунок 3.10 б). Сравнивая петли гистерезиса в двух ориентациях поля, можно предположить, что в пленке сосуществуют две области: одна с преимущественно плоскостной анизотропией и малой величиной H_C , и другая с компонентой анизотропии, нормальной плоскости, и большой величиной H_C . Стоит отметить, что подобная петля гистерезиса наблюдается на одной из пленок, осажденных на подложку с предварительной обработкой поверхности. Остальные образцы той же серии демонстрируют обычные симметричные петли.

Типичный вид температурной зависимости намагниченности пленок показан на Рисунке 3.11 а. В общем, ход кривой $M(T)$ соответствует температурному поведению намагниченности массивного материала [32]. По

виду представленных кривых можно сделать вывод, что температура Кюри большинства пленок варьируется в пределах 300 К, что заметно меньше T_C монокристаллов того же состава (~ 370 К) [32]. Подобное уменьшение T_C может быть связано с наличием магнитной неоднородности в образцах. Кроме того, для пленок №1' и 2' на FC температурных зависимостях намагниченности наблюдается затянутый хвост в области 300 К, что также свидетельствует о возможности существования в образцах нескольких магнитных областей, и согласуется с полевой зависимостью намагниченности пленки №2' (Рисунок 3.10). Заметим, что пленки №1' и 2' относятся к образцам, подложки которых были подвергнутые ионному травлению. Эти наблюдения еще раз подтверждают возможность влияния подобной обработки подложки на формирование структуры, а соответственно, и на магнитные свойства пленок. Причем, при возрастании толщины пленок влияние подложки нивелируется.

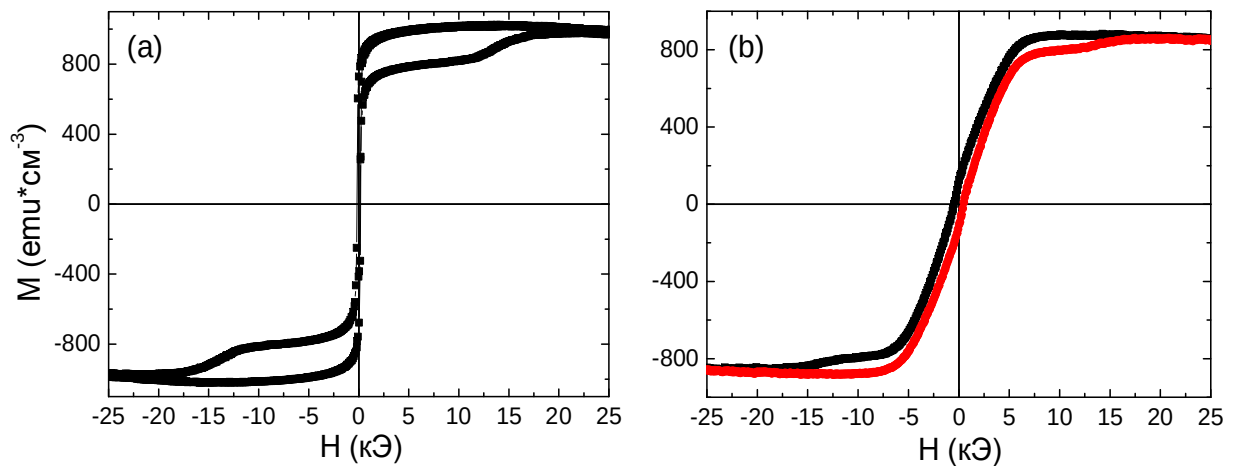


Рисунок 3.10. Полевые зависимости намагниченности пленки LSMO №2' при $T = 5$ К в поле $H_{||}$ (a) и $H_{\perp}$ (b).

Исследование температурного поведения намагниченности LSMO пленок в слабом магнитном поле $H_{||}$ в режимах FC и ZFC показало наличие термомагнитных эффектов (Рисунки 3.11 b). Кривая намагничивания ZFC при низких температурах расположена ниже кривой FC и имеет максимум. При этом обнаружено, что температура, при которой кривые ZFC и FC сливаются, так

называемая температура необратимости (T_{irr}) и температура, при которой на кривой ZFC наблюдается максимум (T_m) зависят от толщины пленок.

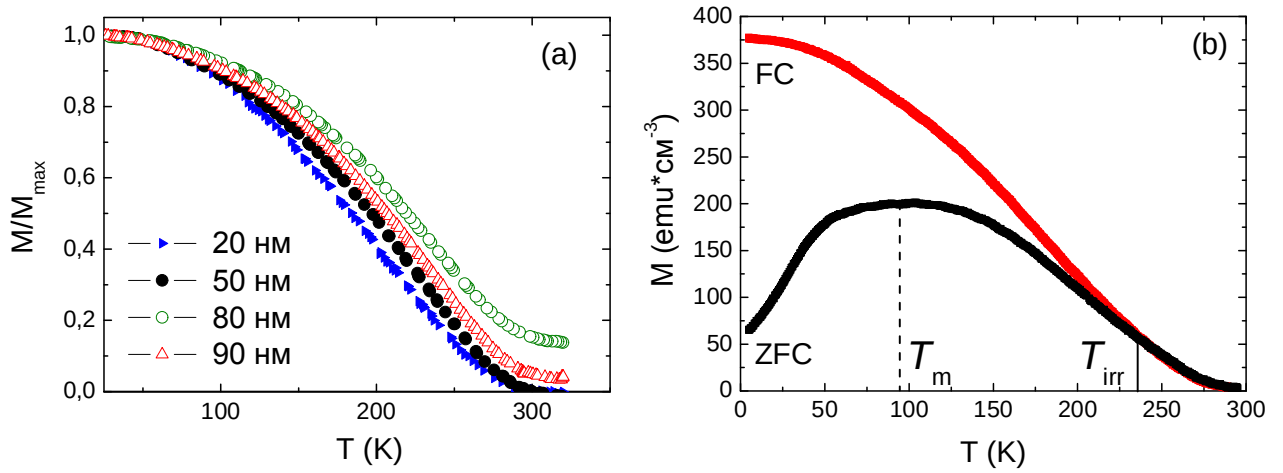


Рисунок 3.11. Температурные зависимости намагниченности LSMO пленок различной толщины: а – образцы №1, 2, 4 и 2', режим FC в поле $H_{||} = 1$ кЭ; б – образец №2, режимы FC и ZFC в поле $H_{||} = 50$ Э.

3.3. Полевые и температурные зависимости намагниченности пленок

$\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.2$ и 0.4)

На Рисунке 3.12 показаны полевые зависимости намагниченности PSMO пленок с различной концентрацией x , измеренные в двух взаимоперпендикулярных ориентациях внешнего магнитного поля. При обеих

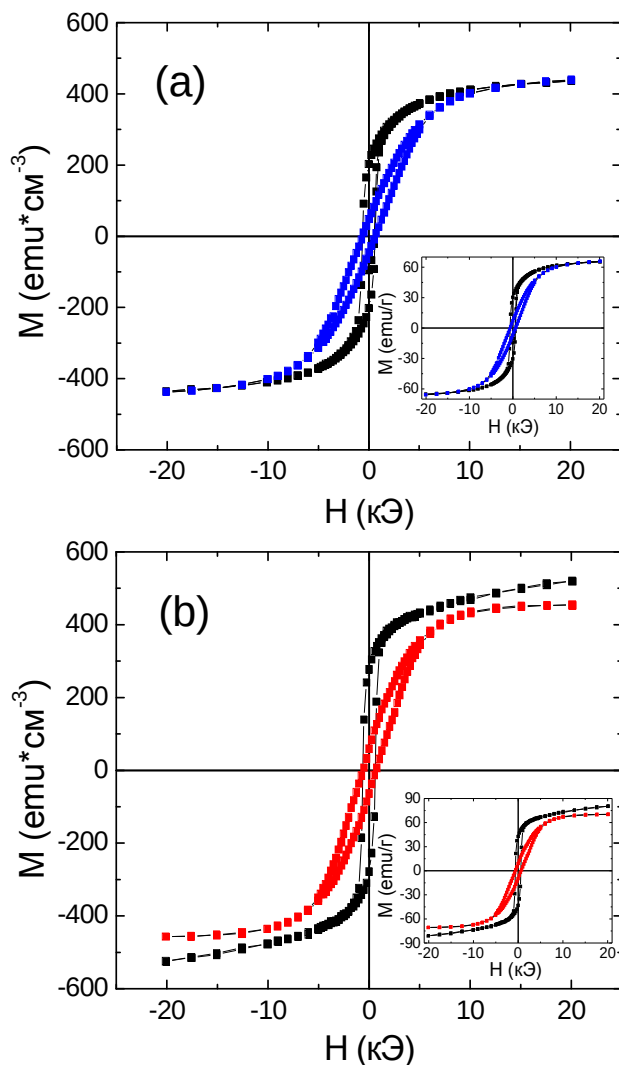


Рисунок 3.12. Полевые зависимости намагниченности пленок $\text{Pr}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ №4 (a) и $\text{Pr}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ №4 (b) в магнитном поле, направленном вдоль (черные кривые) и нормально (цветные кривые) плоскости пленок. $T = 5$ К. На вставках: те же зависимости в emu/g .

ориентациях магнитного поля при низких температурах наблюдаются симметричные петли гистерезиса с близкими величинами коэрцитивного поля ($H_C \approx 1.3$ кЭ для $\text{Pr}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ и $H_C \approx 1.2$ кЭ для $\text{Pr}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$), при этом форма петель при наложении магнитного поля в плоскости пленки далека от прямоугольной. Хотя схлопывание петель гистерезиса при намагничивании в плоскости наблюдается в полях $H \approx 2.4$ Э для $\text{Pr}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ и $H \approx 3.25$ Э для $\text{Pr}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$, процесс приближения к насыщению затягивается, и насыщение (M_s) не достигается даже при 20 кЭ. Кроме того, для пленки $\text{Pr}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ кривые намагничивания при обоих направлениях внешнего магнитного поля сливаются при $H > 10$ кЭ (Рисунок 3.12 a), в то время как для пленки $\text{Pr}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ ход кривых намагничивания в больших полях

различен (Рисунок 3.12 б). Тем не менее, среднее значение M_S для исследуемых пленок практически одинаково в двух направлениях внешнего поля и составляет $\sim 450 \text{ emu/cm}^3$, что значительно меньше, чем M_S для LSMO пленок №4 и 2' (Рисунок 3.6 и 3.10).

Для сравнения с литературными данными измеренную величину намагниченности можно представить в единицах «emu/г», допустив, что плотность пленок соответствует плотности массивных кристаллов подобного состава (для $\text{Pr}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ $\rho = 6.667 \text{ г/см}^3$, для $\text{Pr}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ $\rho = 6.469 \text{ г/см}^3$). Результаты показаны на вставках Рисунка 3.12, откуда видно, что величина намагниченности для пленки $\text{Pr}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ №4 при $T = 5 \text{ К}$ в поле 20 кЭ составляет $\sim 80 \text{ emu/г}$, что близко к величине намагниченности монокристаллического образца, измеренного в тех же условиях [82]. Для образца $\text{Pr}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ подобная величина составила 60 emu/г, однако сравнить ее с литературными значениями, полученными в одинаковых условиях, не удалось из-за отсутствия данных.

Следует отметить, что при повышении температуры измерения прямоугольность петель возрастает, коэрцитивная сила уменьшается, и в

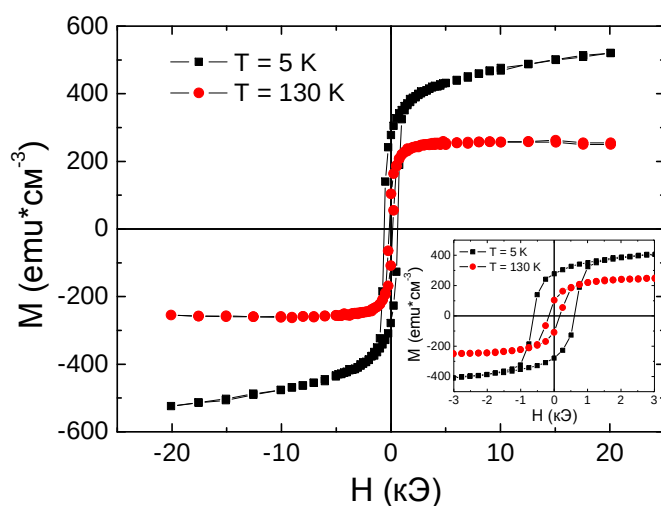


Рисунок 3.13. Полевые зависимости намагниченности пленки $\text{Pr}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ №4, снятые в магнитном поле $H_{\parallel}$ при двух различных температурах. На вставке: те же зависимости в меньших полях.

сравнительно малом внешнем поле пленка намагничивается до насыщения. Такой пример показан на Рисунке 3.13 для образца $\text{Pr}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ №4, при $T = 130 \text{ К}$.

Типичные FC и ZFC температурные зависимости намагниченности для пленок обоих соединений PSMO, записанные при различных значениях внешнего магнитного поля и его различных направлениях относительно плоскости образцов, показаны на

Рисунке 3.14. Для всех рассмотренных ситуаций наблюдается различие FC и ZFC кривых, аналогичное тому, что имело место при исследовании LSMO пленок.

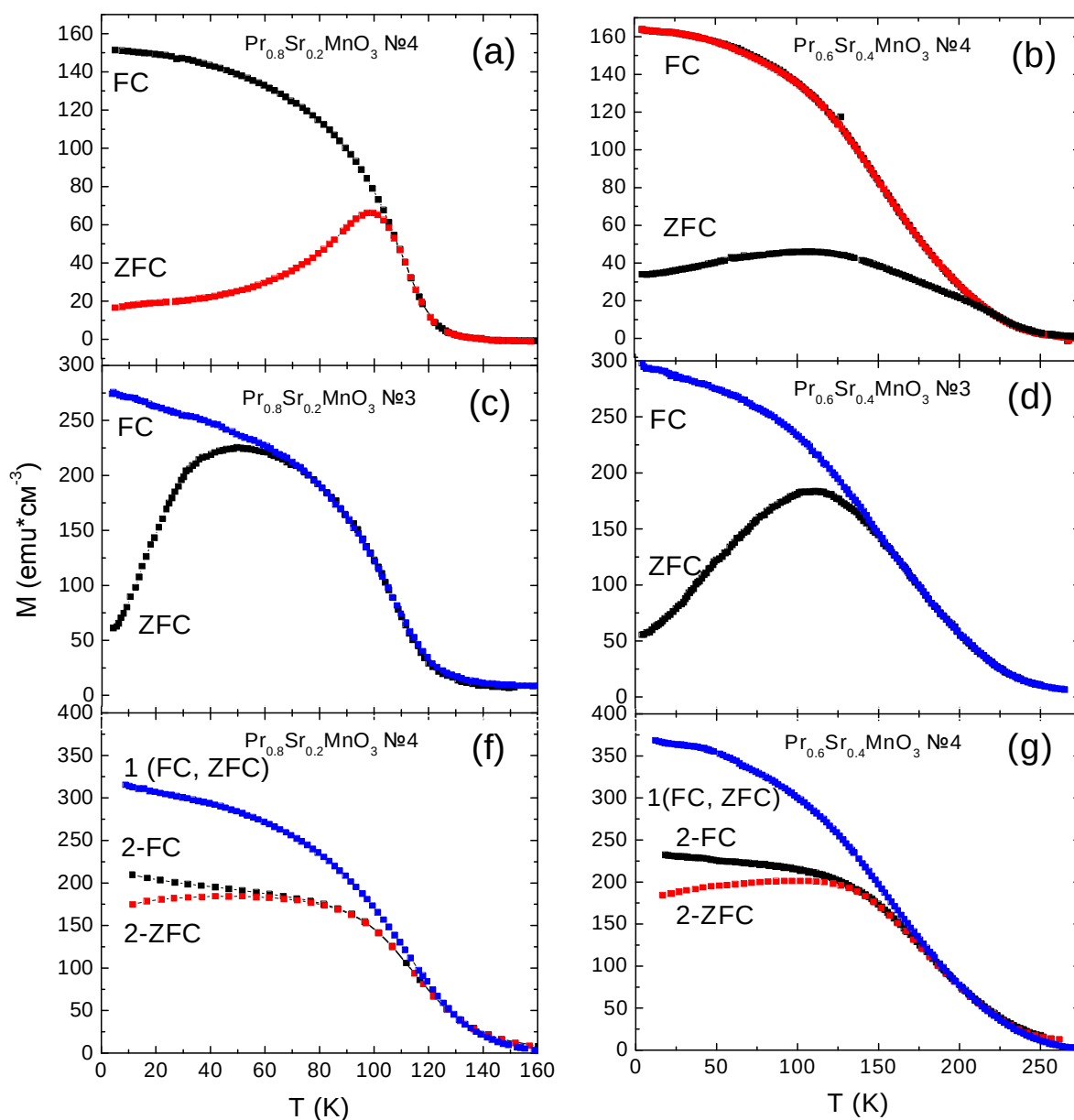


Рисунок 3.14. FC и ZFC температурные зависимости намагниченности PSMO пленок №4 и №3, записанные для различных величин и направлений внешнего магнитного поля: (а и б) $H = 100$ Э направлено в плоскости образцов; (с и д) $H = 500$ Э направлено в плоскости образцов; (ф и г) $H = 3$ кЭ направлено вдоль (кривые 1) и нормально (кривые 2) плоскости образцов.

