

05;06

Электросопротивление пленок $\text{La}_{0.63}\text{Ca}_{0.37}\text{MnO}_3$, двухосно механически напряженных подложкой в процессе своего роста

© Ю.А. Бойков, В.А. Данилов

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, С.-Петербург
E-mail: Yu.Boikov@mail.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 23 января 2004 г.

Проведен анализ электросопротивления пленок (20 nm) $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$, выращенных когерентно на монокристаллических подложках со значительным отрицательным и близким к нулю рассогласованием в параметрах кристаллических решеток. Объем элементарной ячейки в манганитной пленке зависел от параметра решетки подложки. При $T < 200$ К и $\mu_0 H = 0$ электросопротивление пленок (20 nm) $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$, сформированных на (001) LaAlO_3 , на несколько порядков величины превышало соответствующие данные для манганитных пленок, выращенных на (001) $\text{La}_{0.29}\text{Sr}_{0.71}\text{Al}_{0.65}\text{Ta}_{0.35}\text{O}_3$. Деграция проводимости упругонапряженных (двухосное сжатие) манганитных пленок является следствием сверхстехиометрической ($\approx 45\%$) относительной концентрации ионов Mn^{+4} в их объеме.

Тонкие слои $\text{La}_{0.67}(\text{Sr}, \text{Ca})_{0.33}\text{MnO}_3$ перспективны для использования в головках для считывания информации с магнитных дисков [1], в чувствительных элементах детекторов ИК излучения [2] и т.д. Электронный транспорт в объемных образцах и тонких пленках перовскито-подобных манганитов зависит от степени делокализации e_g электронов, которая в свою очередь определяется характером орбитального, зарядового и спинового упорядочения [1]. Двухосные механические напряжения и магнитное поле существенно влияют на процесс структурного и магнитного упорядочения в пленках $\text{La}_{0.67}(\text{Sr}, \text{Ca})_{0.33}\text{MnO}_3$, так же как и на концентрацию включений неферромагнитных фаз, присутствующих в их объеме при $T < T_{\text{Curie}}$ [3,4] (T_{Curie} — температура фазового ферромагнитного перехода). Механические напряжения рассматриваются как один из возможных механизмов для направленного воздействия (с целью оптимизации) на электронные параметры манганитных пленок [5].

В данной работе проведено исследование температурных зависимостей удельного сопротивления ρ пленок $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ (LCMO), когерентно выращенных на двух типах подложек: а) LaAlO_3 (LAO), со значительным ($\sim 1.8\%$) отрицательным рассогласованием в параметрах кристаллических решеток; б) $\text{La}_{0.29}\text{Sr}_{0.71}\text{Al}_{0.65}\text{Ta}_{0.35}\text{O}_3$ (LSATO), с малым ($\sim 0.3\%$) положительным рассогласованием в параметрах кристаллических решеток.

Пленки LCMO толщиной $d = 20$ nm были выращены методом лазерного испарения (KrF, $\lambda = 248$ nm, $\tau = 30$ ns). Манганитные пленки осаждались на подложку при температуре 760°C в атмосфере кислорода $P_0 = 0.3$ mbar. Условия роста и особенности структуры тонких манганитных пленок, выращенных на (001) LAO и (001) LSATO, детализированы в [6,7].

Фазовый состав, ориентация, параметры кристаллической решетки сформированных пленок исследовались с использованием рентгеновской дифракции (Philips X'pert MRD, $\omega/2\theta$ - и ϕ -сканы, кривые качания) [7]. Толщина выращенных слоев определялась с использованием данных по ширине спутанных пиков Лауэ (рис. 1). Сопротивление R пленок LCMO измерялось в геометрии Van der Pauw в магнитном поле $\mu_0 H = 0-5$ Т, а ρ рассчитывалось с использованием соотношения $\rho = \pi R d / \ln 2$ [8].

Из полученных рентгеновских данных ($\omega/2\theta$ - и ϕ -сканы) следует, что пленки (20 nm) LCMO были выращены эпитаксиально „куб на куб“ на подложках обоих типов. Ширина кривой качания, измеренная на половине высоты для рентгеновского рефлекса (002) от пленки LCMO/LAO, примерно вдвое превышала ширину кривой качания для соответствующего рефлекса от пленки LCMO/LSATO и равнялась 0.25° . Параметр элементарной ячейки в пленке (20 nm) LCMO/LAO, измеренный вдоль нормали к плоскости подложки, $a_\perp = 3.945 \pm 0.003$ Å, был существенно больше параметра ячейки, измеренного в плоскости подложки $a_\parallel = 3.786 \pm 0.003$ Å. Значительная разница в величине a_\perp и a_\parallel свидетельствует о том, что в процессе зародышеобразования и роста пленка (20 nm) LCMO/LAO находилась под действием сжимающих (в плоскости подложки) двухосных механических напряжений. Это является причиной [7] существенного сокращения эффективного объема элементарной ячейки $V_{eff} = (a_\parallel^2 \times a_\perp) = 56.55$ Å³ в пленке (20 nm) LCMO/LAO по сравнению с $V_{eff} = 57.40$ Å³ [9] для объемных стехиометрических образцов LCMO. Параметры a_\perp и

