

05;11;12

Многообразии структурных форм в LaSrMnO, инициируемое условиями роста и лазерного облучения

© З.А. Самойленко,¹ В.Д. Окунев,¹ Е.И. Пушенко,¹ Т.А. Дьяченко,¹ А. Черенков,¹ P. Gierlowski,² S.J. Lewandowski,² A. Abal'oshev,² A. Klimov,² A. Szewczyk²

¹ Донецкий физико-технический институт НАН Украины,
83114 Донецк, Украина

² Instytut Fizyki PAN,
02-668 Warszawa. Al. Lotnikow, 32/46
e-mail: okunev@host.dipt.donetsk.ua

(Поступило в Редакцию 20 февраля 2002 г.)

Изучалась закономерность кристаллографических фазовых переходов в перовскитовых структурах металлоксидов LaSrMnO при уменьшении (или увеличении) внутренних напряжений, создаваемых в процессе роста пленок (в интервале температур 450–730°C) и изменяющихся при последующем лазерном (KrF, УФ диапазона) облучении их. Показано, что с увеличением температуры синтеза имеет место фазовый переход ромбоэдрической структуры в орторомбическую при 650–670°C. Он обуславливает два типа температурных зависимостей электрического сопротивления: $R(T) = \text{const}$ при $T < T_{\text{crit}}$ или $R(T) = R_{\text{max}}$ при $T = T_c$ (T_c — температура Кюри) и две группы спектров оптического пропускания: с высокими или низкими коэффициентами пропускания ($t \sim 0.8-0.9$ или $0.1-0.3$) при $\hbar\omega = 0.5-2.5$ eV.

При лазерном облучении LaSrMnO в соответствии с рентгеноструктурными исследованиями фазовые переходы происходят только в пленках с $T_s < 650^\circ\text{C}$ с формированием разноразмерных фаз (орторомбической матрицы с дальним порядком и кластеров ромбоэдрической фазы с мезоскопическим порядком для пленок с $T_s = 450-550^\circ\text{C}$ или ромбоэдрической матрицы с орторомбическими кластерами для $T_s = 550-650^\circ$).

Введение

В литературе, посвященной структуре лантан-марганцевых оксидов LaSrMnO (привлекающих исследователей проявлением эффекта гигантского магнитосопротивления [1]), приводятся сведения о том, что эти соединения могут иметь элементарную ячейку структуры различного типа, от кубического до ромбоэдрического [1–5].

Природа этого многообразия структурных типов элементарных ячеек перовскитовых соединений металлоксидов заключается в разноразмерном накоплении внутренних напряжений и последующем „сбросе“ их в виде кристаллографической самоорганизации того или иного порядка в многокомпонентной системе.

Общая закономерность эволюции структуры с увеличением искажений (учитывая результаты [6,7] и наш собственный опыт) может быть представлена в ряд: кубическая \Rightarrow тетрагональная \Rightarrow ромбическая \Rightarrow ромбоэдрическая.

$$\begin{array}{ll} a = b = c & a \neq b = c \\ \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ & \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ \end{array}$$

$$\begin{array}{ll} a \neq b \neq c & a = b = c \\ \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ & \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma \neq 90^\circ. \end{array}$$

Материал и методика исследований

Исследуемые образцы получены методом импульсного лазерного распыления мишени состава $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1.2}\text{O}_3$ (KrF, $\tau = 25$ ns, плотность энергии

$\Phi = 3.0$ J/cm², давление кислорода в рабочей камере $P = 300$ мТорр). Осаждение пленок осуществлялось на подложках из SrLaGaO₄, Nd₃Ga₅O₁₂ и Gd₃Ga₅O₁₂, в температурном интервале 450 ÷ 730°C. Облучали пленки тем же самым лазером, но при меньших потоках энергии (0.1 < Φ < 0.15 J/cm², от 5 до 500 импульсов).

Структура пленок исследовалась с использованием длинноволнового Cr, K α излучения фотометодом (с последующим микрофотометрированием рентгенограмм, методика описана в [8]), облегчающим регистрацию диффузного рассеяния рентгеновских лучей в случае кластеризованных твердых растворов, каковыми являются наши объекты (рис. 1). Электрические измерения в интервале температур 4.2 ÷ 300 К проводились по стандартным методикам. Спектры оптического пропускания пленок изучались при комнатной температуре в диапазоне $\hbar\omega = 0.5-5.0$ eV с помощью спектрофотометра SP 700 C.

Результаты и обсуждение

Температура роста пленок. В предлагаемой работе формирование структуры в условиях различной ее напряженности осуществлялось с помощью изменения температуры роста слоев LaSrMnO в интервале $450 < T_s < 730^\circ\text{C}$. Нижняя граница приближалась к температуре фазового перехода (беспорядок \rightarrow порядок) аморфного состояния в кристаллическое ($T \sim 350-400^\circ\text{C}$), а верхняя — к экспериментально установленной оптимальной температуре