Остановимся сначала на FC кривых. Для пленок $\text{Pr}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ характерен резкий рост намагниченности при понижении температуры, соответствующий поведению массивных кристаллов того же состава [43, 44]. В случае пленок

$\text{Pr}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ рост намагниченности при понижении температуры происходит не так быстро, как в случае объемных кристаллов [45, 46], кроме того, на FC кривых не наблюдается особенностей в области 100 К и температурного гистерезиса, характерных для массивных поликристаллических образцов $\text{Pr}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ [46]. Температура Кюри для пленок $\text{Pr}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ и $\text{Pr}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ равна приблизительно 120 К и 250 К, соответственно (Рисунок 3.14 а и с), что существенно ниже по сравнению с T_C монокристаллов (~ 150 К и ~ 290 К).

Намагниченность вблизи 5 К имеет разные значения в случае пленок с концентрацией стронция $x = 0.2$ и $x = 0.4$. При этом отношение этих значений остается практически одинаковым при увеличении внешнего магнитного поля. Полученные результаты согласуются с данными работы [43], в которой при $H = 500$ Э для образца $\text{Pr}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ отмечалась большая величина намагниченности по сравнению с $\text{Pr}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$. Заметим также, что во всем температурном интервале разница в величине намагниченности двух рассматриваемых соединений не превышает 25 %.

Обращая внимание на кривые намагничивания ZFC для PSMO пленок, отметим, что, как и в случае LSMO, они расположены ниже кривых FC и также демонстрируют рост, прохождение через максимум, а затем спад намагниченности при нагревании образцов. Наблюдается зависимость температур $T_{\text{ит}}$ и T_m от величины и ориентации внешнего магнитного поля. Прежде всего, чем больше поле, тем ниже эти температуры. В поле $H_{\parallel} = 3$ кЭ кривые FC и ZFC совпадают во всем температурном диапазоне для пленок обоих составов (Рисунок 3.14 е и f). Однако в поле той же величины, но направленном нормально плоскости исследуемых образцов, еще наблюдается расхождение кривых FC и ZFC. При этом максимумы на ZFC кривых очень размыты, а значения T_m и $T_{\text{ит}}$, практически, совпадают.

3.4. Обсуждение результатов

Представленные выше экспериментальные результаты показали, что температуры ферромагнитного упорядочения исследованных пленок $\text{Pr}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$, $\text{Pr}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ и $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ ниже соответствующих температур объемных кристаллов. Характер температурных зависимостей намагниченности в режиме FC совпадает для тонкопленочных и массивных образцов $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ и $\text{Pr}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$. Отличительными особенностями в магнитном поведении исследуемых пленок можно назвать зависимость удельной величины намагниченности $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ от толщины образцов, что объясняется нарушением магнитного порядка на границах раздела, и отличие формы FC кривых в случае пленок $\text{Pr}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ от формы подобных кривых, характерных для их массивных аналогов.

Наиболее интересным представляется различие температурных зависимостей намагниченности пленок, измеренных в режимах FC и ZFC. Такое поведение обычно наблюдается в магнитно-неоднородных системах таких, как ансамбли суперпарамагнитных частиц [83] и спиновые стекла [84]. В рассматриваемом случае оно могло бы быть обусловлено хаотическим распределением осей легкого намагничивания кристаллитов в пленке (Рисунок 3.4). При охлаждении образца в магнитном поле направление намагниченности в каждом кристаллите определяется конкуренцией между энергией магнитной кристаллографической анизотропии и Зеемановской энергией. При достаточно большом значении внешнего магнитного поля моменты всех кристаллитов выстраиваются по полю, и форма кривой температурной зависимости в таком случае определяется возрастанием спонтанной намагниченности материала. При охлаждении пленки в отсутствии внешнего поля магнитные моменты кристаллитов выстраиваются вдоль легких осей каждого кристаллита, и образец не обладает суммарным магнитным моментом. При включении внешнего поля магнитные моменты кристаллитов подстраиваются к направлению поля, что приводит к суммарному моменту в пленке. Чем меньше величина

кристаллографической анизотропии и больше величина приложенного поля, тем ближе значения намагниченности на кривых FC и ZFC (Рисунок 3.14).

Как известно, величина кристаллографической анизотропии манганитов уменьшается приблизительно на порядок при повышении температуры от гелия до T_C (например, [85]). В тонкопленочных образцах ситуация с анизотропией довольно сложная: тип и величина анизотропии зависят от легирующих элементов, температуры, материала подложки и так далее. Так в работе [86] в пленках $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$, осажденных на поверхность кристаллов LaAlO_3 (011), были выявлены три вклада в анизотропию: перпендикулярная и плоскостная анизотропии, связанные с напряжениями на границе пленка-подложка и сильно зависящие от толщины пленок; и, собственно, кристаллографическая анизотропия, имеющая очень близкие значения для всех использованных толщин пленок (от 7 до 150 нм) и плавно уменьшающаяся больше, чем на порядок при повышении температуры от 4 до 300 К. Именно эта анизотропия определяет характер температурной зависимости намагниченности в режиме ZFC. Из-за ее уменьшения при нагревании образца приложенное постоянное внешнее поле вынуждает магнитные моменты отдельных кристаллитов все сильнее к нему подстраиваться, что приводит к увеличению суммарной намагниченности всей пленки. Однако при повышении температуры начинает уменьшаться сама спонтанная намагниченность материала. Таким образом, конкуренция этих двух процессов приводит к тому, что на кривой ZFC может появиться максимум прежде, чем обе кривые ZFC и FC сольются.

Предложенный механизм удовлетворительно объясняет расхождение FC и ZFC температурных зависимостей намагниченности LSMO пленок. Однако, в случае PSMO пленок, кроме различия FC и ZFC кривых, наблюдается различие полевых зависимостей намагниченности в низких и высоких температурах (Рисунок 3.13), что нуждается в другом объяснении. В ряде работ для объяснения температурных и полевых зависимостей намагниченности в некоторых сплавах Гейслера и в замещенных манганитах ([42, 87, 88,]) был предложен механизм, предполагающий сосуществование фазы спинового стекла с ферромагнитно

упорядоченной фазой. Так в работе [42] для пленок $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$, осажденных на подложку LaAlO_3 (001), были получены FC и ZFC температурные зависимости намагниченности, аналогичные зависимостям, представленным на Рисунках 3.11 b и 3.14, с той разницей, что в их случае $T_{\text{ит}} = T_{\text{м}}$. Авторы этой работы связывали наблюдаемые особенности на кривых ZFC с сосуществованием спин-стекольной и ферромагнитной фаз при температурах, ниже $T_{\text{с}}$, что также согласовалось и с полевой зависимостью намагниченности образцов. При этом было предположено, что продольные компоненты спинов упорядочены ферромагнитно, а поперечные фрустрированы. При некоторой температуре T_f , называемой температурой замораживания спинового стекла, поперечные компоненты упорядочиваются антиферромагнитно. Допуская, что температура $T_{\text{м}}$ совпадает с T_f , авторы [42] проследили поведение $T_{\text{м}}$ от внешнего поля и получили зависимость, описываемую линией Алмейды-Таулесса (5.1), характерной для спинового стекла [89, 90].

$$[1 - T_f(H) / T_f(0)] \sim H^{2/3}. \quad (5.1)$$

Здесь $T_f(H)$ – температура замораживания при определенной величине магнитного поля, $T_f(0)$ – температура замораживания в нулевом поле.

На Рисунке 3.15 для пленки $\text{Pr}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ №4 показано семейство FC-ZFC кривых, записанных при разных значениях внешнего магнитного поля, направленного в плоскости пленки. Видно, что значение $T_{\text{м}}$ уменьшается с увеличением внешнего поля, приложенного в процессе измерения. Для пленок $\text{Pr}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ наблюдается подобная картина. Зависимость температуры $T_{\text{м}}$ от внешнего магнитного поля показана на Рисунке 3.16 для пленок обоих составов. Практически идеальная линейная зависимость этой температуры от $H^{2/3}$ (Рисунок 3.16 а) свидетельствует в пользу того, что наблюдаемое температурное поведение намагниченности связано с замораживанием магнитных моментов спин - стекольной фазы. Если это, действительно так, то $T_{\text{м}} = T_f$.

Таким образом, можно предположить, что в исследованных PSMO пленках реализуется сосуществование ферромагнитной фазы (продольные компоненты намагниченности) со спин стекольным состоянием поперечных компонент с $T_f(0)$

< 165 К для $\text{Pr}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ и с $T_f(0) < 100$ К для $\text{Pr}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$. При этом наличие спин - стекловой фазы в образцах объясняет отсутствие при низких температурах магнитного насыщения вплоть до высоких полей, показанное на Рисунках 3.12 и 3.13.

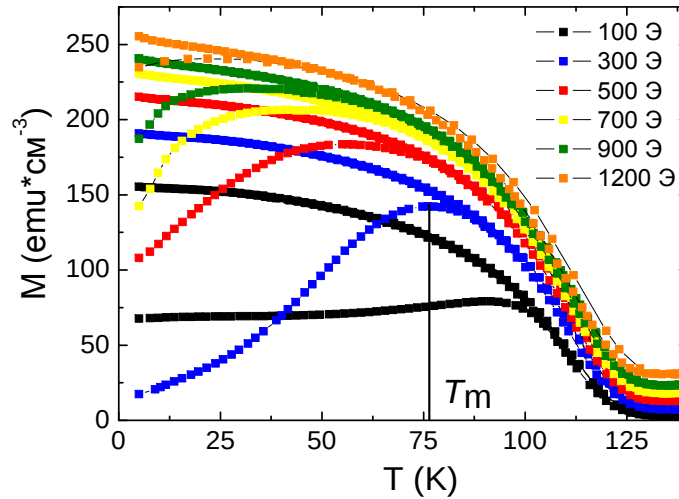


Рисунок 3.15. FC и ZFC температурные зависимости намагниченности для пленки $\text{Pr}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ №4, записанные при различных значениях магнитного поля $H_{||}$ (указаны на рисунке).

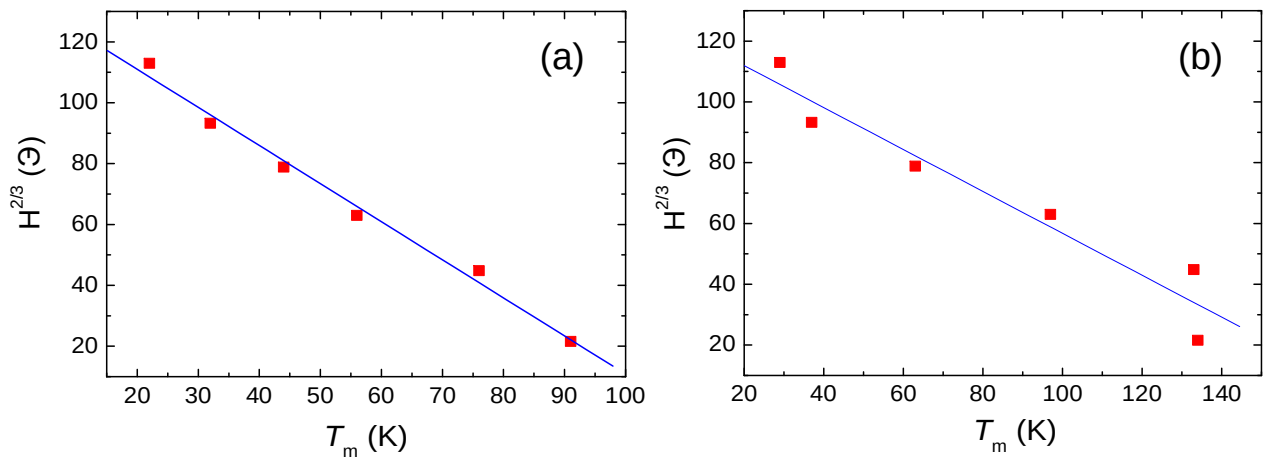


Рисунок 3.16. Зависимость температуры T_m от величины приложенного внешнего поля $H_{||}$ для семейства ZFC кривых: а - образец $\text{Pr}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ №4; б - $\text{Pr}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ №4.

При температурах, больших T_f , поперечные компоненты магнитного момента разупорядочены и не оказывают влияния на магнитное поведение пленки, которая намагничивается до насыщения в сравнительно небольших полях (Рисунок 3.13). При температурах, меньших T_f , поперечные компоненты упорядочиваются антиферромагнитно, препятствуя полному намагничиванию ферромагнитной фазы до больших значений внешнего магнитного поля, вплоть до 20 кЭ.

Материал настоящей главы опубликован в [91-93].

ГЛАВА 4. МАГНИТНЫЙ ДИХРОИЗМ И ОПТИЧЕСКОЕ ПОГЛОЩЕНИЕ В ПЛЕНКАХ $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$

4.1. Экспериментальные спектры поглощения

Спектры поглощения, снятые при комнатной температуре для всех исследованных образцов LSMO (Таблица. 2.1), подобны друг другу. Типичная кривая представлена на Рисунке 4.1, она характеризуется плавным изменением величины поглощения при увеличении энергии фотона с одним широким максимумом в области 1.4 эВ. Аналогичный ход поглощения наблюдался и ранее для пленочных образцов того же состава [60]. Кроме того, подобные спектры характерны как для основных RMnO_3 [94, 95], так и для замещенных $\text{R}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ манганитов с величиной x от 0 до 0.4 [96]. Основными особенностями таких спектральных зависимостей являются наличие относительно слабого пика в области 1.5 - 2 эВ и сильный рост поглощения в области выше 3 эВ.

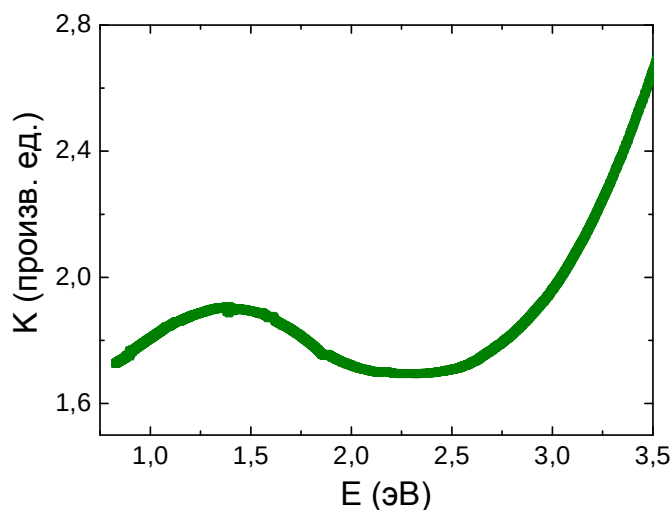


Рисунок 4.1. Спектр поглощения LSMO пленки № 2 при $T = 295$ К.

4.2. Магнитный круговой дихроизм: экспериментальные результаты

Общий вид спектров МКД, снятых при комнатной температуре для двух серий LSMO пленок, осажденных на подложки без дополнительной обработки и на подложки, подвергнутые ионному травлению, приведен на Рисунке. 4.2. В отличие от одного имеющегося максимума в спектре поглощения, на спектральных зависимостях МКД в том же энергетическом интервале наблюдается большее количество резонансных особенностей одного знака: широкая полоса, центрированная при 1.7 эВ и близкая к полосе в спектре поглощения; и интенсивный асимметричный широкий пик, центрированный вблизи 3.25 эВ. Известна одна работа, в которой также наблюдался высокоэнергетический пик МКД [21]. Асимметрия некоторых пиков может быть связана с суперпозицией нескольких более узких линий, что будет показано далее. В настоящем разделе мы ограничимся рассмотрением только видимых полос.

