

Структура и магнетосопротивление пленок $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$, выращенных когерентно на $(001)\text{NdGaO}_3$

© Ю.А. Бойков, В.А. Данилов, А.Ю. Бойков*

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

* Санкт-Петербургский государственный университет,
198904 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: yu.boikov@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 2 июля 2002 г.)

Исследованы пленки $(001)\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ толщиной 40–120 nm, выращенные методом лазерного испарения на $(001)\text{NdGaO}_3$. Параметры кристаллической решетки, измеренные для пленок $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ в плоскости подложки $a_{\parallel} = 3.851 \text{ \AA}$ и вдоль нормали к ее поверхности $a_{\perp} = 3.850 \text{ \AA}$, практически совпадали с параметром псевдокубической элементарной ячейки галлата неодима. Объем элементарной ячейки в пленке $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ был незначительно меньше соответствующего значения для стехиометрических объемных образцов. Положение максимума на зависимости удельного сопротивления от температуры не зависело от толщины пленки $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$. Максимальные значения отрицательного магнетосопротивления ($\text{MR} \approx -0.25$, $H = 0.4 \text{ Т}$) для пленок $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ наблюдались при температурах 239–244 К.

Финансовая поддержка исследований частично получена в рамках проекта 4Б19 Министерства науки Российской Федерации.

Аномально резкая зависимость сопротивления R перовскитоподобных манганитов $(\text{La},\text{Nd})_{1-x}\text{Q}_x\text{MnO}_3$ ($\text{Q} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \dots$) от магнитного поля и температуры, проявляющаяся при ферромагнитном упорядочении спинов в $3d$ -оболочке ионов марганца, обуславливает интерес к их применению в головках для считывания информации с магнитных дисков и в детекторах ИК-излучения [1,2].

Для практического использования необходимы тонкие слои $(\text{La},\text{Nd})_{1-x}\text{Q}_x\text{MnO}_3$, температура ферромагнитного фазового перехода T_c для которых близка к комнатной, а высокие значения магнетосопротивления MR достигаются при использовании магнитного поля низкой напряженности. В настоящее время четко установлено [1], что R и MR для пленок $(\text{La},\text{Nd})_{1-x}\text{Q}_x\text{MnO}_3$ резко зависят от их структуры, значения x в химической формуле и концентрации кислорода. Двухосные механические напряжения, согласно [3,4], могут приводить как к существенному росту, так и к снижению T_c в манганитных пленках.

Использование подложек с минимальным рассогласованием в параметрах кристаллических решеток m ($m = (a_L - a_S)/a_S$, где a_S и a_L — параметры кристаллических решеток подложки и пленки соответственно) способствует получению манганитных пленок с воспроизводимыми значениями MR без использования высокотемпературного отжига. На основании зависимости электронных параметров манганитных пленок, выращенных на подложках с малым m , от толщины можно оценить характерную длину локализации носителей заряда. В настоящее время, однако, в литературе имеются лишь отрывочные, не всегда согласующиеся друг с другом экспериментальные результаты по структуре и параметрам пленок $(\text{La},\text{Nd})_{1-x}\text{Q}_x\text{MnO}_3$, выращенных на подложках, обеспечивающих малую величину m [5,6].

В данной работе исследованы структура и электрофизические свойства пленок $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ (LCMO), выращенных на подложках из галлата неодима, параметр псевдокубической ячейки которого практически совпадает с соответствующим параметром указанного манганита.

1. Эксперимент

Метод лазерного испарения (KrF , $\lambda = 248 \text{ nm}$, $\tau = 30 \text{ ns}$) был использован для испарения исходных керамических мишеней LCMO в атмосфере кислорода ($P_0 = 0.3 \text{ mbar}$). Плотность лазерного излучения на поверхности мишени равнялась 2 J/cm^2 . В качестве подложки использовались монокристаллические пластины $(001)\text{NdGaO}_3$ (NGO), температура которых в процессе формирования манганитной пленки поддерживалась равной $T_S = 760 \text{ К}$. За один лазерный импульс толщина слоя LCMO на подложке возрастала на 0.2 \AA . Технологические детали выращивания пленок LCMO описаны в [5,7].

