

Реакция электросопротивления пленок (40 nm) $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$, механически сжатых подложкой в процессе своего формирования, на магнитное и электрическое поля

© Ю.А. Бойков, В.А. Данилов

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия
E-mail: yu.boikov@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 26 июля 2007 г.)

Исследованы структура и электросопротивление эпитаксиальных пленок (40 nm) $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$, выращенных квазигогерентно на поверхности подложек (001) LaAlO_3 . Сжимающие в плоскости подложки механические напряжения, действовавшие в процессе зародышеобразования и роста, способствовали уменьшению эффективного объема элементарной ячейки и увеличению относительной концентрации четырехвалентных ионов марганца в манганитных слоях. Это обусловило понижение температуры максимума на температурной зависимости электросопротивления пленок примерно на 90 К по сравнению с температурой Кюри для соответствующих стехиометрических объемных кристаллов. При $T < 120$ К и $\mu_0 H = 0$ (H — напряженность магнитного поля) наблюдалась нелинейная зависимость измерительного тока от приложенного к контактам напряжения V_b . Увеличение V_b и H способствовало лианеризации вольт-амперных характеристик пленок.

Финансовая поддержка данных исследований частично получена из проекта NMP3-СТ-2006-033191 Европейской программы FP6 и проекта Роснауки 2007-3-1.3-00-02-020, № 02.513.11.3332.

PACS: 73.43.Qt, 73.50.-h

1. Введение

Эпитаксиальные гетероструктуры, включающие в себя пленки манганитов $(RE)_{1-x}(AE)_x\text{MnO}_3$ ((RE) и (AE) — ионы редкоземельных (La^{+3} , Nd^{+3} , Pr^{+3} , ...) и щелочно-земельных (Ba^{+2} , Ca^{+2} , Sr^{+2} , ...) элементов) и тонкие диэлектрические (проводящие) прослойки изоморфных по структуре перовскитоподобных оксидов [1,2], активно исследуются в последние годы в связи с перспективностью их использования в ячейках магниторезистивной памяти [3], сенсорах магнитного поля [4], в чувствительных элементах детекторов ИК-излучения [5] и т.д. Для практического использования необходимы однородные по толщине, гомогенные по составу манганитные пленки с заданной температурой Кюри T_C . Температура ферромагнитного упорядочения в манганитных пленках зависит от x в химической формуле, от типа использованного щелочно-земельного элемента, от механических напряжений. Влияние последних на электронные и магнитные параметры (в частности, на магнитокристаллическую анизотропию) тонких слоев $(RE)_{1-x}(AE)_x\text{MnO}_3$ является наглядным проявлением взаимозависимости между зарядовым, спиновым и орбитальным взаимодействиями в манганитах.

Сильное влияние на электро- и магнитотранспорт в манганитах может оказывать расслоение фаз. Микро- и наноразмерные включения антиферромагнитной и парамагнитной фаз могут присутствовать [6] в однородных по составу образцах $(RE)_{1-x}(AE)_x\text{MnO}_3$ при температурах ниже T_C . Механизмы, влияющие на динамику расслоения фаз в манганитах, исследованы лишь эпизодически. Процесс самоорганизации включений неферромагнитных фаз в манганитных пленках зависит от

типа и уровня действующих в их объеме механических напряжений [7].

В настоящей работе исследованы структура, температурные и полевые (магнитное и/или электрическое поля) зависимости электросопротивления ρ пленок $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ (LCMO), двухосно механически сжатых подложкой в процессе своего формирования.

2. Эксперимент

Пленки LCMO толщиной $d = 40$ nm были выращены методом лазерного испарения (KrF , $\lambda = 248$ nm, $\tau = 30$ ns) на поверхности подложек (001) LaAlO_3 (LAO). Технологические условия роста пленок (40 nm) LCMO детализированы в [8].

Структура сформированных манганитных пленок исследовалась с использованием рентгеновской дифракции (Philips X'pert MRD, $\text{CuK}\alpha_1$, $\omega/2\theta$ - и ϕ -сканы, кривые качания, карты обратного пространства). При определении параметров элементарной ячейки в пленке LCMO в плоскости подложки a_{\parallel} и вдоль нормали к ее поверхности a_{\perp} были использованы значения 2θ для рефлексов (303) и (004) LCMO соответственно. Толщина выращенных слоев LCMO рассчитывалась по ширине γ толщинных сателлитных пиков на $\omega/2\theta$ -сканах ($d = \lambda_0/2\gamma \cos \theta$ [9], где $\lambda_0 = 1.54056$ Å — длина волны рентгеновского излучения), измеренных, когда падающий и отраженный рентгеновские пучки находились в плоскости, перпендикулярной (001) LAO (см. вставку к рис. 1).

