

06;07;11;12

Изменение электрофизических свойств эпитаксиальных пленок $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ в процессе вторичной рекристаллизации

© Ю.А. Бойков,¹ Т. Клаесон,² А.Ю. Бойков³¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
194021 Санкт-Петербург, Россия² Чалмекский технический университет,
S-41296 Гетеборг, Швеция³ Санкт-Петербургский государственный университет,
198904 Санкт-Петербург, Россия
e-mail: Ya.Boikov@shuvpor.rssi.ru

(Поступило в Редакцию 16 октября 2000 г.)

Метод лазерного испарения был использован для выращивания эпитаксиальных пленок $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ на подложке $(\text{LaAlO}_3)_{0.3} + (\text{Sr}_2\text{AlTaO}_6)_{0.7}$. Выращенные пленки $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ состояли из монокристаллических блоков, которые были четко ориентированы как азимутально, так и в плоскости подложки. В процессе термообработки манганитных пленок в атмосфере кислорода происходило совершенствование микроструктуры пленок как в объеме монокристаллических блоков, так и в области межблочных прослоек. Максимальные значения температурного коэффициента сопротивления для пленок $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ после термообработки возрастали почти в два раза, в то время как увеличение магнетосопротивления не превышало 10%.

Введение

Значительный интерес к пленкам перовскитоподобных манганитов $(\text{La}, \text{Nd})_{1-x}\text{R}_x\text{MnO}_3$, где R — Ca, Sr, Ba, Pb, Sn, обусловлен перспективностью их использования в головках для считывания информации с магнитных дисков и в болометрах [1,2]. Аномально высокие значения магнетосопротивления MR и температурного коэффициента сопротивления β в пленках $(\text{La}, \text{Nd})_{1-x}\text{R}_x\text{MnO}_3$ наблюдаются при температурах, близких к температуре ферромагнитного фазового перехода T_C . T_C в $(\text{La}, \text{Nd})_{1-x}\text{R}_x\text{MnO}_3$ зависит от x в химической формуле [3], резко убывает при дефиците кислорода в образце [4], возрастает в магнитном поле и в условиях гидростатического сжатия [5,6]. Среди обширной группы перовскитоподобных манганитов особое внимание привлекают те из них, для которых T_C близка к 300 К. Максимальные значения MR и β для пленок твердого раствора $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ (LCMO) стехиометрического состава наблюдаются в температурном интервале 255–275 К [1,5]. При легировании LCMO серебром максимум на зависимости $MR(T)$ удавалось сместить на 20–30 К в сторону высоких температур [7]. В ряде работ [2,5] отмечалось существенное влияние термообработки в атмосфере кислорода на параметры пленок и керамических объемных образцов $\text{La}_{1-x}\text{R}_x\text{MnO}_3$. До сих пор, однако, нет систематических данных о влиянии микроструктуры пленок $\text{La}_{1-x}\text{R}_x\text{MnO}_3$ на характер зависимости их сопротивления от магнитного поля и температуры. Четко не установлено влияние границ зерен на параметры керамических и эпитаксиальных тонких пленок. В [5] отмечается возможность "шунтирования" объема кристаллических зерен областями,

прилегающими к границам зерен, в то время как в [1] говорится о дополнительном сопротивлении межкристаллитных прослоек, включенном последовательно с сопротивлением, соответствующим зернам.

Данная работа посвящена анализу механизмов, ответственных за изменение свойств эпитаксиальных пленок LCMO в процессе их термообработки в атмосфере кислорода.

Эксперимент

Метод лазерного испарения (Comrex 100 KrF, $\lambda = 248$ nm, $\tau = 30$ ns) был использован для выращивания пленок LCMO на полированной подложке $(\text{LaAlO}_3)_{0.3} + (\text{Sr}_2\text{AlTaO}_6)_{0.7}$ (LSATO) с ориентацией (100). Испарение исходной керамической мишени LCMO проводилось при давлении кислорода $P_0 = 0.5$ mbar. Плотность лазерного излучения на поверхности мишени равнялась 2.0 J/cm². Пленки LCMO толщиной $d = 150$ nm выращивались на (100)LSATO при температуре $T_s = 780^\circ\text{C}$. После исследования структуры и электрофизических параметров пленки подвергались термообработке в атмосфере кислорода ($T = 850^\circ\text{C}$, $P_0 = 1$ atm, $t = 60$ min).