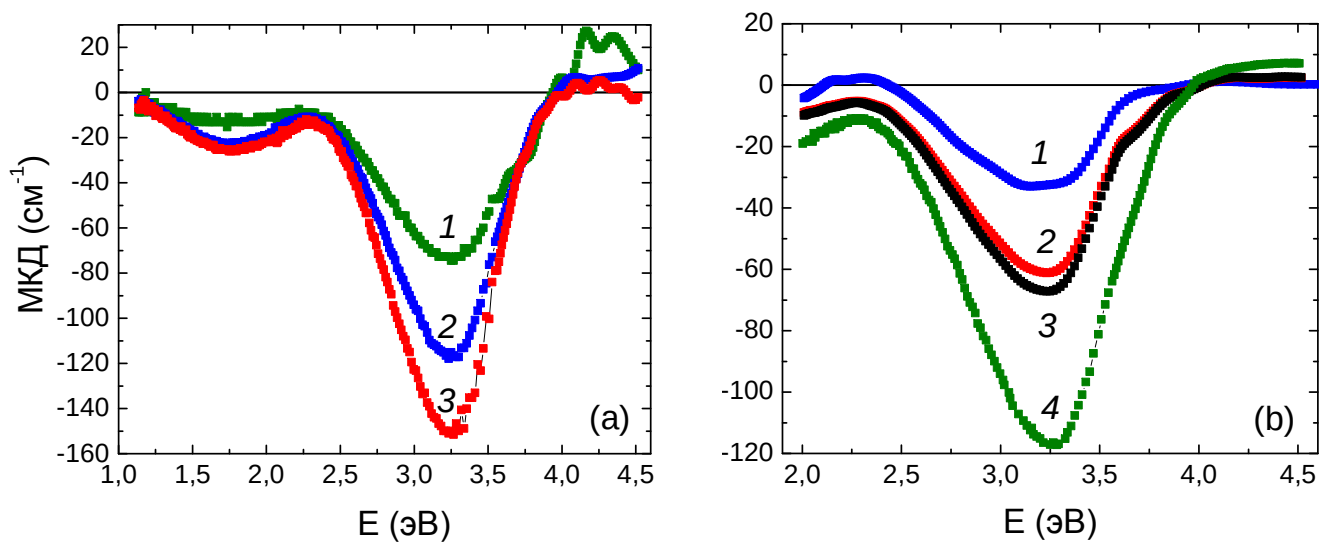


Рисунок 4.2. Спектры МКД для LSMO пленок при $H_{\perp} = 3$ кЭ и $T = 295$ К.: а - №1', 2' и 4' (кривые 1-3, соответственно), б - №1- 4 (кривые 1-4, соответственно). Величина эффекта приведена к толщине пленок.

Отметим, что спектральный ход МКД одинаков для всех LSMO образцов и не имеет принципиальных отличий для пленок обеих серий. Однако для самой тонкой пленки, толщиной 20 нм, помимо указанных полос характерно также

наличие слабого пика противоположного знака вблизи 2.3 эВ (кривая 1 на Рисунке 4.2 b).

Температурные зависимости МКД сняты в геометрии, показанной на Рисунке 2.2 b, где плоскость пленки составляла угол 12° с направлением распространения света, а магнитное поле было приложено вдоль плоскости пленки, $H_{||}=3$ кЭ. В нормальном поле той же величины намагниченность образцов при понижении температуры не достигала насыщения ($H_S = 4\pi M \approx 8$ кЭ), и в области 200 К происходил завал кривой, продемонстрированный на Рисунке 4.3. На Рисунке 4.4 показан температурный ход спектров МКД для LSMO пленок различной толщины и с различной обработкой подложки. В общем виде в спектрах при понижении температуры прослеживается рост интенсивности

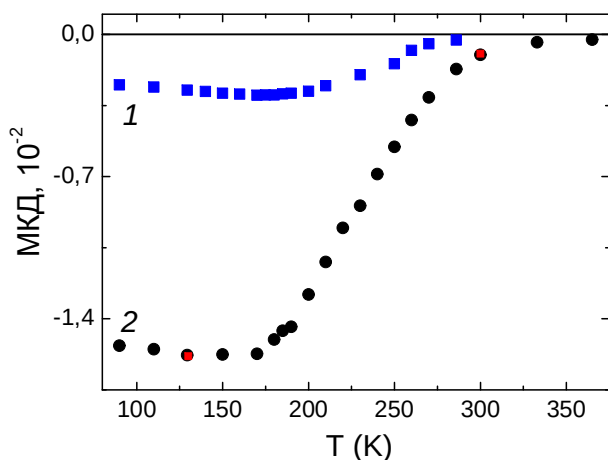


Рисунок 4.3. Температурные зависимости интенсивности МКД полос, центрированных при 1.7 эВ (кривая 1) и 3.3 эВ (кривая 2) для LSMO №2' в поле $H_{||}=3$ кЭ.

наблюдаемых полос и появление относительно слабого пика противоположного знака вблизи 2.4 эВ. Отметим, что появление подобного пика характерно только для пленок толщиной больше 30 нм, в то время как для образца толщиной 20 нм аналогичный пик наблюдается уже при комнатной температуре (вставка на Рисунке 4.4 c). При этом его интенсивность также характеризуется ростом при понижении температуры (Рисунок 4.4 c).

Магнитная неоднородность, прослеженная из полевой и температурной зависимости намагниченности образца LSMO №2', также проявилась и в МКД: спектры наблюдались при температурах вплоть до 380 К (Рисунок 4.5).

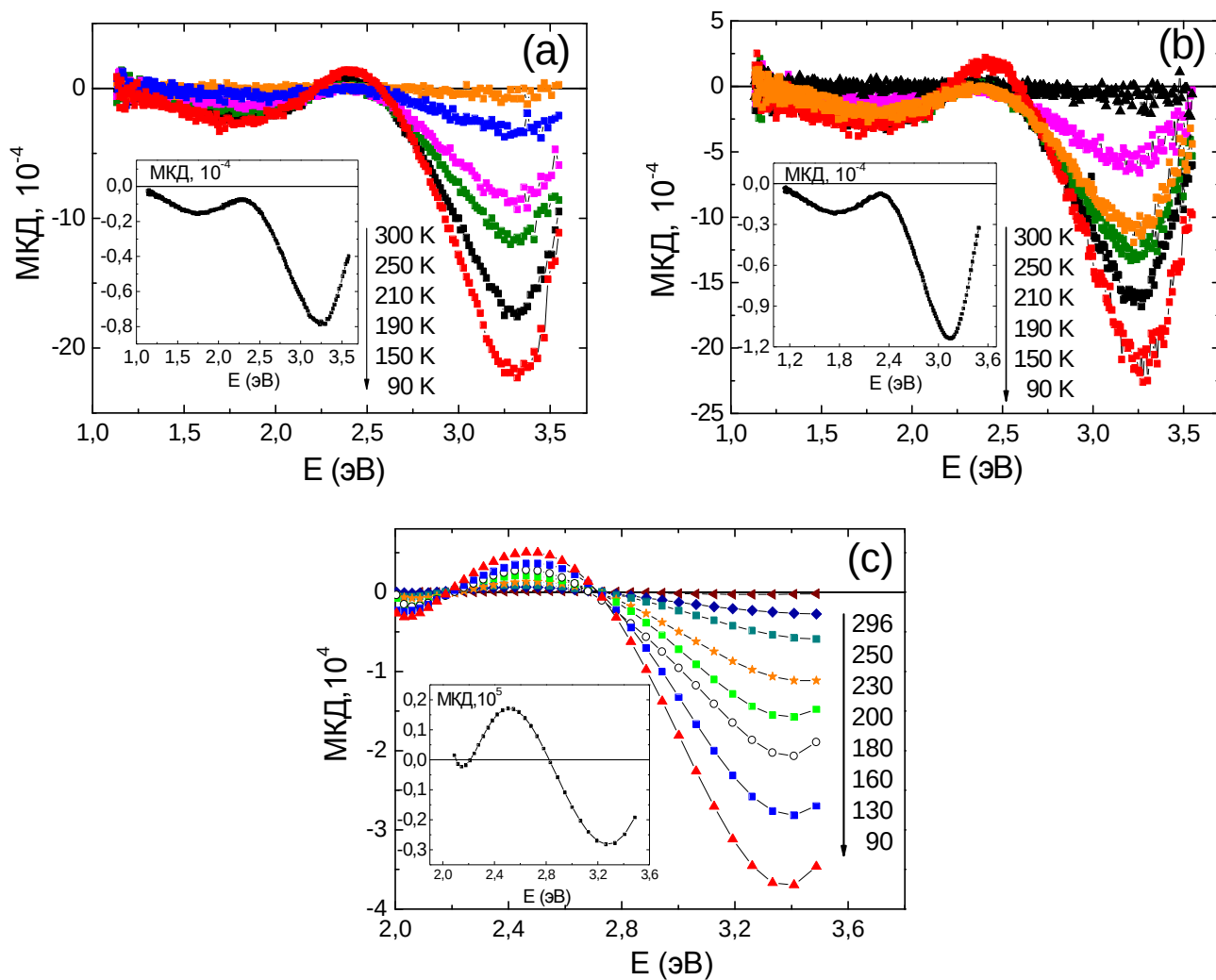


Рисунок 4.4. Спектры МКД при различных температурах в поле $H_{\parallel} = 3$ кЭ для пленок LSMO №2' (a), №4 (b) и №1 (c). На вставках: спектры МКД соответствующих образцов при комнатной температуре.

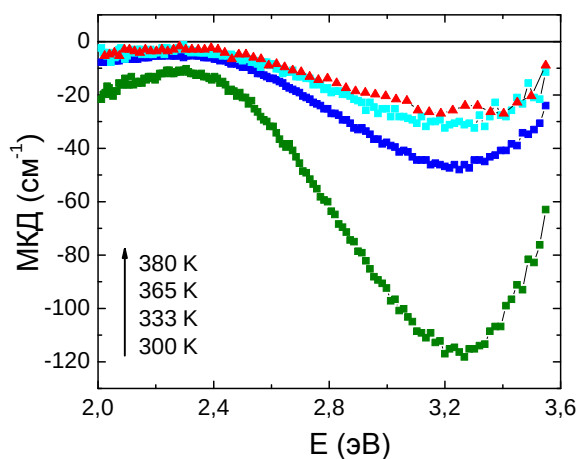


Рисунок 4.5. Спектры МКД для пленки LSMO №2', снятые при различных температурах в поле $H_{\perp} = 3$ кЭ.

4.3. Магнитный линейный дихроизм: экспериментальные результаты

На Рисунке 4.6 а показаны типичные полевые зависимости МКД, снятые при наклонном падении света на образец при перемагничивании его вдоль оси x , как описано выше (схема на Рисунке 2.2 б). В случае МКД наблюдается симметричная магнитооптическая петля, аналогичная петле гистерезиса намагниченности (Рисунок 3.6 а). При измерении МЛД пленки были намагничены до насыщения в магнитном поле, направленном в плоскости пленки в двух взаимно перпендикулярных направлениях – вдоль осей x и y . Направление

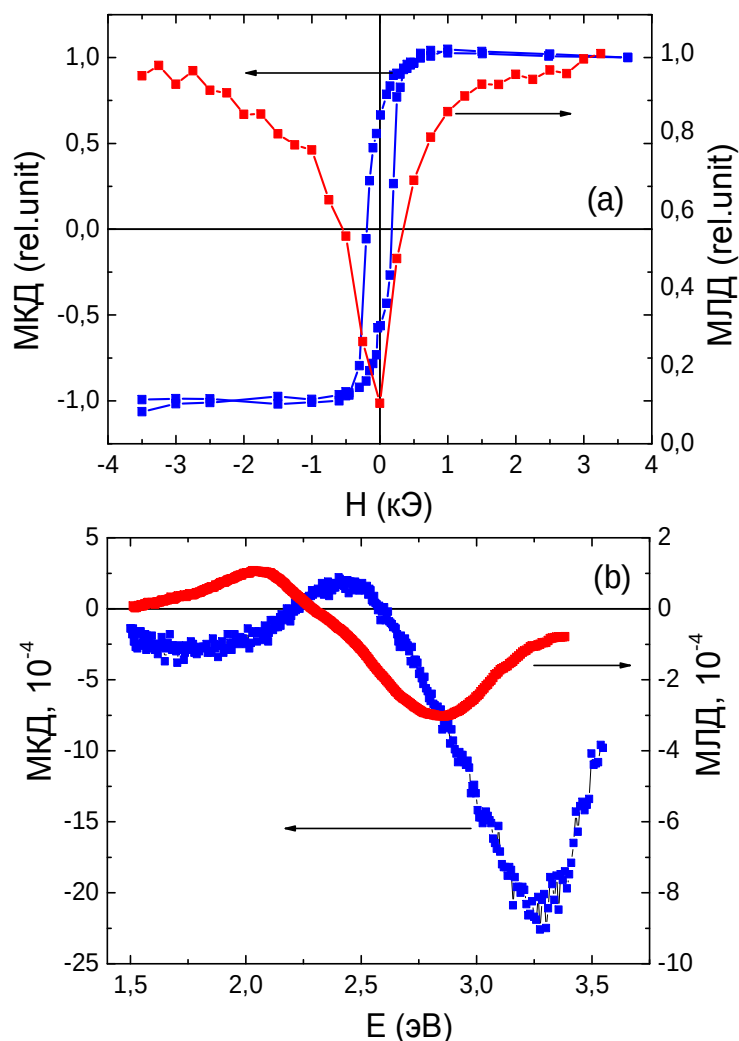


Рисунок 4.6. Полевая при $E = 3.1$ эВ (а) и спектральная в поле $H_{\parallel} = 3$ кЭ (б) зависимости МЛД и МКД в LSMO пленке №4. $T = 90$ К.

распространения света в этом случае было нормально плоскости пленки (Рисунок 2.2 с). Магнитное поле вдоль оси x (H_x) изменялось аналогично случаю с МКД, а магнитное поле вдоль оси y (H_y) имело постоянную величину. Таким образом, когда H_x принимал нулевое значение, образец оказывался намагниченным только вдоль оси y . Из Рисунка 4.6 а видно, что измеряемый при этом эффект являлся четной функцией по магнитному полю, то есть, действительно, представлял собой МЛД.

Как было отмечено в Главе 1 (см. Раздел 1.3), МЛД и МКД описываются разными выражениями (1.7 и 1.9), поэтому

при исследовании данных эффектов в пленках LSMO следует ожидать различную форму их спектров. Общий вид МКД и МЛД спектров представлен на Рисунке 4.6 в на примере LSMO №4. Видно, что наблюдаемая величина МЛД в спектральных максимумах существенно ниже по сравнению с величиной МКД и, несмотря на то, что количество пиков в обоих спектрах одинаково (в области от 1 до 3.5 эВ наблюдаются один положительный пик и два отрицательных), они являются сдвинутыми по энергии. Кроме того, для МЛД спектров прослеживается не только асимметричность пиков, но и наличие изгиба вблизи 2.4 эВ. Аналогичные МЛД спектры наблюдались также для пленок №1 и №2, однако из-за малой толщины исследуемых образцов, эффект был замечен только при самой низкой температуре (Рисунок 4.7), Заметим также, что температурная зависимость МЛД соответствует температурному поведению МКД, а именно наблюдаются уменьшение величины эффекта с ростом температуры.

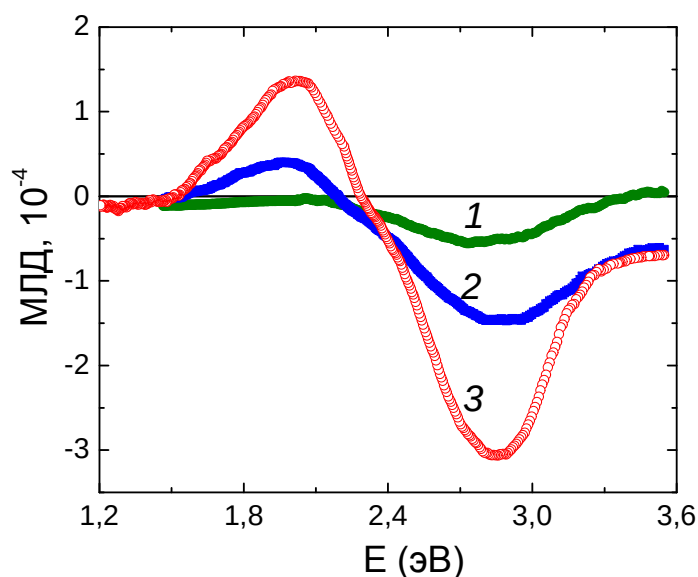


Рисунок 4.7. Спектральные зависимости МЛД для LSMO пленок №1, №2 и №4 (кривые 1-3, соответственно). $H_{||} = 3$ кЭ, $T = 90$ К.