Сопоставление R пленок (40 nm) LCMO измерялось в конфигурации van der Pauw, для чего на их свободную

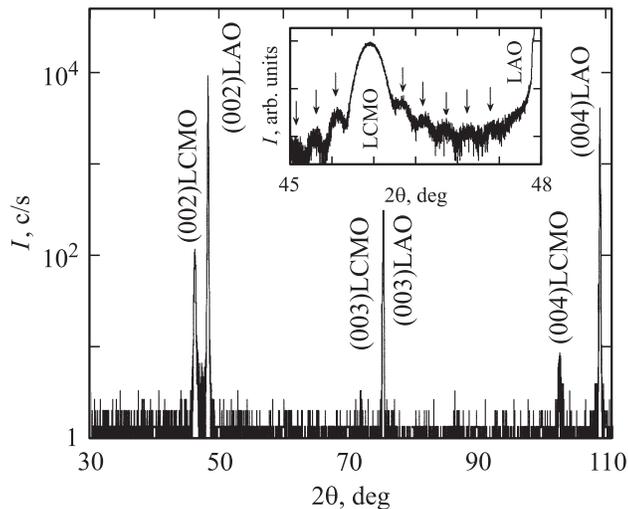


Рис. 1. Рентгеновская дифрактограмма ($\text{CuK}\alpha_1$, $\omega/2\theta$) для пленки (40 nm)LCMO/LAO, полученная в случае, когда падающий и отраженный рентгеновские пучки находились в плоскости, перпендикулярной плоскости подложки. На вставке показан фрагмент того же скана в окрестности пика (002)LCMO. Толщинные сателлитные пики отмечены стрелками.

поверхность были напылены четыре серебряных контакта, расположенных на углах квадрата. Температурные зависимости R были измерены при пропускании электрического тока $I_b = 10\text{--}100\ \mu\text{A}$ в плоскости подложки вдоль цепочек Mn–O–Mn в сформированных манганитных слоях. Электросопротивление ρ пленок рассчитывалось с использованием соотношения $\rho = \pi R d / \ln 2$ [10]. Напряжение V_b , подаваемое на контакты при измерении вольт-амперных характеристик, изменялось со скоростью $10^{-2}\ \text{V/s}$ (с шагом $10\ \text{mV}$). Магнитное поле H ($\mu_0 H$ до 5 Т) было направлено параллельно или нормально к плоскости подложки, но в обоих случаях перпендикулярно направлению тока.

3. Результаты и их обсуждение

Согласно [11], орторомбическая элементарная ячейка LCMO при $T = 300\ \text{K}$ имеет следующие параметры: $a = 5.4537\ \text{\AA}$, $b = 7.7042\ \text{\AA}$, $c = 5.4682\ \text{\AA}$. Параметр соответствующей псевдокубической ячейки равен $a_1 \approx 3.858\ \text{\AA}$. Параметр псевдокубической элементарной ячейки LAO равен $3.78\ \text{\AA}$ [8]. Значительное ($\sim 1.8\%$) положительное рассогласование m в параметрах кристаллических решеток LCMO и LAO способствовало тому, что манганитные пленки находились под действием сжимающих двухосных механических напряжений в процессе своего зародышеобразования и последующего роста ($m = (a_f - a_s)/a_s$, где a_f и a_s — параметры кристаллических решеток пленки и подложки соответственно). Температурные коэффициенты линейного расширения LCMO и LAO имеют близкие значения [11,12].

