

05

## Проявление самоорганизации кластеризованных структур пленок LaSrMnO в крутизне температурных зависимостей сопротивления

© З.А. Самойленко, В.Д. Окунев, Е.И. Пушенко, Н.Н. Пафомов,  
Т.А. Дьяченко, R. Szymczak, H. Szymczak, S.J. Lewandowski

Донецкий физико-технический институт НАН Украины  
Instytut Fizyki PAN,  
02-668 Warszawa, Al. Lotnikow 32/46, Poland  
E-mail: okunev@mail.fti.ac.donetsk.ua

Поступило в Редакцию 6 марта 2008 г.

Исследовано влияние атомного порядка в кластеризованной наноразмерной структуре аморфных пленок LaSrMnO на крутизну температурных зависимостей удельного сопротивления  $\rho(T)$  для участков, где  $d\rho/dT > 0$ . Показано, что высокая концентрация кластеров металлической фазы ( $C_{met} = 9\%$ ), способных к ферромагнитному упорядочению, приводит к гигантской крутизне температурной зависимости сопротивления, нормированное значение которой  $(d\rho/dT)/\rho$  достигает  $1.6 \cdot 10^4 \% \cdot K^{-1}$ , тогда как для образцов с малой концентрацией кластеров ( $C_{met} = 0.1\%$ ) и парамагнитными свойствами величина  $(d\rho/dT)/\rho$  уменьшается на 3 порядка, до  $1.7 \cdot 10^1 \% \cdot K^{-1}$ . Результаты объясняются самосогласованными изменениями трех подсистем — атомной, магнитной и электронной.

PACS: 68.55.Jk, 72.20.Mu, 73.50.Gr, 75.50.Pp

При исследовании монокристаллических пленок манганитов LaSr(Ca)MnO основное внимание привлекает нелинейная зависимость электрического сопротивления от температуры с ярко выраженными точками максимума ( $\rho_{max}$ ) и минимума ( $\rho_{min}$ ) на кривых  $\rho(T)$ . Протяженность участка  $\Delta T = T_{max} - T_{min}$  с положительным значением производной  $d\rho/dt > 0$ , а также его крутизна, как было показано в [1], определяются способностью металлических кластеров, содержащих Mn–O связи, увеличиваться за счет подстраивания атомов периферийных слоев к атомному порядку объема кластеров при магнитном

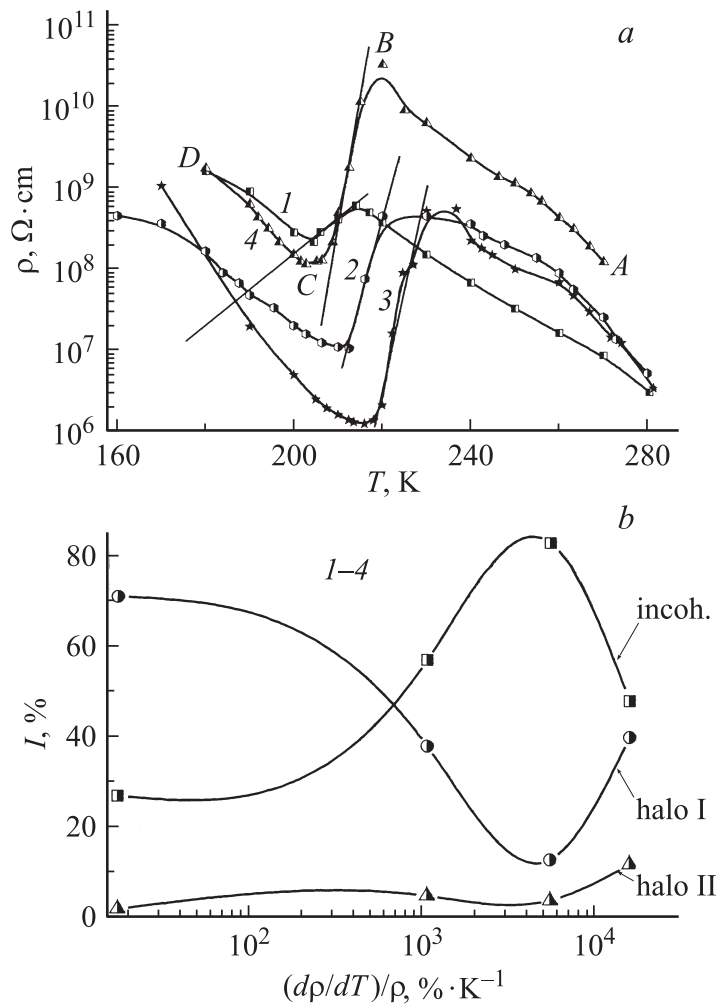
упорядочении. Для лучших пленок  $\text{LaSr}(\text{Ca})\text{MnO}$  с кристаллической структурой величина  $(d\rho/dT)/\rho$  может достигать  $25\text{--}30\% \cdot \text{K}^{-1}$  [2]. Кластеризация металлооксидов обусловлена их склонностью к фазовому разделению [3–5].