Данные о фазовом составе сформированных пленок LCMO, об их ориентации и параметрах кристаллической решетки в плоскости подложки и вдоль нормали к ее поверхности были получены с использованием рентгеновских методов (Philips X'pert MRD, $\omega/2\theta$ - и ϕ -сканы, кривые качания). Морфология свободной поверхности пленок LCMO исследовалась с использованием микроскопа атомных сил AFM (Nonoscope-IIIa, tapping mode).

Сопротивление R пленок LCMO измерялось на переменном токе ($f = 100 \text{ Hz}$) в геометрии Van der Pauw с использованием прибора hp 4263A LCR meter в магнитном поле $H = 0.4 \text{ Т}$ и без него. Четыре серебряных контакта, расположенные на углах квадрата, наносились на поверхность пленки LCMO методом термического испарения.

рения из вольфрамовой лодочки. Удельное сопротивление ρ пленки LCMO рассчитывалось с использованием соотношения $\rho = (\pi d / \ln 2) R$ [8], где $d = 40\text{--}120\text{ nm}$ — толщина слоя LCMO.

2. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Характер механических напряжений в пленке зависит от ее толщины, условий роста и термообработки, а также от параметров материала, использованного в качестве подложки. При использовании подложек со значительной величиной m релаксация механических напряжений в пленках LCMO может сопровождаться резким изменением их структуры и электрофизических параметров [9,10].

В отличие от имеющихся в литературе данных для манганитных пленок, выращенных на подложках со значительным рассогласованием в параметрах кристаллических решеток ($m > 1\%$) [4], в настоящей работе не было выявлено систематической зависимости MR от толщины слоя пленок LCMO/NGO в интервале $d = 40\text{--}120\text{ nm}$.

При использовании монокристаллических пластин (001)NGO (параметры орторомбической ячейки галлата неодима: $a = 5.502\text{ \AA}$, $b = 5.426\text{ \AA}$, $c = 7.706\text{ \AA}$, параметр соответствующей псевдокубической элементарной ячейки NGO равен 3.851 \AA [11]) в качестве подложек для выращивания пленок LCMO m имеет величину порядка 0.2%, что в несколько раз меньше, чем в случае широко используемых монокристаллов титаната стронция и алюмината лантана. В интервале температур от комнатной до T_S температурные коэффициенты линейного расширения для NGO и LCMO имеют близкие значения [12,13].

2.1. Структура и морфология поверхности пленок LCMO. Малая разница в величинах параметров кристаллических решеток способствует эпитаксиальному росту манганитной пленки на поверхности (001)NGO. Параметр элементарной ячейки в пленке LCMO вдоль нормали к плоскости подложки $a_{\perp} = 3.850 \pm 0.003\text{ \AA}$ был рассчитан с использованием значения 2θ для рефлекса (004)LCMO на измеренных рентгеновских дифрактограммах. Фрагмент рентгеновской дифрактограммы ($\omega/2\theta$, $\text{CuK}\alpha_1$), полученной в условиях, когда плоскость, включающая падающий и отраженный рентгеновские пучки, была нормальна к плоскости подложки, показан на рис. 1. Данные по ширине сателлитных пиков, которые четко видны в окрестности рентгеновского рефлекса (002) от манганитной пленки, были использованы для контроля за толщиной выращенных пленок LCMO. Эффективный параметр элементарной ячейки в плоскости подложки $a_{\parallel} = 3.851 \pm 0.003\text{ \AA}$ для пленок LCMO был рассчитан с использованием соотношения $1/d_{(303)} = [(3/a_{\perp})^2 + (3/a_{\parallel})^2]^{1/2}$. Межплоскостное расстояние $d_{(303)}$ было определено из величины 2θ для рефлекса (303) на рентгеновской дифрактограмме, измеренной в условиях, когда плоскость под-

