

05

Проводимость $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{3-\delta}$ пленок при малых отклонениях от стехиометрического состава по кислороду

© В.Н. Варюхин, Ю.В. Медведев, Ю.М. Николаенко, А.Б. Мухин,
Б.В. Беляев, В.А. Грицких, И.В. Жихарев, С.В. Кара-Мурза,
Н.В. Корчикова, А.А. Тихий

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

Луганский национальный университет им. Т. Шевченко, Украина
E-mail: nik@kinetic.ac.donetsk.ua

Поступило в Редакцию 4 мая 2009 г.

Изучена динамика транспортных и оптических характеристик эпитаксиальных $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{3-\delta}$ (LSMO) пленок при изменении кислородного дефицита в процессе многоступенчатой процедуры отжига. Предложена иерархическая схема оценки дефектности материала пленок исходя из минимальной величины проводимости ($\sigma_{dc}(T)$), измеренной на постоянном токе, а также диапазона ее температурного изменения. Установлено, что величина оптической проводимости (σ_{opt}) при энергии кванта излучения 2 eV является предельно достижимой для минимальной величины $\sigma_{dc}(T)$ в бездефицитной по кислороду пленке. Последний вывод не противоречит данным более ранних оптических исследований и согласуется с представлениями о действующих механизмах проводимости.

PACS: 75.30.Vn, 78.20.Ci

В твердых растворах манганита наблюдается целый ряд физических явлений, которые невозможно было предсказать априори исходя из структуры и атомного состава материала [1,2]. Поэтому, несмотря на давнюю историю вопроса [3], значительные продвижения в технологии производства и понимании свойств манганитов были достигнуты только за последнее десятилетие, благодаря применению современных методов. К актуальным вопросам в настоящее время следует отнести необходимость более глубокого понимания роли структурных особенно-

стей материала в формировании макроскопических свойств. Для этого нужны совершенные объекты исследования и методы контроля качества материала. Кроме фундаментальных аспектов это важно для решения и прикладных задач, в частности задачи по усовершенствованию болометров, работающих при комнатной температуре [4,5].

При составах $x = 0.2-0.45$ фазовая диаграмма $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ по температуре разделена на две области [1,2]. В низкотемпературной области реализуется ферромагнитное (ФМ) состояние с высокой проводимостью, а в относительно высокотемпературной — парамагнитное (ПМ) состояние. ПМ фаза при составах $x < 0.26$ характеризуется авторами [1] как ПМ-изолятор, а при $x > 0.26$ как ПМ-металл. В качестве количественного критерия металлического состояния обычно используется значение минимальной моттовской проводимости [6–8].

Температурная зависимость электрического сопротивления (R) LSMO при составе $x = 0.3$ имеет форму пика с максимумом в точке T_m . Для монокристаллов и высококачественных пленок температура T_m близка к температуре (T_c) магнитного фазового перехода из ФМ- в ПМ-состояние. Величина T_m зависит от состава твердого раствора (x) и от кислородного индекса δ . При $x = 0.3$ максимально достижимой величиной T_c является $T = 360-380$ К [1,9]. Кислородный дефицит вызывает снижение T_c и рост R . Диапазон изменения сопротивления может составлять 7 порядков величины при изменении δ от 0 до 0.16 [9]. Причина такой зависимости обычно объясняется изменением концентрации несобственных носителей заряда, которую оценивают исходя из соображений локальной электронейтральности. Т.е. источником носителей заряда являются ионы замещения — Sr^{+2} , а каждая вакансия кислорода уменьшает количество несобственных дырок на две.

Вторая сторона вопроса — это структурная неустойчивость манганитов к образованию фазовой гетерогенности [1,2]. Отметим успешность кластерных моделей, описывающих все наблюдаемые подробности с позиции пространственно-неоднородной среды в пленках с избыточным содержанием Mn [6,7]. К успеху кластерной модели следует отнести объяснение проблемного для теории низкотемпературного минимума $R(T)$ с помощью явления кулоновской блокады. Высокая чувствительность σ_{dc} к структурным дефектам объясняет разброс этих данных в литературе и в то же время указывает на возможность ее использования для классификации пленок по качеству материала. Учитывая немонотонность зависимости, большой диапазон изменения

и отсутствие универсального описания формы кривой $\sigma_{dc}(T)$, этот подход пока не обеспечивает количественной характеристики. Для качественной оценки обычно проверяется соответствие фазовым диаграммам температур T_m и T_c , иногда обсуждается диапазон изменения $R(T)$, добавим также возможность проверки кривой $R(T)$ на наличие низкотемпературного минимума как свидетельства кластеризованной структуры. Действительно, в самых низкоомных пленках низкотемпературного минимума сопротивления не наблюдается [8].

