

05;06;12

Влияние кластеризованной структуры эпитаксиальных пленок $\text{LaCa}(\text{Sr})\text{MnO}$ на их магнитные, электронные и оптические свойства

© З.А. Самойленко,¹ В.Д. Окунев,¹ Е.И. Пушенко,¹ Т.А. Дьяченко,¹ О.П. Черенков,¹
R. Szymczak,² H. Szymczak,² S.J. Lewandowski,² M. Baran,² P. Gierlowski²

¹ Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины,
83114 Донецк, Украина

² Institute of Physics Polish Academy of Sciences,
02-668 Warszawa, Poland

(Поступило в Редакцию 12 августа 2003 г.)

С целью выяснения природы особенностей в поведении намагниченности $M(T)$ и $M(H)$ пленок $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1.2}\text{O}_3$ и $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$, полученных методом импульсного лазерного (KrF) осаждения, устанавливается связь между магнитными свойствами, электропроводностью и атомно-кристаллической структурой. С помощью анализа рентгеновских дифракционных картин исследовалась кластеризованная кристаллическая структура манганитов. Показано, что вариации температуры роста, типа подложек и последующего облучения лазером сопровождаются изменениями не только в матричной структуре (с дальним порядком в расположении ионов), но и в кластеризованной структуре (с мезоскопическим порядком). Экспериментально наблюдаемые особенности поведения магнитных, электронных и оптических свойств манганитов объясняются с позиций выявленных закономерностей локальных изменений в атомной и электронной подсистемах кластеризованных структур, обеспечивающих магнитные взаимодействия между кластерами.

Манганиты типа $\text{LaSr}(\text{Ca})\text{MnO}$, привлекая внимание исследователей эффектом гигантского магнитосопротивления, характеризуются гибкой структурой, включающей в себя легко перестраивающиеся фрагменты, обеспечивающие широкий диапазон регистрируемых свойств. Благодаря этому они ведут себя то как диэлектрическая среда с металлическими каплями, то, напротив, как металлическая среда с диэлектрическими включениями [1]. Аналогично с позиций магнетизма эти материалы представляют собой двухфазную магнитную систему с преобладанием ферро- или антиферромагнитного взаимодействия [2].

Природа легкой реакции манганитов на внешнее воздействие (магнитное и электрическое поле, температуру) обусловлена суперпозицией разномасштабных элементов структуры: кристаллической основной матричной структуры с дальним порядком (парамагнетик с диэлектрическими свойствами при температурах выше температуры Кюри T_c) и мезоскопической кластеризованной структуры с наноразмерным порядком в расположении атомов (с ферромагнитными свойствами и металлической проводимостью) [3]. Размеры кластеров (30–200 Å) и их концентрация (2–25%) зависят от условий роста пленок. При малых размерах и низкой концентрации кластеры играют роль квантовых точек с дискретным энергетическим спектром [3]. В случае высокой концентрации и больших размеров кластеров, когда расстояние между уровнями размерного квантования $\Delta \ll kT$, образцы, несмотря на их монокристаллическую структуру, по своим электрическим свойствам близки к классическим гранулированным средам [4,5].

В предлагаемой работе изучается связь между магнитными свойствами и тонкими деталями электронного и атомно-структурного порядка в кластеризованных

семействах Mn–O плоскостей пленок $\text{LaCa}(\text{Sr})\text{MnO}$. Для этого оказался недостаточным анализ интегральных интенсивностей и ширины диффузных максимумов, несущих информацию о концентрации и размерах кластеров, потребовалось изучение деталей распределения интенсивности от угла рассеяния в самих диффузных максимумах. Зависимости $I_{\text{dif}} = f(\theta)$, характеризующие заселенность кластеризованных группировок рассеивающими центрами ($I_{\text{dif}} \sim N$), расположенными в виде фрагментов плоскостей с межплоскостными расстояниями d , согласно уравнению Вульфа–Брэггов $2d \sin \theta = n\lambda$, были представлены в виде кривых распределения интенсивности диффузного рассеяния в зависимости от величины межатомного расстояния: $I_{\text{dif}} = f(d)$. Исследования температурных зависимостей электрического сопротивления образцов позволили выявить природу взаимодействия кластеров, обладающих металлической проводимостью, с диэлектрической матрицей. Данный подход позволил глубже понять связь магнитных и электрических свойств с атомным порядком кластеризованных областей пленок манганитов.

Материал и методика исследований

Пленки получены методом импульсного лазерного распыления мишени $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1.2}\text{O}_3$ или $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ при использовании эксимерного лазера (KrF, $\tau = 25$ ns, плотность энергии на мишени $\Phi = 3.0 \text{ J/cm}^2$, давление кислорода в рабочей камере $P_0 = 300 \text{ Torr}$). Осаждение пленок осуществлялось на подложках из SrLaGaO_4 , $\text{Nd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$, $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$, SiO_2/Si , SAT La-30 и SAT La-22 при температуре роста $T_S = 600\text{--}730^\circ\text{C}$.

Облучали пленки тем же самым лазером, но при существенно меньших потоках энергии ($0.1 < \Phi < 0.15 \text{ J/cm}^2$, что ниже порога распыления LaSr(Ca)MnO), при количестве импульсов от 5 до 500.

Структура пленок исследовалась с использованием длинноволнового Cг K_α -излучения фотометодом, облегчающим регистрацию диффузного рассеяния рентгеновских лучей в случае кластеризованных твердых растворов, каковыми являются наши объекты. Электрические измерения в интервале температур 4.2–300 К проводились по стандартным методикам. Спектры оптического поглощения пленок изучались при комнатной температуре в диапазоне $\hbar\omega = 0.5\text{--}5.0 \text{ eV}$ с помощью спектрофотометра SP 700 С. Магнитные измерения тонких пленок осуществлялись с помощью SQUID-магнетометра.

Результаты и обсуждение

Магнитное упорядочение во внешнем магнитном поле и без поля. Намагниченность образцов $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}$ на SiO_2/Si с температурой роста $T_S = 625^\circ\text{C}$ в исходном состоянии (init) и после лазерного облучения (LP) измерялась при отогревании их во внешнем (100 Oe) магнитном поле после предварительного охлаждения пленок до низких (5 K) температур без внешнего магнитного поля (ZFC и LP + ZFC) или в магнитном поле (кривые FC и LP + FC) (рис. 1).

