

PACS: 73.61.At, 75.20.En

В.А. Хохлов

ВЛИЯНИЕ ПОДЛОЖКИ НА ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК NdSrMnO_3 -СИСТЕМЫ С ДЕФИЦИТОМ ИОНОВ МАРГАНЦА

Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины
ул. Р. Люксембург, 72, г. Донецк, 83114, Украина
E-mail: ayur@levch.fti.ac.donetsk.ua

Статья поступила в редакцию 3 августа 2009 года

Изучены магнитные и электропроводящие свойства пленок $\text{Nd}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{Mn}_{1-x}\text{O}_{3-\delta}$ где δ точно не определено. Пленки напылены на подложки SrTiO_3 и LaAlO_3 , которые создают различные по знаку напряжения в пленках на интерфейсе. Показано, что при температуре 300 К обе пленки обладают довольно высокой проводимостью и не являются парамагнитным изолятором, как должно быть по фазовой диаграмме этого соединения. Температурный ход сопротивления с уменьшением температуры носит полупроводниковый характер и имеет максимум R_{max} при температуре T_{max} , значительно отличающейся от температуры Кюри. В исследованных пленках при высоких температурах наблюдался отрицательный магнитный момент. Обсуждаются возможные причины этого явления.

Ключевые слова: манганиты, тонкие пленки, электросопротивление

В манганитах $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ существует различие в ионных радиусах Nd^{3+} и Sr^{2+} (около 0.15 \AA), что приводит к уширению зоны с увеличением концентрации ионов Nd^{3+} . С изменением концентрации неодима от $x = 0$ до $x = 1$ возникают различные спиновые, зарядовые и орбитальные фазы – от ферромагнитного металла (ФММ) до антиферромагнитного изолятора [1]. Наиболее интересен состав с $x = 0.5$, в котором наблюдается зарядово-упорядоченная (СЕ) фаза. Разница энергий между ФММ-, СЕ-фазами и фазой антиферромагнитного металла (АФМ) невелика, т.е. основное состояние является неустойчивым и весьма чувствительным к степени деформации решетки, химической однородности, кластеризованности структуры и т.д. Особый интерес вызывают пленки манганитов $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ввиду их возможного практического применения. Поэтому, несмотря на большое количество публикаций, посвященных изучению таких пленок [1–5], интерес к ним остается значительным.

В данной работе представлены экспериментальные результаты исследований магнитного момента и сопротивления пленок, полученных на подложках SrTiO₃ (STO) и LaAlO₃ (LAO), которые создают различные по знаку напряжения на интерфейсе пленки (граница пленка–подложка).

Пленки были получены с помощью магнетронного распыления постоянного тока из керамической мишени. Мишень изготавливали по обычной керамической технологии с небольшим дефицитом марганца. Предполагаемая химическая формула мишени (по закладке компонентов) Nd_{0.5}Sr_{0.5}Mn_{1-x}O_{3-y} ($x < 0.1$). Рентгенографические исследования мишени показали, что она имеет орторомбическую симметрию с параметрами решетки $a = 5.4302$, $b = 7.6177$ и $c = 5.4860$ Å.

Дополнительные исследования мишени на растровом электронном микроскопе JSM-6490LV (JEOL, Япония) с применением рентгеновского микроанализатора показали, что ее химический состав ближе к формуле Nd_{0.55}Sr_{0.45}Mn_{1-x}O_{1-y} ($x \leq 0.1$). Пленки HC-7 (на подложке STO) и HC-8 (на подложке LAO) напыляли одновременно. Температура подложек составляла 650°C. Отжиг пленок проводили на воздухе при $T = 900^\circ\text{C}$ в течение 3 h. Толщина пленок составляла 120 ± 20 nm. По данным рентгеновской дифракции (рис. 1), пленки были однофазными с эпитаксиальным ростом «куб на куб». У пленки HC-7 параметр $a = 3.774$ Å (у подложки STO $a = 3.897$ Å), у пленки HC-8 $a = 3.912$ Å (у подложки LAO $a = 3.789$ Å). Таким образом, на интерфейсе пленки на подложке STO формируются растягивающие напряжения, а на подложке LAO – сжимающие.