Структура и фазовый состав выращенных пленок LCMO контролировались с использованием рентгеновских методов (Philips X'pert MRD, $\text{CuK}\alpha$, $\omega/2\theta$ - и ϕ -сканы, кривые качания). Для определения параметров элементарной ячейки манганитной пленки в плоскости подложки a_{\parallel} и вдоль нормали к ее поверхности a_{\perp} подложка во время записи дифрактограммы фиксировалась таким образом, что плоскость, образованная падающим и отраженным рентгеновскими пучками, была нормальна

либо (001), либо (100)LCMO. Морфология поверхности пленки исследовалась с использованием микроскопа атомных сил (NanoScope-IIIa).

Сопротивление R пленок LCMO измерялось по методике van der Pauw с использованием прибора hp 4263A LCR meter на частоте 100 Hz в магнитном поле $H = 0.4\text{ Т}$ и без него. Направление магнитного поля было перпендикулярно плоскости пленки LCMO. Удельное сопротивление манганитных пленок рассчитывалось с использованием соотношения $\rho = (\pi d / \ln 2)R$ [8]. Четыре серебряных контакта были термически напылены на поверхность пленки из вольфрамовой лодочки.

Обсуждение полученных результатов

Гетероэпитаксиальные пленки перовскитоподобных оксидов, выращенные методом лазерного испарения, как правило, состоят из монокристаллических блоков, разделенных малоугловыми границами [9,10]. Одной из основных причин азимутальной разориентации монокристаллических блоков в пленке является рассогласование в параметрах кристаллических решеток материала пленки и подложки. Выбор (100)LSATO в качестве подложки был обусловлен исключительно малым отличием параметров его элементарной ячейки от соответствующих параметров LCMO. Согласно [4], параметр псевдокубической элементарной ячейки LCMO равен 3.870 \AA , а параметр ячейки LSATO равен 3.869 \AA [11]. LSATO и LCMO имеют близкие значения коэффициентов термического расширения.

Как следует из данных, представленных на рис. 1, *a*, свежеприготовленные пленки LCMO состояли из блоков размерами $50\text{--}100\text{ нм}$. Из-за того что области пленки, прилегающие к межблочным границам, обладают избыточной свободной энергией, последние четко декорированы характерными углублениями.

На рентгеновских дифрактограммах, полученных в условиях, когда плоскость, образованная падающим и отраженным рентгеновскими пучками, была нормальна к (100)LCMO, присутствуют только $(n00)$ LCMO- и $(n00)$ LSATO-пики (рис. 2, *a*). Когда плоскость, образованная падающим и отраженным рентгеновскими пучками, была ортогональна к плоскости (101) подложки, на рентгеновских дифрактограммах имелись исключительно $(n0n)$ LCMO- и $(n0n)$ LSATO-пики (рис. 2, *b*). Ширина рентгеновских пиков от манганитной пленки, измеренная на половине высоты, была в два–три раза больше соответствующих данных для монокристаллической подложки (вставка на рис. 2, *a*). Рентгеновские дифрактограммы, представленные на рис. 2, *a* и *b*, позволяют говорить о том, что выращенные пленки были свободны от макровключений вторичных фаз, параметры элементарной ячейки для которых отличны от соответствующих данных для LCMO. На ϕ -сканах для рентгеновского рефлекса (111)LCMO имелось четыре эквидистантно (через каждые 90°) рас-