Рассмотрим область ниже температуры Кюри T_C . Видно, что кривые FC и ZFC не идут по одному и тому же пути. Различие может быть связано с двумя причинами: а) с доменной структурой или б) с кластерами. Тот экспериментальный факт, что расхождение кривых начинается уже при температуре начала магнитного упорядочения $T_C = 215 \text{ K}$ для образца „init“ и 210 K для „LP“ (рис. 1) показывает, что предпочтительный механизм связан с кластерами. Обращает на себя внимание, что после LP переход в магнитоупорядоченное состояние в интервале 225–125 K более затянутый, чем в образцах без LP (кривые „FC-init“, „FC-LP“ и „ZFC-init“, „ZFC-LP“ на рис. 1).

В магнитной системе с ферромагнитными (ФМ) кластерами возможны их взаимодействия с антиферромагнитной (АФМ) матрицей и взаимодействие самих ФМ кластеров друг с другом. При низкой температуре (5 K) намагниченность образцов, измеренных в режиме FC (охлажденных в магнитном поле 100 Oe), выше в 8.75 раз по сравнению с намагниченностью их при измерениях ZFC (после охлаждения без магнитного поля). У облученного образца это различие составляет 11.75 раз, что на 27% больше. Данный результат означает, что лазерное облучение увеличивает диапазон изменения магнитного состояния кластеризованной структуры. Этот эффект может быть обусловлен увеличением размеров самих ФМ кластеров в результате облучения (например, в пленках LaSrMnO на $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ с $T_S = 600^\circ\text{C}$ в исходном состоянии размер кластеров 70 Å, а после LP (400 имп.) — 160 Å).

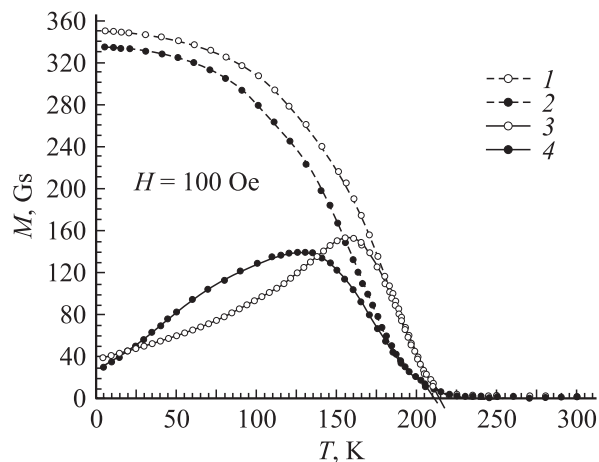


Рис. 1. Температурные зависимости намагниченности пленки LaCaMnO с $T_S = 625^\circ\text{C}$ при измерениях в поле 100 Oe в исходном состоянии (1, 3) и после лазерного облучения (2, 4); 1, 2 — измерения в режиме FC; 3, 4 — ZFC.

Измерения $M(T)$ выявили влияние лазерного облучения образцов на смещение температуры „замерзания“ от $T_f = 165 \text{ K}$ (для ZFC) до 120 K (для ZFC + LP) при измерениях в слабых полях (100 Oe) (рис. 1). Уменьшение намагниченности $M(T)$ после максимума ($T_{\text{max}} = T_f$) при снижении температуры (ZFC-измерения, рис. 1) связано с „замораживанием“ магнитных моментов различных кластеров, когда внешнее магнитное поле слабо влияет на ориентацию локальных магнитных моментов; магнитный беспорядок нарастает за счет их разориентации, в результате намагниченность образцов уменьшается. Кривые $M(T)$ для ZFC напоминают хорошо известные зависимости для кластерных спиновых стекол или магнитожестких магнетиков [2,6].

Петля гистерезиса необлученного и облученного LP образца при $T = 5 \text{ K}$. Различие магнитного упорядочения в необлученном и облученном LP-образцах явно проявилось при измерениях петли гистерезиса (рис. 2). После LP петля сузилась на 20%. Узкая петля свидетельствует о магнитном упорядочении и об увеличении магнитной однородности LP-образца. При этом влияние кластеров видно по фрустрации („замораживанию“ магнитных моментов) даже в больших полях (800–2600 Oe): в полях, где петля уже заканчивается, облученный LP-образец проявляет большую намагниченность, чем необлученный (рис. 2).

Намагниченность образцов, различающихся температурой роста T_S . Кластеризованное состояние структуры, изменяющееся с T_S , проявляется в магнитных измерениях. При фиксированных условиях измерений намагниченности $M(T)$ ($H = 100 \text{ Oe}$ в интервале $T = 5\text{--}300 \text{ K}$) различия в ходе кривых на рис. 3 обусловлены главным образом различием структуры для разных T_S , верхняя группа кривых с высокими $M(T) = 335\text{--}350 \text{ Gs}$ получена для пленок низкотемпературного синтеза ($T_S = 625^\circ\text{C}$), а нижняя — с низкими

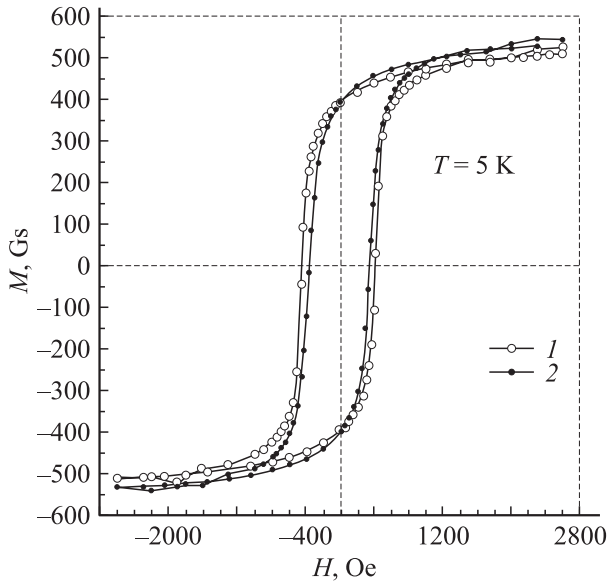


Рис. 2. Петли гистерезиса до (1) и после (2) лазерного облучения для образца с $T_S = 625^\circ\text{C}$.