Исследования магнитного момента пленок проводили на магнитометре SQUID, а сопротивление измеряли обычным четырехзондовым методом. Рентгенограммы получали на установке ДРОН-3.

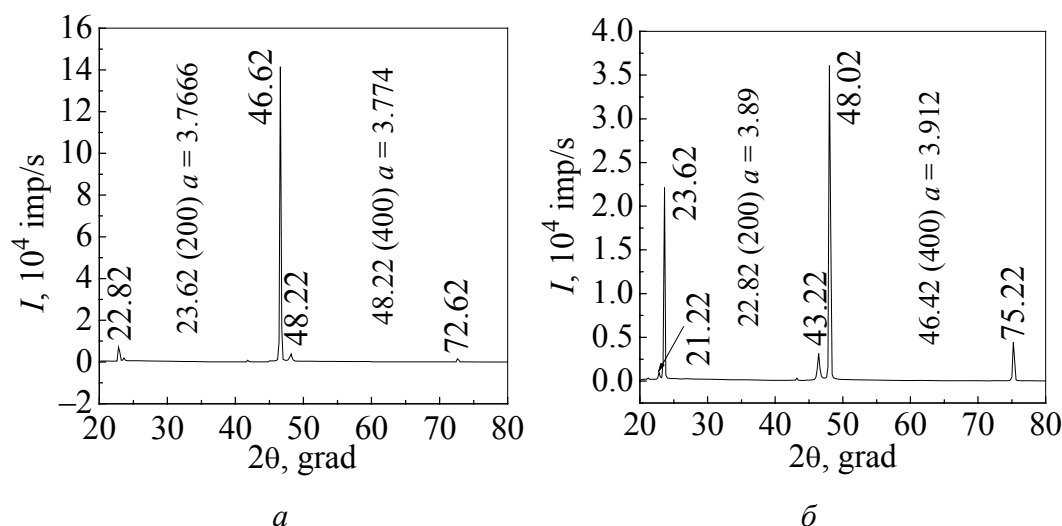


Рис. 1. Рентгенограммы пленок HC-7 (а) и HC-8 (б). Интенсивные линии – сигналы от подложки, малоинтенсивные – от пленки. Для HC-7 сигнал от пленки находится в области углов 2θ , больших, чем для подложки, а для HC-8 – наоборот

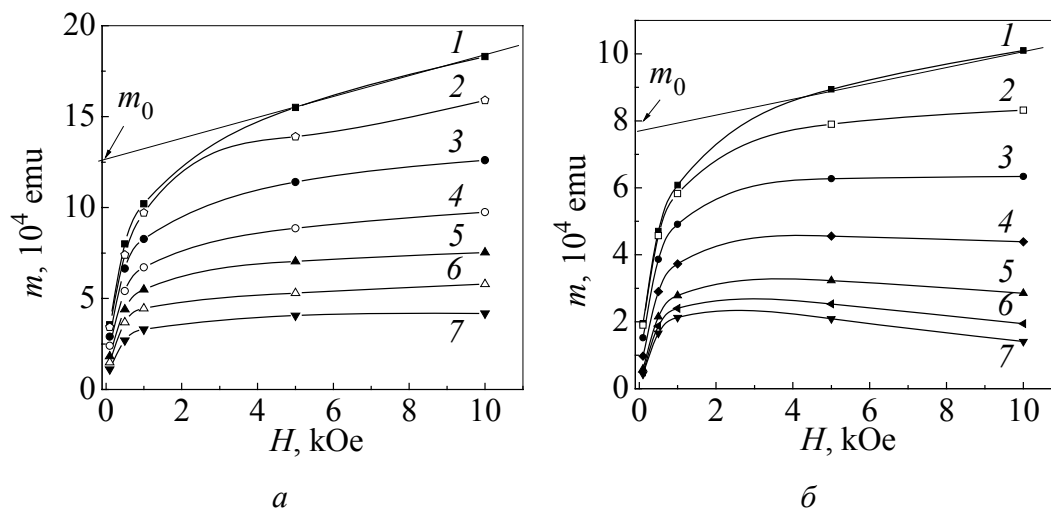


Рис. 2. Зависимости магнитного момента пленок НС-7 (а) и НС-8 (б) от величины внешнего поля, полученные при различных температурах, К: 1 – 10, 2 – 50, 3 – 100, 4 – 150, 5 – 200, 6 – 250, 7 – 300