3.1. Структура выращенных пленок LCMO. На полученных рентгеновских дифрактограммах (рис. 1) присутствовали только пики от LCMO и LAO, что указывает на отсутствие в выращенных пленках макровключений вторичных кристаллических фаз. Нам не удалось выявить какой-либо сложной структуры рентгеновских пиков LCMO на измеренных рентгеновских $\omega/2\theta$ -сканах, которая бы указывала на релаксацию механических напряжений в пленках. Наличие на полученных дифрактограммах четкой системы толщинных сателлитных пиков (см. вставку к рис. 1) позволяет говорить об однородности выращенных слоев по толщине и их гомогенности по составу. Ранее нами было показано [13], что пики $(00n)$ LCMO на рентгенограммах, полученных для толстых ($d > 60\ \text{nm}$) пленок LCMO/LAO, механические напряжения в объеме которых частично релаксировали, сдвоены, а сателлитные пики при этом отсутствуют.

На рентгеновском ϕ -скане для рефлекса (111) от пленки LCMO/LAO имелось четыре эквидистантно (через каждые 90°) расположенных пика. Полуширина пиков (111) на рентгеновских ϕ -сканах от манганитной пленки и от подложки LAO, измеренная на половине высоты, равнялась примерно 0.1° .

Параметр элементарной ячейки, измеренный в пленке (40 nm)LCMO вдоль нормали к плоскости подложки $a_\perp = 3.947 \pm 0.005\ \text{\AA}$, был существенно больше, чем параметр ячейки, измеренный в плоскости подложки $a_\parallel = 3.790 \pm 0.005\ \text{\AA}$. Последний практически совпадал с параметром псевдокубической элементарной ячейки алюмината лантана. Эффективный объем элементарной ячейки $V_{\text{eff}} = a_\parallel^2 \times a_\perp = 56.70\ \text{\AA}^3$ в выращенных пленках был заметно меньше соответствующей величины для стехиометрических объемных образцов LCMO ($\sim 57.42\ \text{\AA}^3$ [14]). Анализ механизмов, ответственных за уменьшение V_{eff} в двухосно механически напряженных пленках LCMO, проведен в [15]. Там же приведены оценки относительной концентрации трех- и четырехвалентных ионов марганца в пленках (40 nm)LCMO с различным V_{eff} .

Для оценки средних размеров кристаллических зерен t и эффективной деформации $\Delta a/a$ кристаллической решетки в выращенных пленках (40 nm)LCMO/LAO нами были использованы экспериментальные данные по изменению полуширины Δ (ширина пика на половине его высоты) пика на рентгеновских сканах $\omega/2\theta$ от θ . Согласно [16], зависимость Δ от t и $\Delta a/a$ может быть представлена в виде

$$\Delta = 0.9\lambda_0/(t \cos \theta) + 2\Delta a/a \tan \theta. \quad (1)$$

Зависимость $\Delta \cos \theta$ от $\sin \theta$ для пленки (40 nm)LCMO/LAO приведена на рис. 2. Используя соотношение (1) и значение произведения $\Delta \cos \theta \approx 3.4 \cdot 10^{-3}$ при $\theta = 0$ (определено по отрезку, отсекаемому прямой на оси ординат, см. указанный рисунок), для t получили значение порядка $38\ \text{nm}$. Из наклона прямой, показанной на рис. 2, была получена оценка величины эффективной деформации кристаллической решетки в выращенных слоях $\sim 1.5 \cdot 10^{-3}$. Приведенное

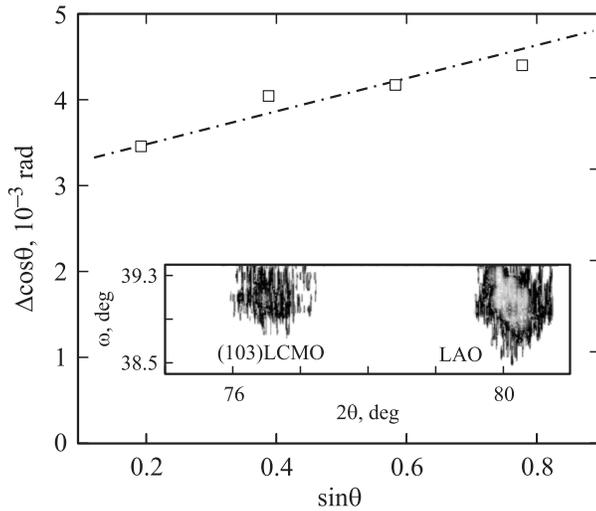


Рис. 2. Зависимость произведения $\Delta \cos \theta$ от $\sin \theta$ для пленки (40 nm)LCMO/LAO. На вставке приведено двумерное отображение рефлекса (103)LCMO для той же пленки.