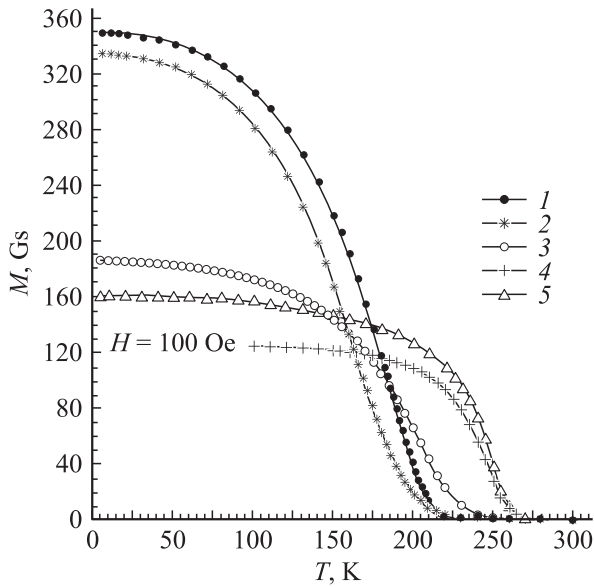


Рис. 3. Температурные зависимости намагниченности пленок LaCaMnO, различающихся температурой роста $T_S = 625$ (1, 2) и 725°C (3–5) при измерениях в поле 100 Oe. 1–3 — пленки на SiO₂/Si, 4 — на (SAT–La) 30, 5 — на (SAT–La) 22.

$M(T) = 130\text{--}190$ Gs (при 5 K) для пленок с $T_S = 725^\circ\text{C}$. Первые, однако, имеют более низкие $T_C = 205\text{--}215$ K, чем вторые (235–260 K). Различие также обусловлено особенностями кластеризованной структуры: согласно [3], с увеличением температуры роста T_S имеет место фазовый переход $R \rightarrow O$ ромбоэдрической структуры $R\bar{3}c$ в орторомбическую $Pnma$ с двухфазной ($R + O$) областью при $T_S = 650\text{--}670^\circ\text{C}$ и однофазными: R при $T_S < 650^\circ\text{C}$ и O при $T_S > 670^\circ\text{C}$.

Как следует из дифракционных картин, исследуемые образцы имеют ФМ кластеры в виде фрагментов из семейств Mn–O плоскостей R -фазы и O -фазы, формирующих (в соответствии с известными значениями длин связи Mn–O для манганитов) в интервале углов $\theta = 30\text{--}36^\circ\text{C}$ диффузные максимумы различной формы и интенсивности (рис. 4, 5). Ферромагнитные кластеры с металлической проводимостью являются составной частью анализируемых группировок. Кластеры формируются как крупномасштабные флуктуации концентрации групп Mn–O связей [7–9], реализуясь с уменьшением внутренней энергии многокомпонентной системы LaSr(Ca)MnO в процессе локального упорядочения типа химического расслоения [7].

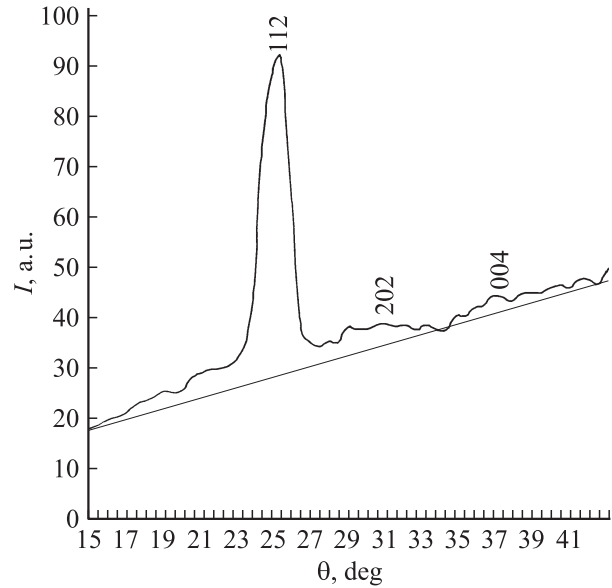


Рис. 4. Общий вид характерной дифракционной картины от монокристаллической пленки LaCaMnO.

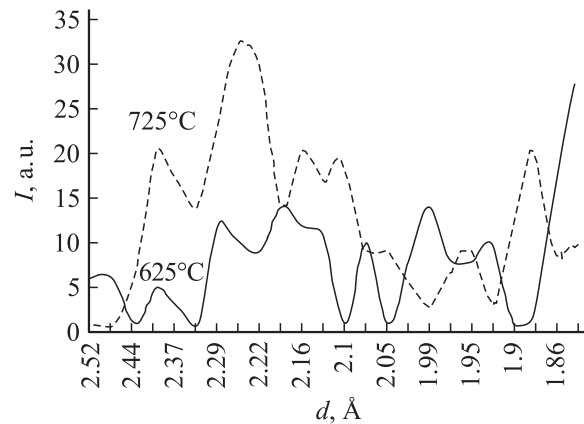


Рис. 5. Фрагменты дифракционных картин в области диффузных максимумов от кластеризованной структуры монокристаллических пленок LaCaMnO, выращенных на одинаковых подложках (SiO₂/Si), но при различных температурах ($T_S = 625$ и 725°C).