В отличие от монокристаллов, в структуре аморфных пленок отсутствует ориентирующее влияние кристаллического поля матрицы на систему кластеризованных  $\text{Mn-O}$  плоскостей. В то же время, при переходе от кристаллических пленок с дальним атомным порядком к системе наноразмерных кластеров в аморфной среде на температурных зависимостях сопротивления нами обнаружены участки с гигантскими значениями производной  $(d\rho/dT)/\rho$ , достигающими  $2 \cdot 10^4\% \cdot \text{K}^{-1}$ . Авторы провели исследование природы „гигантской крутизны“ в изменении удельного сопротивления  $(d\rho/dT)/\rho$  для серии аморфных образцов с разной величиной этого параметра.

Аморфные пленки  $\text{La}_{0,3}\text{Sr}_{0,2}\text{Mn}_{1,2}\text{O}_3$  толщиной  $1 \div 2,5 \mu\text{m}$  были выращены на стеклянных подложках методом катодного распыления мишени [6] вариацией технологических условий (плотности тока на мишени и незначительными изменениями в температуре роста в интервале  $20\text{--}200^\circ\text{C}$ ). Образцы характеризовались высоким удельным сопротивлением, измеряемым стандартным способом ( $\rho \approx 10^7\text{--}10^8 \Omega \cdot \text{cm}$  при  $T = 270 \text{ K}$ ), существенно (на 3 порядка, от  $1,7 \cdot 10^1\% \cdot \text{K}^{-1}$  до  $1,6 \cdot 10^4\% \cdot \text{K}^{-1}$ ) различаясь крутизной изменения сопротивления в интервале  $\rho_{\text{max}}\text{--}\rho_{\text{min}}$ , при этом увеличение номера образца совпадает с направлением изменения  $(d\rho/dT)/\rho$  (рис. 1, *a*).

Участки *AB* и *CD* на представленных кривых  $\rho(T)$  обусловлены эффектами кулоновской блокады при туннелировании носителей заряда между кластерами с металлической проводимостью [6,7]. В этом случае зависимость  $\rho(T)$  имеет вид:  $\rho(T) = \rho_0 \exp(W_D/kT)$ , где  $W_D$  — зарядовая энергия, зависящая от размера кластеров  $D$ :  $W_D \approx (e^2/\epsilon D)[1 - (C_m/C_m^{\text{crit}})^{1/3}]$ ;  $e$  — заряд электрона,  $\epsilon$  — диэлектрическая проницаемость и  $C_m^{\text{crit}}$  концентрация металлической фазы, соответствующая порогу протекания.

Участок *BC* на рис. 1, *a* обусловлен увеличением размера и концентрации кластеров с металлической проводимостью при охлаждении образцов [1]. Это происходит при достижении малыми кластерами критических размеров ( $\sim 30 \text{ \AA}$ ), соответствующих удвоенной толщине слоя пространственного заряда, когда они переходят из диэлектрического в металлическое состояние [6].