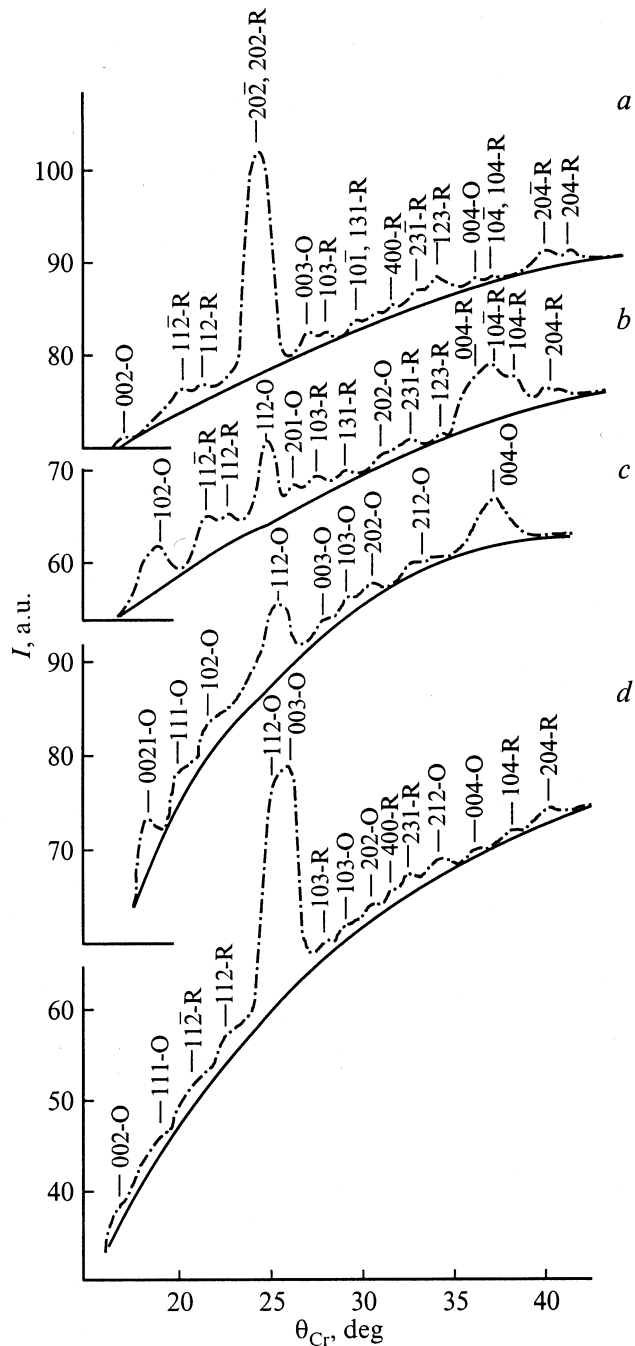


Рис. 1. Характерные дифракционные картины от La_{0.6}Sr_{0.2}Mn_{1.2}O₃ для различных температур синтеза T_s: a — 450–600°C (область ромбоэдрической фазы R3c); b — 650–670°C (двухфазная область орторомбической Pn3m и ромбоэдрической R3c фаз); c — 700–730°C (область орторомбической фазы Pn3m); d — 450–550°C + LP (фаза Pn3m с кластерами R3c).

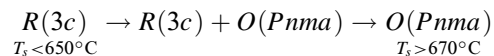
роста (T ~ 750°C) высококачественных пленок (с температурой Кюри T_c > 300 K).

Подложки для эпитаксиального роста пленок. Значительно слабее, нежели температурный параметр, создавалось дополнительное разнообразие на-

пряженных структурных состояний в результате использования в качестве подложек монокристаллических пластин Gd₃Ga₅O₁₂, SrLaGaO₄, Nd₃Ga₅O₁₂ с перовскитовой структурой, но с различающимися величинами межплоскостных расстояний.

Вариацией этих двух внешних факторов (температуры роста и рассогласованности структур пленки и подложки) создавались условия для роста упруго-напряженных слоев La_{0.6}Sr_{0.2}Mn_{1.2}O₃ и тем самым разнообразие структурных форм кристаллических фаз как результат самоорганизации упруго-напряженной, многокомпонентной, неоднородной по зарядовой плотности системы, находящейся к тому же в температурно-временных условиях (450 < T_s < 730°C, 10 min), благоприятных для диффузионных процессов.

Фазовый переход ромбоэдрической структуры в орторомбическую при 650 ≤ T_s ≤ 670°C. Анализ дифракционных картин, полученных от пленок La_{0.6}Sr_{0.2}Mn_{1.2}O₃, выращенных в интервале температур T_s = 450 ÷ 730°C позволил установить, что, во-первых, они кристаллические (о чем свидетельствует дифракционная картина в виде лауэ-рефлексов во всех углах дифракции), а во-вторых, что по мере повышения T_s имеет место смена типов кристаллографических фазовых состояний образцов по схеме



с переходом из однофазной области ромбоэдрической структуры (R3c) в однофазную орторомбическую O(Pnma) через двухфазную с сопоставимым содержанием этих фаз. Значения интегральных интенсивностей дифракционных максимумов от соответствующих структурных групп приведены на рис. 2 (кривая init). Следует обратить внимание на флуктуационный характер зависимости I = f(T), означающий