Влияние температуры роста пленок T_S на распределение плоскостей в кластеризованных областях структуры. Для анализа диффузных максимумов мы провели исследования тонкой структуры двух дифракционных областей: A_1 ($30-33^\circ$) и A_0 ($33-36^\circ$), соответствующих либо большому (A_1), либо малому (A_0) межплоскостным расстояниям. В соответствии с законом Вульфа–Брэггов $2d \sin \theta = n\lambda$ при $\lambda = \text{const}$ имеем $d \sim 1/\sin \theta$. В пленках LaCa(Sr)MnO, выращенных при $T_S = 625^\circ\text{C}$, формируется ромбоэдрическая, а при 725°C — орторомбическая фаза [3]. Для исследованных образцов в области A_1 основной вклад в интенсивность диффузного рассеяния принадлежит кластерам ромбоэдрической структуры, проявляющимся в виде отражения $(203, 20\bar{3})$ с максимумом при $\theta = 31.5-32^\circ$ (в Ст-излучении), и орторомбическим кластерам (202) ($\theta = 30.5^\circ$). В области A_0 металличность структуры для $T_S = 625^\circ\text{C}$ и 725°C обусловлена кластерами типа (400) ромбоэдрической ($\theta = 35^\circ$) и (004) орторомбической структуры ($\theta = 36.5^\circ$). Кластеризованные области этих пленок различаются не только типом атомного порядка в соответствующих семействах плоскостей, но и величиной искажений решетки, нарастающих при переходе от орторомбической ($a \neq b \neq c$; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$) к ромбоэдрической ($a = b = c$; $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma \neq 90^\circ$) фазе. Сопоставление фрагментов дифракционных максимумов от кластеризованных областей структуры образцов, различающихся T_S (рис. 5), показывает наличие нескольких особенностей.

1. В области A_1 различные формы диффузных максимумов свидетельствуют об изменениях долевого вклада каждой из фаз в суммарную интенсивность.

2. Величины интегральных интенсивностей областей A_1 и A_0 (отражающие количественное соотношение рассеивающих центров с различными величинами межплоскостных расстояний) в случае $T_S = 625^\circ\text{C}$ примерно одинаковы: $[I(A_0)/I(A_1)] = 0.9$; а для $T_S = 725^\circ\text{C}$ они существенно разные: $[I(A_0)/I(A_1)] = 0.43$.

3. Суммарные интенсивности областей A_1 и A_0 от пленок, синтезированных при высокой температуре (725°C), значительно превышают интенсивности от низкотемпературных (625°C) пленок, что означает более высокую концентрацию Mn–O кластеров в образцах с $T_S = 725^\circ\text{C}$, равную 12.4% (по сравнению с 6.7% в пленках с $T_S = 625^\circ\text{C}$). В то же время следует заметить, что не все кластеры могут давать вклад в металлическую проводимость и ферромагнитные свойства, а только те из них, в которых содержатся в сопоставимых количествах ионы Mn^{3+} и Mn^{4+} . Судя по более высокой интенсивности в области A_1 по сравнению с A_0 и учитывая длины связей Mn–O для разных зарядовых состояний Mn^{2+} , Mn^{3+} или Mn^{4+} , кривые рис. 5 позволяют заметить, что в случае $T_S = 725^\circ\text{C}$ в кластеризованной структуре явная асимметрия в соотношении разновалентных ионов марганца (плоскости в области A_0 с меньшими d соответствуют более ионизированным ионам, а в A_1 , с большими d , — менее ионизированным).

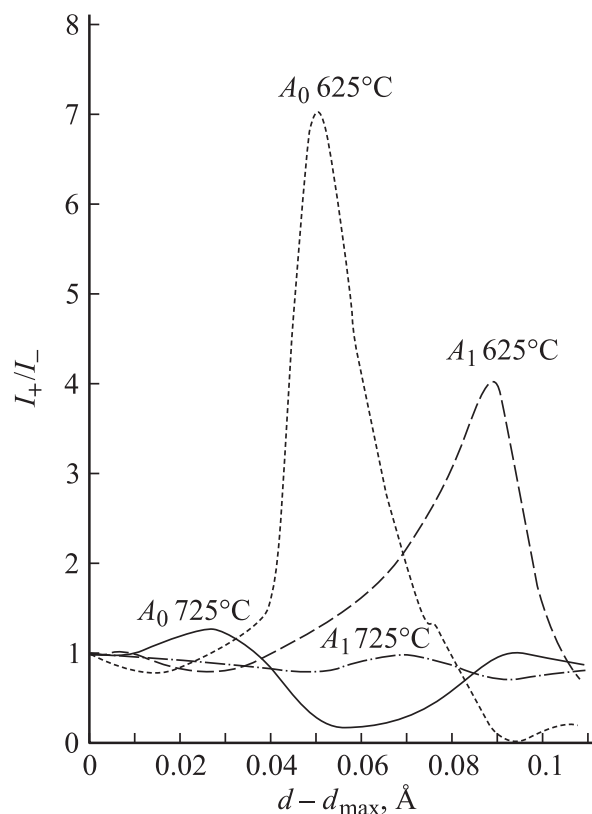


Рис. 6. Соотношение интенсивностей I_+/I_- в симметричных точках (d_+/d_-) относительно d_{\max} для дифракционных областей A_0 и A_1 от пленок LaCaMnO на SiO_2/Si с $T_S = 625$ и 725°C .

Рассмотрим различие между кластеризованными областями A_1 и A_0 по асимметрии в распределении интенсивности диффузных максимумов в областях, что характеризует распределение плоскостей по величине d слева ($d > d_{\max}$) и справа ($d < d_{\max}$) от теоретически рассчитанных центров $d_c(A_1) = 2.25 \text{ \AA}$ и $d_c(A_0) = 1.94 \text{ \AA}$, соответствующих экспериментально фиксируемому положению диффузных максимумов для перекрывающихся дифракционных отражений O - и R -фаз $(202)_O$, $(203, 20\bar{3})_R$, формирующих область A_1 , и $(400)_R$, $(004)_O$, формирующих область A_0 . Анализируя соотношения интенсивностей относительно центров с шагом в 0.01 \AA , слева (обозначено I_+) и справа (I_-), мы провели сравнение концентрации рассеивающих ионов во фрагментах плоскостей с $d > d_{\max}$ и $d < d_{\max}$ для каждой из двух кластеризованных областей различных образцов. Результаты представлены на рис. 6.

Следует обратить внимание, во-первых, на различие интервалов изменений соотношения I_+/I_- (узкий — от 0.2 до 0.3 в случае 725°C , и широкий — от 0 до 7.0 для 625°C); во-вторых, на качественные особенности сопоставляемых кривых (флуктуирующих в небольших пределах относительно средних значений для образца с $T_S = 725^\circ\text{C}$ или же односторонние, преимущественно со стороны (I_+/I_-) > 1 , для $T_S = 625^\circ\text{C}$).