4.4. Разложение экспериментальных магнитооптических спектров на компоненты

Поскольку искажения магнитооптических полос, наблюдаемых на спектральных зависимостях магнитного дихроизма, могут быть обусловлены наложением нескольких резонансов, спектры МКД и МЛД были аппроксимированы кривыми формы Гаусса и Лоренца, соответственно, подобно тому, как спектр оптической проводимости LaMnO_3 был представлен суммой Лоренцевых осцилляторов в работах [54, 55]. Разложение спектров осуществлялось в программе Magic Plot. Функция Гаусса описывалась выражением

$$y = Ae^{-\ln 2 \frac{(x-x_0)^2}{dx_G^2}}, \quad (4.1)$$

а функция Лоренца

$$y = \frac{A}{1 + \frac{(x-x_0)^2}{dx_L^2}}, \quad (4.2)$$

где A – амплитуда полосы, x_0 – положение максимума полосы, dx_G – ширина гауссова контура на полувысоте, dx_L – ширина лоренцева контура на полувысоте. Подгоночными параметрами являлись величина эффекта (амплитуда), положение и ширина линии. Наилучшее совпадение между расчетными и экспериментальными данными было получено в предположении шести лоренцевых компонент в случае МЛД (Рисунок 4.8 а) и четырех гауссовых полос в случае МКД (Рисунок 4.8 б). При этом были определены положение и значение энергий (E) выявленных резонансных линий (Таблица 4.1).

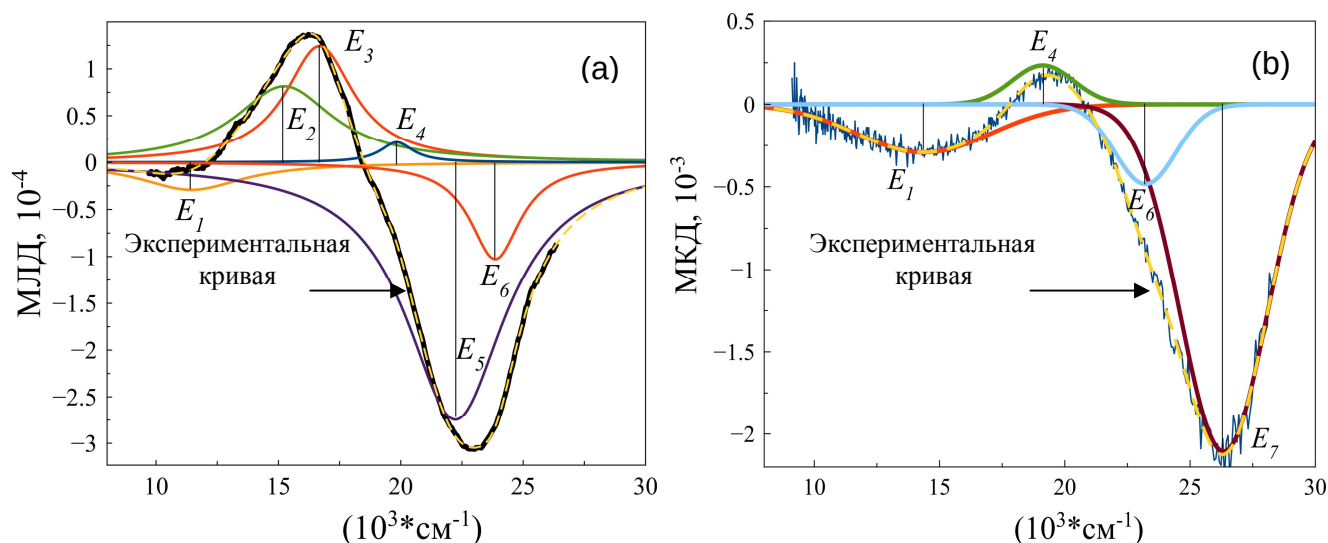


Рисунок 4.8. Аппроксимация экспериментальных магнитооптических спектров, записанных при $T = 90$ К и $H_{\parallel} = 3$ кЭ для пленки LSMO №4: а – компонентами формы Лоренца для МЛД, б – компонентами формы Гаусса для МКД. Сумма компонент разложения совпадает с экспериментальными кривыми.

Сравнивая данные разложения, собранные в Таблице 4.1, следует заключить, что МЛД спектры содержат большее количество резонансных линий по сравнению со МКД спектрами. Для спектральных кривых двух эффектов можно выделить лишь две общие полосы E_4 и E_6 с близкими по значению энергиями. Таким образом, спектральные особенности МЛД дают дополнительную информацию об электронной структуре образца.

Таблица 4.1. Энергии центров тяжести каждой компоненты разложения в спектрах МКД и МЛД для пленки LSMO № 4.

LSMO		E_1 (эВ)	E_2 (эВ)	E_3 (эВ)	E_4 (эВ)	E_5 (эВ)	E_6 (эВ)	E_7 (эВ)
МЛД		1.4	1.9	2.1	2.5	2.7	3	-
	χ_0 (см ⁻¹)	11441	15233	16682	19833	22231	23858	
МКД		1.7	-	-	2.4	-	2.9	3.3
	χ_0 (см ⁻¹)	13707			18860		23322	26503

Температурное поведение интенсивности рассматривалось для каждой составляющей компоненты. При обработке подобной зависимости был использован метод полиномиальной регрессии, который позволил более наглядно представить поведение всех выявленных полос (Рисунок 4.9).

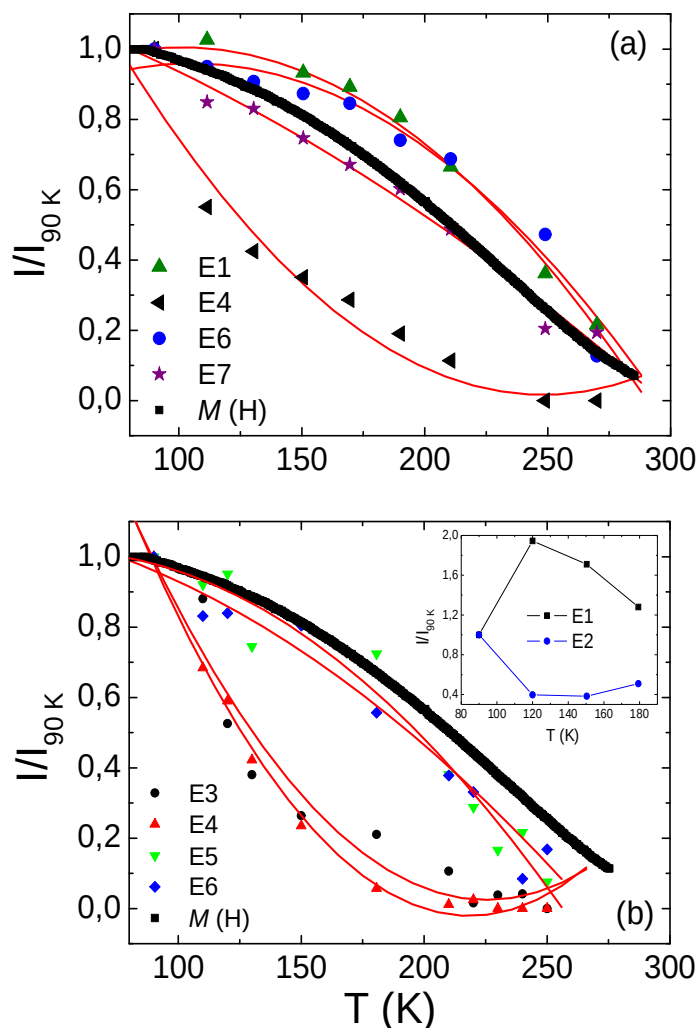


Рисунок 4.9. Температурное поведение интенсивности полос в спектрах МКД (а) и МЛД (b) для пленки LSMO №4 в сравнении с температурным поведением ее намагниченности - кривая $M(H)$. $H_{\parallel} = 3$ кЭ. На вставке: температурный ход интенсивности E_1 и E_2 полос в спектрах МЛД.

Из кривых, представленных на Рисунке 4.9, видно, что при понижении температуры интенсивности всех компонент возрастают, однако их температурное поведение отличается друг от друга. В случае МКД (Рисунок 4.9 а)

температурный ход интенсивности полос одинакового знака, центрированных при энергиях E_1 , E_6 и E_7 , близок к температурной зависимости намагниченности образца, однако интенсивность полосы E_4 изменяется по-другому закону. В случае МЛД (Рисунок 4.9 b) температурное поведение интенсивности высокоэнергетических компонент E_5 и E_6 также близко к температурной зависимости намагниченности образца, в то время как ход интенсивности полос E_3 и E_4 совпадает с температурным ходом полосы E_4 в спектре МКД. Для температурных зависимостей интенсивности низкоэнергетических полос E_1 и E_2 в МЛД спектре не удалось получить четкой закономерности, видимо, из-за их близости к краю исследованного спектрального интервала. Однако для E_1 полосы прослеживается тенденция, характерная для E_5 и E_6 , (хоть и с небольшим кинком), а для E_2 полосы – тенденция, характерная для E_3 и E_4 (вставка на Рисунке. 4.9 b).

4.5. Обсуждение результатов

По сравнению с оптической спектроскопией исследование LSMO пленок с помощью магнитного дихроизма выявило дополнительные особенности, отражающие новую информацию о возбужденных состояниях в манганитах. В отличие от широко используемой спектроскопии ЭК, форма спектров МКД и МЛД не зависит от толщины пленок. Для пленки, характеризующейся сложной полевой зависимостью намагниченности, МКД наблюдается до температур, превышающих T_C остальных образцов, что еще раз свидетельствует о магнитной неоднородности в пленке.

Выявленные резонансные линии МЛД и МКД вызывают интерес, поскольку характеризуются различной температурной зависимостью их интенсивности. Одинаковая форма температурных кривых некоторых полос, близкая к подобному ходу намагниченности, свидетельствует о том, что МКД и МЛД при соответствующих энергиях определяются в основном разностью заселенностей подуровней основного состояния ионов Mn, ответственной за намагниченность образца. Поэтому данные магнитооптические полосы могут быть сопоставлены с внутриионными электронными переходами или переходам с переносом заряда между локализованными ионами Mn. Полосы, имеющие температурный ход интенсивности, отличный от намагниченности пленки, очевидно, связаны с другой природой. Ранее в [21] при исследовании МКД в двух эпитаксиальных пленках $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$, осажденных на различные подложки, для одного из образцов наблюдалась подобная картина, которую авторы связали с механическими напряжениями в пленке. В нашем случае наблюдаются две различные температурные зависимости интенсивности магнитооптических полос в одном и том же образце.

Подробное обсуждение природы выявленных магнитооптических полос будет представлено в Главе 5.

Материал настоящей главы опубликован в [93, 97, 98].

ГЛАВА 5. МАГНИТНЫЙ КРУГОВОЙ ДИХРОИЗМ И ОПТИЧЕСКОЕ ПОГЛОЩЕНИЕ В ПЛЕНКАХ $\text{Pr}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ и $\text{Pr}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$

5.1. Экспериментальные спектры поглощения

Типичные спектры поглощения, снятые при комнатной температуре для $\text{Pr}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ и $\text{Pr}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ пленок, представлены на Рисунке 5.1. Отметим, что их форма идентична форме кривых поглощения, полученных в Главе 4 для LSMO пленок и, соответственно, характерна для других соединений манганита, представленных в литературе. В случае PSMO образцов с различным содержанием Sr^{2+} главным отличием между спектрами является сдвиг спектрального веса $\text{Pr}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ пленки к более низким энергиям по сравнению с $\text{Pr}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$, в частности, полоса вблизи 1.5 эВ становится центрированной в области 1.2 эВ. В работе [63] для монокристаллов $\text{Pr}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ наблюдался спектр оптической проводимости подобной формы, однако низкоэнергетический пик был расположен вблизи 0.5 эВ.

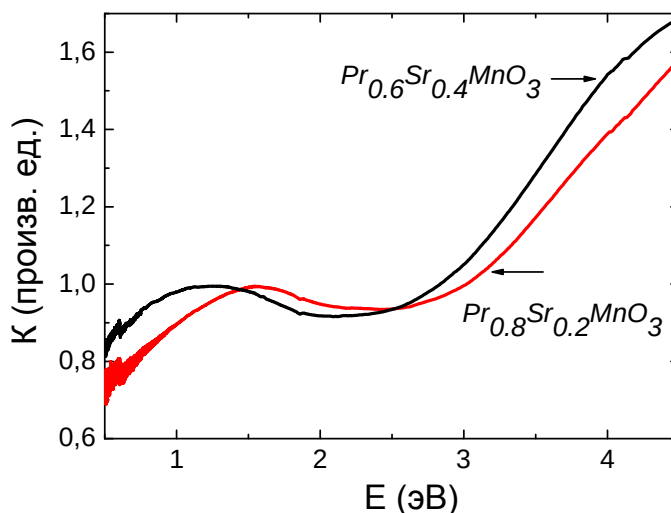


Рисунок 5.1. Спектры поглощения для $\text{Pr}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ и $\text{Pr}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ пленок №3 при $T = 295$ К

5.2. Магнитный круговой дихроизм: экспериментальные результаты

Общий вид спектров МКД для исследуемых PSMO пленок приведен на Рисунке 5.2. Спектры по своей форме имеют сходство со спектральными зависимостями МКД для LSMO пленок (Рисунок 4.1) и характеризуются двумя главными особенностями одного знака: интенсивной широкой полосой в области 3.2 - 3.4 эВ и значительно более слабым асимметричным пиком, центрированным в интервале 1.7 - 2 эВ. Таким образом, не обнаружено заметного влияния типа лантаноида на форму МКД спектра в исследованном энергетическом интервале.

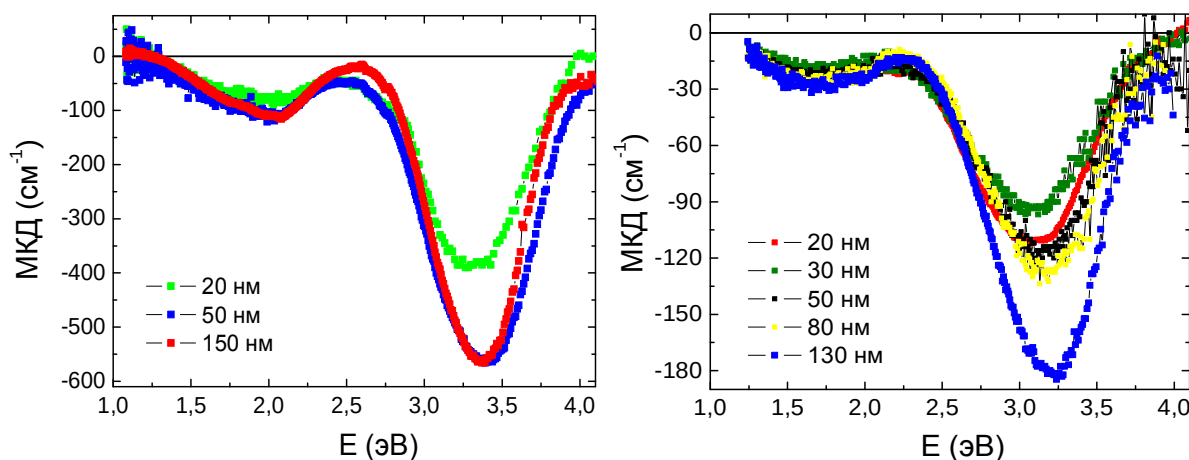


Рисунок 5.2. МКД спектры для пленок $\text{Pr}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ №1, 3 и 5 (а), снятые при $T = 100$ К в поле $H_{\perp} = 3$ кЭ, и $\text{Pr}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ № 1- 5 (б), измеренные при $T = 297$ К в поле $H_{\perp} = 12$ кЭ. Величина эффекта приведена к толщине пленок, указанной на рисунках.

Температурные зависимости МКД для PSMO пленок были сняты в магнитном поле, направленном нормально плоскости образцов (геометрия эксперимента показана на Рисунке 2.3 а). При понижении температуры интенсивность двух основных полос одного знака в областях 1.7-2 и 3.2 - 3.4 эВ возрастает, как видно на Рисунке 5.3. Кроме того, в спектре $\text{Pr}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ при понижении температуры появляется относительно слабый пик противоположного знака вблизи 2.3 эВ (Рисунок 5.3 б). Подобное наблюдалось ранее в случае LSMO пленок (Рисунок 4.4). Интересно отметить, что такой пик отсутствует на

спектральных зависимостях всех исследуемых $\text{Pr}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ образцов вплоть до самой низкой температуры измерения (вставки на Рисунке 5.3 а и b).