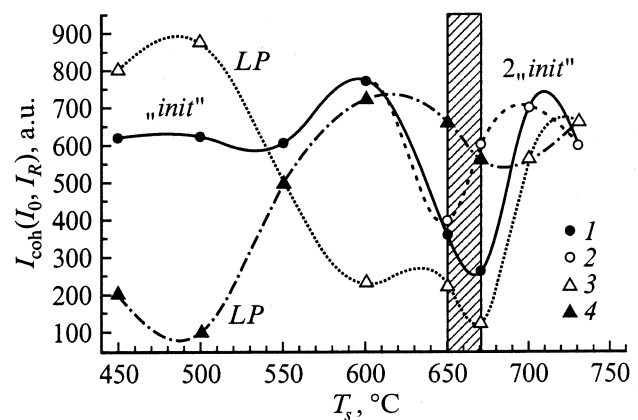


Рис. 2. Интегральные интенсивности когерентного рассеяния рентгеновских лучей от пленок La_{0.6}Sr_{0.2}Mn_{1.2}O₃ (различающихся T_s) для орторомбической (2, 3) и ромбоэдрической фаз (1, 4).

подвижный, перестраивающийся тип атомной структуры $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1.2}\text{O}_3$ с минимальным значением ее когерентности в области двухфазного состояния: ромбоэдрического + орторомбического при $T_s = 650 \div 670^\circ\text{C}$, (рис. 2, кривые 2, init).

Фазовое состояние в пленках LaSrMnO после лазерного облучения. Подвижный атомный порядок в исследуемом материале проявляется и в результате лазерного (ультрафиолетового, $\hbar\omega \sim 5\text{eV}$) облучения образцов. При этом для пленок, полученных в процессе высокотемпературного синтеза ($T_s > 650^\circ\text{C}$), изменения структуры не носят принципиального, качественного характера. В то же время для пленок, выращенных в низкотемпературном интервале ($T_s \leq 600^\circ\text{C}$) и находящихся в более напряженном состоянии структуры, лазерное облучение делит область существования однофазной ромбоэдрической структуры ($450\text{--}600^\circ\text{C}$) на две двухфазные области с пограничной зоной вблизи $T_s = 550^\circ\text{C}$ (рис. 2, кривые LP). Ниже 550°C структура представляет собой орторомбическую матричную фазу с ромбоэдрическими кластерами (основные отражения от *O*-фазы, а диффузные максимумы — от *R*-фазы; рис. 1, с). Выше 550°C , напротив, матричная структура представлена ромбоэдрической фазой, а кластеры в ней — орторомбической.

Проявление напряженности атомной структуры пленок LaSrMnO в дифракционных картинах. Искажение атомного порядка в кристаллической структуре (в виде смещений ионов из „нулевых“ узлов решетки) сопровождается усилением интенсивности некогерентного рассеяния рентгеновских лучей, что доказывают результаты измерений I_{incoh} в виде кривых с максимумами в окрестностях T_s , равных 550 и 670°C (рис. 3, кривая init), согласующиеся с [9,10] и свидетельствующие об эффекте разупорядочения перед переходом системы в новый устойчивый атомный порядок.

Говоря об „околонулевых“ смещениях ионов, следует обратить внимание на то, что результирующие направления смещений не усредняются до нуля, а представляют существенную величину, отражая присутствие в материале то растягивающих, то сжимающих напряжений (по мере увеличения температуры синтеза пленки T_s), о чем свидетельствуют синусоподобные зависимости межплоскостных расстояний d от T_s (рис. 4), рассчитанных на основе экспериментальных измерений величин углов дифракции θ для самого яркого максимума (по формуле Вульфа–Брэггов $2d \sin \theta = n\lambda$). Величины отклонения экспериментальных значений d от табличных в случае подложки из $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ (*Gd*-кривая) в *R*-области ($T_s < 650^\circ\text{C}$) изменяются от $+0.08$ до -0.04 \AA (относительно $d(202) = 2.72 \text{ \AA}$), что составляет $+2.94$ и -1.47% , а в *O*-области ($T_s > 650^\circ\text{C}$) приближаются к значению $d = 2.80 \text{ \AA}$, что соответствует семейству плоскостей (020) орторомбической фазы. Заметим, что это другая группа *O*-плоскостей по сравнению с (412)-плоскостями, выявляемыми при $T_s \leq 650^\circ\text{C}$ (рис. 1,

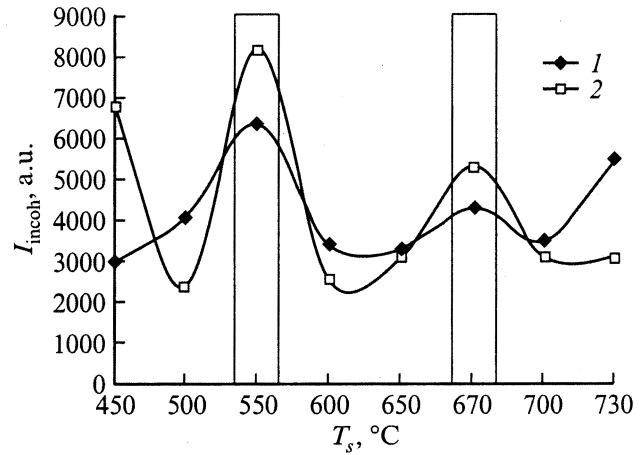


Рис. 3. Зависимость интегральной интенсивности некогерентного рассеяния рентгеновских лучей от температуры роста (T_s) пленок $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1.2}\text{O}_3$ (1 — кривая для необлученных образцов, 2 — для облученных).