На рис. 2 представлены полевые зависимости магнитного момента, измеренные при различных температурах, для образцов НС-7 и НС-8. Внешнее магнитное поле было направлено вдоль плоскости пленок. Из рис. 2 видно, что во всем диапазоне исследованных температур кривые $m(H)$ представляют собой сумму некоторой спонтанной величины магнитного момента и практически линейной по полю (в больших полях) зависимости $m(H)$, характерной для антиферромагнетика или для парамагнетика. Экстраполяция зависимости $m(H)$ из больших полей к нулевому полю дает величину спонтанного магнитного момента m_0 . Эти значения при 10 К для пленки НС-7 оказались равными $2.42 \mu_B/\text{f.u.}$, а для НС-8 – $1.17 \mu_B/\text{f.u.}$ Теоретическое значение магнитного момента в случае ферромагнитного упорядочения ионов Mn^{3+} и Mn^{4+} равно $3.5 \mu_B/\text{f.u.}$ Из этих данных можно сделать вывод, что при низких температурах состояние пленок является магнитно-двухфазным (МДФ). В антиферромагнитной или парамагнитной матрице существуют ферромагнитные (ФМ) кластеры, причем размер последних с понижением температуры увеличивается.

На рис. 3 показаны температурные зависимости m_0 для обеих пленок. Точку Кюри T_C определяли путем экстраполяции наиболее крутой части $m_0(T)$ к нулевому значению магнитного момента. В пленке НС-7 $T_C \sim 370^\circ\text{C}$, а в НС-8 $T_C \sim 320^\circ\text{C}$. Отметим, что значение T_C , определенное по такой методике, для НС-8 явно занижено из-за присутствия сильного диамагнитного момента, который не позволяет определить истинное значение m_0 . Кроме того, при высоких температурах ($T = 250$ К для НС-7 и 150 К для НС-8) падение спонтанного магнитного момента с повышением температуры заметно снижается. Во всяком случае, можно отметить, что в пленках при 300 К существует ферромагнитный момент.

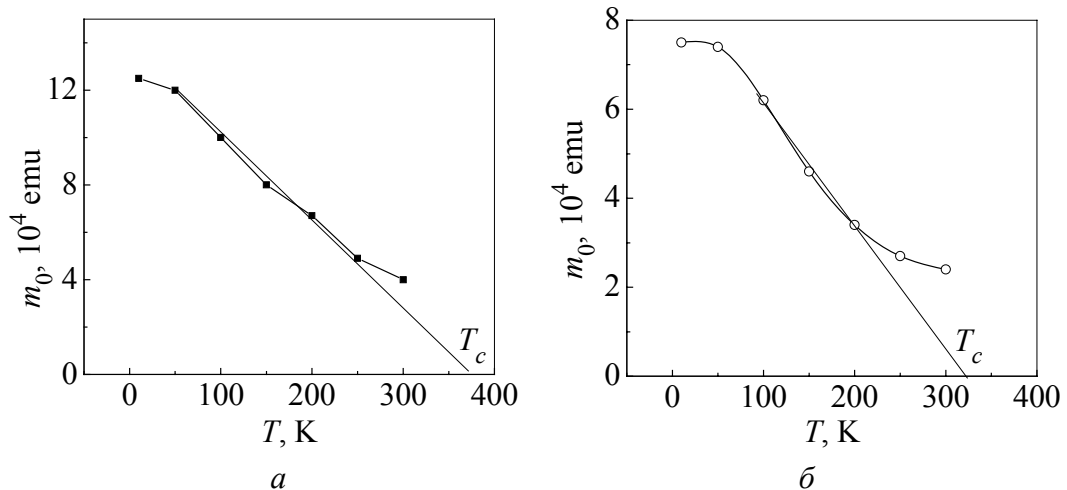


Рис. 3. Зависимости спонтанного магнитного момента пленок НС-7 (а) и НС-8 (б) от температуры. Экстраполяция крутой части зависимости к нулевому значению m_0 принята за точку Кюри T_C