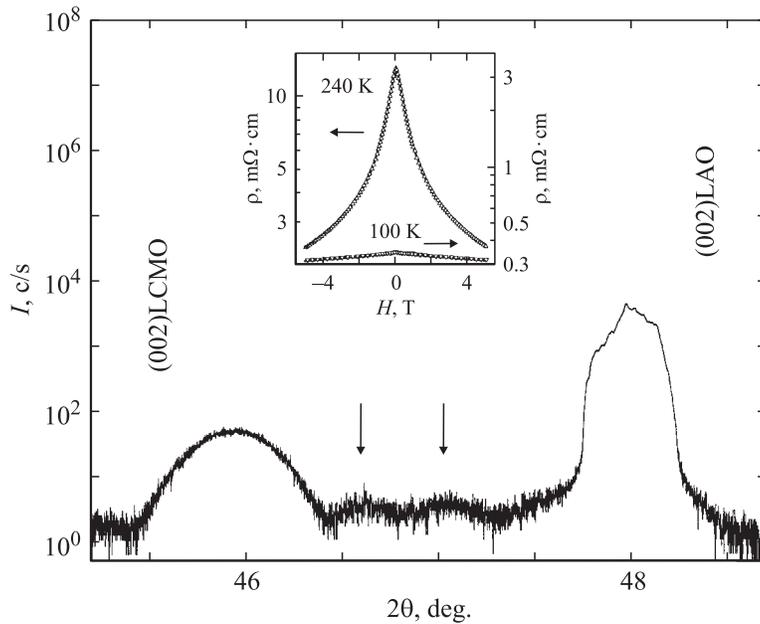


Рис. 1. Фрагмент рентгеновской дифрактограммы ($\text{CuK}\alpha_1$, $\omega/2\theta$) для пленки LCMO толщиной 20 nm, выращенной на (001) LAO. Стрелками отмечены спутные пики Лауэ. На вставке приведены зависимости электропроводности ρ пленки (20 nm) LCMO/LSATO от магнитного поля, измеренные при 240 и 100 K. Магнитное поле направлено параллельно плоскости подложки и направлению тока в образце.

a_{\parallel} в пленке (20 nm) LCMO/LSATO имели значения $3.838 \pm 0.003 \text{ \AA}$ и $3.868 \pm 0.003 \text{ \AA}$ соответственно, а V_{eff} практически совпадал с объемом элементарной ячейки в массивных кристаллах LCMO. Определенные с использованием рентгеновских данных параметры псевдокубической элементарной ячейки использованных подложек $a_{LAO} = 3.785 \pm 0.003 \text{ \AA}$ и $a_{LSATO} = 3.869 \pm 0.003 \text{ \AA}$ совпадали с параметром a_{\parallel} в выращенных на их поверхности пленках LCMO.

Уменьшение объема элементарной ячейки пленки LCMO, по сравнению с V_{eff} в объемных образцах, связано с ее обогащением кальцием и/или кислородом (в последнем случае в слое формируются вакансии в катионной подрешетке). Уменьшение объема элементарной ячейки