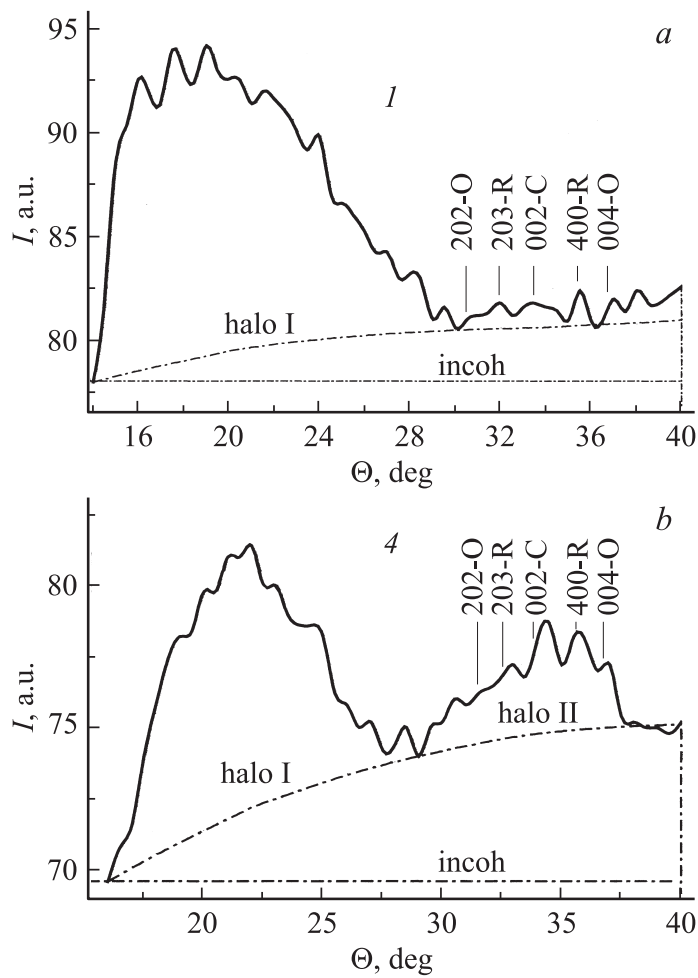


**Рис. 1.** Электрические параметры аморфных пленок LaSrMnO и их связь со структурой. *a* — температурные зависимости удельного сопротивления ( $\rho$ ) различной крутизны. Величина  $(d\rho/\rho)/\rho$  увеличивается с ростом порядкового номера, от 1  $\rightarrow$  4; *b* — характерные изменения интенсивностей когерентного и некогерентного рассеяния на дифракционных картинах от образцов № 1, ..., № 4 по мере увеличения  $(d\rho/dT)/\rho$ .

Дифракционные картины от исследуемых образцов имеют вид, типичный для аморфных структур металлооксидов [8]: гало I и гало II, возникающие при рассеянии излучения наноразмерными кластерными группировками атомов с упорядоченной структурой (с размерами  $D \sim 20-200 \text{ \AA}$ ), и фон от межкластерной разупорядоченной среды с ближним атомным порядком (масштаба  $D \sim 2 \text{ \AA}$ ). Их интенсивности определяются концентрациями соответствующих фракций структуры, влияющих на величину  $(d\rho/dT)/\rho$  (рис. 1, *b*). В результате анализа поведения интенсивностей обоих гало и фона нами показано, что увеличение крутизны зависимостей  $\rho(T)$  (рис. 1, *a*) происходит, когда концентрации межкластерной среды и кластеров проявляют нелинейную связь с параметром  $(d\rho/dT)/\rho$ , что свидетельствует о противоборстве структурных состояний (рис. 1, *b*), т.е. о фазовом переходе типа беспорядок—порядок. При этом максимальная крутизна кривой  $\rho(T)$ , выявленная для образца № 4, связана с заметным увеличением интенсивности гало II, характеризующего металлические кластеры с  $\text{Mn}^{(2\div 3)+}-\text{M}$  и  $\text{Mn}^{(3\div 4)+}-\text{O}$  связями. В то же время наблюдается примерное равенство интенсивностей некогерентного рассеяния межкластерной средой и когерентного рассеяния в виде гало I, сформированного фрагментами плоскостей, включающих связи La—O и Sr—O (рис. 1, *b*).

Проанализируем более детально дифракционные картины для образцов с наименьшей (№ 1) и наибольшей (№ 4) крутизной сопротивления  $(d\rho/dT)/\rho$  (рис. 2).