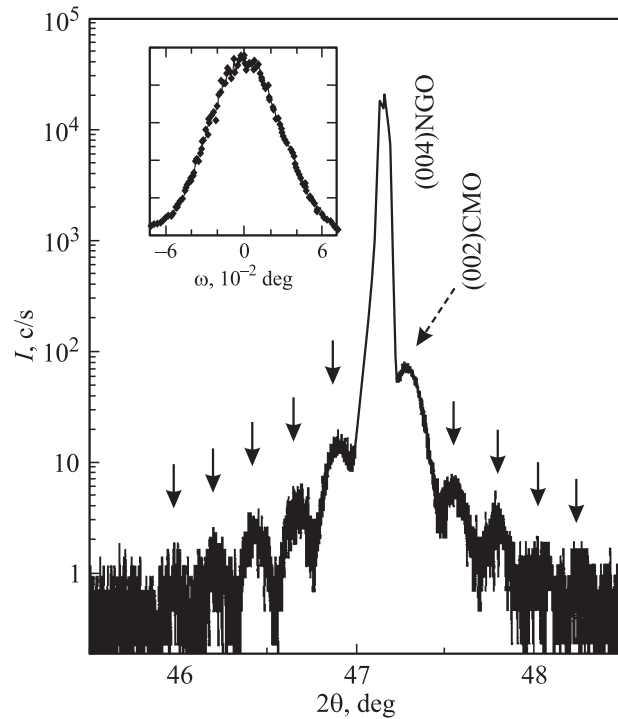


Рис. 1. Рентгеновская дифрактограмма ($\text{CuK}\alpha_1$, $\omega/2\theta$) для пленки (40 nm) LCMO, выращенной на (001) NGO. Стрелками отмечены сателлитные пики. На вставке показана кривая качания $\omega - 2\theta$ для рентгеновского рефлекса (101) LCMO от той же пленки.

ложки расположена под углом 45° к плоскости, включающей падающий и отраженный рентгеновские пучки. Параметр a_{\parallel} не зависел от толщины пленок LCMO и совпадал с параметром псевдокубической элементарной ячейки NGO. Эффективный параметр решетки $a_{\text{eff}} = (a_{\parallel}^2 a_{\perp})^{1/3} = 3.851\text{ \AA}$ для выращенных пленок незначительно отличается от соответствующих данных ($\sim 3.858\text{ \AA}$ [14]) для стехиометрических объемных образцов LCMO. На рентгеновском ϕ -скане для рефлекса (111) LCMO имелось четыре эквидистантно (через каждые 90°) расположенных пика. Четкое совпадение a_{\parallel} с параметром решетки галлата неодима указывает на то, что манганитные пленки с толщиной вплоть до 120 nm были выращены когерентно на (001) NGO. В случае подложки (001) NGO когерентному росту относительно толстых слоев LCMO способствует малая величина энергии упругих напряжений, которая пропорциональна произведению $m^2 d$. При использовании подложек, для которых $m > 1\%$ (LaAlO_3), релаксация упругих напряжений в пленке LCMO начинается уже при толщинах 10–30 nm [4,14].

Малая разница в величинах параметров a_{\parallel} и a_{\perp} указывает на то, что пленка LCMO, выращенная на подложке (001) NGO, подвержена действию слабых растягивающих в плоскости подложки механических напряжений. Ширина кривой качания, измеренная на половине высоты (FWHM) для рефлекса (101) от манганитной