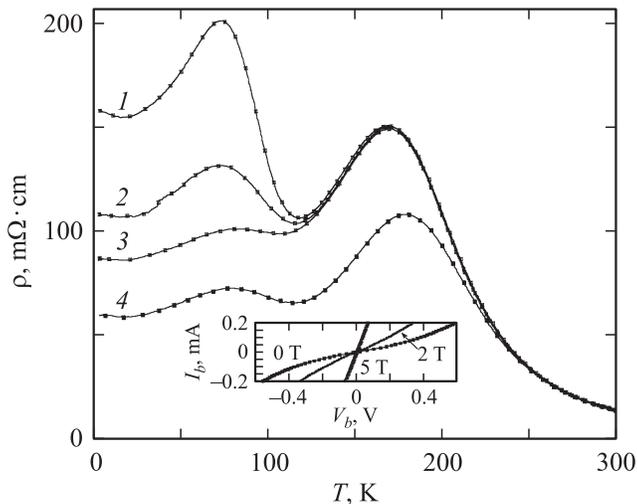


Рис. 3. Температурные зависимости электросопротивления ρ пленки (40 nm)LCMO/LAO, полученные при различной величине измерительного тока I_b и напряженности H магнитного поля. $I_b = 10$ (1), 50 (2) и 100 μA (3, 4); $\mu_0 H = 0$ (1–3) и 1 Т (4). На вставке показаны вольт-амперные характеристики, измеренные для пленки (40 nm)LCMO/LAO при $T = 30$ К и различной напряженности магнитного поля.

выше значение для da/a хорошо согласуется с данными, полученными для пленок LCMO на подложках с отрицательным рассогласованием в параметрах кристаллических решеток [17]. Средний размер кристаллических зерен в последних был, однако, примерно вдвое больше, чем в пленках (40 nm)LCMO/LAO.

Двумерное отображение рентгеновского рефлекса (103) от пленки (40 nm)LCMO/LAO приведено на вставке к рис. 2. Из полученных рентгеновских данных следует, что пленки (40 nm)LCMO/LAO были выращены квазикогерентно на поверхности подложек (001)LAO.

3.2. Зависимость электросопротивления от температуры и измерительного тока. Температурные зависимости ρ , измеренные для пленок (40 nm)LCMO/LAO при различной величине I_b , показаны на рис. 3. С понижением температуры в интервале 300–180 К электросопротивление манганитных пленок возрастало почти на порядок величины и не зависело от I_b . Максимум ρ , связанный с ферромагнитным упорядочением спинов на ионах марганца, наблюдался при температуре $T_M \approx 170$ К, которая была примерно на 90 К ниже температуры соответствующего максимума на кривых $\rho(T, H = 0)$ [18] для эпитаксиальных слоев LCMO, сформированных на подложках с малым m . Уменьшение T_M обусловлено высокой ($\sim 45\%$ [15]) концентрацией ионов Mn^{4+} в упруго напряженных пленках (40 nm)LCMO/LAO (в соответствии с химической формулой концентрация Mn^{4+} в стехиометрических образцах LCMO равна 33%). Величина $\rho(T_M)$ не зависела от I_b . С понижением температуры в интервале 170–120 К электросопротивление пленок (40 nm)LCMO/LAO уменьшалось вследствие ферромагнитного упорядочения спинов на ионах марганца и уменьшения концентрации включений неферромагнитных (в первую очередь парамагнитной) фаз. Рост ρ манганитных пленок при дальнейшем понижении температуры и появление второго максимума на зависимости $\rho(T)$ при $T_{LM} \approx 80$ К связаны с зарождением, разрастанием и последующей структурной трансформацией включений антиферромагнитной фазы в их объеме [19]. С увеличением I_b (напряжения, приложенного к серебряным контактам) наблюдалось резкое подавление (рис. 3) низкотемпературного максимума на кривой $\rho(T)$ для пленок (40 nm)LCMO/LAO. Данный факт указывает на то, что при $T < 150$ К существенное влияние на электронный транспорт в выращенных пленках оказывает туннелирование носителей заряда через прослойки неферромагнитной (антиферромагнитной) фазы [15]. Это является причиной нелинейности вольт-амперных характеристик, измеренных для выращенных пленок при низких температурах и $\mu_0 H = 0$ (см. вставку к рис. 3).