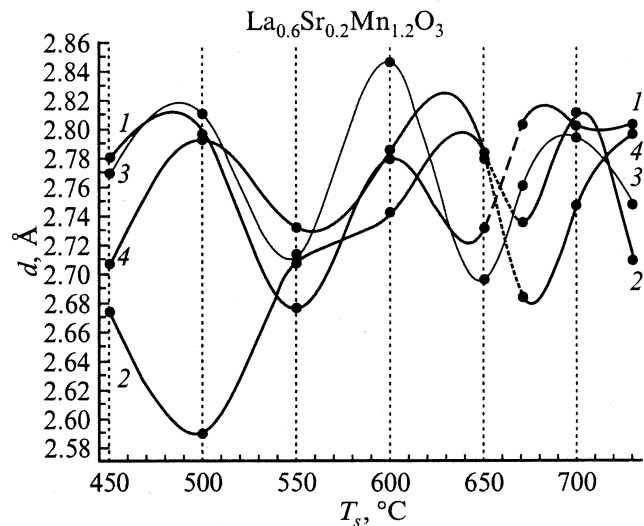


Рис. 4. Величины межплоскостных расстояний d , соответствующие главному дифракционному расстоянию для пленок $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1.2}\text{O}_3$, в зависимости от T_s и вида подложки (4 — SrLaGaO_4 ; 3 — $\text{Nd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$; 1, 2 — $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$). 2 — облученные KrF лазером образцы.

кривая 1). В масштабе кристаллографического порядка искажения параметров на 2% чрезвычайно велики. Например, в [11] исследования по закономерности формирования зародышей новой фазы показали, что при различиях атомных радиусов соседей, меньших 2%, формируются сферические зародыши, а больших 2% — плоские, т.е. имеет место качественное изменение формы кристаллов растущей фазы (изотропной или анизотропной). В нашей группе образцов с увеличением температуры T_s реализуется фазовый переход ромбоэдрической структуры в орторомбическую, что соответствует иерархическому ряду эволюции перовскитовой

структуры: от более искаженной к менее искаженной, от низкосимметричной $R3c$ к более симметричной $Pnma$.

Влияние лазерного облучения на зависимость $d = f(T_s)$. Как видно из рис. 4, для исходных и облученных образцов (init и LP) лазерное облучение, сохраняя периодический характер зависимости $d(T_s)$, переводит ее в противофазу по отношению к соответствующей зависимости исходных образцов (кривые Gd и Gd+LP на рис. 4). Этот результат означает, что дополнительная энергия лазерного излучения сдвигает процесс периодического изменения упругих напряжений в структуре LaSrMnO по мере роста T_s , не меняя его принципиально, т.е. с помощью лазерного облучения можно стимулировать процессы структурных переходов, ускоряя их, но не изменяя качественно материал, что и подтверждают результаты фазового состояния исходных и облученных образцов (рис. 3).

Действие различных подложек на зависимость $d = f(T_s)$. Сравнивая влияние SrLaGaO₄, Nd₃Ga₅O₁₂ и Gd₃Ga₅O₁₂ на зависимости $d = f(T_s)$ (кривые Sr-, Nd- и Gd- на рис. 4), видим, что имеются общие и различные черты поведения. Общие — синхронность хода кривых синусоподобного типа при $T_s < 600^\circ\text{C}$, т.е. в области формирования ромбоэдрической фазы в LaSrMnO. Для пленок с $T_s > 600^\circ\text{C}$ различия $d = f(T_s)$ усиливаются, и в случае подложки SrLaGaO₄ кривая оказывается уже в противофазе с другими зависимостями.

В области высоких температур синтеза ($T_s > 600^\circ\text{C}$) ход кривых $d = f(T_s)$ имеет тенденцию к насыщению (синусоидальный вид заменяется тангенциальным). Подобная смена зависимостей имеет принципиальный характер, свидетельствуя о качественных изменениях в атомной и электронной подсистемах LaSrMnO. Эта смена означает переход от структурной неустойчивости самой решетки (синусоподобные колебания $d = f(T_s)$) к формированию устойчивых крупномасштабных образований (кластеров) в матрице с дальнедействующими силами, пропорциональными [9]

$$r^{-m} \cdot \cos(2\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} + \Phi),$$

где $m = 3, 2, 1$; вектор $2\mathbf{k}_F$ соединяет участки поверхности Ферми с нормальными, параллельными радиус-вектору \mathbf{r} ; Φ — фаза.

Образование волн приводит к понижению электронной энергии системы, и гетерогенное состояние в ней стабилизируется. В наших материалах гетерогенное состояние проявляется в орторомбической фазе наличием кластеров мезоскопического размера ($\leq 100 \text{ \AA}$), сформированных из семейства плоскостей типа $(00l)$ в результате предпочтительного взаимодействия анионов кислорода с катионами только одного из химических элементов LaSrMnO (диффузные максимумы $(00l)$, рис. 1, кривая c).