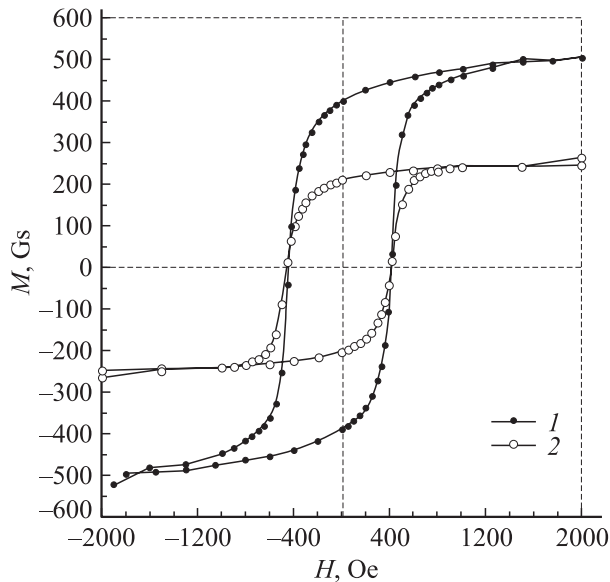


Рис. 7. Петли гистерезиса для пленок LaCaMnO, различающихся температурой роста $T_S = 625$ (1) и $T_S = 725^\circ\text{C}$ (2).

С учетом того, что интенсивность диффузного рассеяния пропорциональна числу рассеивающих центров $I_{\text{dif}} \sim N$, сравнение интервалов изменений соотношения I_+/I_- для анализируемых образцов (рис. 6) доказывает, что в случае низкотемпературного роста пленки ($T_S = 625^\circ\text{C}$) реализовался атомный порядок с наличием резких перепадов в заполнении кластеризованных областей структуры плоскостями, различающимися величинами межплоскостных расстояний d . Относительная интенсивность от группы „растянутых“ плоскостей с $d = (d_{\text{max}} + 0.06) \text{ \AA}$ в 7 раз выше по сравнению с симметричной группой „сжатых“ плоскостей с $d = (d_{\text{max}} - 0.06) \text{ \AA}$ в области A_0 и в 4 раза выше от группы плоскостей с $d = (d_{\text{max}} + 0.09) \text{ \AA}$ по сравнению с $d = (d_{\text{max}} - 0.09) \text{ \AA}$ в области A_1 . Для высокотемпературных (725°C) образцов наблюдаются более плавные, периодические изменения в микроструктуре обеих групп при небольшом перевесе „сжатых“ плоскостей с $d < d_{\text{max}}$ (преобладают значения $(I_+/I_-) < 1$).

Представленные результаты (рис. 5, 6) позволяют высказать предположения о возможных механизмах участия в магнитном упорядочении структурных объединений кластеров, проявляющихся на дифракционных картинах в виде областей A_1 и A_0 . На основании выявленных зависимостей $(I_+/I_-) = f(d_{\text{max}} - d)$ для диффузного рассеяния от пленок с $T_S = 625^\circ\text{C}$ (рис. 6), свидетельствующих о больших внутренних напряжениях и высокой анизотропии в атомно-кристаллическом строении обеих (A_0 и A_1) группах Mn–O плоскостей, можно утверждать, что в кластеризованной структуре ромбоэдрической фазы (625°C) имеются благоприятные условия для магнитного упорядочения как в случае ZFC-, так и в случае FC-измерений (рис. 1). В пленках орторомбической фазы (725°C) меньшие различия в плотности рассеивающих центров в сравниваемых

плоскостях, но они имеют противоположный характер зависимости $I(d - d_{\text{max}})$. Поэтому, когда в одной из структурных групп (например, в A_1) преобладают напряжения растяжения, в другой (A_0) — напряжения сжатия, то магнитное упорядочение во внешнем поле может начинаться при более высоких температурах, что объясняет более высокие значения температуры Кюри для пленок с $T_S = 725^\circ\text{C}$ по сравнению с T_C для $T_S = 625^\circ\text{C}$, где преобладают напряжения одного знака (рис. 1), но более низкие значения намагниченности насыщения $M(H) = \text{const}$, соответствующие 250 Gs для пленок с $T_S = 725^\circ\text{C}$ или 500 Gs для пленок с $T_S = 625^\circ\text{C}$ (рис. 7). Сильные различия кривых на рис. 7 подтверждают кластерную природу магнитных взаимодействий.

Под влиянием внешнего магнитного поля в кластерных группировках A_1 и A_0 этих образцов будет устанавливаться магнитный порядок различной ориентации (по крайней мере это кристаллографически разориентированные группы плоскостей (202) и (004), имеющие неравные интенсивности, как это видно из дифракционной картины на рис. 5), что подтверждается меньшими значениями намагниченности насыщения пленок с $T_S = 725^\circ\text{C}$, чем с $T_S = 625^\circ\text{C}$ (рис. 7), несмотря на меньшую концентрацию металлической фазы образцов, выращенных в области низких температур ($< 650^\circ\text{C}$).

Электрические свойства образцов

В зависимости от температуры роста пленок LaSrMnO и LaCaMnO наблюдаются два основных вида зависимостей электрического сопротивления от температуры. В образцах с ромбоэдрической структурой, характеризующейся наличием малых кластеров с металлической проводимостью в основной диэлектрической матрице при $T < T_{\text{crit}} = 130\text{--}160 \text{ K}$ вместо зависимостей вида $\sigma \sim e^{-(T_0/T)^{1/n}}$, свойственных закону Мотта ($n = 4$) или гранулированным системам ($n = 2$), на кривых $\rho(T)$ манганитов LaSrMnO, PrCaMnO и др. [10,11] наблюдаются участки, имеющие характер насыщения, где их температурный коэффициент сопротивления приближается к нулю, т. е. $\rho(T) = \text{const}$.