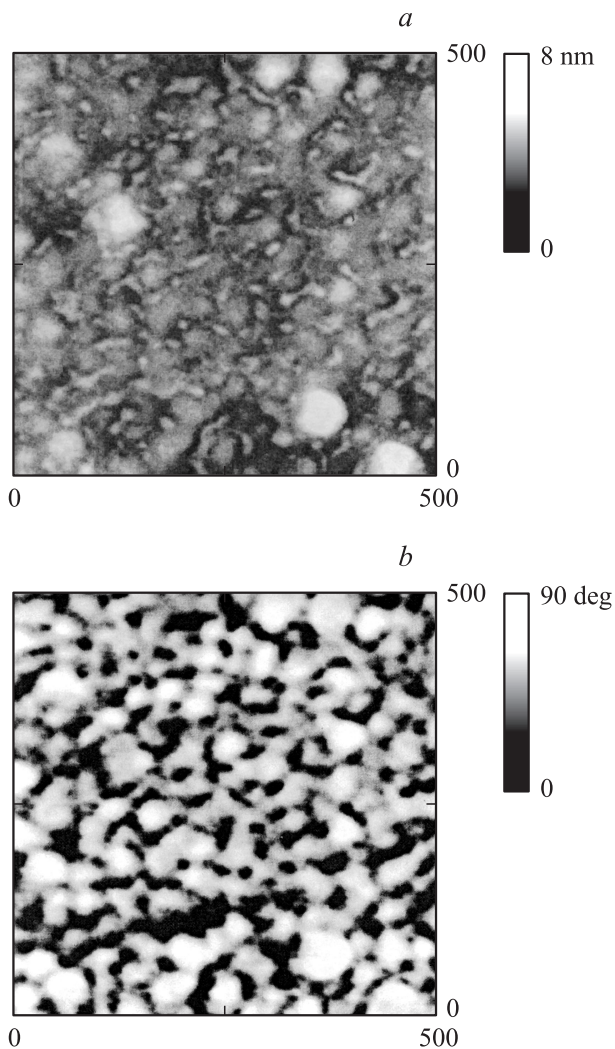


Рис. 2. Изображения свободной поверхности пленки (40 nm) LCMO/NGO, полученные с использованием микроскопа атомных сил в „режиме высоты“ (a) и в „режиме фазы“ (b).

пленки толщиной 40 nm, равнялась 0.08° , что примерно в 3 раза меньше соответствующих значений, полученных для эпитаксиальных слоев LCMO, выращенных на LaAlO_3 и SrTiO_3 [15]. С увеличением толщины пленки LCMO/NGO в интервале 40–120 nm ширина кривой качания для указанного выше рентгеновского рефлекса уменьшалась примерно на 20–30%. Уменьшение FWHM с увеличением толщины пленки LCMO обусловлено, по-видимому, снижением концентрации дефектов структуры в объеме слоя, связанных с диффузионным обменом компонентами между LCMO и подложкой при температурах, близких к T_S .

Изображения свободной поверхности пленки (40 nm) LCMO, полученные с использованием микроскопа атомных сил в „режиме высоты“ и в „режиме фазы“, приведены на рис. 2. Данные, полученные в „режиме высоты“, указывают на то, что выращенные пленки LCMO состоят из зерен, размер которых в плоскости подложки равен 20–30 nm (рис. 2, a). Границы меж-

ду зернами декорированы характерными углублениями. В манганитной пленке присутствуют также отдельные зерна размером 60–90 nm. Плотность таких зерен составляет порядка $2 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-2}$. Изменение фазы сигнала при сканировании зондом по поверхности пленки LCMO показано на рис. 2, b. Фаза сигнала зависит от наномеханических свойств приповерхностного слоя исследуемого объекта. Близкие значения фазы сигнала, полученные при сканировании по поверхности больших и малых зерен (рис. 2, b), указывают на отсутствие существенных различий в их составе. Тонкую структуру внутри больших зерен разрешить не удалось.

Появление межзеренных границ в пленке LCMO, выращенной когерентно на подложке NGO, может быть связано с нарушением стехиометрии фазы, адсорбированной на поверхности подложки. Фаза с нарушенной стехиометрией сегрегируется на границах разрастающихся стабильных островков LCMO, что приводит к формированию в области межкристаллитных границ тонких прослоек, состав которых отличается от состава в объеме кристаллитов. Уменьшить плотность таких границ можно путем проведения вторичной рекристаллизации выращенного слоя [5].