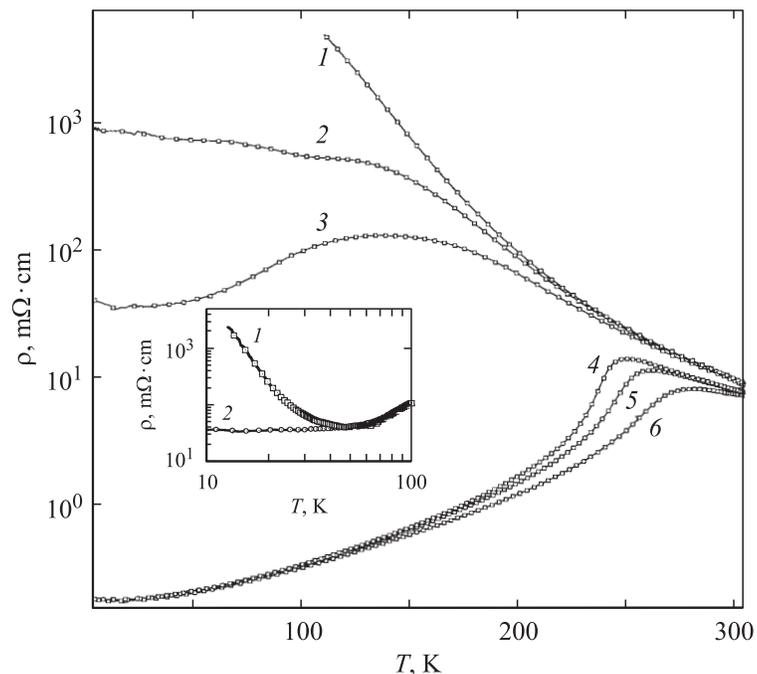


Рис. 2. Температурные зависимости электросопротивления ρ пленок (20 nm) LCMO, выращенных на (001) LAO (1–3) и (001) LSATO (4–6), измеренные в магнитном поле различной напряженности. Зависимости получены в процессе охлаждения пленок. Магнитное поле направлено параллельно плоскости подложки и направлению тока в образце. 1, 4 — $H = 0$, 2 — $H = 2$ Т, 3 — $H = 4$ Т, 5 — $H = 1$ Т, 6 — $H = 3$ Т. На вставке показаны зависимости $\rho(T)$ для пленки (20 nm) LSMO/LAO, измеренные в поле $H = 4$ Т при повышении (1) и понижении (2) температуры. Кривая (1) получена для манганитной пленки, охлажденной в нулевом магнитном поле.

в пленках и объемных образцах LCMO сопровождается увеличением концентрации четырех валентных ионов марганца [10]. Обнаруженное уменьшение V_{eff} в пленках (20 nm) LCMO/LAO соответствует увеличению концентрации ионов Mn^{+4} до $\sim 45\%$.

На рис. 2 приведены температурные зависимости удельного сопротивления пленок (20 nm) LCMO, выращенных на (001) LAO и

(001)LSATO. Кривая $\rho(T, H = 0)$ для пленки (20 nm) LCMO/LSATO хорошо согласуется с температурной зависимостью ρ , полученной для объемных стехиометрических образцов и толстых эпитаксиальных пленок LCMO [6]. Максимум на кривой $\rho(T, H = 0)$ для пленки (20 nm) LCMO/LSATO наблюдался при $T_M \approx 250$ К. Магнитное поле способствует ферромагнитному упорядочению спинов на ионах марганца, что увеличивает эффективную подвижность дырок в пленке, при этом ρ уменьшается, а максимум на зависимости удельного сопротивления от температуры сдвигается в сторону высоких температур (рис. 2). Наиболее значительное падение ρ пленок LCMO/LSATO в магнитном поле наблюдалось при температурах, близких к T_M (см. вставку на рис. 1). При $T = 240$ К отрицательное магнетосопротивление $MR = [\rho(\mu_0 H = 5 \text{ Т}) - \rho(H = 0)] / \rho(H = 0)$ равнялось 83% и уменьшалось до 9% и 3% при $T = 100$ К и 4.2 К соответственно.

В интервале $300 \text{ К} - T_M$ (парамагнитная фаза), абсолютные значения и температурные зависимости электросопротивления пленок (20 nm) LCMO/LAO и (20 nm) LCMO/LSATO (при $H = 0$) отличались незначительно (рис. 2). При $T < T_M$, однако, различия в характере кривых $\rho(T)$ для указанных пленок становились резко выраженными. В отличие от температурной зависимости электросопротивления пленки (20 nm) LCMO/LSATO максимум на кривой $\rho(T, H = 0)$ для пленки (20 nm) LCMO/LAO отсутствовал ($T = 100 - 300$ К), а производная $d\rho/dT$ существенно возрастала по абсолютной величине в окрестности $T = 230$ К.

При $H = 0$ температурные зависимости электросопротивления пленок (20 nm) LCMO, выращенных на обоих типах подложек, четко воспроизводились после многократного термоциклирования (4.2–300 К). Кривые $\rho(T, \mu_0 H = 5 \text{ Т})$ для пленки (20 nm) LCMO/LAO, измеренные в процессе понижения температуры в интервале 300–4.2 К и последующего ее повышения в том же интервале практически совпадали.

Возрастание электросопротивления пленок (20 nm) LCMO/LAO с понижением температуры ($T < T_M$) обусловлено формированием ($T \approx 230$ К) в их объеме включений (прослоек) ферромагнитной фазы с низкой проводимостью, которая при $T \approx 150$ К трансформируется в антиферромагнитную фазу [11]. Присутствие включений антиферромагнитной фазы в объемных образцах $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ с концентрацией Mn^{+4} более 44% было установлено с использованием нейтронной дифракции [10]. Причиной деградации проводимости пленок

(20 nm)LCMO/LAO, по сравнению с проводимостью манганитных слоев на LSATO, является относительно высокая концентрация антиферромагнитных включений (прослоек) в их объеме. Включения не ферромагнитных фаз присутствуют и в объеме пленок (20 nm)LCMO/LSATO, однако их влияние на электронный транспорт незначительно из-за малой концентрации.