Из всего набора кластеров (hkl) наибольший интерес в изучаемой системе представляют семейства плос-

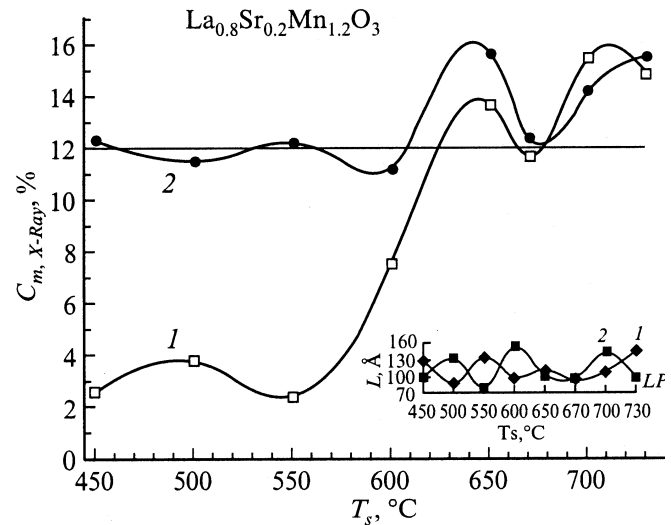


Рис. 5. Концентрация „металлической фазы“ C_{met} , полученная из анализа дифракционных картин от LaSrMnO на Gd₃Ga₅O₁₂ при разных температурах T_s (init.) (1) и после лазерного облучения (2). Вставка — размеры металлических кластеров до облучения (1) и после (2).

костей, отражающие Mn–O взаимодействия в перовскитовой подрешетке, обеспечивающие проводящие и магнитные свойства LaSrMnO (в соответствии с экспериментальными значениями d в ромбоэдрической фазе это $(400)_R$, а в орторомбической фазе — $(202)_O$ и $(004)_O$). Проследим за ними в зависимости от температуры T_s . Измерив интегральные интенсивности всех дифракционных отражений I_{coh} и выделив из них указанные диффузные максимумы металлической фазы I_m , мы оценили ее концентрацию в образцах $C_m = I_m/I_{\text{coh}}$ с точностью $\pm 0.05 \cdot C_m$ (рис. 5, кривая 1). Обращает на себя внимание существование двух групп значений концентрации металлической фазы: 1) $C_m < 12\%$ (в области $T_s < 600^\circ\text{C}$) и 2) $C_m \geq 12\%$ (в области $T_s \geq 650^\circ\text{C}$). Это количественное различие играет важную роль в качественном изменении физических свойств, чувствительных к концентрации металлических гранул в диэлектрической матрице (как представляют неоднородность материалов этого класса при анализе их проводимости и магнетизма [1]). Значение $C_m \sim 12\%$ находится вблизи порога протекания [9,12], когда для носителей заряда формируется сплошной путь по металлическим областям в неоднородной среде со снижением внутренней энергии системы.

Для образцов с $T_s = 650^\circ\text{C}$ и 670°C экспериментальные значения концентрации кластеров $C_m < 12\%$ и составляют $C_m \sim 10.8\%$ или даже 8.6% . Размеры же „металлических“ кластеров, рассчитанные с учетом экспериментальных значений ширины диффузных максимумов $((400)_R, (202)_O$ и $(004)_O$) с использованием методики Л.И. Китайгородского, как в [8], мало изменяются, флуктуируя вокруг величины равной 100 \AA (вставка на

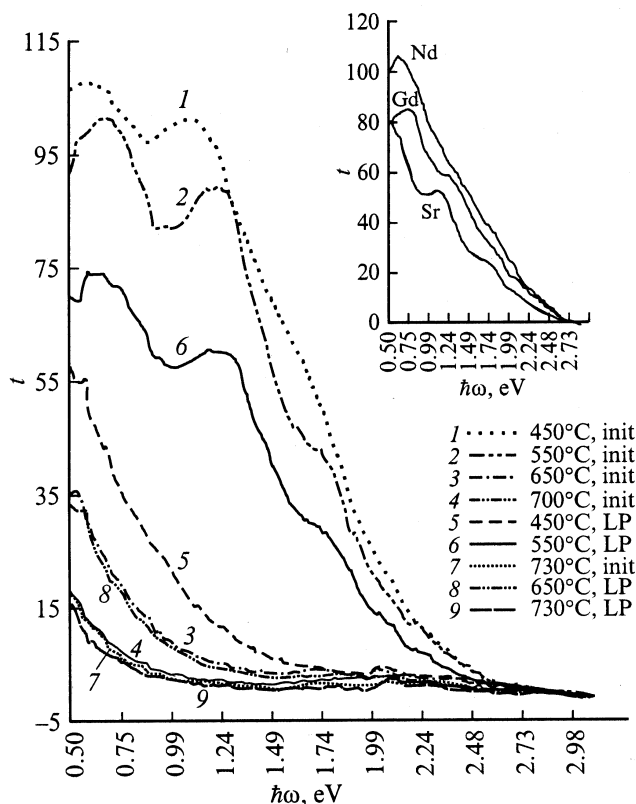


Рис. 6. Характерные спектры оптического пропускания пленок LaSrMnO, различающихся T_s . 1–4, 7 — до облучения; 5, 6, 8, 9 — после.

рис. 5). Эти результаты означают, что главной причиной изменения свойств пленок LaSrMnO при росте T_s является не размерный параметр „металлических“ кластеров, а их концентрация C_m . Данный вывод находится в согласии с положениями теории протекания [12].