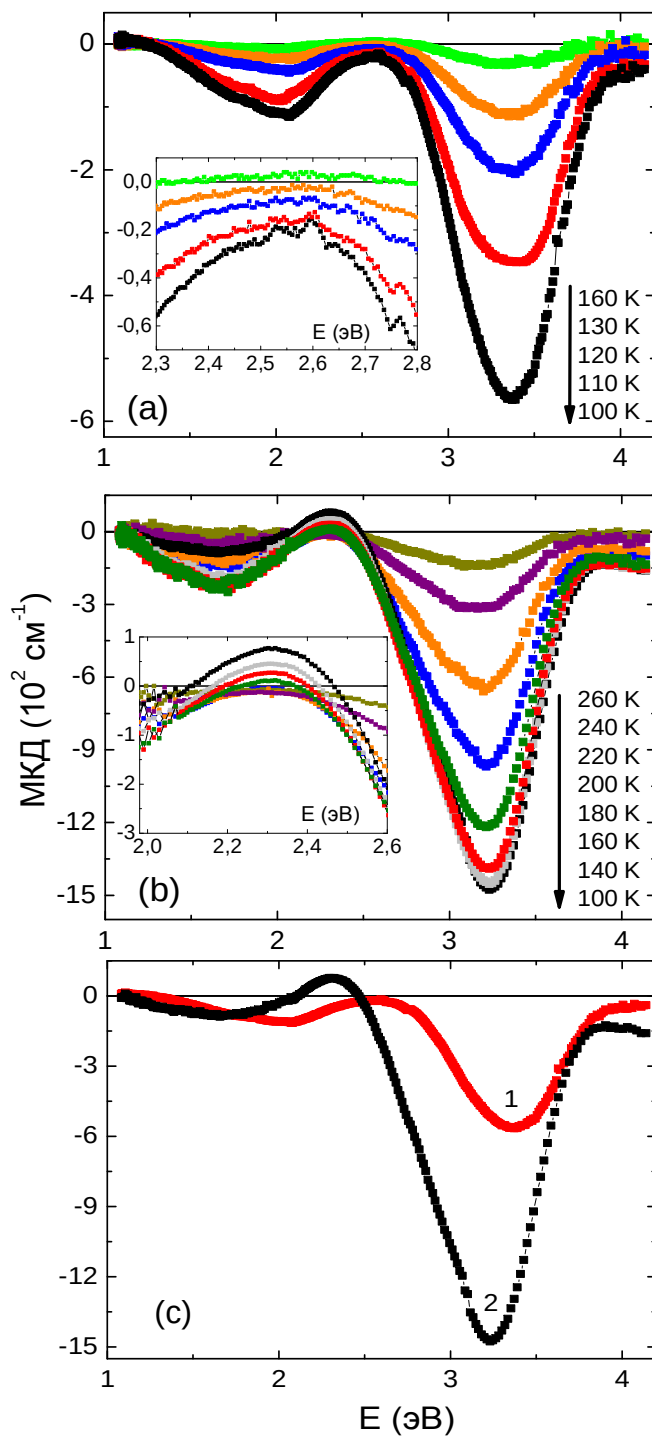


Рисунок 5.3. МКД спектры при различных температурах в магнитном поле $H_{\perp} = 3 \text{ кЭ}$: а - $\text{Pr}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ №5; б - $\text{Pr}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ №5; в - спектры двух этих образцов при $T = 100 \text{ К}$ (кривые 1-2, соответственно). Вставки на (а) и (б): область между двумя главными пиками, в масштабе.

Однако наличие этого максимума не единственное различие между двумя PSMO соединениями. Другой особенностью является сильное возрастание величины МКД в интервале 2.5-3.6 эВ и незначительный её спад в низкоэнергетической области при переходе от образца с низкой к образцу с более высокой концентрацией Sr. Такое поведение можно проследить на Рисунке 5.3 с, которое, следует заметить, не согласуется с поведением намагниченности этих пленок. Как отмечалось в Главе 3, разница в величине намагниченности на FC кривых, измеренных в различном магнитном поле для двух рассматриваемых соединений, не превышает 25 % во всем температурном интервале (Рисунок 3.14). Сравнивая МКД спектры двух различных пленок, для соединений $\text{Pr}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ следует также отметить сдвиг спектрального веса к более низким энергиям, подобно картине, наблюдаемой в спектрах поглощения.

5.4. Разложение экспериментальных спектров МКД на компоненты

Подобно разложению магнитооптических спектров LSMO пленок на составляющие (Рисунок 4.8), МКД спектры PSMO образцов были аппроксимированы кривыми формы Гаусса (типичный пример показан на Рисунке 5.4). Наилучшее совпадение между расчетными и экспериментальными данными было получено в предположении четырех полос для пленок $\text{Pr}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ и пяти полос для пленок $\text{Pr}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$, положение (x_0) и энергии (E) которых представлены в Таблице 5.1.

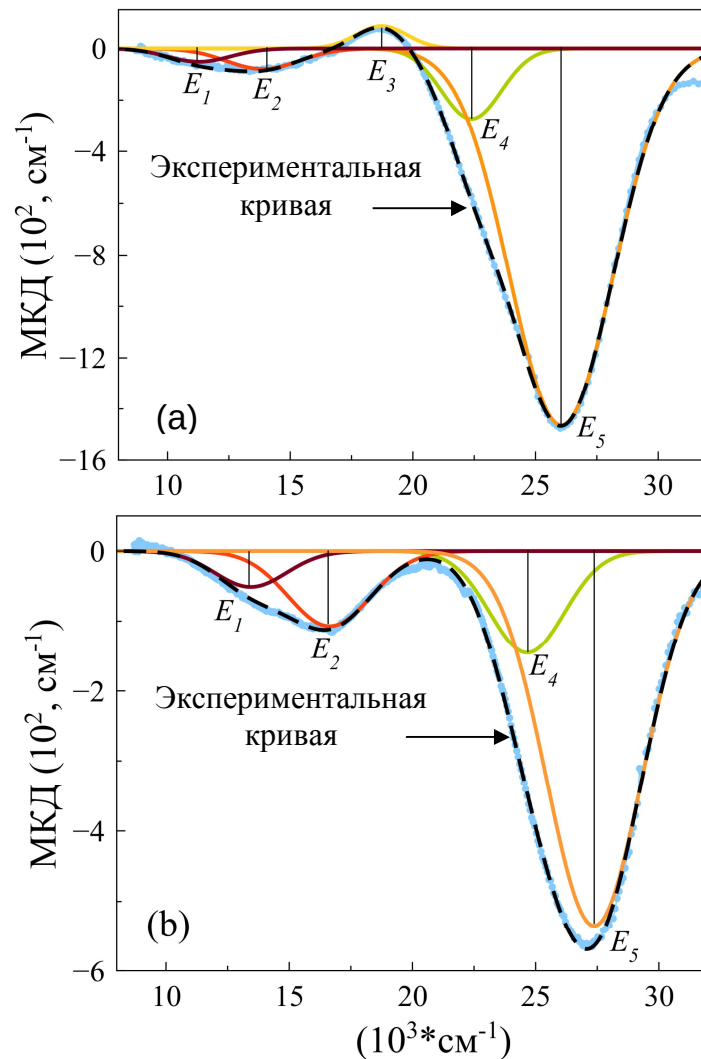


Рисунок 5.4. Аппроксимация экспериментальных магнитооптических спектров, записанных при $T = 100$ К и $H_{\perp} = 3$ кЭ: а – $\text{Pr}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ №5; б – $\text{Pr}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ №5. Сумма компонент разложения (формы Гаусса) совпадает с экспериментальными кривыми.

Таблица 5.1. Энергии центров тяжести каждой гауссовой компоненты в МКД спектрах двух PSMO соединений.

PSMO	x_0	E_1	x_0	E_2	x_0	E_3	x_0	E_4	x_0	E_5
	(см^{-1})	(эВ)	(см^{-1})	(эВ)	(см^{-1})	(эВ)	(см^{-1})	(эВ)	(см^{-1})	(эВ)
$\text{Pr}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$	12885	1.6	16495	2.0	-	-	24608	3.1	27350	3.4
$\text{Pr}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$	10529	1.3	14056	1.7	18721	2.3	22388	2.8	26053	3.2

Температурная зависимость интенсивности каждой гауссовой компоненты была проанализирована отдельно. При этом величина интенсивности при $T = 100$ К была взята за единицу. Полученные результаты представлены на Рисунке 5.5 для двух PSMO пленок № 5. Для образца с низкой концентрацией Sr^{2+} ($x = 0.2$) интенсивности всех полос с понижением температуры изменяются одинаково (Рисунок 5.5 а), при этом ход кривых близок к температурной зависимости намагниченности пленки. Для образца с более высокой концентрацией Sr^{2+} ($x = 0.4$) температурное поведение интенсивности полос более сложное (Рисунок 5.5 б). Интенсивности пиков E_3 и E_5 возрастают при понижении температуры, однако не следуют четко за намагниченностью образца. Поведение интенсивности полосы E_3 близко к температурному ходу интенсивностей полос E_4 МКД и E_{2-4} МЛД в случае LSMO образцов (Рисунок 4.9). Отметим также и близость температурного хода интенсивности полосы E_5 к аналогичному ходу полосы E_6 в МКД спектре для пленок LSMO. Температурные зависимости интенсивности полос E_1 , E_2 и E_4 для $\text{Pr}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ демонстрируют кинк при 140-170 К, после чего величина интенсивности медленно падает. Аналог такому поведению прослеживался для полосы E_1 в МЛД спектре пленки LSMO. Таким образом, температурное поведение интенсивности различных гауссовых компонент является третьей разницей между двумя исследуемыми соединениями.

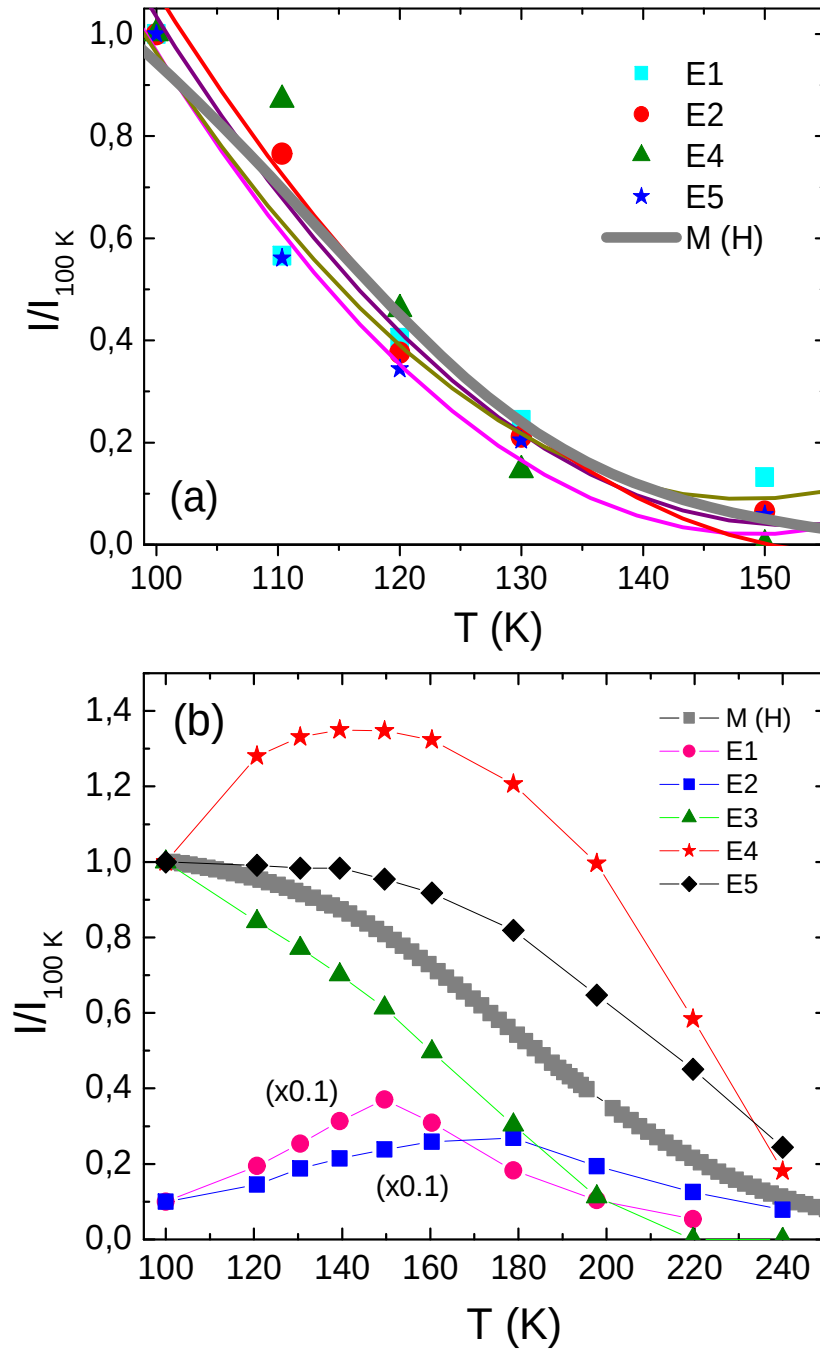


Рисунок 5.5. Температурные зависимости интенсивностей полос в МКД спектрах $\text{Pr}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ №5 (a) и $\text{Pr}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ №5 (b) в сравнении с температурным поведением намагниченности пленок. Магнитное поле $H_{\perp} = 3$ кЭ.

5.5. Обсуждение результатов

Спектральные особенности оптического поглощения в PSMO пленках, выявленные в области 1-2 эВ (Рисунок 5.1), наблюдались многими авторами в спектрах оптической проводимости для RMnO_3 [54, 99] и $\text{R}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ образцов [14, 61], а в случае незамещенных манганитов в мнимой части недиагональной компоненты диэлектрической проницаемости [55].

При обсуждении спектральных зависимостей оптической проводимости недопированных манганитов авторы указывали на то, что первым по энергии электронным переходом в спектрах должен являться непрямой $d - d$ переход в расщепленной ян-теллеровским взаимодействием e_g зоне Mn^{3+} в области 2 эВ. Однако в работах [55, 95] на фоне этой полосы были выявлены дополнительные особенности, позволяющие предположить наличие нескольких максимумов. Также отмечено, что в случае дырочного допирования распределение интенсивностей полос может изменяться, а сами полосы смещаться в сторону меньших энергий. Подобное смещение может быть вызвано, как появлением и влиянием соседних полос, обусловленных возможностью разрешения других электронных переходов, так и вкладом в поглощение переходов с участием ионов Mn^{4+} . В случае PSMO образцов изменение концентрации Sr от $x = 0.2$ до $x = 0.4$ приводит к существенной перестройке оптического спектра пленки, что можно связать с различным отношением $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ в этих двух соединениях.

В спектрах МКД для PSMO пленок, также как и для LSMO, удалось пронаблюдать большее количество резонансных особенностей, по сравнению со спектрами поглощения. Поскольку в литературе не удалось найти каких-либо магнитооптических данных для PSMO соединений, полученные данные МКД можно сравнить с магнитооптическим поведением других манганитов, в частности с $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$. Как видно из Рисунка 5.6, на котором для наглядности спектры МКД образцов $\text{Pr}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ и $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ приведены вместе, эти спектры весьма близки. Для $\text{Pr}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ пленки наблюдается небольшой сдвиг всего спектра к низким энергиям и незначительное уширение

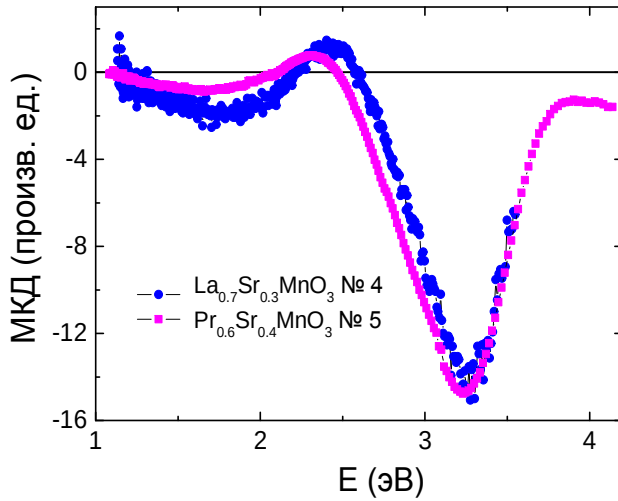


Рисунок 5.6. Спектры МКД для пленок $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ № 4 и $\text{Pr}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ № 5 при $T = 100$ К и $H = 3$ кЭ. Магнитное поле для LSMO приложено вдоль плоскости пленки, для PSMO – нормально плоскости. Для качественного сравнения спектральной формы, значение МКД приведено в произвольных единицах.