3.3. Реакция электросопротивления на магнитное поле. Магнитное поле способствовало ферромагнитному упорядочению спинов в выращенных манганитных пленках. Это, в частности, проявилось в уменьшении абсолютных значений ρ и сдвиге максимумов на кривой $\rho(T)$ при $T = T_M$ и $T = T_{LM}$ в сторону высоких температур (рис. 3). Наблюдавшееся при $T = 4.2$ –150 К существенное понижение ρ пленок в магнитном поле обусловлено частичным „плавлением“ включений антиферромагнитной фазы, присутствующих в их объеме.

На рис. 4 показано изменение ρ пленки (40 nm)LCMO/LAO при сканировании магнитного поля в последовательности $0 \rightarrow 5 \text{ Т} \rightarrow 0 \rightarrow -5 \text{ Т} \rightarrow 0 \rightarrow 5 \text{ Т}$ (пленка была охлаждена до 30 К при $\mu_0 H = 0$). Прежде всего следует отметить, что динамика преобразования включений антиферромагнитной фазы в ферромагнитную и обратно зависит как от напряженности

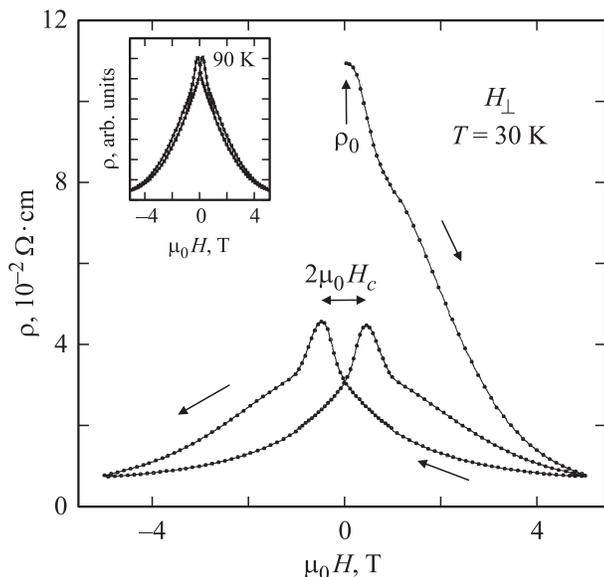


Рис. 4. Зависимость электросопротивления ρ пленки (40 nm)LCMO/LAO от напряженности магнитного поля, полученная при сканировании μ_0H в последовательности $0 \rightarrow 5\text{ T} \rightarrow 0 \rightarrow -5\text{ T} \rightarrow 0 \rightarrow 5\text{ T}$ при температуре 30 K. Пленка была охлаждена до указанной температуры при $\mu_0H = 0$. На вставке показана зависимость $\rho(\mu_0H)$, полученная при сканировании μ_0H в последовательности $5\text{ T} \rightarrow 0 \rightarrow -5\text{ T} \rightarrow 0 \rightarrow 5\text{ T}$ при температуре 90 K.

магнитного поля, так и от температуры. При низких температурах и нулевом внешнем магнитном поле интенсивность трансформации включений ферромагнитной фазы в антиферромагнитные мала. Это является причиной того, что при $T = 30\text{ K}$ сопротивление пленки (40 nm)LCMO/LAO после изменения μ_0H в последовательности $0 \rightarrow 5\text{ T} \rightarrow 0$ не достигало своего изначального значения ρ_0 (рис. 4). Появление четких петель гистерезиса на зависимостях ρ от H для выращенных манганитных пленок обусловлено: а) значительным коэрцитивным полем H_c при переориентации намагниченности в ферромагнитных доменах вдоль направления поля (при $\mu_0H < 1\text{ T}$); б) „плавлением“ и обратным преобразованием микровключений антиферромагнитной фазы (при $\mu_0H > 2\text{ T}$). При температурах, близких к 100 K, петли гистерезиса на кривых $\rho(H)$ становились узкими (см. вставку к рис. 4). Это обусловлено малой объемной долей антиферромагнитной фазы при указанных температурах и интенсификацией (с увеличением температуры) межфазных преобразований. При низкой температуре и $\mu_0H \approx 0\text{ T}$ трансформация ферромагнитных доменов в антиферромагнитные требует значительного времени. „Плавление“ включений антиферромагнитной фазы в объеме пленок (40 nm)LCMO/LAO в магнитном поле сопровождалось линейризацией вольт-амперных характеристик (см. вставку к рис. 3). При $T = 30\text{ K}$ и $\mu_0H = 5\text{ T}$ I_b возросло практически линейно с величиной приложенного к контактам напряжения.