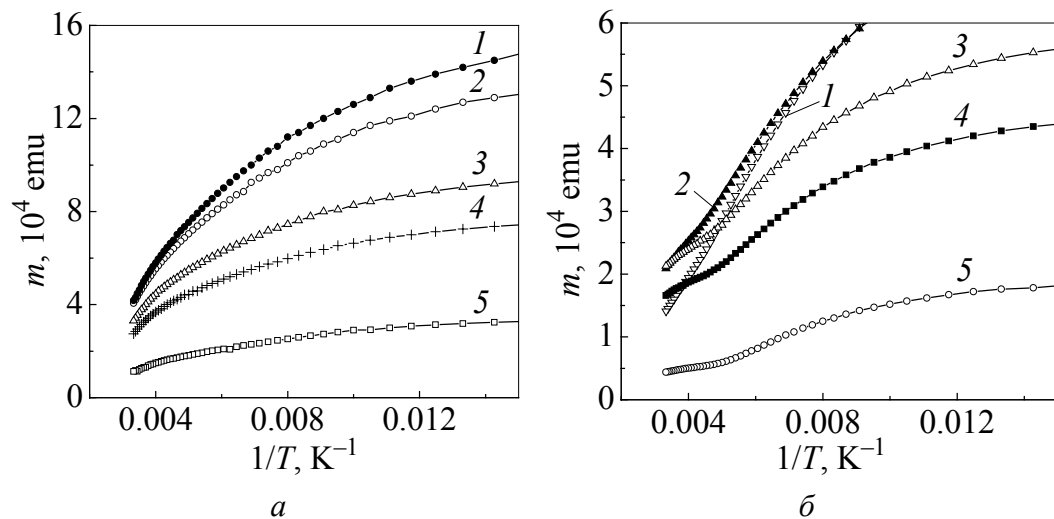


Рис. 4. Зависимости $m(1/T)$ пленок НС-7 (а) и НС-8 (б), полученные при высоких температурах в различных магнитных полях H , Ое: 1 – 10000, 2 – 5000, 3 – 1000, 4 – 500, 5 – 100

Особый интерес представляет поведение магнитного момента исследованных пленок при высоких температурах (рис. 4). В образце НС-7 при 300 К магнитный момент растет с увеличением поля до 5 кОе, а в поле 10 кОе имеет то же значение, что и при 5 кОе. В образце НС-8 поведение магнитного момента носит сложный характер. Так, в полях 100, 500 и 1000 Ое зависимость $m(1/T)$ имеет излом в районе 200 К. Величины магнитного момента при 300 К совпадают при $H = 1$ и 5 кОе, а в поле 10 кОе он становится меньше, чем при $H = 0.5$ кОе. Таким образом, на основании данных, представленных на рис. 2 и 4, можно сделать вывод, что в пленке НС-8 при высоких температурах появляется диамагнитный момент. Восприимчивость χ

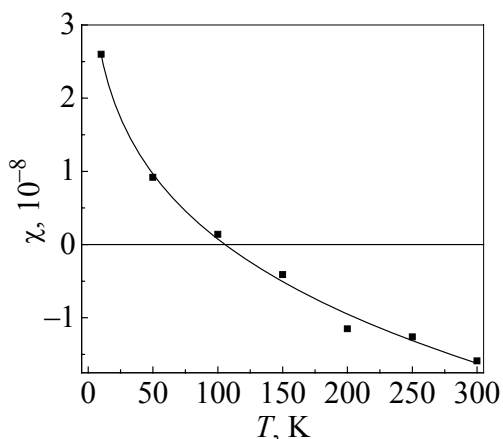


Рис. 5. Температурная зависимость восприимчивости пленки НС-8. $\chi = \Delta m(\text{emu})/H(\text{Oe})$

этого образца в функции температуры представлена на рис. 5. Величина $\chi(300 \text{ K}) = 1.5 \cdot 10^{-8} \text{ emu/Oe} = 6.3 \cdot 10^{-2}$ (против $6.6-0.82 \cdot 10^{-7}$ для меди).