сходными выражениями:

$$\theta_{MCD} = \frac{4\pi}{\lambda} \left\{ \frac{n}{k^2 + n^2} \varepsilon''_{xy} - \frac{k}{k^2 + n^2} \varepsilon'_{xy} \right\} \text{ и} \quad (1.4)$$

$$\theta_K = \frac{B}{B^2 - A^2} \varepsilon''_{xy} - \frac{A}{B^2 - A^2} \varepsilon'_{xy}, \quad (5.1)$$

где θ_{MCD} - величина МКД, а θ_K - величина ЭК; n и k – показатели преломления и поглощения, соответственно; λ - длина волны, ε'_{xy} и ε''_{xy} - действительная и мнимая части недиагональной компоненты тензора диэлектрической проницаемости; коэффициент $A = (n^3 - 3nk^2 - n)$, $B = (3n^2 - k^3)$. Необходимо отметить наличие некоторых расхождений между спектральными характеристиками ЭК для $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$, представленными разными авторами, что вероятно связано с различными методами изготовления образцов и особенностями измерения ЭК. В

высокоэнергетической полосы вблизи 3.25 эВ. Подобные изменения в спектре являются вполне закономерными, если учитывать большую концентрацию Sr в образце $\text{Pr}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ (Рисунок 5.3 с).

В свою очередь, полученные спектры МКД имеют сходство с представленными некоторыми авторами спектральными зависимостями ЭК [15, 100], а также со спектрами недиагональных компонент оптической проводимости $\omega\sigma_{xy}$ [17] и диэлектрической проницаемости ε_{xy} [16] LSMO соединений. Совпадение МКД и ЭК спектров является естественным, поскольку эти эффекты описываются

частности, наблюдаются изменения формы спектров с изменением толщины пленок (например, см. Рисунок 1.11) [15, 16, 100] и концентрации допирующего элемента [14]. Однако две полосы одного знака, центрированные в интервалах 1-2 и 3-4 эВ, и слабый пик противоположного знака вблизи 2.3 эВ наблюдались многими авторами. В тоже время количество особенностей в спектрах МКД и МЛД, выявленных для пленок $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$, заметно больше по сравнению с имеющимися в литературе данными по ЭК.

В Таблице 5.2 представлены энергии всех полос, выявленные в МКД и МЛД спектрах пленок $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ и $\text{Pr}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ $\text{Pr}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ (обозначения центров тяжести полос несколько отличаются от приведенных ранее, и при дальнейшем обсуждении будут использоваться, именно, они). Полученная картина свидетельствует о последовательном смещении центров тяжести в область низких энергий с увеличением концентрации Sr^{2+} в образце.

Таблица 5.2. Энергии центров тяжести резонансных линий в магнитооптических спектрах LSMO и PSMO пленок.

		E_1 (эВ)	E_2 (эВ)	E_3 (эВ)	E_4 (эВ)	E_5 (эВ)	E_6 (эВ)	E_7 (эВ)	E_8 (эВ)
$\text{Pr}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$	МКД	1.6	2.0	-	-	-	-	3.1	3.4
$\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$	МЛД	1.4	-	1.9	2.1	2.5	2.7	3.0	-
	МКД	-	1.7	-	-	2.4	-	2.9	3.3
$\text{Pr}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$		1.3	1.7	-	-	2.3	-	2.8	3.2

Исходя из спектральных зависимостей МКД и МЛД только для пленок $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$, невозможно четко разделить механизмы, определяющие появление тех или иных магнитооптических полос. Поэтому основное внимание обратим на спектры МКД PSMO пленок с различной концентрацией Sr. Ранее мы отметили сильное возрастание величины эффекта в интервале 2.5 - 3.6 эВ и незначительный её спад в низкоэнергетической области при переходе от образца $\text{Pr}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ к

$\text{Pr}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$. Подобная картина свидетельствует о том, что электронные переходы, ответственные за наблюдаемые магнитооптические эффекты, по-разному реагируют на изменение относительного содержания Pr и Sr в соединении. Разница между характеристиками МКД в $\text{Pr}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ и $\text{Pr}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$, очевидно, связана с различиями в их проводимости и в концентрации ионов Mn^{4+} . Поскольку интенсивность высокоэнергетических пиков при 2.8 и 3.2 эВ возросла, практически, пропорционально концентрации легирующих ионов Sr^{2+} (примерно в 2 и 2.7 раза, соответственно, Рисунок 5.4), их появление должно быть обусловлено электронными переходами с участием Mn^{4+} ионов. При этом, некоторое уменьшение интенсивности низкоэнергетических полос в интервале 1.3 - 2 эВ свидетельствует о том, что они связаны, в основном, с ионами Mn^{3+} . Полоса противоположного знака вблизи 2.4 эВ не наблюдается в спектре МКД ферромагнитного изолятора $\text{Pr}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ (Рисунок 5.3 а), однако она характерна для металлов $\text{Pr}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ и $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$, а также для других манганитов лантана с металлической проводимостью, исследованных с помощью ЭК [14-16, 100, 101]. Подобная закономерность, позволяет связать эти особенности с вкладом носителей заряда.

Рассмотрим более подробно природу выявленных магнитооптических полос, представленных в Таблице 5.2. Во многих работах, например [14, 54, 55], полоса поглощения в спектрах антиферромагнитных манганитов RMnO_3 при 2 эВ была связана с непрямыми переходами между занятыми и пустыми состояниями, принадлежащими e_g - зоне ионов Mn^{3+} . Спектральные особенности, выявленные на фоне этой полосы вблизи 1.3, 1.9, 2.3, и 2.7 эВ, рассматривались в [55, 102]. В частности, в [55] на основе экспериментальных данных для недопированных манганитов RMnO_3 и их теоретического анализа эти полосы были связаны с запрещенными $t_{1g}(\pi) \rightarrow e_g$ (1.3 и 1.9 эВ) и разрешенными $t_{2u}(\pi) \rightarrow e_g$ (2.3 и 2.7 эВ) $p \rightarrow d$ переходами, а полоса при 2 эВ с $d \rightarrow d$ переходом в ионах Mn^{3+} . Таким образом, выявленные в настоящей работе полосы при 1.4 и 1.7 эВ, можно связать с $p \rightarrow d$ и $d \rightarrow d$ переходами, соответственно, в ионах Mn^{3+} .

Необычное температурное поведение этих пиков в случае $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ и $\text{Pr}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ пленок, а именно наличие кинка на кривых (Рисунок 5.5 b и вставка на Рисунке 4.9 b), может быть объяснено перераспределением спектрального веса между электронными переходами различной природы, как это было отмечено в [58] при исследовании температурной зависимости оптической проводимости металлических манганитов. Авторы [58] показали, что при наличии в образце металлической фазы низкоэнергетические спектры представляют собой суперпозицию двух вкладов: внутризонных возбуждений и пика Друде с различными температурными зависимостями (см. Рисунок 1.10). Кроме того, в [103] при исследовании оптической проводимости пленок $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ были построены температурные зависимости интенсивностей оптических полос, расположенных в различных спектральных интервалах. На кривой, соответствующей изменению спектрального веса в области 0 - 3 эВ, также наблюдался характерный кинк. Таким образом, температурное поведение рассматриваемых E_1 и E_2 полос определяется конкуренцией двух механизмов: ростом намагниченности и снижением вкладов межзонных ($p \rightarrow d$) и внутризонных ($d \rightarrow d$) переходов, что объясняет наличие кинка.

Перераспределение спектрального веса является не единственным следствием допирования манганитов. Следует также отметить и появление октаэдрических комплексов $(\text{Mn}^{4+}\text{O}_6)^{8-}$. Магнитооптика $(\text{Mn}^{4+}\text{O}_6)^{8-}$ была изучена в работе [104] на примере ЭК в пирохлоре $\text{A}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$, в спектральной зависимости которого были выявлены полосы вблизи 2.6 и 3.1 эВ, они приписывались $d \rightarrow d$ переходам ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$ и ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}$ в ионах Mn^{4+} . Основываясь на результатах работы [104], авторы [19] также связали несимметричную форму пика в спектре фарадеевского вращения с близостью двух $d \rightarrow d$ переходов при 2.7 и 3.1 эВ в ионах Mn^{4+} . Таким образом, полосы E_6 и E_7 с близкими энергиями, обнаруженные в МЛД и МКД спектрах LSMO и PSMO пленок, следует отнести к тем же $d \rightarrow d$ переходам в ионах Mn^{4+} .

Интересно отметить, что температурное поведение интенсивности этих полос соответствует температурному поведению намагниченности исследуемых

пленок, однако, для образцов с металлической проводимостью наблюдаемая картина неоднозначная. В частности, для соединения $\text{Pr}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ на температурной зависимости интенсивности полосы E_7 прослеживается кинк вблизи 140 К (Рисунок 5.5 б). Предположительно, подобное поведение связано с влиянием соседних полос, центрированных при меньших энергиях.

Поскольку формы спектров МКД и ЭК близки друг к другу, самую интенсивную полосу E_8 можно сравнить с высокоэнергетической полосой, которая наблюдалась многими авторами в спектрах ЭК и приписывалась переходу с переносом заряда $\text{O}(2p) \rightarrow \text{Mn}(3d)$ [14, 15, 105]. В настоящей работе было отмечено, что для всех исследуемых пленок температурный ход интенсивности такой полосы всегда повторяет температурное поведение намагниченности и не испытывает каких либо перегибов. Кроме того, прослежено возрастание ее интенсивности и при увеличении степени допирования Sr^{2+} , что позволяет объяснить появление пика E_7 переходом с переносом заряда с $\text{O}(2p)$ на $\text{Mn}^{4+}(3d)$.

Особое внимание привлекают полосы $E_3 - E_5$, появляющиеся в магнитооптических спектрах при понижении температуры (Рисунок 4.4 а, б и Рисунок 5.3 б). Кроме того, обнаружено, что в случае МКД, исследованного для всех образцов, появление полосы E_5 зависит также от толщины пленок (вставки на Рисунке 4.4) и степени содержания в них двухвалентного Sr (Рисунок 5.3 а). Основываясь на данных сравнительного анализа магнитооптического поведения PSMO пленок с различной проводимостью (Рисунок 5.3), мы предположили, что природа $E_3 - E_5$ полос может быть связана со свободными носителями заряда, появление которых обусловлено допированием. В работе [57] на основании изучения спектральной зависимости диэлектрической проницаемости было показано, что по мере увеличения концентрации стронция в монокристаллах $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ при $x = 0.3$ этот вклад становится преобладающим. В подтверждение такому предположению свидетельствует и тот факт, что транспортные свойства исследуемых пленок демонстрируют переход металл – изолятор в районе температур ($T_{\text{ми}}$), при которых на магнитооптических спектрах появляются полосы вблизи 2.4 эВ (Рисунок 5.7).

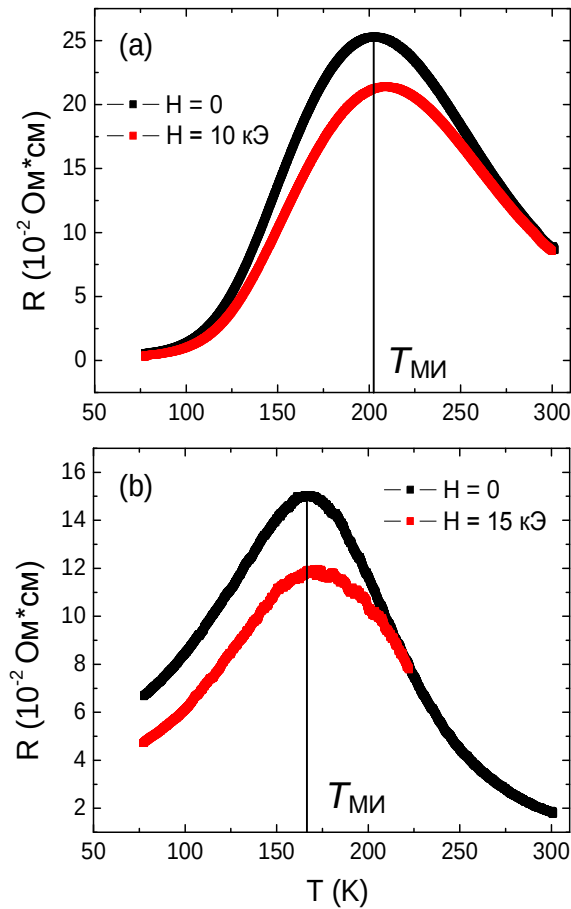


Рисунок 5.7. Температурные зависимости удельного сопротивления поликристаллических пленок $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ №4 (a) и $\text{Pr}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ №5 (b), снятые при различных значениях внешнего магнитного поля $H_{\perp}$.

спектроскопии на глубине 0.5 нм в [10] (Рисунок 1.4). Поэтому температурный ход $E_3 - E_5$ полос можно было бы связать с вкладом поверхности. Однако этот вопрос требует дополнительного исследования, поскольку вклад поверхностных состояний не должен быть определяющим при достаточно больших толщинах пленок.

Материал настоящей главы опубликован в [92].

В свою очередь, температурный ход интенсивности данных полос вызывает не меньше интереса, поскольку он не совпадает с аналогичным ходом намагниченности пленки (Рисунок 4.9 и Рисунок 5.5 b). В работах [10, 106] было показано, что носители заряда в манганитах поляризованы по спину в магнитном поле ионного остова, при этом степень спиновой поляризации существенно различалась в глубине образца и на его поверхности. Представленные на Рисунках 4.9 и 5.5 b температурные зависимости интенсивности $E_3 - E_5$ полос близки по форме, именно, к температурной зависимости намагниченности на поверхности пленки $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$, измеренной с помощью спин-разрешенной фотоэмиссионной

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Впервые исследованы магнитооптические свойства манганитов празеодима на примере магнитного кругового дихроизма (МКД) в тонких поликристаллических пленках $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.2$ и 0.4) в сопоставлении с их магнитными свойствами, а также магнитный линейный дихроизм (МЛД) в поликристаллических пленках $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$.

2. В спектрах МКД и МЛД выявлено значительно большее количество особенностей по сравнению с оптическими спектрами. Показано, что на форму МКД спектров исследованных составов влияет не тип лантаноида (La, Pr), а характер проводимости: в спектрах пленок с металлической проводимостью ($\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ и $\text{Pr}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$) при температуре перехода металл – изолятор появляются дополнительные пики. Обнаружено различное изменение интенсивности пиков МКД в различных областях спектра с увеличением концентрации Sr^{2+} , непропорциональное изменению намагниченности образцов.

3. С помощью аппроксимации магнитооптических спектров суммой гауссовых и лоренцевых компонент выявлен полный набор спектральных особенностей МКД и МЛД, которые сопоставлены с электронными переходами в ионах марганца Mn^{3+} (в низкоэнергетической области), Mn^{4+} (в высокоэнергетической области), а также со свободными носителями заряда (в области 1.9 - 2.5 эВ).