Спектры оптического пропускания. Наблюдаются два вида спектров (рис. 6). Для пленок с $T_s < 600^\circ\text{C}$ с ромбоэдрической структурой оптическая прозрачность в длинноволновой, $\hbar\omega < 2\text{eV}$, область высока; там выявляются два близких по интенсивности максимума, разделенные минимумом при $\hbar\omega = 0.9\text{--}1.1\text{eV}$. Присутствие металлических кластеров проявляется в наличии участков, связанных с поглощением свободными носителями заряда при $\hbar\omega < 0.8\text{eV}$. Для определения концентрации C_m удобно использовать функцию

$$1/t \cdot dt/d(\hbar\omega) \sim C_m p,$$

где p — концентрация дырок [13].

Концентрация кластеров, определенная таким образом, в пленках с $T_s < 600^\circ\text{C}$, составляет 2–5% [14], что согласуется с данными (рис. 5).

Другая группа образцов ($T_s > 600^\circ\text{C}$) оптически менее прозрачна и в отличие от предыдущей группы с хорошо известными спектрами пропускания [15]: имеется минимум в окрестности $\hbar\omega = 1.5\text{eV}$ и максимум,

положение которого для различных образцов меняется от 1.7 до 2.2 eV. В соответствии с представлениями о природе оптических спектров манганитов [15] в интервале $\hbar\omega < 1.5\text{eV}$ изменения t с $\hbar\omega$ обусловлены внутризонными, а при $\hbar\omega > 1.5\text{eV}$ — межзонными переходами. При $\hbar\omega > 2.2\text{eV}$ плотность состояний, участвующих в поглощении, резко возрастает и пропускание быстро падает с ростом $\hbar\omega$.

Тип подложки влияет на спектры лишь в критической области температур. На вставке к рис. 6 приведены спектры различных пленок, выращенных при $T_s = 600^\circ\text{C}$. Видно, что наиболее далекой от перехода во вторую спектральную группу оказывается пленка на $\text{Nd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$, а наиболее близкой к нему — на SrLaGaO_4 , что согласуется с данными рис. 4.

После лазерного облучения изменения спектров следуют за изменениями структуры: прозрачность образцов ромбоэдрической фазы (с низким T_s) за счет перехода в состояние с орторомбической структурой резко уменьшается. Структура же орторомбической фазы достаточно устойчива, ее спектры при облучении меняются мало (рис. 6).

Электропроводность. Качественные различия пленок LaSrMnO с изменением температуры роста T_s проявляются и в двух вариантах зависимостей электрического сопротивления от температуры $R(T)$. Для образцов с $T_s \leq 600^\circ\text{C}$ при снижении температуры от

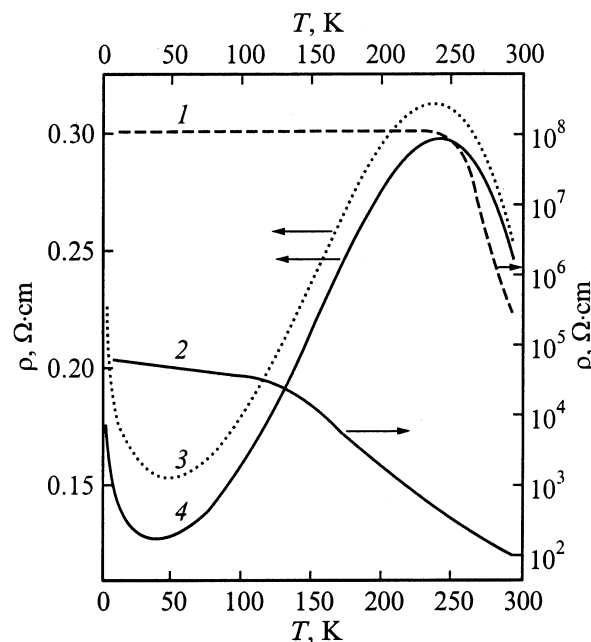


Рис. 7. Температурные зависимости электропроводности $R = f(T)$ пленок LaSrMnO (различающихся T_s): 1 — кривая с $R(T) = \text{const}$ при $T < T_{\text{crit}}$ (для пленки с $T_s = 550^\circ\text{C}$ на подложке $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$); 2 — то же, что и 1, но после лазерного облучения (30 импульсов с плотностью энергии $0.15\text{J}/\text{cm}^2$); 3 — $R(T)$ с максимумом в районе температуры Кюри (для пленки с $T_s = 730^\circ\text{C}$ на подложке SrLaGaO_4); 4 — то же, что и 3, при измерениях в магнитном поле 3.8kG .

комнатной до $T_{\text{crit}} = 250$ К имеет место зависимость $R(T)$, свойственная полупроводникам или диэлектрикам (рис. 7, кривая 1). Ниже T_{crit} есть участок, где $R(T) = \text{const}$. Под влиянием лазерного излучения происходит структурный фазовый переход и сопротивление образцов понижается на 3–4 порядка (кривая 2 на рис. 7). Кроме этого, при $T < 100$ К, т. е. уже на участке $R(T) = \text{const}$, проявляется заметная зависимость $R(T)$ (\sim в 1.5 раз при 4.2–100 К).