Практически полезная диаграмма, связывающая температуру T_m с составом и кислородным индексом LSMO была построена авторами работы [9]. Дело в том, что небольшие отклонения от стехиометрического состава по кислороду в пленках трудно контролировать прямыми методами. В то же время температура T_m хотя и отличается от T_c , но все-таки остается близкой по величине даже в пленках с кластеризованной структурой [7]. Т.е. характеристики, определяемые магнитными взаимодействиями, менее чувствительны к дефектам, ограничивающим проводимость. Об этом также свидетельствует возможность достижения высоких значений T_c в керамических образцах. Поведение проводимости более сложное и требует дополнительных исследований в зависимости от дефектности структуры. В этой работе мы сообщаем о результатах параллельных исследований σ_{dc} и σ_{opt} в пленках $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{3-\delta}$, подвергнутых многократной процедуре отжига.

Пленки получены методом магнетронного распыления керамической мишени на нагретую до $T = 750^\circ\text{C}$ монокристаллическую подложку SrTiO_3 (100) в атмосфере газовой смеси аргон-кислород. При выбранных режимах эпитаксиального роста LSMO полученные пленки характеризуются небольшим кислородным дефицитом, который затем устраняется с помощью дополнительного отжига при температуре 900°C в кислородсодержащей атмосфере. Для измерений на постоянном токе использовался 4-зондовый метод. Оптические измерения проводились с помощью нуль-эллипсометра, построенного по схеме „поляризатор–компенсатор–образец–анализатор“ [10,11] на длине волны гелий-неонового лазера 632.8 nm.

Эллипсометрическим исследованиям подвергалась неотожженная пленка LSMO (F6-4) на подложке SrTiO_3 с размером поверхности 10×10 mm. Измерения проводились для четырех точек, расположенных в центре квадрата (точка 1) и на периферии (точки 2–4). Локальность измерений составляла $0.5\text{--}1$ mm², ошибка в измерениях

Результаты эллипсометрических измерений

Номер точки	n	k	d , nm	σ_{opt} , $(\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$	$R_{\square}^{(opt)}$, Ω
1	2.06	0.67	115	787	110
2	2.07	0.74	126	793	100
3	2.04	0.75	117	793	108
4	2.07	0.73	115	787	110

n — эффективный показатель преломления, k — коэффициент экстинкции, d — толщина пленки, $R_{\square}^{(opt)} = (\sigma_{opt} \cdot d)^{-1}$.

показателя преломления (n) и коэффициента экстинкции (k) не превышала 5%. Из результатов измерений, представленных в таблице, видно, что исследованная пленка однородна как по толщине, так и по составу. Измерения на сканирующем электронном микроскопе показали фазовую однородность материала пленки в субмикронном масштабе. В то же время мы обнаружили значительное, более чем на порядок, различие между значениями проводимости, измеренной на постоянном токе и полученной из оптических измерений. Для получения полной картины был проведен многостадийный отжиг пленочной структуры. Динамика изменений $R_{\square}(T)$ приведена на рис. 1. В соответствии с фазовой диаграммой из работы [9], связывающей значения кислородного индекса с температурой перехода T_m , изменение кислородного дефицита происходило в пределах от $\delta = 0.066$ до $\delta = 0$. Прямой контроль изменений содержания кислорода в пленке до и после отжига с помощью сканирующего электронного микроскопа (JSM-6490LV) не противоречит приведенным данным.

На рис. 2, а приведена схема изменений проводимости $\sigma_{dc}(T)$ при температуре $T = 100$ К и при $T = T_m$, т.е. в точке ее температурного минимума, в зависимости от кислородного индекса. На схеме также приведено пороговое значение проводимости, выше которого проводимость имеет металлический характер. Два значения $\sigma_{min} = 300$ и $500 (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ отражают различие оценок в работах [7,8] и тот факт, что граница не является четкой. Значение $\sigma_{cl} = 100(\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$, отделяющее сверху область кластеризованной структуры, получено из обобщения данных работы [7]. Как видно, $\sigma_{dc}(T_m)$ сильно зависит от кислородного индекса и переход ФМ–ПМ металл реализуется только