4. Обнаружен и объяснен различный характер температурных зависимостей интенсивности полос магнитного дихроизма в пленках с различным типом проводимости. В случае диэлектрических пленок ($\text{Pr}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$) интенсивность всех максимумов МКД изменяется с температурой одинаково в соответствии с температурной зависимостью намагниченности. Для пленок с металлическим типом проводимости ($\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ и $\text{Pr}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$) наблюдаются различные по характеру температурные зависимости интенсивности вплоть до кривых с перегибом, и только для некоторых полос МКД и МЛД температурный ход интенсивности близок к температурному ходу намагниченности.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

ЭК - эффект Керра

ЭФ - эффект Фарадея

МКД - магнитный круговой дихроизм

МЛД - магнитный линейный дихроизм

T_C - температура Кюри

ЯТ эффект - эффект Яна-Теллера

E_F - энергии Ферми

LSDA - приближение локально спиновой плотности (local spin density approximation)

МРЭ - магниторефрактивный эффект

YSZ - монокристаллический оксид циркония, стабилизированный иттрием

LSMO - $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$

PSMO - $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$

H_s - поле насыщения

M_s - намагниченность в поле насыщения

H_C - коэрцитивное поле

FC - охлаждение в магнитном поле (field cooling)

ZFC - охлаждение в отсутствие магнитного поля (zero field cooling)

T_{irr} - температура необратимости

T_m - температура максимума на кривой ZFC

T_f - температура замораживания спинового стекла

Автор считает своим приятным долгом выразить искреннюю благодарность своему научному руководителю Ирине Самсоновне Эдельман за предложенную тему, внимание и помощь в работе. Автор также благодарен Якову Моисеевичу Муковскому, Владимиру Игоревичу Чичкову и Николаю Валерьевичу Андрееву за изготовление образцов для исследований, Владимиру Ивановичу Зайковскому за исследования на электронном микроскопе, Елене Александровне Степановой и Евгению Владимировичу Еремину за проведение магнитных измерений, Максиму Сергеевичу Молокееву за исследование структурных данных, Александру Сергеевичу Александровскому за помощь в записи спектров оптического поглощения, а также Алексею Эдуардовичу Соколову за помощь в проведении магнитооптических измерений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Нагаев, Э. Л. Манганиты лантана и другие магнитные проводники с гигантским магнитосопротивлением / Э. Л. Нагаев // УФН. - Т. 166. - № 8. - 1996. - С. 833-858.
2. Ramirez, A. P. Colossal magnetoresistance / A. P. Ramirez // J. Phys.: Condens. Matter. - Vol. 9. - 1997. - P. 8171-8199.
3. Coey, J. M. D. Mixed-valence manganites / J. M. D. Coey, M. Viret, S. von Molnar // Advances in Physics. - Vol. 48 (2). - 1999. - P. 167-293.
4. Haghiri-Gosnet, A-M. CMR manganites: physics, thin films and devices / A-M Haghiri-Gosnet, J-P Renard // J. Phys. D: Appl. Phys. - Vol. 36. - 2003. - P. R127-R150.
5. Волков, Н. В. Спинтроника: магнитные туннельные структуры на основе манганитов / Н. В. Волков // УФН. - Т. 182. - № 3. - 2012. - С. 263-285.
6. Yu-Kuai, Liu. Colossal magnetoresistance in manganites and related prototype devices / Liu Yu-Kuai, Yin Yue-Wei, Li Xiao-Guang // Chin. Phys. B. - Vol. 22 (8). - 2013. - P. 087502
7. Tsui, F. Strain-dependent magnetic phase diagram of epitaxial $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ thin films / F. Tsui, M. C. Smoak, T. K. Nath, C. B. Eom. // Appl. Phys. Lett. - Vol. 76 (17). - 2000. - P. 2421-2423.
8. Majumdar, Sayani. Pulsed laser deposition of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$: thin-film properties and spintronic applications / Sayani Majumdar, Sebastiaan van Dijken // J. Phys. D: Appl. Phys. - Vol. 47. - 2014. - P. 034010.
9. Angeloni, M. Suppression of the metal-insulator transition temperature in thin $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ films / M. Angeloni, G. Balestrino, N. G. Boggio, P. G. Medaglia, P. Orgiani, A. Tebano // J. Appl. Phys. - Vol. 96 (11). - 2004. - P. 6387-6392.
10. Park, J.-H. Magnetic Properties at Surface Boundary of a Half-Metallic Ferromagnet $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ / J.-H. Park, E. Vescovo, H.-J. Kim, C. Kwon, R. Ramesh, T. Venkatesan // Phys. Rev. Lett. - Vol. 81 (9). - 1998. - P. 1953-1956.

11. Bertacco, R. Surface electronic and magnetic properties of $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ thin films with extended metallicity above the Curie temperature / R. Bertacco, A. Tagliaferri, M. Riva, L. Signorini, M. Cantoni, A. Cattoni, F. Ciccacci, B.A. Davidson, F. Maccherozzi, I. Vobornik, G. Panaccione // *Phys. Rev. B.* - Vol. 78 (3).- 2008. - P. 035448.
12. Liu, H. L. Thickness-dependent optical properties of $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ thin films / H. L. Liu, M. X. Kuo, J. L. Her, K. S. Lu, S. M. Weng, L. M. Wang, S. L. Cheng, J. G. Lin // *J. Appl. Phys.* - Vol. 97. - 2005. - P. 113528.
13. Cui, B. Tuning the entanglement between orbital reconstruction and charge transfer at a film surface / B. Cui, C. Song, F. Li, G. Y. Wang, H. J. Mao, J. J. Peng, F. Zeng, F. Pan // *Scientific reports.* -Vol. 4 (4206). - 2014. - P. 1-8.
14. Yamaguchi, S. Magneto-optical Kerr effects in perovskite-type transition-metal oxides: $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ and $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ / S. Yamaguchi, Y. Okimoto, K. Ishibashi, Y. Tokura // *Phys. Rev. B.* - Vol. 58 (11). -1998. - P. 6862 - 6870.
15. Liu, H. L. Magneto-optical properties of $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ thin films with perpendicular magnetic anisotropy / H. L. Liu, K. S. Lu, M. X. Kuo, L. Uba, S. Uba, L. M. Wang, H.-T. Jeng // *J. Appl. Phys.* -Vol. 99 (4). - 2006. - P. 043908.
16. Veis, M. Magneto-optic spectroscopy of $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ films on SrTiO_3 (100) and (110) substrates / M. Veis, S. Visnovsky, Ph. Lecoeur, A-M. Haghiri-Gosnet, J-P. Renard, P. Beauvillain, W. Prellier, B. Mercey, J. Mistrík, T. Yamaguchi // *J. Phys. D: Appl. Phys.* - Vol. 42. - 2009. - P. 195002.
17. Uba, L. Electronic structure and magneto-optical spectra of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ perovskites: Theory and experiment / L. Uba, S. Uba, L. P. Germash, L. V. Bekenov, V. N. Antonov // *Phys. Rev. B.* - Vol. 85.- 2012. - P. 125124.
18. Lawler, J. F. Magneto-optic Faraday effect in $(\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{MnO}_3$ films / J. F. Lawler, J. G. Lunney, J. M. D Coey // *Appl. Phys. Lett.* - Vol. 65. - 1994. - P. 3017-3018.
19. Сухоруков, Ю. П. Магнитооптический эффект Фарадея в пленках $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{3-\delta}$ / Ю. П. Сухоруков, А. М. Москвин, Н. Н. Лошкарева, И. Б.

Смоляк, В. Е. Архипов, Я. М. Муковский, А. В. Шматок // ЖТФ. - Т. 71. - В. 6. - 2001. - С. 139-142.

20. Buckingham, A.D. Magnetic optical activity / A.D. Buckingham, P.J. Stephens // Ann. Rev. Phys. Chem. - Vol. 17. - 1966. - P. 399-432 .

21. Nath, T. K. Magnetic circular dichroism spectroscopy in epitaxial $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ thin films / T. K. Nath, J. R. Neal, G. A. Gehring // J. Appl. Phys. - Vol. 105. - 2009. - P. 107D709.

22. Gehring, G. A. Magneto-optic studies of magnetic oxides / G. A. Gehring, M. S. Alshammari, D. S. Score, J. R. Neal, A. Mokhtari, A. M. Fox // JMMM. - Vol. 324. - 2012. - P. 3422-3426.

23. Wollan, E. O. Neutron diffraction study of the magnetic properties of the series of perovskite-type compounds $[(1-x) \text{La}, x\text{Ca}] \text{MnO}_3$ / E. O. Wollan, W. C. Koehler // Phys. Rev. - Vol. 100 (2). - 1955. - P. 545-563.

24. Matsumoto, G. Study of $(\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{MnO}_3$ / II. Magnetic properties / G Matsumoto // J. Phys. Soc. Jpn. - Vol. 29 (3). - 1970. - P. 615-622.

25. Dzialoshinsky, I. A thermodynamic theory of “weak” ferromagnetism of antiferromagnetics / I. Dzyaloshinsky // J. Phys.Chem. Solids. - Vol. 4 (4). - 1958. - P. 241-255.

26. Moriya, T. New mechanism of anisotropic superexchange interaction / T. Moriya // Phys. Rev. Lett. – Vol. 4 (5). – 1960. – P. 228-230.

27. Найш, В.Е. Кристаллические и магнитные структуры орторомбических магнетиков. III. Фазовые диаграммы. Зарядовое и орбитальное упорядочение / В. Е. Найш // ФММ. - Т. 92. - Вып. 5. -2001. - С. 16-29.

28. Найш, В.Е. Кристаллические и магнитные структуры орторомбических магнетиков. II. Модели магнитных структур / В. Е. Найш // ФММ. - Т. 92. - Вып. 5. -2001. - С. 5-15.

29. Chmaissem, O. Structural and magnetic phase diagrams of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ and $\text{Pr}_{1-y}\text{Sr}_y\text{MnO}_3$ / O. Chmaissem, B. Dabrowski, S. Kolesnik, J. Mais, J. D. Jorgensen, S. Short // Phys. Rev. B. - Vol. 67 (9). - 2003. - P. 094431.

30. Лошкарева, Н. Н. Эволюция оптических спектров LaMnO_3 при слабом электронном и дырочном легировании и разделении фаз / Н. Н. Лошкарева, Ю. П. Сухоруков, Е. В. Мостовщикова, Л. В. Номерованная, А. А. Махнев, С. В. Наумов // ЖЭТФ. - Т. 121. - Вып. 2. - 2002. - С. 412-418.

31. Trukhanov, S.V. Effect of magnetic fields on magnetic phase separation in anion-deficient manganite $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{2.85}$ / S.V. Trukhanov, A.V. Trukhanov, H. Szymczak // Low temperature physics. - Vol. 37 (6). - 2011. - P. 465-469.

32. Urushibara, A. // Insulator-metal transition and giant magnetoresistance in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ / A. Urushibara, Y. Moritomo, T. Arima, A. Asamitsu, G. Kido, Y. Tokura // Phys. Rev. B. - Vol. 51 (20). - 1995. - P. 14103-14109.

33. Дунаевский, М.С. Магнитные фазовые диаграммы манганитов в области их железонного легирования / М.С. Дунаевский // ФТТ. - Т. 46. - Вып. 2. - 2004. - С. 193-211.

34. Martin, C., Magnetic phase diagrams of $\text{L}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ manganites ($\text{L} = \text{Pr}, \text{Sm}$; $\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}$) / C. Martin, A. Maignan, M. Hervieu, B. Raveau // Phys. Rev. B. - Vol. 60 - 1999. - P. 12191.

35. Suzuki, Y. The role of strain in magnetic anisotropy of manganite thin films / Y. Suzuki, H. Y. Hwang, S-W. Cheong, R. B. van Dover // Appl. Phys. Lett. - Vol. 71 (1). - 1997. - P. 140-142.

36. Orgiani, P. In-plane anisotropy in the magnetic and transport properties of manganite ultrathin films / P. Orgiani, A. Yu. Petrov, C. Adamo, C. Aruta, C. Barone, G. M. De Luca, A. Galdi, M. Polichetti, D. Zola, L. Maritato // Phys. Rev. B. - Vol. 74 - 2006. - P. 134419.

37. Huijben, M. Critical thickness and orbital ordering in ultrathin $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ films / M. Huijben, L. W. Martin, Y.-H. Chu, M. B. Holcomb, P. Yu, G. Rijnders, D. H. A. Blank, R. Ramesh // Phys. Rev. B. - Vol. 78 - 2008. - P. 094413.

38. Valencia, S. Interfacial effects in manganite thin films with different capping layers of interest for spintronic applications / S. Valencia, Z. Konstantinovic, D. Schmitz, A. Gaupp, Ll. Balcells, B. Martı́nez // Phys. Rev. B. - Vol. 84 - 2011 - P. 024413.

39. Gomes, I.T. Structural and magnetic characterization of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ thin films deposited by laser ablation on MgO substrates / I. T. Gomes, B. G. Almeida A. M. L. Lopes, J. P. Araujo, J. Barbosa, J.A. Mendes // JMMM. - Vol. 322. - 2010. - P. 1174-1177.
40. Cheng, T. Y. Magnetotransport properties, electronic structure, and microstructure of $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ thin films / T. Y. Cheng, C. W. Lin, L. Chang, C. H. Hsu, J. M. Lee, J. M. Chen, J.-Y. Lin, K. H. Wu, T. M. Uen Y. S. Gou, J. Y. Juang // Phys. Rev. B. - Vol. 74 - 2006 - P. 134428.
41. Патрин, Г.С. Особенности магнитных свойств пленок манганита $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$, полученных экстракционно-пиролитическим методом / Г. С. Патрин, К. Л. Полякова, Т. Н. Патрушева, Д. А. Великанов // Письма в ЖТФ. - Т. 33. - Вып. 8. - 2007. - С. 30-35.
42. Lehmann, A. G. Pure ferromagnetism vs. re-entrant spin glass behavior in epitaxial $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ on $\text{SrTiO}_3(001)$ and $\text{LaAlO}_3(001)$: the role of the substrate structural transition / A. G. Lehmann, C. Sanna, F. Congiu, G. Concas, L. Maritato // Phys. Status Solidi B. - Vol. 246 (8). - 2009. - P. 1948-1955.
43. Boujelben, W. Synthesis, x-ray, magnetic and electrical studies of substituted (Pr, Sr) MnO_3 perovskites / W. Boujelben, A. Cheikh-rouhou, M. Eellouze, J. C. Joubert // J. Phase Transitions. - Vol. 71 - 2000 - P. 127-141.
44. Rama, N. Role of double exchange interaction on the magnetic and electrical properties of $\text{Pr}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ ferromagnetic insulating manganite / N. Rama, V. Sankaranarayanan, M. S. Rao // J. Appl. Phys. - Vol. 99. - 2006. - P. 08Q315.
45. Roßler, S. Ferromagnetic transition and specific heat of $\text{Pr}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ / S. Roßler, S. Nair Harikrishnan, U. K. Roßler, C. M. N. Kumar, Suja Elizabeth, S. Wirth // Phys. Rev. B. - Vol. 84 - 2011 - P. 184422.
46. Maheswar Repaka, D. V. Magnetocaloric effect and magnetothermopower in the room temperature ferromagnet $\text{Pr}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ / D. V. Maheswar Repaka, T. S. Tripathi, M. Aparnadevi, R. Mahendiran // J. Appl. Phys. - Vol. 112. - 2012. - P. 123915.

47. Zener, C. Interaction between the *d*-shells in the Transition Metals. II. Ferromagnetic Compounds of Manganese with Perovskite Structure / C. Zener // Phys. Rev. – Vol. 82 (3) - 1951 - P. 403-405.

48. Изюмов, Ю.А. Модель двойного обмена и уникальные свойства манганитов / Ю.А. Изюмов, Ю.Н. Скрябин // УФН. - Т. 171. - № 2. - 2001. - С. 121-148.

49. Anderson, P. W. Exchange in Insulators: superexchange, direct exchange, and double exchange. In Magnetism: G. T. Rado, H. Suhl, Eds.; / P. W. Anderson; ed. G. T. Rado, H. Suhl. - Academic Press: N.Y., Vol. I. - 1963. - P. 28-85.

50. Кугель К. И., Эффект Яна-Теллера и магнетизм: соединения переходных металлов / К. И. Кугель, Д. И. Хомский // УФН. - Т. 136. - Вып. 4. - 1982. - С. 665-664.

51. Горьков, Л. П. Решеточные и магнитные эффекты в легированных манганитах / Л. П. Горьков // УФН. - Т. 168. – №. 6. - 1998. - С. 621-671.

52. Goodenough, J. B. Theory of the role of covalence in the perovskite-type manganites [La, M (II)]MnO₃/ J. B. Goodenough // Phys. Rev. - Vol. 100 (2) - 1955 - P. 564-573.

53. Соколов, А. В. Оптические свойства металлов: учебное издание / А. В. Соколов.- М.: Государственное издательство физико-математической литературы, 1961. - 315 с.

54. Jung, J. H. Determination of electronic band structures of CaMnO₃ and LaMnO₃ using optical-conductivity analyses / J. H. Jung, K. H. Kim, D. J. Eom, T. W. Noh, E. J. Choi, Jaejun Yu, Y. S. Kwon, Y. Chung // Phys. Rev. B. - Vol. 55 (23) - 1997 - P. 15489-15493.

55. Moskvina, A. S. Interplay of p-d and d-d charge transfer transitions in rare-earth perovskite manganites / A. S. Moskvina, A. A. Makhnev, L. V. Nomerovannaya, N. N. Loshkareva, A. M. Balbashov // Phys. Rev. B. - Vol. 82 - 2010 - P. 035106.

56. Takenaka, Koshi. Letters optical reflectivity spectra measured on cleaved surfaces of La_{1-x}Sr_xMnO₃: evidence against extremely small Drude weight / Koshi

Takenaka, Kenji Iida, Yuko Sawaki, Shunji Sugai, Yutaka Moritomo, Arao Nakamura // Journal of the Physical Society of Japan. - Vol. 68 (6). - 1999. - P. 1828-1831.

57. Номерованная, Л.В. Эволюция оптических свойств монокристаллов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ / Л. В. Номерованная, А. А. Махнев, А. Ю. Румянцев // ФТТ. - Т. 41. - Вып. 8. - 1999. - С. 1445-1449.