4. Заключение

Пленки (40 nm)LCMO/LAO были выращены квазикоррентно на поверхности подложки со значительным ($m \approx 1.8\%$) положительным рассогласованием в параметрах кристаллических решеток. Двухосное сжатие формируемых манганитных пленок подложкой в процессе роста привело к существенному искажению их элементарной ячейки ($a_{\perp}/a_{\parallel} \approx 1.04$) и к уменьшению эффективного объема последней. Температура ферромагнитного упорядочения спинов на ионах марганца в пленках (40 nm)LCMO/LAO была примерно на 90 K ниже температуры Кюри для соответствующих объемных стехиометрических кристаллов.

Список литературы

- [1] Y. Lu, J. Klein, C. Hofener, B. Wiedenhorst, J.B. Philipp, F. Herbstritt, A. Marx, L. Alff, R. Gross. *Phys. Rev. B* **62**, 15 806 (2001).
- [2] Yu.A. Boikov, T. Claeson. *Phys. Rev. B* **70**, 184 433 (2004).
- [3] S.S.P. Parkin, K.P. Roche, M.G. Samant, P.M. Rice, R.B. Beyers, R.E. Scheuerlein, E.J. O’Sullivan, S.L. Brown, J. Bucchigano, D.W. Abraham, Yu. Lu, M. Rooks, P.L. Trouilloud, R.A. Wanner, W.J. Gallagher. *J. Appl. Phys.* **85**, 5828 (1999).
- [4] Y. Tokura. In: *Colossal magnetoresistive oxides* / Ed. Y. Tokura. Gordon and Breach Science Publ., Amsterdam, The Netherlands (2000). P. 2.
- [5] A. Goyal, M. Rajeswari, R. Shreekala, S.E. Lofland, S.M. Bhagat, T. Boettcher, C. Kwon, R. Ramesh, T. Wenkatesan. *Appl. Phys. Lett.* **71**, 2535 (1997).
- [6] M. Bibes, L.I. Balcells, S. Valencia, J. Fontcubera, M. Wojcik, E. Jedryka, S. Nadolski. *Phys. Rev. Lett.* **87**, 067210-1 (2001).
- [7] N.D. Nathur, P.B. Littlewood. *Solid State Commun.* **119**, 271 (2001).
- [8] Yu.A. Boikov, D. Erts, T. Claeson. *Mater. Sci. Eng. B* **79**, 133 (2001).
- [9] Д.К. Боуэн, Б.К. Таннер. *Высокоразрешающая рентгеновская дифрактометрия и топография*. Наука, СПб. (2002). С. 137.
- [10] T.I. Kamins. *J. Appl. Phys.* **42**, 4357 (1971).
- [11] P. Dai, J. Zhang, H.A. Mook, S.-H. Lion, P.A. Dowben, E.W. Plummer. *Phys. Rev. B* **54**, R 3694 (1996).
- [12] K.H. Young, G.V. Negrete, M.M. Eddy, J.Z. Sun, T.W. James, M. Robinson, E.J. Smith. *Thin Solid Films* **206**, 116 (1991).
- [13] Ю.А. Бойков, Т. Клаесон, А.Ю. Бойков. *ФТТ* **45**, 1040 (2003).
- [14] C.J. Lu, Z.L. Wang, C. Kwon, Q.X. Jia. *J. Appl. Phys.* **88**, 4032 (2000).
- [15] Yu.A. Boikov, R. Gunnarsson, T. Claeson. *J. Appl. Phys.* **96**, 435 (2004).
- [16] E.D. Specht, R.E. Clausing, L. Heatherly. *J. Mater. Res.* **5**, 2351 (1990).
- [17] Ю.А. Бойков, Т. Клаесон. *ФТТ* **47**, 274 (2005).
- [18] Ю.А. Бойков, В.А. Данилов. *Письма в ЖТФ* **31**, 50 (2005).
- [19] J.C. Loudon, N.D. Nathur, P.A. Midgley. *Nature (London)* **420**, 797 (2002).