Природа участков $\rho(T) \sim \text{const}$ обусловлена превращением кластеров малых размеров с металлической проводимостью при низких температурах ($T < T_{\text{crit}}$) в систему туннельно-связанных квантовых точек с дискретным (атомоподобным) энергетическим спектром [10–17]. Наиболее вероятным механизмом считается упругое туннелирование между квантовыми точками в условиях эффекта Кондо, который обеспечивает возникновение окна в кулоновской блокаде [4]. Сам эффект $\rho(T) = \text{const}$ определяется размером кластеров D , концентрацией свободных дырок p , от которых зависит энергетический интервал между уровнями размерного квантования Δ , и расстоянием между кластерами L . Δ связана с D и плотностью состояний на уровне Ферми $N(E_F)$ формулой

$$\Delta = [D^3 \cdot N(E_F)] \simeq [D^3 p / E_F]^{-1}.$$

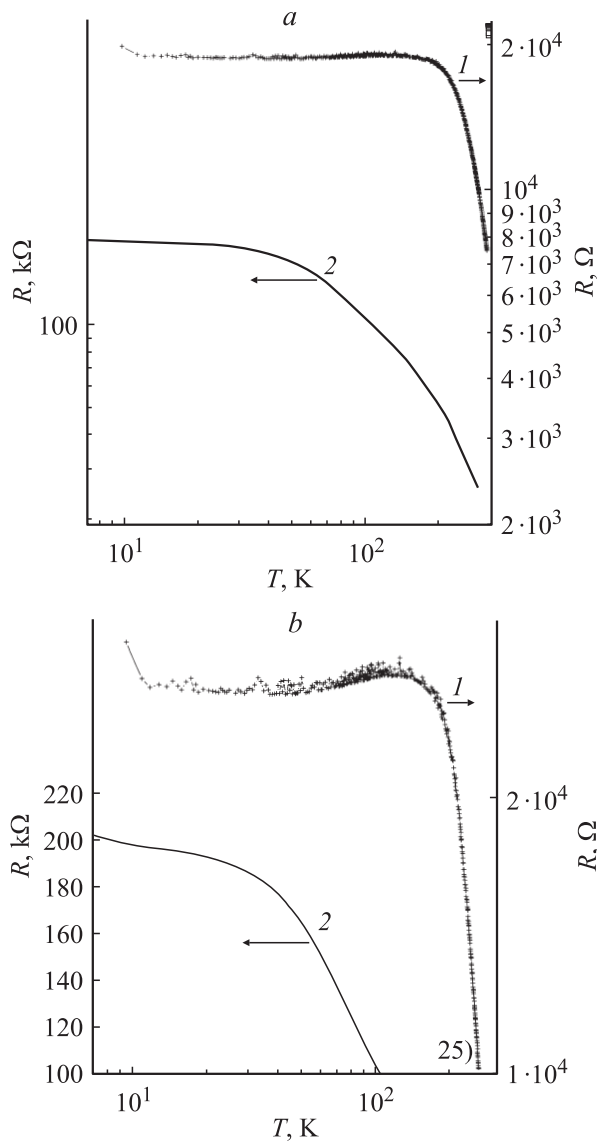


Рис. 8. *a* — температурная зависимость сопротивления для пленок LaCaMnO (1) с $T_S = 625^\circ\text{C}$ и YBaCuO (2) после лазерного облучения 5 импульсами с плотностью энергии 135 мДж/см^2 ; *b* — увеличенное изображение участков кривых 1 и 2 в области $R(T) = \text{const}$.

Используя данные о концентрации металлической фазы C_m и о среднем размере кластеров D в образцах с $T_S < 625^\circ\text{C}$, ранее были вычислены параметры квантовых точек. Так, для $C_m = 0.02\text{--}0.05$ и $D = 20\text{--}50 \text{ \AA}$ и концентрации дырок $p \sim 3 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$ имеем $\Delta = 10^{-2}\text{--}10^{-1} \text{ eV}$, что объясняет значение $T_{\text{crit}} = 160 \text{ K}$ [10].

Если для объяснения природы участка $\rho(T) = \text{const}$ взять простейшую модель, согласно которой температурная зависимость сопротивления образцов выходит на насыщение, когда тепловая энергия становится меньше расстояния между уровнями размерного квантования

$$\Delta \approx [D^3 \cdot N(E_F)]^{-1} \approx [D^3 p/E_F]^{-1} > kT,$$

то с увеличением размера кластера критическая температура должна уменьшаться. В случае малых кластеров даже в низкоомных пленках $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ ($\rho \approx 0.2 \Omega \cdot \text{см}$ на участке $\rho(T) \approx \text{const}$), выращенных при $T_S = 625^\circ\text{C}$, могут наблюдаться высокие ($\sim 180 \text{ K}$) критические температуры (рис. 8, *a*).

Повышение температуры роста до 725°C приводит к качественному изменению зависимости $R(T)$, которая вместо участка насыщения при $T < 180 \text{ K}$ приобретает привычный вид кривой с максимумом при $T = 180 \text{ K}$ и минимумом при $T = 28\text{--}30 \text{ K}$ (рис. 9). Увеличение T_S от 625 до 725°C сопровождается также и ростом сопротивления пленок в 2–8 раз в зависимости от температуры измерений. Известно, что в манганитах переход диэлектрик–металл в окрестности температуры Кюри, как правило, не реализуется и сходство зависимостей $R = R(T)$ при наличии магнитного упорядочения с поведением сопротивления металлов имеет формальный характер, а величины электропроводности существенно ниже минимальной металлической проводимости σ_{min} [18,19]. Поскольку электропроводность обусловлена гибридными p - и d -состояниями, значение σ_{min} должно находиться между 10^2 и $10^3 \Omega^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Для исследуемых пленок при $T = 290 \text{ K}$ имеем $\sigma = 15 \Omega^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ ($T_S = 625^\circ\text{C}$) и $5 \Omega^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ ($T_S = 725^\circ\text{C}$), т.е. на один-два порядка меньше ожидаемого значения σ_{min} .