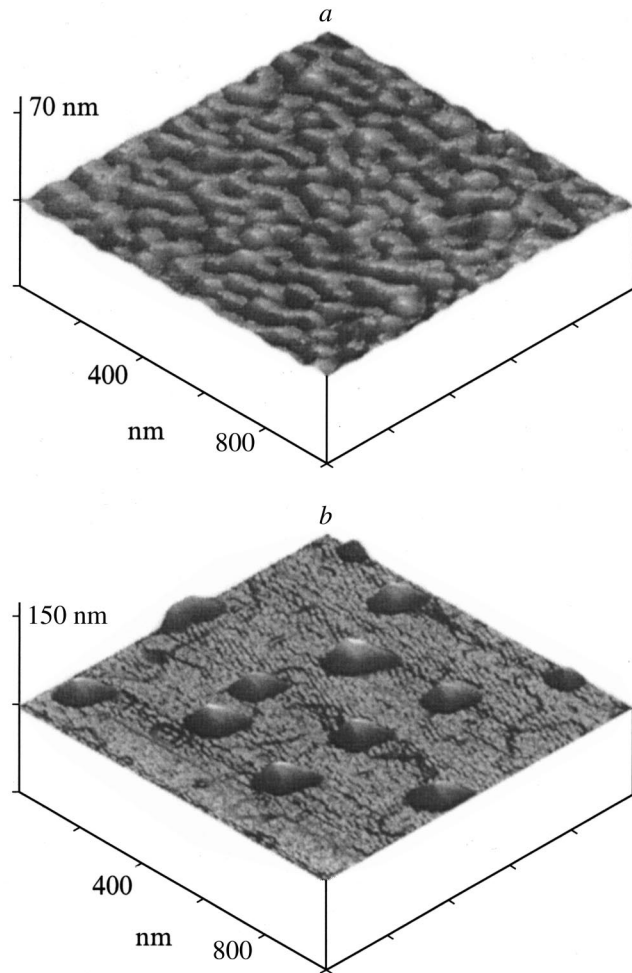


Рис. 1. *a* — морфология поверхности пленки (150 нм)LCMO, выращенной на (100)LSATO, границы блоков в манганитной пленке декорированы характерными углублениями. *b* — морфология поверхности той же пленки после термообработки в атмосфере кислорода; на свободной поверхности пленки LCMO имеются ступени с высотой, кратной параметру элементарной ячейки; снимки получены с использованием микроскопа атомных сил.

положенных пика, причем полуширина пиков равнялась $0.21 \pm 0.02^\circ$ и практически совпадала с соответствующими данными для монокристаллической подложки. Близкие значения полуширины пиков на ϕ -сканах, полученные для рентгеновских рефлексов (111) от манганитной пленки и подложки, говорят о том, что азимутальная разориентация монокристаллических блоков в пленке LCMO не превышает сотых градуса. На основе полученных рентгеновских данных ($\omega/2\theta$ - и ϕ -сканы) были определены следующие ориентационные соотношения между свежеприготовленной манганитной пленкой и подложкой: $(100)[010]\text{LCMO} \parallel (100)[010]\text{LSATO}$. Используя полученные рентгеновские сканы, были определены следующие значения для параметров элементарной ячейки в свежеприготовленной пленке LCMO: $a_{\perp} = 3.833 \pm 0.004\text{ \AA}$, $a_{\parallel} = 3.866 \pm 0.004\text{ \AA}$. Обнару-

