

PACS: 74.50.+r, 85.30.Hi, 75.47.Lx

Ю.М. Николаенко<sup>1</sup>, М.А. Белоголовский<sup>1</sup>, Ю.В. Медведев<sup>1</sup>, Н.И. Мезин<sup>1</sup>,  
А.Е. Пигур<sup>1</sup>, Ю.Ф. Ревенко<sup>1</sup>, В.М. Свистунов<sup>2</sup>, Н.Ю. Старостюк<sup>1</sup>

### ТУННЕЛЬНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ПОВЕРХНОСТИ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ОБРАЗЦА $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$

<sup>1</sup>Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины  
ул. Р. Люксембург, 72, г. Донецк, 83114, Украина  
e-mail: nik@kinetic.ac.donetsk.ua

<sup>2</sup>Харьковский национальный технический университет  
ул. Фрунзе, 21, г. Харьков, 61002, Украина

Статья поступила в редакцию 10 марта 2006 года

*Изучена эволюция туннельных характеристик точечных контактов, образованных стальной иглой с поверхностью поликристаллического образца  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  (LSMO), в зависимости от степени механической деформации материала в области контакта. Установлено наличие тонкого диэлектрического слоя на поверхности манганита. Зависимость проводимости контакта  $\sigma$  от силы  $F$  прижима иглы в режиме упругой деформации поверхностного слоя толщиной  $d$  описывается показательной функцией вида  $\sigma \sim \exp(-\alpha d)$ . Диапазон наблюдаемых изменений  $\sigma(V)$  превышает шесть порядков. Вид зависимости симметричной части дифференциальной проводимости от напряжения смещения имеет степенной вид  $\sigma(V) - \sigma(0) \sim V^k$ , причем показатель степени резко меняется с ростом  $F$  при переходе от упругой деформации к разрушению диэлектрического слоя. Характеристики более глубокого приповерхностного слоя LSMO, обусловленного наличием мелкомасштабной сепарации ферромагнитной и неферромагнитной фаз, соответствуют значению  $k = 4/3$ , которое возникает при туннелировании через потенциальный барьер с промежуточным состоянием (модель Глазмана–Матвеева). При этом низкое удельное сопротивление  $\rho < 10 \text{ м}\Omega\text{см}$  достигается только в объеме образца.*

До настоящего времени для создания изолятора в туннельных структурах типа металл–диэлектрик–металл обычно используется алюминий, обладающий высокой электропроводностью и образующий на своей поверхности тонкий слой диэлектрического окисла  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Нами обнаружено, что контакт металлической иглы с поверхностью поликристаллического образца LSMO также проявляет типичные туннельные свойства. Это, в частности, означает, что на поверхности LSMO присутствует некий диэлектрический слой, природа которого может быть связана не с процессом окисления исходного материала, а, скорее, с дефицитом кислорода в этой области [1–3]. Выяснение

данного обстоятельства представляет значительный научный интерес, поскольку затрагивает как основной механизм электропроводности твердых растворов на основе манганита, так и многочисленные следствия, вытекающие из модели двойного обменного электронного взаимодействия.

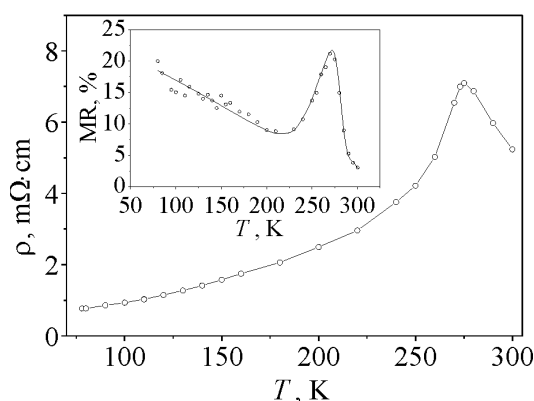
Возможность образования тонкого слоя изолятора на поверхности твердых растворов на основе манганита была обоснована теоретически в работе [4] как следствие геометрического фактора. Авторы [4] заметили, что для атомов поверхностного слоя двойной обмен  $Mn^{+3}-O-Mn^{+4}$  оказывается по крайней мере в два раза ослабленным из-за отсутствия соседних атомов Mn за поверхностью. При ослаблении обменного взаимодействия возникает слой окиси марганца с неферромагнитным и диэлектрическим состояниями, в то время как в объеме кристалла реализуется ферромагнитное состояние, характеризующееся высокой электропроводностью. Вторая особенность двойного обмена – это его локальность и возможность реализации взаимодействия по одному из нескольких кристаллографических направлений, причем отсутствие атома кислорода на соответствующей позиции делает такое взаимодействие невозможным [5,6].