С увеличением угла дифракции сначала расположено интенсивное гало I, а далее находится более слабое гало II (рис. 2, *a* и *b*). Оба гало формируются в результате интерференции диффузного рассеяния рентгеновских лучей мелкими ( $20-30 \text{ \AA}$ ) аморфными кластерами в виде фрагментов из семейств плоскостей стабильных или метастабильных фаз. Упорядоченное строение в центральной части кластеров плавно переходит в разупорядоченную структуру периферийной зоны, сливаясь с межкластерной разупорядоченной средой. Для межкластерной среды характерным параметром является ближний атомный порядок в 2–3 координационные сферы, что на дифракционной картине проявляется в виде области некогерентного рассеяния — фона. На дифракционных картинах от исследуемых образцов видны также диффузные максимумы над гало. Эти интерференционные максимумы формируются кристаллическими кластерами, имеющими атомный порядок, приближающейся



**Рис. 2.** Дифракционные картины для образцов с минимальной (а) и максимальной (б) крутизной  $(d\rho/\rho)/\rho$ . Символами О и R обозначены соответственно орторомбическая и ромбоэдрическая фазы.

к дальнему; их размеры составляют 100–300 Å. Кристаллические кластеры имеют более совершенный и протяженный атомный порядок, поэтому представляют собой области, в которых подвижность носителей

заряда и магнитные моменты приближаются к значениям для кристалла. Рассмотрим подробнее поведение этих структурных групп в изучаемых образцах.

Вклад в ферромагнитную фазу с металлической проводимостью следует ожидать от атомных группировок с Mn–O связями, формирующими гало II. Наилучшую согласованность в осуществлении коллективных актов туннелирования при участии системы металлических кластеров, с резким снижением  $\Delta\rho/\Delta T$ , проявляет структура № 4 (рис. 2, *b*). Ее отличительной особенностью является наличие не только кристаллических кластеров, формирующих диффузные максимумы над гало II, но и аморфных кластеров, образующих при интерференции рассеянного рентгеновского излучения само гало II. Аморфные кластеры имеют более плавные и поэтому легче перестраивающиеся при внешних воздействиях (температуры, магнитного поля) подвижные границы. Эти кластеры при увеличении размера критических значений [6] способны переходить в состояние с металлической проводимостью с понижением температуры. Увеличение количества металлических кластеров при охлаждении образцов играет основную роль в возникновении участка  $d\rho/dT > 0$ , поскольку сопротивление образцов, обусловленное туннелированием электронов между кластерами с металлической проводимостью, экспоненциально уменьшается с уменьшением среднего расстояния ( $L$ ) между ними,  $\rho = \rho_0 \exp(L/L_0)$ , где  $L_0$  — постоянная, имеющая размерность длины и зависящая от типа материала. Для пленок LaSrMnO значение  $L_0 = 12.5 \text{ \AA}$  [7]. Величина  $L$ , в свою очередь, определяется размерами кластеров  $D$  и концентрацией металлической фазы  $C_m$  [1]:

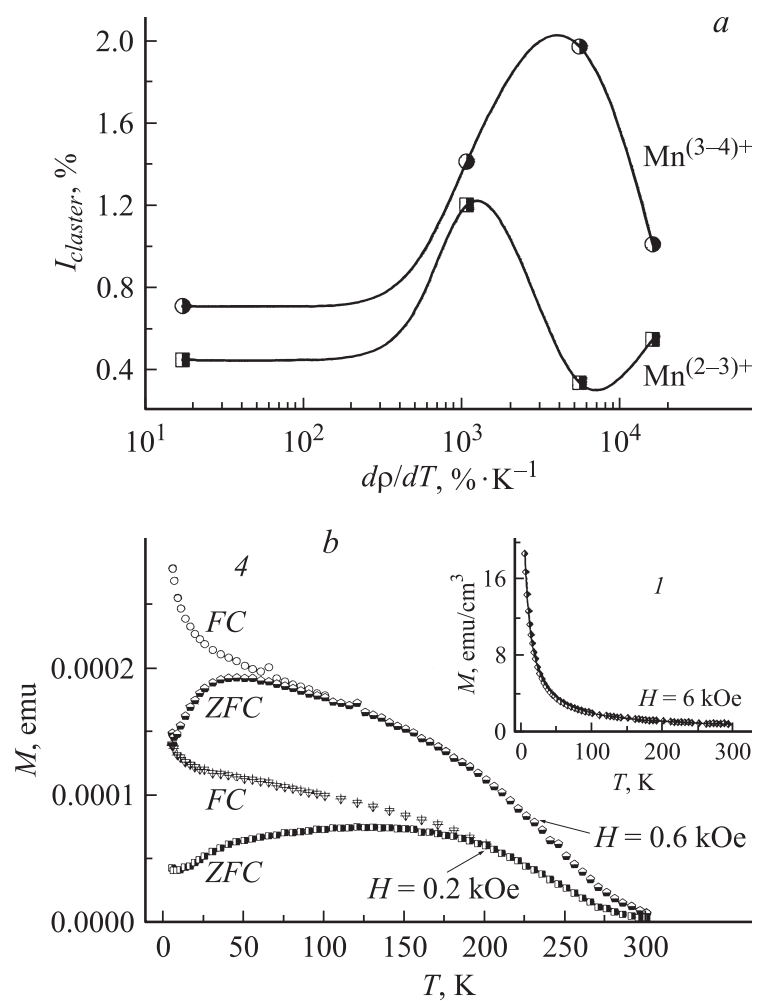
$$L = D[(3C_m)^{-1/3} - 1]. \quad (1)$$

Скорость изменения сопротивления с температурой будет определяться, в основном, количеством мелких кластеров, которых много. В то же время магнитный порядок, без которого возникновение участка с  $d\rho/dT > 0$  невозможно, будет определяться главным образом наиболее крупными кластерами. Поэтому взаимодействие атомной, электронной и магнитной подсистем, результатом которого является гигантское значение  $(d\rho/dT)/\rho = 1.6 \cdot 10^4 \% \cdot \text{K}^{-1}$ , оказывается наиболее эффективным при наличии всех трех разноразмерных структурных функций. Образцы в этом случае легко перестраивают свою кластеризованную структуру с изменением внешних условий.

В работе проведены исследования тонкой структуры диффузных максимумов от „металлических“ кластеров с разновалентным марганцем, способных приобретать ферромагнитные свойства. С учетом влияния зарядового состояния марганца на длину Mn–O связи при переходе от  $Mn^{2+}$  к  $Mn^{4+}$  [3,9] и положений диффузных максимумов на дифракционной картине [10], оценивались интегральные интенсивности отражений (202)O и (203)R для  $Mn^{(2\div 3)+}$  и (400)R и (004)O для  $Mn^{(3\div 4)+}$  в общей интенсивности рассеяния. Было обнаружено, что для образцов с малой крутизной  $\rho(T)$  концентрации кластеров с ионами  $Mn^{(2\div 3)+}$  и  $Mn^{(3\div 4)+}$  слабо различаются (рис. 3, а, точки для образца № 1 с величиной  $(d\rho/dT)/\rho = 1.7 \cdot 10^1 \% \cdot K^{-1}$ ). Однако при переходе к образцам, у которых  $(d\rho/dT)/\rho = 5.47 \cdot 10^3 \% \cdot K^{-1}$ , имеет место резкое разделение кластеров этих двух марганцевых групп по концентрации, с увеличением долевого содержания кластеров с высокоионизированным марганцем  $Mn^{(3\div 4)+}$  по сравнению с концентрацией кластеров, содержащих  $Mn^{(2\div 3)+}$  (рис. 3, а). В указанной критической точке достигается максимальное соотношение интенсивностей соответствующих диффузных максимумов  $[I(Mn^{(3\div 4)+})/I(Mn^{(2\div 3)+})] = 3.64$ . Этот результат показывает, что увеличению крутизны температурных зависимостей сопротивления ( $\Delta\rho/\Delta T$ ) способствует не только разделение кластеров по зарядовым состояниям марганца ( $Mn^{(2\div 3)+}$  или  $Mn^{(3\div 4)+}$ ), но и доминирующее (двух- или трехкратное) присутствие кластеров с высокоионизированными ионами марганца  $Mn^{(3\div 4)+}$ .

Как показали исследования магнитных свойств образцов, при малой концентрации кластеров с Mn–O связями и слабом концентрационном различии кластеров с низко- и высокоионизированным марганцем, характерном для образцов с малой крутизной зависимости  $\rho(T)$ , температурная кривая намагниченности имеет вид, типичный для парамагнетиков (кривая на вставке к рис. 3, б). В то же время, при значительной концентрации кластеров, содержащих ионы  $Mn^{(3\div 4)+}$ , для образцов с высокими значениями  $(d\rho/dT)/\rho = 1.6 \cdot 10^4 \% \cdot K^{-1}$  на кривых намагниченности  $M(T)$  имеются признаки, характерные для материалов с ферромагнитным взаимодействием [11,12] (рис. 3, б).