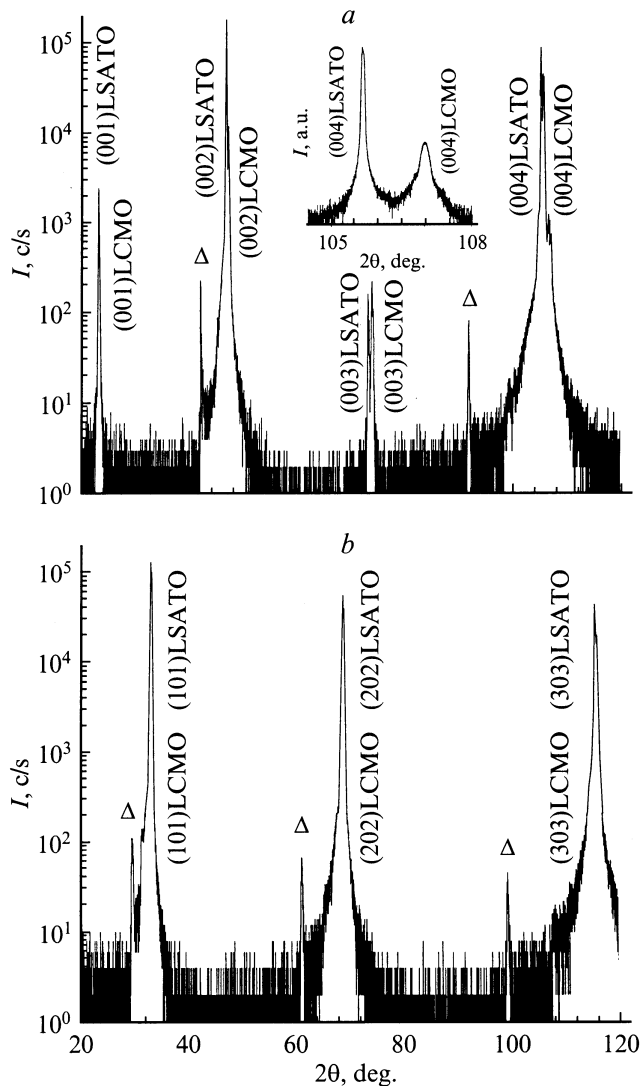


Рис. 2. *a* — рентгеновская дифрактограмма ($\text{CuK}\alpha$, $\omega/2\theta$) для пленки LCMO на (100)LSATO, полученная в условиях, когда плоскость, образованная падающим и отраженным рентгеновскими пучками, была ортогональна плоскости подложки, Δ — $\text{CuK}\beta$ -пики от подложки. На вставке показан фрагмент дифрактограммы, снятой для той же пленки с использованием четырехкристального монохроматора (220)Ge. *b* — рентгеновская дифрактограмма ($\text{CuK}\alpha$, $\omega/2\theta$) для пленки LCMO на (100)LSATO, полученная в условиях, когда плоскость, образованная падающим и отраженным рентгеновскими пучками, была ортогональна плоскости (101)LSATO; Δ — $\text{CuK}\beta$ -пики от подложки.

женная разница в значениях a_{\perp} и a_{\parallel} указывает на то, что выращенные пленки LCMO подвержены действию растягивающих в плоскости подложки механических напряжений. Эффективный параметр решетки $a_{\text{eff}} = (a_{\perp} \times a_{\parallel}^2)^{1/3}$ равен 3.855 Å. Из сравнения величины a_{eff} с данными по зависимости параметров элементарной ячейки керамических объемных образцов LCMO от зарядового состояния ионов марганца [12] следует, что относитель-

ная концентрация ионов Mn^{4+} в выращенных пленках LCMO составляет около 40%. Параметры элементарной ячейки выращенной пленки LCMO, так же как и ее ориентация относительно выделенных направлений в подложке, остались неизменными после термообработки в кислороде.

В процессе отжига в кислороде происходили, однако, существенные изменения в морфологии свободной поверхности манганитной пленки (рис. 1, *b*). После термообработки с поверхности пленки исчезли углубления, декорировавшие границы между монокристаллическими блоками, но появились холмоподобные образования высотой до 30 nm, плотность которых достигала 10^9 cm^{-2} .