Электропроводность σ пленок с $T_S = 625^\circ\text{C}$ больше по сравнению с σ для $T_S = 725^\circ\text{C}$ в 2.7 раза при $T = 290 \text{ K}$ и в 2.3 раза при $T = 5 \text{ K}$. Это говорит о том, что концентрация металлических кластеров в пленках

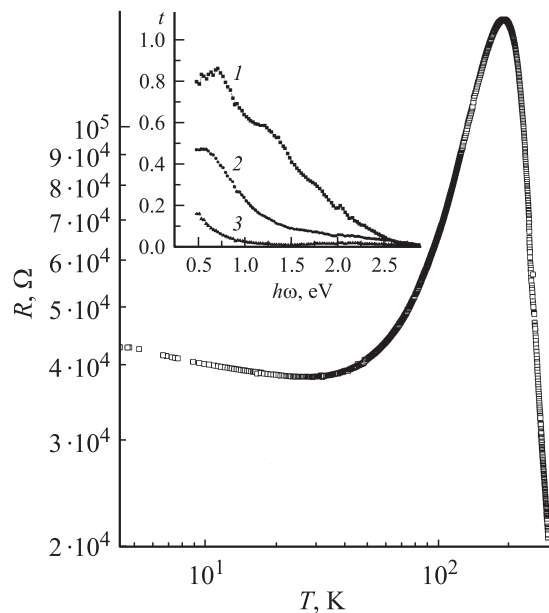


Рис. 9. Температурная зависимость сопротивления для пленки LaCaMnO с $T_S = 725^\circ\text{C}$. На вставке — спектры оптического пропускания для пленок LaSrMnO ромбоэдрической структуры ($T_S = 600^\circ\text{C}$) в исходном (1) и после лазерного облучения (2) состояниях, а также спектр для орторомбической структуры ($T_S = 730^\circ\text{C}$) (3).

с $T_S = 625^\circ\text{C}$ выше; они обеспечивают более высокие значения намагниченности при низких температурах в состоянии магнитного упорядочения (рис. 3). В то же время ромбоэдрическая структура дает более низкую температуру Кюри.

Для всех исследуемых образцов основным механизмом электропроводности в области как умеренных, так и низких температур является туннелирование. Это предположение подтверждается характером температурных зависимостей магнитосопротивления [3]: оно монотонно убывает с повышением температуры, что свойственно спин-зависящему туннелированию [20,21]. При туннелировании электрона между металлическими кластерами через высокоомные прослойки в диэлектрической матрице удельное сопротивление равно

$$\rho = \rho_0 \cdot \exp(L/L_0),$$

где L — среднее расстояние между гранулами.

Если кластеры имеют плоскую форму (толщина составляет $1/3$ от линейного размера D), то, используя экспериментально полученные величины концентрации кластеров C_m (из сравнений интегральных интенсивностей $I_{\text{clust}}/I_{\text{coh}}$), находим расстояние между кластерами

$$L = D(3C_m^{-1/3} - 1).$$

При размерах кластеров D для пленок $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ имеем следующее (см. таблицу).

Следует полагать, что механизм магнитного упорядочения в образцах с неоднородной структурой обусловлен туннельной связью между ферромагнитными кластерами в антиферромагнитной матрице. Энергия связи W снижается с увеличением расстояния между ними

$$W = W_0 \cdot e^{-(L/L_1)}.$$

Вероятность туннелирования электронов между кластерами во многом будет определяться эффектами, связанными с кулоновской блокадой, которые обуславливают электропроводность гранулированных систем [4], и также экспоненциально зависят от зарядовой энергии

$$E_c = e^2/\epsilon D,$$

где e — заряд электрона, ϵ — диэлектрическая проницаемость.

При облучении концентрация металлической фазы увеличивается почти вдвое, что должно благоприятно сказываться на магнитных свойствах образцов. Однако, как видно из таблицы, среднее расстояние между

$T_S, ^\circ\text{C}$	Состояние	$D, \text{Å}$	$C_m, \%$	$L, \text{Å}$
625	Исходное	70	6.7	49.5
625	LP	150	11.24	65.5
725	Исходное	110	12	44.6

кластерами выросло на 30%, что ослабляет магнитное взаимодействие между ними. В то же время увеличение L компенсируется уменьшением E_c и соответствующим ослаблением кулоновской блокады. В результате энергия обменного взаимодействия между кластерами увеличивается (этому способствует и рост плотности состояний, обусловленный увеличением доли орторомбической фазы по сравнению с ромбоэдрической при облучении пленок [3]).

На рис. 8, *b* для образца LaCaMnO с $T_S = 625^\circ\text{C}$ кривая $R(T)$ приведена в большем масштабе для участка $R(T) = \text{const}$ (полная зависимость $R(T)$ приведена на рис. 8, *a*). Видно, что соотношение $R(T) = \text{const}$ выполняется лишь приблизительно: на кривой имеются максимум при $T = 119.5 \text{ K}$ и минимум при $T = 34.5 \text{ K}$. Однако сопротивления в минимуме и максимуме различаются всего на 1.5%; для пленки с $T_S = 725^\circ\text{C}$ это различие составляет 500%. В области максимума $R(T)$ реализуется равновесие тепловой энергии и энергии туннельной связи между кластерами W : $kT_{\text{max}} = W$.

Таким образом, магнитное упорядочение влияет и на электропроводность системы туннельно-связанных квантовых точек, что проявляется в наличии максимума и минимума на кривых $R(T)$. Из-за дискретности энергетического спектра, когда кластеры играют роль квантовых точек, это влияние в манганитах с $T_S = 625^\circ\text{C}$ слабое, но экспериментально выявляемое. Сравнение показывает, что поведение образцов $\text{LaSr}(\text{Ca})\text{MnO}$ с магнитными кластерами, имеющих участки $\rho(T) = \text{const}$ с немонотонными изменениями $\rho(T)$, существенно отличается от поведения немагнитных пленок YBaCuO [15], для которых такой немонотонности нет (кривые 2 на рис. 8).

Сравнение спектров оптического пропускания исследуемых пленок (вставка к рис. 9) указывает на количественные и качественные различия. Следует отметить наличие участков, обусловленных поглощением свободными носителями заряда (снижение t с уменьшением $\hbar\omega < 0.8 \text{ eV}$) для пленок с ромбоэдрической структурой ($T_S = 600^\circ\text{C}$) в исходном состоянии и после лазерного облучения. В спектрах образцов с орторомбической структурой ($T_S = 730^\circ\text{C}$) этот участок не виден, поскольку для данного типа структуры механизм поглощения свободными носителями проявляется лишь при $\hbar\omega < 0.2 \text{ eV}$ [22].

Судя по величинам пропускания t в области $\hbar\omega < 0.8 \text{ eV}$, характеризующей металлическую проводимость, плотность состояний для ромбоэдрической структуры ниже по сравнению с орторомбической. При этом энергия Ферми $E_F = 0.8 \text{ eV}$ для R -фазы существенно выше, чем $E_1 \leq 0.2 \text{ eV}$ для O -фазы. Описанные ранее сужение петли гистерезиса и увеличение намагниченности насыщения образцов после лазерного облучения (рис. 2), способствующего $R \rightarrow O$ фазовому переходу [3], следует связать с увеличением плотности электронных состояний, ответственных за металлическую проводимость и ферромагнетизм.