На рис. 6 показаны зависимости $R(T)$, полученные для обоих образцов без внешнего поля и в поле 5 кОе для пленки НС-8. Видно, что с понижением температуры сопротивление растет, носит полупроводниковый характер и достигает максимума при температуре T_{max} . Для обеих пленок эти температуры близки и составляют в отсутствие внешнего поля 116 К для НС-7 и 123 К для НС-8. При дальней-

шем понижении температуры сопротивление для обоих образцов падает по закону, характерному для металлической проводимости. Отношение $R_{\text{max}}/R_{300\text{K}} = 109$ для НС-7 и 34 – для НС-8. Интересно отметить, что для пленки НС-8 величина магнитосопротивления носит знакопеременный характер, который ранее не наблюдался в этих манганитах.

Таким образом, в результате проведенных исследований было установлено:

1. Во всем изученном диапазоне температур существует ферромагнитная компонента магнитного момента, причем абсолютная величина ее в пленке НС-7 почти в 2 раза больше, чем в пленке НС-8, в которой рассогласование параметров решетки пленка–подложка значительно больше и носит противоположный знак по сравнению с НС-7.

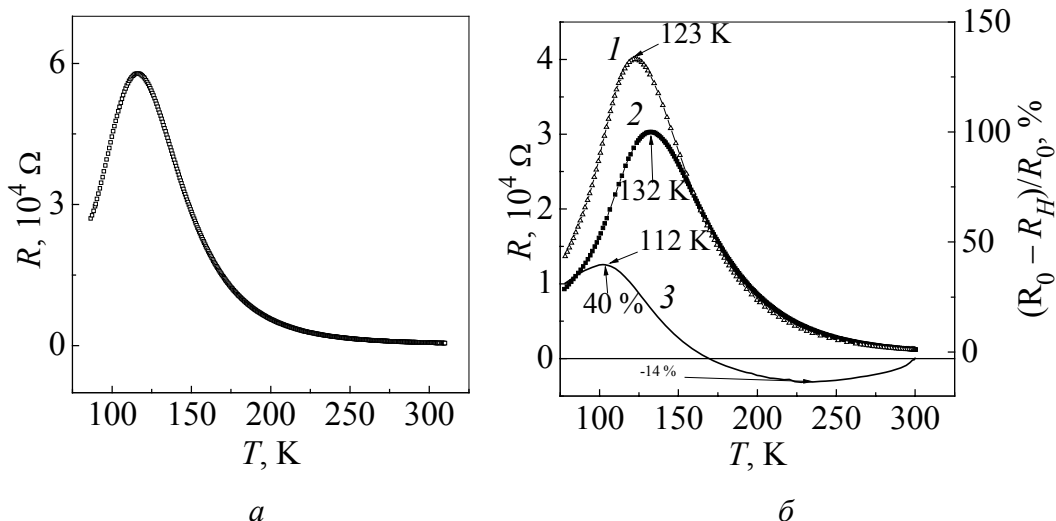


Рис. 6. Температурные зависимости сопротивления пленок НС-7 (а) и НС-8 (б): 1 – $R_H, H = 5 \text{ kOe}$; 2 – $R_0, H = 0$; 3 – $(R_0 - R_H)/R_0$

2. При высоких температурах в обеих пленках наблюдается снижение скорости изменения зависимости $m_0(T)$. Из анализа графиков можно предположить, что существование ферромагнитной фазы должно наблюдаться и при температуре выше T_C . Это возможно в случае образования магнитных кластеров на дефектах [6].

3. В обеих пленках при высоких температурах наблюдается диамагнитная составляющая магнитного момента, которая очень мала для пленки НС-7 по сравнению с НС-8. Причину появления диамагнетизма в наших пленках, вероятно, можно объяснить, если предположить, что вблизи интерфейса существует некоторый промежуточный слой, толщина и свойства которого зависят от степени рассогласования параметров решетки пленки и подложки. Такой слой наблюдался в [5], правда, там он носил ферромагнитный характер.

Диамагнетизм при высоких температурах наблюдался в металлическом стекле [7], где было показано, что особая связь между ФМ-частицами и аморфной матрицей может приводить к гигантскому диамагнитному отклику. В нанокристаллическом образце манганита [8] также наблюдался диамагнетизм при температуре выше T_C . Авторы предположили, что он может быть вызван метастабильной нанокристаллической конфигурацией, приводящей к локализации волновых функций электронов с большим радиусом орбит, и возникает в сильно неоднородном напряженном образце. Тогда формирование локализованных электронных орбит радиусом порядка десятков нанометров и ограниченных дислокационной сеткой вполне возможно.