Магнитное поле уменьшает пространственную разориентацию спинов в ферромагнитных доменах в пленке (20 nm)LCMO/LAO и уменьшает вероятность зарождения антиферромагнитных включений в ее объеме. В магнитном поле энергетический барьер, определяющий интенсивность формирования стабильных зародышей антиферромагнитной фазы в объеме манганитной пленки, увеличивается на величину энергии Зеемана [12], которая пропорциональна произведению $M \times H$, где M — спонтанная намагниченность. Это способствует уменьшению относительной доли антиферромагнитной фазы в объеме пленки, что сопровождается существенным уменьшением ρ . При $T = 10-50$ К удельное сопротивление пленки (20 nm)LCMO/LAO, охлажденной в магнитном поле $\mu_0 H = 4$ Т, было значительно меньше, чем ρ той же пленки, охлажденной при $H = 0$ и помещенной в магнитное поле 4 Т (см. вставку на рис. 2). При $T > 50$ К зависимости $\rho(T, \mu_0 H = 4$ Т), измеренные при охлаждении и нагреве (охлажденной при $H = 0$) пленки (20 nm)LCMO/LAO, совпадали. Скорость нагрева/охлаждения образца при измерении кривой $\rho(T)$ равнялась 10 К/мин.

Процесс „плавления“ антиферромагнитных включений магнитным полем в пленке (20 nm)LCMO/LAO, охлажденной при $\mu_0 H = 0$, активировался температурой. При $T = 4.2$ К увеличение $\mu_0 H$ от нуля до 5 Т сопровождалось резким падением (40–80%) электросопротивления пленки (20 nm)LCMO/LAO вследствие пространственного упорядочения спинов в ферромагнитных доменах, а затем наблюдалось медленное уменьшение ρ во времени ($\approx 2\%$ за 5 min), обусловленное „плавлением“ антиферромагнитных включений.

При $T < 180$ К отрицательное магнетосопротивление пленок (20 nm)LCMO/LAO значительно превышало соответствующие данные для манганитных пленок такой же толщины, выращенных на (001)LSATO.

Финансовая поддержка данной работы была получена из проекта 9Б19, выполняемого в рамках программы Президиума РАН „Низкоразмерные квантовые наноструктуры“.

Список литературы

- [1] Tokura Y // Colossal Magnetoresistive Oxides / Ed. by Y. Tokura, Gordon and Breach Science Publishers. Amsterdam, The Netherlands, 2000. P. 2.
- [2] Goyal A., Rajeswari M., Shreekala R., Lofland S.E., Bhagat S.M., Boettcher T., Kwon C., Ramesh R., Venkatesan T // Appl. Phys. Lett. 1997. V. 71. N 17. P. 2535.
- [3] Alff L., Philipp J., Reisinger D., Cross R., Carbone G., Vigliante A., Klein J // Physica B. 2003. V. 329–333. Part 2. P. 965.
- [4] Mathur N.D., Littlewood P.B. // Physics Today. 2003. V. 56. N 1. P. 25.
- [5] Mathur N.D., Littlewood P.B. // Solid State Com. 2001. V. 119. N 4–5. P. 271.
- [6] Бойков Ю.А., Клаесон Т., Бойков А.Ю. // ЖТФ. 2001. Т. 71. В. 10. С. 54.
- [7] Бойков Ю.А., Клаесон Т., Бойков А.Ю. // ФГТ. 2003. Т. 45. В. 6. С. 1040.
- [8] Kamins T.I. // J. Appl. Phys. 1971. V. 42. N 11. P. 4357.
- [9] Aarts J., Freisem S., Hendrikx R., Zandbergen H.W. // Appl. Phys. Lett. 1998. V. 72. N 23. P. 2975.
- [10] Wollan E.O., Koehler W.C. // Phys. Rev. 1955. V. 100. N 2. P. 545.
- [11] Radaelli P.G., Cox D.E., Marezio M., Cheong S.-W., Schiffer P.E., Ramirez A.P. // Phys. Rev. Lett. 1995. V. 75. N 24. P. 4488.
- [12] Tomioka Y., Tokura Y // Colossal Magnetoresistive Oxides / Ed. by Y. Tokura, Gordon and Breach Science Publishers. Amsterdam, The Netherlands, 2000. P. 286.