Выводы

В результате проведенных исследований намагниченности, электропроводности и структуры монокристаллических пленок манганитов LaCa(Sr)MnO показано, что различие зависимостей $M(T)$, $M(H)$, $R(T)$ обусловлено разнообразием атомного порядка в семействах Mn–O, плоскостей металлических кластеров в диэлектрической матрице.

На основании анализа диффузного рассеяния рентгеновских лучей выявлены две структурные группы кластеров: с большими межплоскостными расстояниями $d = 2.52\text{--}2.05 \text{ \AA}$ и с малыми $d = 2.05\text{--}1.86 \text{ \AA}$ орторомбической и ромбоэдрической фаз.

С помощью детального изучения диффузного рассеяния рентгеновских лучей показано, что в пленках ромбоэдрической фазы с $T_S = 625^\circ\text{C}$ в каждой из структурных групп кластеров в 5–7 раз преобладают плоскости с $d > d_{\text{ср}}$. В пленках орторомбической фазы с $T_S = 725^\circ\text{C}$ соотношение плоскостей с $d > d_{\text{ср}}$ и $d < d_{\text{ср}}$ для обеих структурных групп кластеров имеет флуктуирующий характер.

Для системы обеих групп кластеров в манганитах имеет место принципиальное различие в их поведении: в случае с $T_S = 625^\circ\text{C}$ кластеры при низких температурах ($T < T_C$) превращаются в систему туннельно-связанных квантовых точек с дискретным энергетическим спектром (проявляясь в $R(T) = \text{const}$ на кривых $R(T)$) или же, как при $T_S = 725^\circ\text{C}$, характеризуются квазинепрерывным спектром (проявляясь в понижении сопротивления на участке активного взаимодействия электронной и магнитной подсистем $R(T) = R_{\text{max}} - R_{\text{min}}$). Для магнитных взаимодействий важнейшую роль играет туннельная связь между Mn–O кластерами.

Данная работа была частично поддержана правительством Польши (грант № PBZ-KBN-0.13/TO8/19).

Список литературы

- [1] Нагаев Э.Л. // УФН. 1996. Т. 166. № 8. С. 833–858.
- [2] Демин Р.В., Королева Л.И., Шимчак Р., Шимчак Г. // Письма в ЖЭТФ. 2002. Т. 75. Вып. 7. С. 402–406.
- [3] Самойленко З.А., Окунев В.Д., Пушенко Е.И., Дьяченко Т.А., Черенков А., Gierlowski P., Lewandowski S.J., Abal'oshev A., Klimov A., Szewczyk A. // ЖТФ. 2003. Т. 73. Вып. 2. С. 118–124.
- [4] Abeles B., Sheng Ping, Coutts M.D., Arie Y. // Adv. Phys. 1975. Vol. 24. N 3. P 407–461.
- [5] Sheng Ping and Klafter J. // Phys. Rev. 1983. Vol. B27. N 4. P. 2583–2586.
- [6] Троянчук И.О., Мантыцкая О.С., Чобот А.Н., Шимчак Г. // ЖЭТФ. 2002. Т. 122. Вып. 2 (8). С. 347–355.
- [7] Кривоглаз М.А. // Электронная структура и электронные свойства металлов и сплавов. Сб. науч. тр. Киев: Наукова думка, 1998. С. 3–30.
- [8] Красинькова М.В. // ЖТФ. 2002. Т. 72. Вып. 5. С. 30–37.
- [9] Мицек А.И. // Металлофизика и новейшие технологии. 1999. Т. 21. № 10. С. 3–22.
- [10] Окунев В.Д., Пафомов Н.Н., Исаев В.А., Дьяченко Т.А., Klimov A., Lewandowski S.J. // ФТТ. 2002. Т. 44. Вып. 1. С. 150–154.
- [11] Прохоров В.Г., Каминский Г.Г., Флис В.С., Янг Пак Ли. // ФНТ. 1999. Т. 25. № 10. С. 1060–1066.
- [12] Горбенко О.Ю., Демин Р.В., Кауль А.Р., Королева Л.И., Шимчак Р. // ФТТ. 1998. Т. 40. № 2. С. 290–294.
- [13] Гавико В.С., Архипов В.Е., Королев А.В., Найш В.Е., Муковский Я.М. // ФТТ. 1999. Т. 41. Вып. 10. С. 1060–1066.
- [14] Okunev V.D., Samoilenko Z.A., Svistunov V.M., Abal'oshev A., Dynowska E., Gierlowski P., Klimov A., Lewandowski S.J. // J. Appl. Phys. 1999. Vol. 85. N 10. P. 7282–7290.
- [15] Окунев В.Д., Самойленко З.А., Исаев В.А., Klimov A., Lewandowski S.J. // ПЖТФ. 2002. Т. 28. № 2. С. 12–20.
- [16] Глазман Л.И., Райх М.Э. // Письма в ЖЭТФ. 1988. Т. 47. С. 378.
- [17] Kikoin K., Avishai Y. // Phys. Rev. Lett. 2001. Vol. 86. P. 2090.
- [18] Мотт Н.Ф. Переходы металл–изолятор. М.: Наука, 1979. 342 с.
- [19] Мотт Н., Дэвис Э. Электронные процессы в некристаллических веществах. М.: Мир, 1982. Т. 1. 368 с.
- [20] Helman J.S., Abeles B. // Phys. Rev. Lett. 1976. Vol. 37. P. 1429.
- [21] Lee S., Hwang H.Y., Shraiman B.I., Ratcliff II W.D., Cheong S.W. // Phys. Rev. Lett. 1999. Vol. 82. P. 4508.
- [22] Лошкарева Н.Н., Сухоруков Ю.Н., Мостовщикова Е.В., Номерованная Л.В., Махнев А.А., Наумов С.В., Ганьшина Е.А., Родин И.К., Москвин А.С., Балбашов А.М. // ЖЭТФ. 2002. Т. 182. Вып. 2. С. 412–418.