Полученные рентгеновские данные о совокупности с результатами исследования поверхности манганитных пленок до и после их термообработки в атмосфере кислорода позволяют говорить о том, что структура межблочных границ в пленке LCMO в значительной степени определяется нарушением стехиометрии фазы, адсорбированной на поверхности растущей пленки LCMO. Нарушение стехиометрии адсорбированной фазы может быть ответственным за формирование блочной пленки многокомпонентного перовскитоподобного оксида и в случае гомоэпитаксиального роста. Включения нестехиометрической фазы аккумулируются на границах разрастающихся зародышей. В этом случае в области межблочных границ в пленке могут формироваться прослойки с составом, отличным от состава внутри монокристаллических блоков. Во время высокотемпературного отжига происходит вторичная рекристаллизация пленки LCMO, которая сопровождается изменением микроструктуры как в объеме монокристаллических блоков, так и в области межблочных прослоек. При малой азимутальной разориентации блоков в пленке рекристаллизация приводит к вытеснению фазы с нарушенной стехиометрией из межблочных прослоек на свободную поверхность, а на границах блоков формируются дислокации. Движущей силой данного процесса является минимизация свободной энергии межблочных границ. Именно совершенствование микроструктуры межблочных границ в процессе термообработки является причиной исчезновения с поверхности пленки LCMO характерных углублений, декорирующих межблочные границы, и появления "холмоподобных" образований (рис. 1, *b*). Специально проведенное исследование с использованием четырехкристального монохроматора (220)Ge не позволило выявить присутствие в отожженных пленках LCMO макровключений вторичных фаз. Отсутствие на рентгеновских дифрактограммах рефлексов, которые могли бы принадлежать побочным кристаллическим фазам (вставка на рис. 2, *a*), указывает на то, что "холмоподобные" образования, по-видимому, обладают аморфной структурой.

Непосредственным проявлением совершенствования микроструктуры блоков в пленках LCMO в процессе их термообработки является уменьшение примерно в два раза полуширины кривой качания для рентгеновского рефлекса (200)LCMO (вставка II на рис.3, *b*).