Участки $R(T) = \text{const}$ на температурных зависимостях сопротивления манганитов различных составов наблюдались ранее в [5,14,16–22]. Природа участков $\rho(T) = \text{const}$ обсуждается в [5,14,16–18]. В [5] это связывается с магнитным упорядочением пленок ниже температуры Нееля. Данный эффект наблюдался и в YBaCuO, когда в диэлектрических образцах содержатся малые кластеры с металлической проводимостью [8,14,19]. Учитывая этот факт, был сделан вывод о том, что природа наблюдаемого явления связана с упругим туннелированием электронов между кластерами, превращающимися при низких температурах в квантовые точки с дискретным энергетическим спектром. Косвенно это подтверждается в [16], где диэлектрические пленки с высокими значениями ρ и участками $\rho(T) = \text{const}$ имели ферромагнитные включения нанометрового размера.

Для пленок, полученных при высоких температурах роста ($T_s \geq 650^\circ\text{C}$), зависимость $R(T)$ имеет вид кривой с максимумом $R(T) = R_{\text{max}}$ вблизи температуры Кюри (кривая 3 на рис. 7), наблюдавшийся в многочисленных работах, например в [20,21], когда „полупроводниковый“ ход ($dR/dT < 0$) сменяется „металлическим“ ходом ($dR/dT > 0$). Однако сходство зависимости $R(T)$ с поведением сопротивления металлов имеет формальный характер. Действительно, диапазон изменения удельного сопротивления в области максимума для исследовавшихся в данной работе пленок составляет 0.2–1.5 $\Omega \cdot \text{cm}$. Величины электропроводности $\sigma = 5\text{--}0.7 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}$, соответствующие таким значениям ρ , существенно ниже минимальной металлической проводимости, которая определяется формулой [22]

$$\sigma_{\text{min}} = \frac{\pi e^2}{4z \hbar a} \left[\frac{B}{V_0} \right]_{\text{crit}}^2,$$

где z — координационное число, a — расстояние между примесными центрами, V_0 — амплитуда случайного потенциала, B — ширина зоны.

Для LaSrMnO изучаемого состава σ_{min} должно быть не менее $100 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, что согласуется с оценками работы [23]. Поскольку проводимость такой системы связана с d -орбиталями, значение σ_{min} , скорее всего, приближается к $1000 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ [22]. Даже с учетом сильной неоднородности образцов и перколяционного характера перехода диэлектрик–металл средняя величина удельного сопротивления, возможная в окрестности порога протекания, на один–два порядка меньше ожидаемого значения σ_{min} . Наиболее реалистичная версия

наблюдающейся зависимости $R(T)$ в низкотемпературной области, на наш взгляд, связана с гипотезой об изменении положения дырочного края подвижности относительно уровня Ферми в сильно неоднородной среде в условиях магнитного упорядочения [24].

Резкое снижение сопротивления при переходе в магнитоупорядоченное состояние обусловлено уменьшением энергии активации (материал остается в диэлектрическом состоянии). Внешнее магнитное поле облегчает движение носителей заряда в окружении „облака“ магнитных возбуждений [24]. В этом случае сопротивление образцов в магнитном поле должно уменьшаться, что и наблюдается в эксперименте (кривая 4 на рис. 7).

В заключение необходимо обсудить связь электрических свойств пленок с их структурой. Как было видно из рентгеноструктурных данных, для образцов с $T_s = 650$ и 670°C величина $C_s < 12\%$ и находится в интервале 8.6–10.8%, т. е. ниже порога протекания. Однако, несмотря на это, в диапазоне температур $T_s < 230$ К зависимости $R(T)$ имели ярко выраженный „металлический“ ход при значениях ρ в области максимума ($\rho = 1\text{--}1.5 \Omega \cdot \text{cm}$), на один–два порядка больших по сравнению со значениями, соответствующими минимуму металлической проводимости ($\rho = 10^{-3}\text{--}10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$). В соответствии с современными представлениями уменьшение сопротивления образцов LaSrMnO при снижении температуры обусловлено их магнитным упорядочением. Поскольку это происходит при $C_m < 12\%$, ясно, что процесс магнитного упорядочения реализуется при концентрациях металлической (ферромагнитной) фазы ниже порога протекания. Формированию магнитоупорядоченного состояния способствует усиление взаимодействия кластеров из однотипных кристаллографических групп, в нашем случае представленные семейством плоскостей (004). Наблюдающийся „металлический“ характер зависимости $R(T)$ возникает, когда еще нет сплошного пути между электродами по металлическим областям и электропроводность пленок лимитируется туннелированием носителей заряда между отдельными, но уже достаточно многочисленными областями с металлической проводимостью. Основной вклад в сопротивление дают диэлектрические прослойки.

Заключение

На основании приведенных результатов показано, что в локальных областях твердого раствора LaSrMnO (кластерах), которые в диэлектрических образцах при низких температурах могут проявлять себя в виде квантовых точек, имеют место фазовые переходы (ФП), их можно представить схематически следующим образом.

1. Упругие напряжения и диффузия с увеличением температуры роста (до $T_s \geq 650^\circ\text{C}$) приводят к ФП: $R \rightarrow 0$.

2. Деформационные искажения вызывают перераспределение электронной плотности и локальный (в кластерах) ФП: диэлектрик \rightarrow металл (образцы с $T_s < 600^\circ\text{C}$, основная фаза $R3c$) с превращением при низких температурах этих кластеров в систему туннельно-связанных квантовых точек с зависимостью $R(T) = \text{const}$.