2.2. Электрофизические параметры пленок LCMO. При $H = 0$ резкий максимум на зависимости удельного сопротивления пленок LCMO от температуры наблюдался при $T_R \approx 253 \text{ K}$ (рис. 3), что хорошо согласуется с соответствующими данными для объемных стехиометрических образцов LCMO и подвергнутых термообработке эпитаксиальных пленок LCMO [16]. Наблюдавшийся рост электросопротивления выращен-

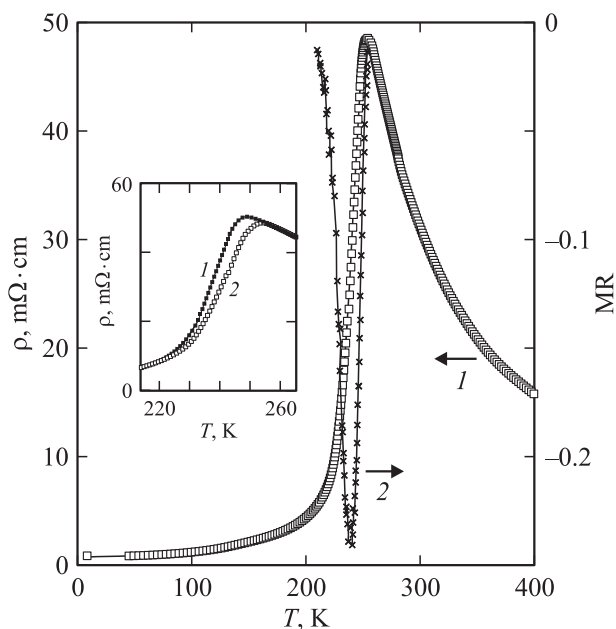


Рис. 3. Температурные зависимости удельного сопротивления ρ (1) и магнетосопротивления MR (2) для пленки (40 nm) LCMO/NGO. На вставке приведены зависимости $\rho(T)$, измеренные для той же пленки при $H = 0$ (1) и 0.4 T (2) в интервале температур, близких к T_C . $f = 100 \text{ Hz}$.

ных манганитных пленок при понижении температуры в интервале $400\text{ К} - T_R$ обусловлен, по крайней мере отчасти, локализацией носителей заряда вследствие искажения элементарной ячейки LCMO (искажение Яна-Теллера) [1]. Согласно [17], при понижении температуры вплоть до T_c искажение элементарной ячейки LCMO усиливается. В интервале $400 - 260\text{ К}$ зависимость ρ от температуры для пленок LCMO хорошо аппроксимировалась соотношением $\rho(T) \sim \exp(-E_A/kT)$, где $E_A \approx 70\text{ meV}$ — энергия активации. Начало ферромагнитного упорядочения спинов ($T \approx T_c$) в LCMO сопровождается резким повышением симметрии элементарной ячейки [17]. Падению электросопротивления пленки LCMO с понижением температуры ($T < T_R$) способствует как уменьшение относительной разориентации спинов в $3d$ -оболочке ионов марганца, так и уменьшение искажения элементарной ячейки.

Магнитное поле, как и понижение температуры, способствует ферромагнитному упорядочению электронных спинов на ионах марганца. При $H = 0.4\text{ Т}$ максимум электросопротивления манганитной пленки наблюдался при температурах на $3 - 4^\circ$ выше, чем при $H = 0$ (см. вставку на рис. 3). Отрицательное магнетосопротивление $MR = [\rho(H = 0.4\text{ Т}) - \rho(H = 0)]/\rho(H = 0)$ выращенных пленок LCMO/NGO слабо зависело от их толщины ($d = 40 - 120\text{ nm}$) и достигало максимального значения (≈ -0.25) при температурах $T_{MR} = 239 - 244\text{ К}$ (рис. 3). Отсутствие низкотемпературного „хвоста“ на зависимости $MR(T)$ указывает на то, что межзеренные границы не оказывают существенного влияния на процесс переноса заряда в выращенных пленках LCMO/NGO. В отличие от результатов, полученных в [6], где отмечается исключительно низкая величина магнетосопротивления для манганитных пленок, выращенных на подложках из галлата неодима, измеренные значения MR для полученных в настоящей работе слоев LCMO хорошо согласуются с данными для LCMO/LAO и LCMO/LSATO [13].