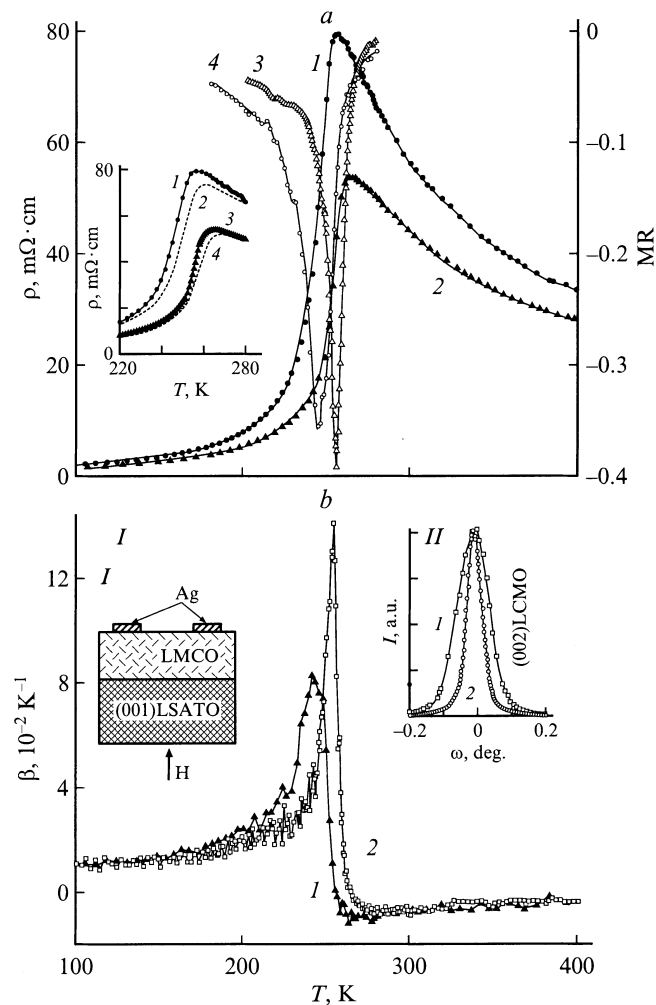


Рис. 3. *a* — температурные зависимости удельного сопротивления ρ (1, 2) и магнетосопротивления MR (3, 4) для пленки LCMO, измеренные до (1, 4) и после (2, 3) термообработки в атмосфере кислорода. На вставке показаны кривые $\rho(T)$ для пленки LCMO, измеренные в магнитном поле (2, 4) и без него (1, 3) при температурах, близких к T_C . *b* — температурные зависимости температурного коэффициента сопротивления β для пленки LCMO до (1) и после (2) термообработки в атмосфере кислорода. На вставке I показан эскиз гетероструктуры LCMO/LSATO с контактами. На вставке II приведены кривые качания ($\omega - 2\theta$) для рентгеновского рефлекса (002) LCMO, измеренные для марганитной пленки до (1) и после (2) термообработки в атмосфере кислорода.

Для объяснения температурной зависимости удельного сопротивления оксидных марганитов при $T < T_C$ используется модель, основанная на двойном обмене носителями заряда в цепочке $\text{Mn}^{3+} - \text{O}^{2-} - \text{Mn}^{4+}$ [13], а также полярный механизм проводимости [14, 15]. При концентрации ионов $\text{Mn}^{4+} \sim 40\%$ твердый раствор $(\text{La}, \text{Ca})\text{MnO}_3$ имеет максимальную величину T_C [12], в то время как минимальное удельное сопротивление достигается, когда примерно 33% ионов марганца находится в зарядовом состоянии $+4$ [16].

На зависимости $\rho(T)$ для выращенных пленок LCMO имелся четко выраженный максимум. Для свежевыращенных пленок он наблюдался при температуре $T_R \sim 256$ К (рис. 3, *a*). Резкое падение ρ при $T < T_C$ обусловлено возрастанием эффективной подвижности. Согласно теории Зинера, упорядочение спинов на ионах марганца при температуре ферромагнитного фазового перехода интенсифицирует обмен носителей заряда между Mn^{3+} и Mn^{4+} , что сопровождается резким возрастанием их эффективной подвижности. Это и является причиной резкого падения ρ . При $T_R + 70$ К $> T > T_R$ кривая $\rho(T)$ для пленки LCMO хорошо аппроксимируется зависимостью

$$\rho \sim \rho_0 \exp(E_A/kT), \quad (1)$$

где ρ_0 — не зависящий от температуры параметр, k — постоянная Больцмана, $E_A = 0.083$ eV до термообработки и 0.055 eV после термообработки в атмосфере кислорода.

После термообработки удельное сопротивление пленки LCMO (при $T = T_R$) уменьшалось примерно на треть, а максимум на кривой $\rho(T)$ сдвигался на $8-10^\circ$ в сторону высоких температур. Сдвиг максимума в сторону высоких температур на зависимости $\rho(T)$ наблюдался и в том случае, когда измерение сопротивления проводилось в магнитном поле (вставка на рис. 3, *a*). Увеличение проводимости пленок LCMO в процессе термообработки может быть связано как с совершенствованием микроструктуры в объеме монокристаллических блоков, так и со снижением сопротивления межблочных прослоек. На существенную зависимость электрофизических параметров пленок LCMO от микроструктуры межблочных границ указывает тот факт, что отмеченные выше изменения в характере зависимости $\rho(T)$ для термообработанных пленок LCMO не сопровождаются изменением в величине $a_{\text{эфф}}$, т.е. происходят в условиях постоянной концентрации ионов Mn^{4+} в объеме монокристаллических блоков.

Резкий минимум на температурной зависимости магнетосопротивления $MR = [R(H = 0.4 \text{ Т}) - R(H = 0 \text{ Т})] / R(H = 0.4 \text{ Т})$ для пленок LCMO наблюдался при температуре примерно на 10° ниже, чем T_R (рис. 3). Минимум на зависимости $MR(T)$ примерно совпадает с положением максимума на зависимости $\beta(T)$ (рис. 3, *a* и *b*). Для термообработанных пленок LCMO интервал температур, в котором наблюдаются максимальные значения β и $|MR|$, существенно более узкий, чем в случае пленок, не прошедших отжиг в кислороде. Одной из причин расширения интервала температур, где наблюдаются высокие значения $|MR|$ для свежеприготовленных пленок LCMO по сравнению с термообработанными пленками, является нарушение стехиометрии в области межблочных границ. Вторичная рекристаллизация пленок LCMO/LSATO приводит к уменьшению нарушения стехиометрии в их объеме и в первую очередь в области межблочных границ. Марганитные пленки, подвергнутые термообработке, становятся более однородными по