3. Перестройка атомной и электронной подсистем приводит к ФП: парамагнетик \rightarrow ферромагнетик (образцы с $T_s > 600^\circ\text{C}$, основная O -фаза $Pnma$) с зависимостью $R(T) = R_{\text{max}}$ вблизи температуры Кюри.

4. „Металлический“ характер $R(T)$ в исследованных пленках LaSrMnO ($T_s \leq 600^\circ\text{C}$) не связан с переходом образцов в металлическое состояние и обусловлен уменьшением флуктуаций в системе при структурном и магнитном упорядочении, что приводит к изменению положения уровня протекания и к уменьшению сопротивления при снижении температуры образцов.

Данная работа была частично поддержана правительством Польши (грант № PBZ-KBN-013/T08/19).

- [16] Coey J.M.D., Viret M., Ranno L., Ounagjela K. // Phys. Rev. Lett. 1995. Vol. 75. P. 3910.
- [17] Ziese M., Srinithiwarawong C. // Phys. Rev. B. 1998. Vol. 58. N 17. P. 11 519–11 525.
- [18] Троянчук И.О., Лобановский Л.С., Халявин Д.Д., Яруничев В.П., Пушкарев Н.В., Шимчак Г. // ЖЭТФ. 1999. Т. 116. Вып. 2 (8). С. 604–610.
- [19] Окунев В.Д., Самойленко З.А., Исаев В.А., Klimov A., Lewandowski S.J. // ПЖТФ. 2002. Т. 28. Вып. 2. С. 12–20.
- [20] Biswas A., Rajeswari M., Srivastava R.C., Venkatesane I., Greene R.L., Lu Q., de Lozanne A.L., Millis A.J. // Phys. Rev. 2001. Vol. B63. N 18. P. 184 424 (1–7).
- [21] Salamon M.B., Jaime M. // Rev. Mod. Phys. 2001. Vol. 73. P. 583–628.
- [22] Мотт Н.Ф. Переходы металл–изолятор. М.: Наука, 1979. 342 с.
- [23] Карькин А.Е., Шулятев Д.А., Арсенов А.А., Черепанов В.А., Филонова Е.А. // ЖЭТФ. 1999. Т. 116. Вып. 2 (8). С. 671–683.
- [24] Бебенин Н.Г., Зайнуллина Р.И., Машкауцан В.В., Гавико В.С., Устинов В.В., Муковский Я.М., Шулятев Д.А. // ЖЭТФ. 2000. Т. 117. Вып. 6. С. 1181–1189.

Список литературы

- [1] Нагаев Э.Л. // УФН. 1996. Т. 166. № 8. С. 833–858.
- [2] Горбенко О.Ю., Демин Р.В., Кауль А.Р., Королева Л.И., Шимчак Р. // ФТТ. 1998. Т. 40. Вып. 2. С. 290–294.
- [3] Wang Z.L., Yin J.S., Jang Y.D., Zhang Jiming // Appl. Phys. Lett. 1997. Vol. 70. N 25. 3362–3364.
- [4] Гавико В.С., Архипов В.Е., Королев А.В., Найш В.Е., Муковский Я.М. // ФТТ. 1999. Т. 41. Вып. 6. С. 1064–1069.
- [5] Прохоров В.Г., Каминский Г.Г., Флис В.С., Ли Янг Пак // ФНТ. 1999. Т. 25. Вып. 10. С. 1060–1066.
- [6] Троянчук И.О., Мантыцкая О.С., Постушонок С.Н., Шаповалова Е.Ф., Вирченко В.А. // Кристаллография. 1996. Т. 41. Вып. 5. С. 839–844.
- [7] Стрекаловский В.Н., Полежаев Ю.М., Пальгуев С.Ф. Оксиды с примесной разупорядоченностью. М.: Наука, 1987. 144 с.
- [8] Okunev V.D., Samoilenko Z.A., Svistunov V.M., Abal'oshev A., Dypowska E., Gierlowski P., Klimov A., Lewandowski S.J. // J. Appl. Phys. 1999. Vol. 85. N 10. P. 7282–7290.
- [9] Кривоглаз М.А. // Электронная структура и электронные свойства металлов и сплавов. Сб. науч. тр. Киев: Наукова думка, 1998. С. 3–39.
- [10] Окунев В.Д., Самойленко З.А. // Письма в ЖЭТФ. 1991. Т. 53. Вып. 1. С. 42–45.
- [11] Мейер К. Физико-химическая кристаллизация. М.: Металлургия, 1972. 480 с.
- [12] Шкловский Б.И., Эфрос А.Л. Электронные свойства легированных полупроводников. М.: Наука, 1979. 416 с.
- [13] Okunev V.D., Samoilenko Z.A., Abal'oshev A., Abal'osheva I., Gierlowski P., Klimov A., Lewandowski S.J., Varyukin V.N., Barbanera S. // Phys. Rev. 2000. Vol. B62. N 1. P. 696–701.
- [14] 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.
- [15] Kaplan S.G., Quijada M., Drew H.D., Tanner D.B., Xiong G.C., Ramesh R., Kwon C., Venkatesan T. // Phys. Rev. Lett. 1996. Vol. 77. N 10. P. 2081–2084.