Наиболее высокие значения температурного коэффициента сопротивления ($\beta = 0.12 - 0.14\text{ К}^{-1}$) для пленок LCMO наблюдались при температурах, близких к T_{MR} . Максимальные значения β , измеренные для выращенных в данной работе пленок LCMO/NGO, примерно на $20 - 30\%$ меньше рекордных значений температурного коэффициента сопротивления, полученных для пленок LCMO, термически обработанных в атмосфере кислорода при высокой температуре [2,5].

Полученные результаты указывают на то, что пленки LCMO с толщиной $40 - 120\text{ nm}$ могут быть выращены на подложке из галлата неодима когерентно, причем манганитные слои с большей толщиной обладают более совершенной структурой. Пленки LCMO/NGO состоят из кристаллических зерен со средним размером порядка 30 nm . Максимальные значения $MR \approx -0.25$, полученные для пленок LCMO/NGO с толщиной $40 - 120\text{ nm}$ при $H = 0.4\text{ Т}$, были измерены при температурах $239 - 244\text{ К}$.

Список литературы

- [1] Y. Tokura. In: Colossal Magnetoresistive Oxides / Ed. Y. Tokura. Gordon and Breach Science Publ., Amsterdam (2000). P. 2.
- [2] A. Goyal, M. Rajeswari, R. Shreekala, S.E. Lofland, S.M. Bhagat, T. Boettcher, C. Kwon, R. Ramesh, T. Venkatesan. Appl. Phys. Lett. **71**, 17, 2535 (1997).
- [3] E.S. Vlahov, R.A. Chakalov, R.I. Chakalova, K.A. Nenkov, K. Dorr, A. Handstein. J. Appl. Phys. **83**, 4, 2152 (1998).
- [4] R.A. Rao, D. Lavric, T.K. Nath, C.B. Eom, L. Wu, F. Tsui. Appl. Phys. Lett. **73**, 22, 3294 (1998).
- [5] Ю.А. Бойков, Т. Клаесон, А.Ю. Бойков. ЖТФ **54**, 10, 71 (2001).
- [6] H.S. Wang, Q. Li, K. Liu, C.L. Chien. Appl. Phys. Lett. **74**, 15, 2212 (1999).
- [7] Ю.А. Бойков, Д. Эртс, Т. Клаесон. ФТТ **42**, 11, 2042 (2000).
- [8] T.I. Kamins. J. Appl. Phys. **42**, 11, 4357 (1971).
- [9] B. Wiedenhorst, C. Hofener, Y. Lu, J. Klein, L. Alff, R. Gross, B.H. Freitag, W. Mader. Appl. Phys. Lett. **74**, 24, 3636 (1999).
- [10] O.I. Lebedev, G. Van Tendeloo, S. Amelinckx, B. Leibold, H.-U. Habermeier. Phys. Rev. B **58**, 12, 8065 (1998).
- [11] R.W. Wyckoff. Crystal structures. 2nd ed. Interscience Publ., N.Y. (1960). Vol. 2. P. 393.
- [12] M. Sasaura, S. Miyazawa, M. Mukaida. J. Appl. Phys. **68**, 7, 3643 (1990).
- [13] E.O. Wollan, W.C. Koehler. Phys. Rev. **100**, 2, 545 (1955).
- [14] C.J. Lu, Z.L. Wang, C. Kwon, Q.X. Jia. J. Appl. Phys. **88**, 7, 4032 (2000).
- [15] Yu.A. Boikov, D. Erts, T. Claeson. Mater. Sci. Eng. B **79**, 2, 133 (2001).
- [16] M.F. Hundley, M. Hawley, R.H. Heffner, Q.X. Jia, J.J. Neumeier, J. Tesmer, J.D. Thompson, X.D. Wu. Appl. Phys. Lett. **67**, 6, 860 (1995).
- [17] P.G. Radaelli, M. Marezio, H.Y. Hwang, S.W. Cheong, B. Batlogg. Phys. Rev. B **54**, 13, 8992 (1996).