Таким образом, проведенные исследования позволяют сделать вывод, что крутизна температурных зависимостей сопротивления ( $\Delta\rho/\Delta T$ ) для исследованных аморфных пленок LaSrMnO определяется самосогласованностью в изменении трех подсистем: атомной, электронной и магнитной и проявляется при снижении температуры ниже  $T_{max}$ , кото-



**Рис. 3.** Интенсивности диффузных максимумов от кластеров, различающихся зарядовым состоянием марганца, с ионами  $Mn^{(2-3)+}$  и  $Mn^{(3-4)+}$  (a) и температурные кривые намагниченности для образцов с пологой (кривая 1) и крутой (кривые 4) зависимостями  $\rho(T)$  (b).



рая несколько меньше температуры Кюри [7]. Магнитное упорядочение при участии ионов разновалентного марганца,  $Mn^{(2\pm 3)+}$  и особенно  $Mn^{(3\pm 4)+}$ , способствует увеличению объемных долей порядка в атомной структуре кластеров за счет беспорядка в их периферийных областях, с последующим подстраиванием атомов к кластерам из межкластерной среды. Увеличение размеров и концентрации металлических кластеров вызывает рост объема ферромагнитной фазы, совершенствование магнитного порядка и очередные изменения в атомной подсистеме. Наиболее значительную роль здесь играет увеличение аморфных кластеров до критических размеров и превращение их в кластеры с металлической проводимостью. Совершенствование атомного порядка в периферийных областях кластеров способствует делокализации электронных состояний и соответствующему увеличению концентрации свободных дырок, достаточной для локальной металлической проводимости. Быстрое уменьшение средних расстояний между металлическими кластерами, в соответствии с формулой (1), при туннельном механизме проводимости приводит к резкому (экспоненциальному) увеличению электропроводности  $\sigma = 1/\rho = \sigma_0 \exp(-L/L_0)$  образцов, хотя они и продолжают оставаться в диэлектрическом состоянии. Даже в области минимумов на кривых  $\rho(T)$  величина  $\sigma$  остается на 8–11 порядков меньше минимума металлической проводимости (рис. 1, а).

Работа частично поддержана грантами № 202 058 32/1202 и PBZ-KBN-115/T08/2004 Польского министерства науки.

## Список литературы

- [1] Okunev V.D., Samoilenko Z.A., Pafomov N.N., Plehov A.L., Szymczak R., Baran M., Szymczak H., Lewandowski S.J., Geirlowski P., Abal'oshev A. // Phys. Lett. A 2004. V. 332. N 3–4. P. 275–285.
- [2] Daoudi K., Tsuchiya T., Yamaguchi I., Manabe T., Mizuta S., Kumagai T. // J. Appl. Phys. 2005. V. 98. N 1. P. 013 507.
- [3] Coey J.M.D., Viret M.S. von Molnar // Adv. Phys. 1999. V. 48. N 2. P. 167–293.
- [4] Горьков Л.П. // УФН. 1998. Т. 168. № 6. С. 665–671.
- [5] Ishcuk V.M., Sobolev V.L. // J. Appl. Phys. 2002. V. 92. N 4. P. 2086.
- [6] Okunev V.D., Samoilenko Z.A., Pafomov N.N., D'yachenko T.A., Plehov A.L., Szymczak R., Baran M., Szymczak H., Lewandowski S.J. // Phys. Lett. A. 2005. V. 346. N 1–3. P. 232–242.

- [7] *Okunev V.D., Szymczak R., Baran M., Szymczak H., Gierlowski P.* // Phys. Rev. 2006. V. 74. N 1. P. 014404.
- [8] *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. V. 85. N 10. P. 7282–7290.
- [9] *Goodenough J.B., Zhou J.S., Rivadulla F., Winker E. J.* // Solid. State Chem. 2003. V. 175. N 1. P. 116–123.
- [10] *Samoilenko Z.A., Okunev V.D., Pushenko E.I., Pafomov N.N., Szymczak R., Szymczak H., Lewandowski S.J.* // J. Phys. Condens. Matter. 2007. V. 19. N 19. P. 196218.
- [11] *Rakhmanov A.L., Kugel K.I., Blanter Ya.M., Kagan M.Yu.* // Phys. Rev. B. 2001. V. 63. N 17. P. 174424.
- [12] *Кaгaн M.Ю., Кyгeль K.И.* // УФН. 2001. Т. 171. № 6. С. 577–596.