Т.А. Онищенко [9] показал, что макроскопическая неоднородность кристаллов, связанная, например, с деформациями или другими причинами, приводит к зависимости электронного спектра от пространственных координат. Если глубина пространственной модуляции энергии намного превышает ширину зоны E_0 и если запрещенные энергетические зоны e_g достаточно широки (что в нашем узкозонном материале вполне возможно), то волновые функции электронов должны быть локализованы и могут порождать диамагнетизм, на несколько порядков больший, чем диамагнетизм Ландау.

Из вышесказанного следует, что необходимым условием существования диамагнетизма является локализация волновых функций электронов, по крайней мере в отдельных, малого объема участках исследованного образца. Для этого нужна макроскопическая неоднородность образца (или слоя), вызванная напряжениями с образованием сетки дислокаций или другими причинами.

В наших образцах на интерфейсе за счет рассогласования размеров элементарных ячеек пленки и подложки возникают напряжения, образуя сетку дислокаций. Известно, что в манганитах движение носителей тока осуществляется по внутривоскостным цепочкам Mn–O–Mn. Из-за дефицита ионов марганца и кислорода эти цепочки будут рваться гораздо чаще, чем в бездефицитных образцах, образуя отдельные хорошо проводящие области. Совокупность областей, ограниченных дислокационной сеткой с хорошей прово-

димостью, может создать необходимую пространственную модуляцию энергии в отдельных областях для локализации электронов. Орбитальный момент таких локализованных электронов, возможно, и является источником диамагнетизма в тонком слое образцов вблизи интерфейса.

4. Поведение $R(T)$ в наших пленках характерно для магнитных полупроводников. Наличие максимума на этих кривых указывает на существование в них МДФ-состояния, вызванного сильным s - d -обменом [10]. Так как при высоких температурах сопротивление образцов низкое, можно предположить, что в проводящей ферромагнитной матрице расположены АФМ-кластеры, лишенные носителей заряда – дырок. Рассеяние носителей заряда, уменьшающее их подвижность и образование хвоста их зоны, состоящего из локализованных состояний, определяет температурный ход сопротивления манганитов. Под действием магнитного поля происходит делокализация носителей заряда из хвоста зоны и увеличение их подвижности, что и приводит к колоссальному магнитосопротивлению.

Обычно магнитосопротивление отрицательно и не меняет свой знак во всем интервале температур. В нашем случае для пленки НС-8 смена знака магнитосопротивления происходит в районе 160 К, т.е. там, где зависимость $m_0(T)$ начинает выполаживаться и происходит конкуренция между ферромагнитным и диамагнитным моментами. Вероятно, именно наличие диамагнитного момента приводит при высоких температурах не к делокализации электронов проводимости в поле, а к еще большей их локализации, чем в отсутствие поля.

В заключение автор благодарит В.П. Пащенко за предоставление мишеней, а Ю.М. Николаенко за выполнение напыления пленок.

1. H. Kawano, R. Kajimoto, H. Yashizawa, Y. Tomioka, H. Kuwahara, Y. Tokura, Phys. Rev. Lett. **78**, 4253 (1997).
2. Y. Tokura, Y. Tomioka, J. Magn. Magn. Mater. **200**, 1 (1999).
3. R. Kajimoto, H. Yoshizawa, H. Kuwahara, Y. Tokura, K. Ohoyama, M. Ohashi, Phys. Rev. **B60**, 9506 (1999).
4. C. Cui, T.A. Tyson, Zh. Chen, Zh. Zhong, Phys. Rev. **B68**, 214417 (2003).
5. V.G. Prokhorov, G.G. Kaminsky, V.A. Komashko, Y.P. Lee, S.Y. Park, Y.H. Hyun, J.B. Kim, J.S. Park, V.L. Svetchnikov, V.P. Pashchenko, V.A. Khokhlov, Fiz. Nizk. Temp. **33**, 889 (2007).
6. Н.Н. Лошкарева, А.В. Королев, Г.И. Арбузова, Н.И. Солин, А.М. Балбашов, Н.В. Костромитина, ФММ **103**, 261 (2007).
7. Y.T. Wang, M.X. Pan, D.Q. Zhao, W.H. Wang, W.L. Wang, Appl. Phys. Lett. **85**, 2881 (2004).
8. V. Marcovich, I. Fita, R. Ruznak, C. Martin, K. Kikoin, A. Wisniewski, S. Hebert, A. Maegnan, G. Gorodetsky, Phys. Rev. **B74**, 174408 (2006).
9. Т.А. Онищенко, Письма в ЖЭТФ **33**, 93 (1981).
10. Э.Л. Нагаев, УФН **166**, 833 (1996).