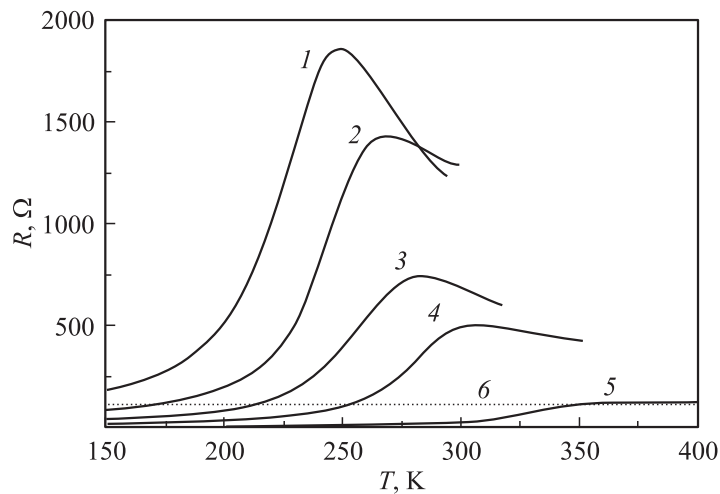


Рис. 1. Температурные зависимости сопротивления LSMO пленки (F6-4): 1 — неотожженная пленка, 2–5 — $R_{\square}(T)$ после каждой из 4 процедур отжига при $T = 900^{\circ}\text{C}$ в течение 2, 3, 2, 8 h, 6 — $R^{(opt)}$.

при $\delta < 0.01$, а при $\delta > 0.06$ вблизи T_m возникает кластеризованная структура. Обратим внимание на температурный диапазон изменения $\sigma_{dc}(T)$ (рис. 2, b). В пленках с кластеризованной структурой соотношение между максимальной и минимальной проводимостью составляет небольшую величину 2–3 [7]. Вблизи границы σ_{cl} отношение $\sigma_{dc}(100\text{K})/\sigma_{dc}(T_m)$ вырастает до 17 при $\delta = 0.066$ и далее быстро растет до 54 при $\delta = 0.05$. А вот при $\delta = 0$ диапазон изменения опять становится меньше, около 35, причем изменяется форма кривой $R(T)$. Максимум в точке T_m становится плохо выраженным. Ключевой причиной таких изменений является переход $\sigma_{dc}(T_m)$ в область „металлической“ проводимости, что вызвано понижением дефектности и соответственно уменьшением концентрации локализованных состояний. О наличии локализованных состояний в манганитах свидетельствуют многие оптические исследования, см. например, [8]. Энергетический спектр зоны представляет собой интервал проводящих состояний, ограниченных полосой локализованных. В окрестности T_c снимается так называемое хундовское спиновое расщепление зоны, и плотность