Отметим в этой связи работу [3], в которой была изучена зависимость удельного сопротивления манганитов  $La_{1-x}Sr_xMnO_{3-\delta}$  от кислородного индекса. Оказалось, что удельное сопротивление увеличивается на 5–7 порядков при изменении  $\delta$  от 0 до 0.15. Обратим внимание также на то, что величина удельного сопротивления макроскопического образца зависит не только от среднего значения индекса  $\delta$ , но и от локального распределения кислорода. В работах [2,7] описано явление долговременной релаксации электрического сопротивления, вызванное локальной диффузией анионов кислорода внутри образца под действием неоднородных механических напряжений. В ряде публикаций отмечалось нарушение кислородной стехиометрии на поверхности материала, которое проявлялось в виде АФМ-фазы. В работе [1] было обнаружено явление ухода атомов кислорода с части поверхности твердого раствора манганита, имеющей контакт с металлической пленкой. Поэтому изучение электрических свойств поверхности и прилегающих к ней слоев представляет фундаментальный интерес и имеет прикладное значение в плане развития методов диагностики электрических свойств поверхности.

В настоящей работе метод контактной спектроскопии дополнен исследованием влияния силы прижима  $F$  металлической иглы на туннельные характеристики гетероструктуры. Помимо обычных измерений проводимости на постоянном и переменном токе как функции постоянного напряжения смещения, мы впервые количественно контролировали величину усилия  $F$ , что позволило нам установить неоднородную структуру приповерхностной области образца.

### Методика приготовления и характеристика образца

Порошок для изготовления манганитовых образцов был получен по нитратной технологии. Стехиометрическое количество окислов  $La_2O_3$ ,  $SrO$  и

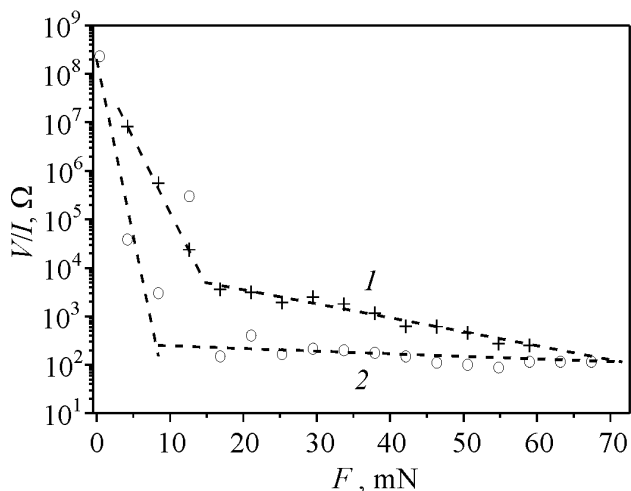


**Рис. 1.** Температурные зависимости удельного сопротивления поликристаллического образца  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  и (на вставке) отрицательного магнетосопротивления  $\text{MR} = (R(0) - R(H))/R(0)$  при  $H = 10 \text{ kOe}$

пик с максимумом при температуре  $T_c = 275 \text{ K}$ . Это точка так называемого фазового перехода металл–диэлектрик. Отметим, что образец обладает довольно высокой электропроводностью и его удельная проводимость во всем диапазоне температур превышает пороговое значение  $\sigma_{\text{min}} = 100 (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ , которое отвечает моттовскому критерию металла [8]. Максимальная величина обычного магниторезистивного эффекта немного превышает 20%. Примерно такой же величины достигает и низкополевая составляющая MR при  $T = 80 \text{ K}$ . Наличие низкополевого MR может свидетельствовать о существовании внутренней структуры кристаллитов с масштабом 50–100 nm [9].

### Экспериментальные результаты и их обсуждение

На рис. 2 представлены результаты исследований точечных контактов между стальной иглой и поверхностью поликристаллического образца LSMO в зависимости от силы прижима. Отношение  $V/I$  имеет размерность электрического сопротивления и характеризует величину постоянного тока,



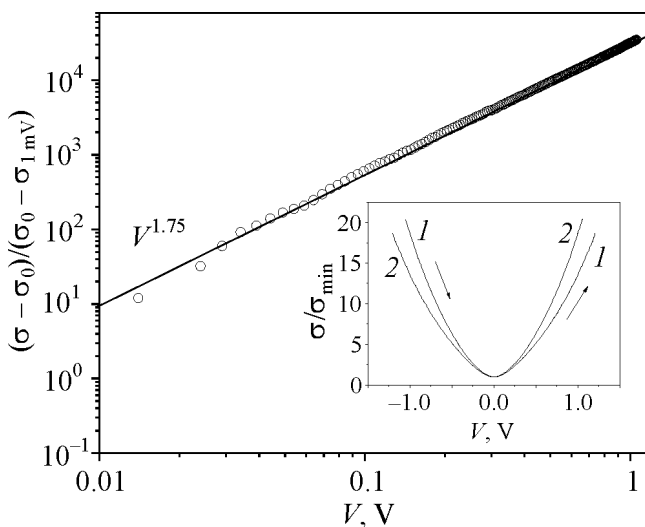
**Рис. 2.** Зависимость величины  $V/I$  при  $V = 0.5 \text{ V}$  от силы прижима металлической иглы к поверхности образца  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$