58. Okimoto, Y. Variation of electronic structure in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($0 < x < 0.3$) as investigated by optical conductivity spectra / Y. Okimoto, T. Katsufuji, T. Ishikawa, T. Arima, Y. Tokura // Phys. Rev. B. - Vol. 55 (7). - 1997. - P. 4206-4214.

59. Jung, J. H. Optical investigations of $\text{La}_{7/8}\text{Sr}_{1/8}\text{MnO}_3$ / J. H. Jung, K. H. Kim, H. J. Lee, J. S. Ahn, N. J. Hur, T. W. Noh, M. S. Kim, J.-G. Park // Phys. Rev. B. - Vol. 59 (5). - 1999. - P. 3793-3797.

60. Лошкарева, Н. Н. Носители заряда в спектрах оптической проводимости манганитов лантана / Н. Н. Лошкарева, Ю. П. Сухоруков, В. Е. Архипов, С. В. Окатов, С. В. Наумов, И. Б. Смоляк, Я. М. Муковский, А. В. Шматок // ФТТ. - Т. 41. - Вып. 3. - 1999. - С. 474-482.

61. Okimoto, Y. Optical Spectroscopy of Perovskite-Type Manganites / Y. Okimoto, Y. Tokura // Journal of Superconductivity: Incorporating Novel Magnetism. - Vol. 13 (2). - 2000. - P. 271-284.

62. Suzuki, Toshio. Optical and electrical properties of $\text{Pr}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ thin films / Toshio Suzuki, Piotr Jasinski, Vladimir Petrovsky, Xiao-Dong Zhou, Harlan U. Anderson // J. Appl. Phys. - Vol. 93 (10). - 2003. - P. 6223-6228.

63. Waku, K. Dynamics of the charge-spin interplay in a perovskite manganite / K. Waku, T. Suzuki, T. Nomura, T. Katsufuji // Phys. Rev. B. - Vol. 72 - 2005 - P. 012418.

64. Малаховский, В. А. Избранные вопросы оптики и магнитооптики соединений переходных элементов: научное издание / В. А. Малаховский: под ред. Н. Е. Анохиной. - Новосибирск: Наука. Сиб. отд., 1992. - 223 с.

65. Юрасов, А. Н. Магниторефрактивный эффект в манганитах / А. Н. Юрасов, Ю. В. Борискина, Е. А. Ганышина, А. Б. Грановский, Ю. П. Сухоруков // ФТТ. - Т. 49. - Вып. 6. - 2007. - С. 1066-1069.

66. Грановский, А. Б. Магниторефрактивный эффект в наноструктурах, манганитах и магнитофотонных кристаллах на их основе / А. Б. Грановский, Е. А. Ганьшина, А. Н. Юрасов, Ю. В. Борискина, С. Г. Ерохин, А. Б. Ханикаев, М. Инуе, А. П. Виноградов, Ю. П. Сухоруков // Радиотехника и электроника. - Т. 52. - №9. - 2007. - С. 1152-1159.

67. Marques, Rodrigo F.C. Contact less measurement of colossal magnetoresistance in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ using the infrared magnetorefractive effect / Rodrigo F.C. Marques, Paul R. Abernethy, James A.D. Matthew, Carlos O. Paiva-Santos, Leinig Perazolli, Miguel Jafellicci Jr., Sarah. Thompson // JMMM. - Vol. 272-276. - 2004. - P. 1740-1741.

68. Грановский, А.Б. Гигантский магниторефрактивный эффект в пленках $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ / А. Б. Грановский, Ю. П. Сухоруков, А. В. Телегин, В. Д. Бессонов, Е. А. Ганьшина, А. Р. Кауль, И. Е. Корсаков, О. Ю. Горбенко, Х. Гонзалес // ЖЭТФ. - Т. 139. - Вып. 1. - 2001. - С. 90-100.

69. Saitoh, T. Electronic structure of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ studied by photoemission and X-ray-absorption spectroscopy / T. Saitoh, A. E. Bocquet, T. Mizokawa, H. Namatame, A. Fujimori, M. Abbate, Y. Takeda, M. Takano // Phys. Rev. B. - Vol. 51 (20) - 1995 - P. 13942 - 13951.

70. Satpathy, S. Electronic structure of the perovskite oxides: $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ / S. Satpathy, Zoran S. Popovic, Filip R. Vukajlovic // Phys. Rev. Lett. - Vol. 76 (6). - 1996. - P. 960-963.

71. Pickett, W. E. Electronic structure and half-metallic transport in the $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ system / W. E. Pickett, D. J. Singh // Phys. Rev. B. - Vol. 53 (3). - 1996. - P. 1146-1160.

72. Papaconstantopoulos, D.A. Tight-binding coherent potential approximation study of ferromagnetic $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_3$ / D. A. Papaconstantopoulos, W. E. Pickett // Phys. Rev. B. - Vol. 57 (20). - 1998. - P. 12751.

73. Номерованная, Л.В. Оптическая проводимость монокристалла $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$: сравнение с зонным расчетом / Л. В. Номерованная, А. А. Махнев, А. Ю. Румянцев // ФММ. - Т. 89. - Вып. 3. - 2000. - С. 51-55.

74. Hoshi, Y. High-rate, low-temperature sputtering method of facing-targets type and its application for deposition of magnetic films / Y. Hoshi, M. Naoe, S. Yamanaka // *Electron. Comm. Jpn. Pt. I.* - Vol. 65 (6). - 1982. - P. 106-112.

75. Antonova, E. A. Superconducting YBCO films by facing targets / E. A. Antonova, V. L. Ruzinov, S. Yu. Stark, V. I. Tchitchkov // *Supercond. Phys. Chem. Techn.* - Vol. 4. - 1991. - P. 1624-1629.

76. Mukovskii, Y. M. CMR effect in mono- and polycrystalline $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{3-z}$ thin films / Y. M. Mukovskii, A. V. Shmatok // *JMMM.* - Vol. 196-197. - 1999. - P. 136-137.

77. Boujelben, W. Neutron diffraction, NMR and magneto-transport properties in the $\text{Pr}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ perovskite manganite / W. Boujelben, M. Ellouze, A. Cheikh-Rouhou, J. Pierre, Q. Cai, W. B. Yelon, K. Shimizu, and C. Dubourdieu // *Physica Status Solidi (A)*. - Vol. 191 (1). - 2002. - P. 243-254.

78. Hcini, S. Size mismatch, grain boundary and bandwidth effects on structural, magnetic and electrical properties of $\text{Pr}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{MnO}_3$ and $\text{Pr}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ perovskites / S. Hcini, S. Zemni, A. Triki, H. Rahmouni, M. Boudard // *J. of Alloys and Compounds.* - Vol. 509 (5). - 2011. - P. 1394-1400.

79. Knizek, K. Structure and magnetic properties of $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ perovskites / K. Knizek, Z. Jirak, E. Pollert, F. Zounova, S. Vratilav // *Journal of Solid State Chemistry.* - Vol. 100 (2). - 1992. - P. 292-300.

80. Krishna, D. C. Magnetic transport behavior of nano-crystalline $\text{Pr}_{0.67}\text{A}_{0.33}\text{MnO}_3$ (A=Ca, Sr, Pb and Ba) manganites / D. C. Krishna, P. V. Reddy // *J. of Alloys and Compounds.* - Vol. 479 (1-2). - 2009. - P. 661 - 669.

81. Liu, J.-M. Pulsed laser deposition of perovskite $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3/\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_3$ multilayers and their magnetotransport / J.-M. Liu, Q. Huang, J. Li, C. K. Ong, Z. G. Liu // *Appl. Phys. A.* - Vol. 69. - 1999. - P. S661 - S669.

82. Roßler, S. Phase transition and anomalous low temperature ferromagnetic phase in $\text{Pr}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ single crystals / S. Roßler, S. Harikrishnan, C. M. Naveen Kumar, H. L. Bhat, Suja Elizabeth, U. K. Roßler, F. Steglich, S. Wirth. - *J Supercond. Nov. Magn.* - Vol. 22. - 2009. - P. 205-208.

83. Chantrell, R. W. Theoretical studies of the field-cooled and zero-field cooled magnetization of interacting fine particles / R. W. Chantrell, N. S. Walmsley, J. Gore, M. Maylin // J. Appl. Phys. - Vol. 85. - 1999. - P. 4340.

84. Binder, K. Spin-glasses - experimental facts, theoretical concepts, and open questions / K. Binder, A. P. Young // Rev. Modern Phys. - Vol. 58. - 1986. - P. 801-976.

85. Steenbeck, K. Magnetic anisotropy of ferromagnetic $\text{La}_{0.7}(\text{Sr,Ca})_{0.3}\text{MnO}_3$ epitaxial films / K. Steenbeck, R. Hiergeist, // Appl. Phys. Lett. - Vol. 75 (12). - 1999. - P. 1778.

86. Steenbeck, K. Magnetic anisotropy of ferromagnetic $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ epitaxial thin films: Dependence on temperature and film thickness / K. Steenbeck, T. Habisreuther, C. Dubourdieu, J. P. Senateur // J. Appl. Phys. - Vol. 80. - 2002. - P. 3361.

87. Gabay, M. Coexistence of Spin-Glass and Ferromagnetic Orderings / M. Gabay, G. Toulouse // Phys. Rev. Lett. - Vol. 47 (3). - 1981. - P. 201-204.

88. Sirenko, V. A. Irreversibility and anisotropy of the low-temperature magnetization in manganites. Spin-glass polyamorphism / V. A. Sirenko, V. V. Eremenko // Low Temp. Phys. - Vol. 40. - 2014. - P. 179-184.

89. De Almeida, J. R. L., Stability of the Sherrington-Kirkpatrick solution of a spin glass model / J. R. L. De Almeida, D. J. Thouless // J. Phys. A: Math. Gen. - Vol. 11 (5). - 1978. - P. 983-990.

90. Cui, B. Strain engineering induced interfacial self-assembly and intrinsic exchange bias in a manganite perovskite film / B. Cui, C. Song, G. Y. Wang, H. J. Mao, F. Zeng, F. Pan // Scientific Reports. - Vol. 3. - 2013. - P. 2542.

91. Гребенькова, Ю. Э. Намагниченность и магнитный круговой дихроизм поликристаллических пленок $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{YSZ}$ / Ю. Э. Гребенькова, А. Э. Соколов, Е. В. Еремин, И. С. Эдельман, Д. А. Марущенко, В. И. Зайковский, В. И. Чичков, Н. В. Андреев, Я. М. Муковский // ФТТ. - Т. 55. - Вып. 4. - 2013. - С. 771-778.

92. Edelman, I. Visible magnetic circular dichroism spectroscopy of the $\text{Pr}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ and $\text{Pr}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ thin films / I. Edelman, Yu. Greben'kova, A. Sokolov, M. Molokeev, A. Aleksandrovskiy, V. Chichkov, N. Andreev, Y. Mukovskii // AIP Advances. - Vol. 4. - 2014. - P. 057125.

93. Гребенькова, Ю. Э. Температурные и полевые зависимости намагниченности поликристаллических пленок $\text{Pr}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ и $\text{Pr}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$: Препринт №855Ф / Ю. Э. Гребенькова, Е. А. Степанова, М. С. Молокеев, В. И. Чичков, Н. В. Андреев, И. Э. Эдельман. – Красноярск: ИФ СО РАН, 2014. - 18 с.

94. Choi, W. S. Influence of the magnetic correlation on the electronic structure of hexagonal TbMnO_3 thin films investigated by using optical spectroscopy / W. S. Choi, S. J. Moon, B. C. Jeon, J. H. Lee, Y. S. Lee // Journal of the Korean Physical Society. - Vol. 55 (2). - 2009. - P. 754-758.

95. Kim, M. W. Origin of the 2 eV peak in optical absorption spectra of LaMnO_3 : an explanation based on the orbitally degenerate Hubbard model / M. W. Kim, P. Murugavel, Sachin Parashar, J. S. Lee, T. W. Noh // New Journal of Physics. - Vol. 6. - 2004. - P. 156.

96. Izumi, M. Insulator-metal transition induced by interlayer coupling in $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3/\text{SrTiO}_3$ superlattices / M. Izumi, Y. Ogimoto, Y. Okimoto, T. Manako, P. Ahmet, K. Nakajima, T. Chikyow, M. Kawasaki, Y. Tokura // Phys. Rev. B. - Vol. 64 (6). - 2001. - P. 064429.

97. Гребенькова, Ю. Э. Магнитные и магнитооптические свойства поликристаллических пленок $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ / Ю. Э. Гребенькова, И. С. Эдельман, А. Э. Соколов, Е. В. Еремин, М. В. Рауцкий, Н. В. Андреев, В. И. Чичков, Я. М. Муковский // Известия РАН. Серия физическая. - Т. 77. - № 10. - 2013. - С. 1383-1386.

98. Гребенькова, Ю. Э. Линейный и квадратичный магнитооптические эффекты в проходящем свете в тонких пленках $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ / Ю. Э. Гребенькова, А. Э. Соколов, И. С. Эдельман, Н. В. Андреев, В. И. Чичков, Я. М. Муковский // Письма в ЖЭТФ. - Т. 98. - Вып. 8. - 2013. - С. 518-522.

99. Choi, Woo Seok. Electronic structures of hexagonal $RMnO_3$ ($R = Gd, Tb, Dy, \text{ and } Ho$) thin films: Optical spectroscopy and first-principles calculations / Woo Seok Choi, Dong Geun Kim, Sung Seok A. Seo, Soon Jae Moon, Daesu Lee, Jung Hyuk Lee, Ho Sik Lee, Deok-Yong Cho, Yun Sang Lee, Pattukkannu Murugavel, Jaejun Yu, Tae W. Noh // *Phys. Rev. B.* - Vol. 77 (4). - 2008. - P. 045137.

100. Mistrika, J. Magneto-optical and optical spectroscopic ellipsometries of $La_{2/3}Sr_{1/3}MnO_3$ thin films / J. Mistrika, T. Yamaguchi, M. Veis, E. Liskova, S. Visnovsky, M. Koubaa, A. M. Haghiri-Gosnet, Ph. Lecoeur, J. P. Renard, W. Prellier, B. Mercey // *J. Appl. Phys.* - Vol. 99. - 2006. - P. 08Q317.

101. Bebenin, N. G. Optical and magneto-optical properties of ferromagnetic $La_{1-x}Ba_xMnO_3$ single crystals / N. G. Bebenin, N. N. Loshkareva, A. A. Makhnev, E. V. Mostovshchikova, L. V. Nomerovannaya, E. A. Gan'shina, A. N. Vinogradov, Ya. M. Mukovskii // *J. Phys.: Condens. Matter.* - Vol. 22. - 2010. - P. 096003.

102. Kovaleva, N. N. Spin-Controlled Mott-Hubbard Bands in $LaMnO_3$ Probed by Optical Ellipsometry / N. N. Kovaleva, A. V. Boris, C. Bernhard, A. Kulakov, A. Pimenov, A. M. Balbashov, G. Khaliullin, B. Keimer // *Phys. Rev. Lett.* - Vol. 93 (14). - 2004. - P. 147204.

103. Rusydi, A. Metal-insulator transition in manganites: Changes in optical conductivity up to 22 eV / A. Rusydi, R. Rauer, G. Neuber1 M. Bastjan, I. Mahns, S. Muller, P. Saichu, B. Schulz, S. G. Singer, A. I. Lichtenstein, D. Qi, X. Gao, X. Yu, A. T. S. Wee, G. Stryganyuk, K. Dorr, G. A. Sawatzky, S. L. Cooper, M. Rubhausen // *Phys. Rev. Lett.* - Vol. 78 (14). - 2008. - P. 125110.

104. Balykina, E. A. Magneto-optical properties of new manganese oxide compounds / E. A. Balykina, E. A. Ganshina, G. S. Krinchik, A. Yu. Trifonov // *JMMM.* - Vol. 117. - 1992. - P. 259-269.

105. Fumagalli, P. Magneto-optic spectroscopy perovskite-type $La_{1-x}(Ba,Sr)_xMnO_3$ / P. Fumagalli, Ch. Spaeth, G. Guenterodt, R. Helmholt, J. Wecker // *IEEE Trans. Magn.* - Vol. 31. - 1995. - P. 3277-3279.

106. Osofsky, M. S. Measurement of the spin polarization of $LaSrMnO$ / M. S. Osofsky, B. Nadgorny, R. J. Soulen, Jr., P. Broussard, M. Rubinstein, J. Byers, G.

Laprade, Y. M. Mukovskii, D. Shulyatev, A. Arsenov // J. Appl. Phys. - Vol. 85 (8). - 1999. - P. 05567.