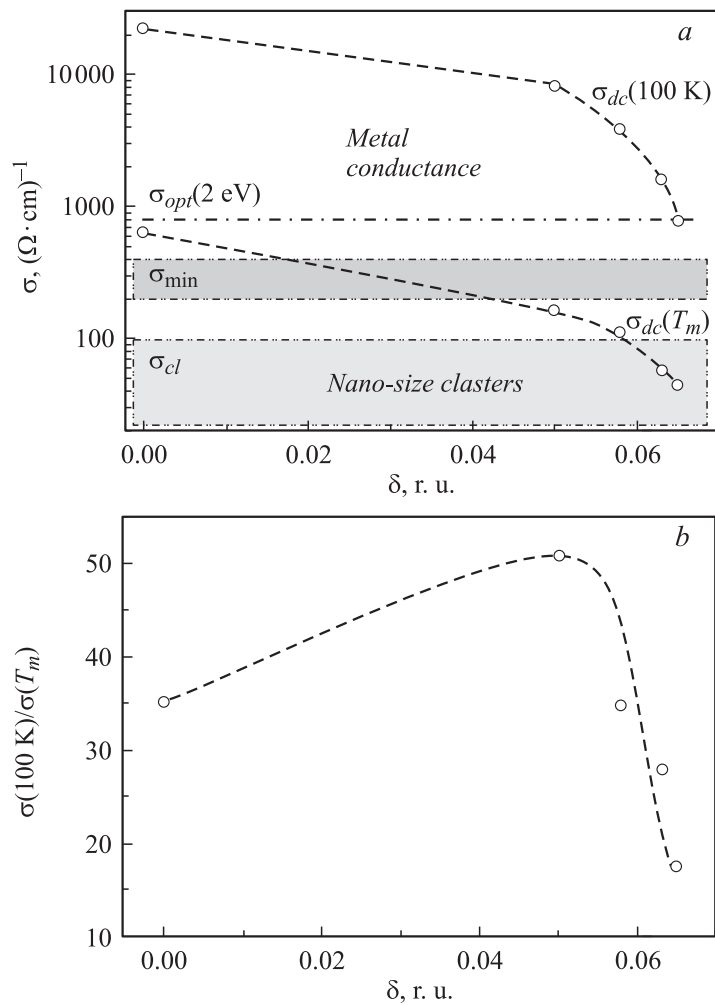


Рис. 2. *a* — схема изменений минимальной проводимости на постоянном токе $\sigma_{dc}(T_m)$ и $\sigma_{dc}(T = 100 \text{ K})$ пленки LSMO в зависимости от кислородного индекса: σ_{cl} — пороговое значение применимости кластерной модели [7], σ_{min} — моттовский критерий минимальной металлической проводимости, оценки из работ [7,8], $\sigma_{opt}(2 \text{ eV})$ — данные этой работы. *b* — диапазон относительного температурного изменения проводимости при различных значениях кислородного индекса.

заполненных локализованных состояний возрастает вдвое. Соответственно диапазон изменения проводимости вблизи T_m определяется соотношением концентраций проводящих и локализованных состояний. Если же концентрация локализованных состояний мала, как в нашем случае при $\delta = 0$, то максимум становится плохо выраженным.

Вернемся теперь к оптической проводимости. Соответствие значений σ_{dc} и σ_{opt} в интервале температур $T = 10-300$ К ранее наблюдали авторы работы [8] только при низких энергиях кванта излучения ($W \sim 2.5 \cdot 10^{-3}$ eV). При $W = 0.2-0.8$ eV амплитуда температурных изменений σ_{opt} уменьшается и практически исчезает в области $W = 1-2$ eV, что согласуется с результатами наших измерений и свидетельствует об относительно узкой энергетической полосе активных состояний, ответственных за транспорт на постоянном токе. При анализе оптических спектров поглощение в области энергий $1-2$ eV относят к внутривозонному поляронному механизму. По данным оптических исследований [8] энергетический зазор между e_{2g} -зоной Mn и заполненной зоной O_{2p} кислорода составляет порядка 1.5 eV. Поэтому при $W = 2$ eV e_{2g} -зона всегда будет частично заполнена. Вклад в оптическую проводимость дают все заполненные состояния, включая локализованные, что и объясняет независимость σ_{opt} от кислородного индекса. Величина σ_{opt} оказывается немного выше, но все-таки близкой к значению $\sigma_{dc}(T_m)$ при $\delta = 0$. Т.е. σ_{opt} дает некоторое предельное значение проводимости по e_{2g} -зоне в точке перехода из ФМ в ПМ состояние. Отметим, что это в принципе согласуется с существующими представлениями о переходе, с повышением температуры выше T_m , от смешанного механизма проводимости, связанного с двойным обменом, к чисто поляронному.

Список литературы

- [1] Dagotto E., Hotta T., Moreo A. // Physics Reports. 2001. V. 344. P. 1–153.
- [2] Локтев В.М., Погорелов Ю.Г. // ФНТ. 2000. 26. С. 231–261.
- [3] Zener C. // Phys. Rev. 1951. V. 82. P. 403–405.
- [4] Медведев Ю.В., Николаенко Ю.М., Гришин А.М., Харцев С.И. // ЖТФ. 2002. Т. 72. С. 117–124.
- [5] Lissauskas A., Khartsev S.I., Grishin A. // Appl. Phys. Lett. 2000. V. 77. N 5. P. 756–758.

- [6] *Окунев В.Д., Самойленко З.А., Шимчак Р., Левандовский С.И.* // ЖЭТФ. 2005. Т. 128. № 1. С. 150–167.
- [7] *Okunev V.D., Szymczak R., Baran M., Szymczak H., Giertowski P.* // Phys. Rev. B. 2006. V. 74. P. 014404.
- [8] *Quijada M., Cerne J., Simpson J.R., Drew H.D., Ahn K.H., Milis A.J., Shreekala R., Ramesh R., Rajtswari M., Venjatesan T.* // Phys. Rev. B. 1998. V. 58. N 24. P. 16093–16102.
- [9] *Байков Ю.М., Никулин Е.И., Мелех Б.Т., Егоров В.М.* // ФТТ. 2004. Т. 46. В. 11. С. 2018–2024.
- [10] *Горшков М.М.* Эллипсометрия. М.: Сов. радио, 1974. 200 с.
- [11] *Kara-Myrza S.V., Belyaev B.V., Gritskin V.A., Zhiharev I.V., Korshikova N.V., Naumenko D.A., Prudnikov A.M.* // Func. Mat. 2007. V. 14. N 1. P. 109–113.