составу. В отличие от $|MR|$ максимальные значения температурного коэффициента сопротивления для термообработанных пленок LCMO ($\beta = 14 \cdot 10^{-2} \text{ K}^{-1}$) были почти в два раза больше, чем соответствующие значения для пленок, не подвергнутых термообработке ($\beta = 8 \cdot 10^{-2} \text{ K}^{-1}$).

Таким образом, из полученных данных следует, что гетероэпитаксиальные пленки LCMO, выращенные методом лазерного испарения, обладают блочной структурой. Структура монокристаллических блоков и прослоек, их разделяющих, зависит от материала подложки и условий роста. Термообработка в атмосфере кислорода приводит к совершенствованию микроструктуры как в объеме блоков, так и в области межблочных прослоек. Совершенствование структуры пленок LCMO сопровождается резким возрастанием максимальных значений температурного коэффициента сопротивления. Вторичная рекристаллизация пленок LCMO приводит к повышению их однородности по составу, что является причиной сужения интервала температур, где наблюдаются максимальные значения MR и β .

Работа была выполнена в рамках научного сотрудничества между Российской и Шведской академиями наук. Финансовая поддержка для проведения исследований была частично получена из проектов TFR (№ 240-97-382) и РФФИ (№ 98-02-18222).

Список литературы

- [1] Goyal A., Rajeswari M., Shreekala R. et al. // Appl. Phys. Lett. 1997. Vol. 71. P. 2535–2537.
- [2] Rajeswari M., Goyal A., Raychaudhuri A.K. et al. // Appl. Phys. Lett. 1996. Vol. 69. P. 851–851.
- [3] Asano H., Hayakawa J., Matsui M. // Phys. Rev. B. 1998. Vol. 57. P. 1052–1056.
- [4] Gopalakrishnan H.L.J., Peng J.L., Li Q. et al. // Phys. Rev. B. 1995. Vol. 51. P. 6143–6146.
- [5] Jin S., Tiefel T.H., McCormack M., Fastnacht R.A. et al. // Science. 1994. Vol. 264. P. 413–415.
- [6] Hwang H.Y., Palstra T.T.M., Cheong S-W., Batlogg B. // Phys. Rev. B. 1995. Vol. 52. P. 15 046–15 049.
- [7] Shreekala R., Rajeswari M., Pai S.P. et al. // Appl. Phys. Lett. 1999. Vol. 74. N 19. P. 2857–2859.
- [8] Kamins T.I. // J. Appl. Phys. 1971. Vol. 42. P. 4357–4365.
- [9] Бойков Ю.А., Эртс Д., Клаесон Т. // ФТТ. 2000. Т. 42. Вып. 11. С. 2042–2047.
- [10] Tidjani M.E., Gronsky R., Kingston J.J. et al. // Appl. Phys. Lett. 1991. Vol. 58. N 7. P. 765–767.
- [11] Спецификация компании "Crystec", поставляющей подложки LSATO.
- [12] Wollan E.O., Koehler W.C. // Phys. Rev. 1955. Vol. 100. P. 545–563.
- [13] Zener C. // Phys. Rev. 1951. Vol. 82. P. 403–405.
- [14] Millis A.J., Littlewood P.B., Shraiman B.I. // Phys. Rev. Lett. 1995. Vol. 74. P. 5144–5147.
- [15] Hundley M.F., Hawley M., Heffner R.H. et al. // Appl. Phys. Lett. 1995. Vol. 67. N 6. P. 860–862.
- [16] Van Santen J.H., Jonker G.H. // Physica. 1950. Vol. 16. P. 599–600.