В.О. Хохлов

ВПЛИВ ПІДКЛАДКИ НА ЕЛЕКТРИЧНІ І МАГНІТНІ ВЛАСТИВОСТІ ПЛІВОК NdSrMnO_3 СИСТЕМИ З ДЕФІЦИТОМ ІОНІВ МАРГАНЦЮ

Вивчено магнітні і електропровідні властивості плівок $\text{Nd}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{Mn}_{1-x}\text{O}_{3-\delta}$, де δ точно не визначене. Плівки були напилені на підкладки SrTiO_3 і LaAlO_3 , які створюють різні за знаком напруги в плівках на інтерфейсі. Показано, що при температурі 300 К обидві плівки володіють досить високою провідністю і не є парамагнітним ізолятором, як повинно бути за фазовою діаграмою цього з'єднання. Температурний хід опору зі зменшенням температури носить напівпровідниковий характер і має максимум R_{max} при температурі T_{max} , значно відмінній від температури Кюрі. У досліджених плівках при високих температурах спостерігався негативний магнітний момент. Обговорюються можливі причини цього явища.

Ключові слова: манганіти, тонкі плівки, електроопір

V.A. Khokhlov

INFLUENCE OF SUBSTRATE ON ELECTRICAL AND MAGNETIC PROPERTIES OF THE FILMS OF NdSrMnO_3 SYSTEM WITH MANGANESE ION DEFICIENCY

Magnetic and electrical properties of $\text{Nd}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{Mn}_{1-x}\text{O}_{3-\delta}$ films, where δ is not defined, have been studied. The films were sputtered on SrTiO_3 and LaAlO_3 substrates which form stresses of opposite sign in the film interface. It is shown that the both films display rather high conductivity at 300 K and are not paramagnetic insulator as it must be from its phase diagram. Temperature dependence of the resistance shows semiconductor behavior with temperature fall and has a maximum R_{max} at temperature T_{max} which differs significantly from the Curie temperature. A negative magnetic moment is revealed in the films at high temperatures. Possible origins of this phenomenon are discussed.

Keywords: manganites, thin films, electrical resistance

Fig. 1. X-ray pattern for the films HC-7 (a) and HC-8 (b). Intensive lines correspond to signals from substrate, and weak lines are signals from the film. Signal for the film HC-7 lies in the field of angles 2θ higher than those for the substrate, and for the film HC-8 it lies in the field below substrate

Fig. 2. Magnetic field dependences of magnetic moment for the films HC-7 (a) and HC-8 (b) at different temperatures, K: 1 – 10, 2 – 50, 3 – 100, 4 – 150, 5 – 200, 6 – 250, 7 – 300

Fig. 3. Temperature dependences of spontaneous magnetic moment for the films HC-7 (a) and HC-8 (b). Extrapolation from steep part of this dependence to zero value of m_0 gives the Curie temperature T_C

Fig. 4. Dependences $m(1/T)$ for the films HC-7 (a) and HC-8 (b) at high temperatures for different magnetic fields H , Oe: 1 – 10000, 2 – 5000, 3 – 1000, 4 – 500, 5 – 100

Fig. 5. Temperature dependence of the susceptibility of the film HC-8

Fig. 6. Temperature dependences of resistance for the films HC-7 (*a*) and HC-8 (*b*): 1 – R_H , $H = 5$ kOe; 2 – R_0 , $H = 0$; 3 – $(R_0 - R_H)/R_0$