$\text{MnO}$  растворяли в азотной кислоте и подвергали выпариванию и высушиванию, после чего продукт выпаривания прокаливали при температуре  $900^\circ\text{C}$  в течение часа и перемальвали. Образец цилиндрической формы высотой 3.4 mm и диаметром 10.15 mm получали путем предварительного компактирования порошка под давлением и последующего отжига на воздухе в течение 10 h при температуре  $1100^\circ\text{C}$ , а затем 10 h – при температуре  $1200^\circ\text{C}$ .

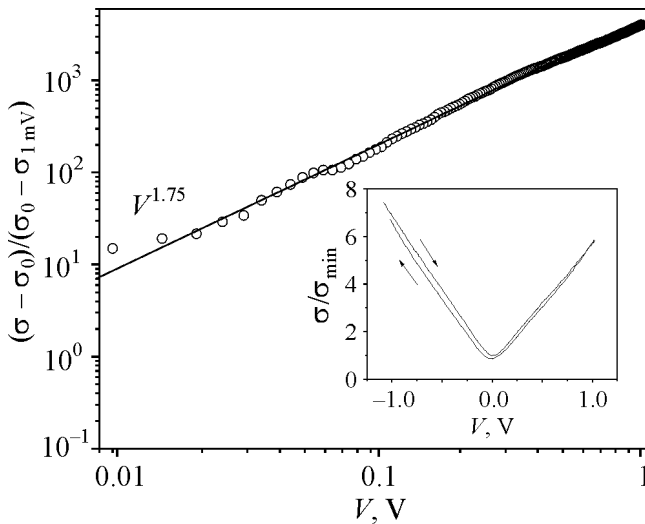
Температурная зависимость удельного электрического сопротивления LSMO (рис. 1) имеет характерный

протекающего через туннельный контакт при заданном постоянном напряжении на контакте  $V_0 = 0.5$  V. Как видно из рис. 2, диапазон изменения  $V/I$  составляет много порядков, примерно от  $100 \Omega$  до сотен мегаом. Отметим, что зависимость  $V/I(F)$  не всегда оказывается монотонной, тем не менее имеет место общая тенденция – полученные кривые, перестроенные в логарифмическом масштабе, представляют собой два линейных участка с разным наклоном (рис. 2, кривая 1).

Типичные зависимости дифференциальной проводимости на переменном токе  $\sigma_{ac} = dI/dV$  от постоянного напряжения на контакте представлены на



a



б

**Рис. 3.** Зависимость нормированной дифференциальной проводимости на переменном токе от постоянного напряжения смещения для двух реализаций точечных туннельных структур металл- $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$

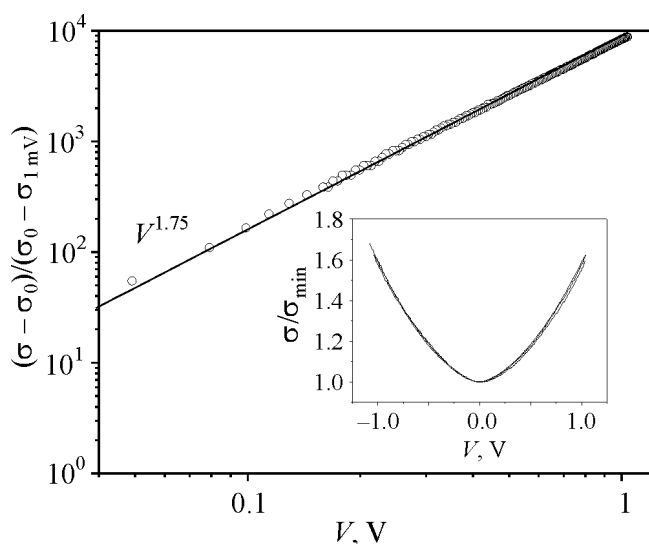
вставках рис. 3,а и б для двух реализаций точечного контакта. Измерения выполнены в режиме заданного напряжения, которое модулировалось сигналом постоянной амплитуды и частоты  $f = 1$  kHz. Для зависимостей  $\sigma_{ac}$  сила прижима иглы была выбрана такой, чтобы величина  $V/I$  соответствовала примерно серединам первого (рис. 3,а) и второго (рис. 3,б) линейных участков  $V/I(F)$  на рис. 2. Зависимости  $\sigma_{ac}(V)$  практически не имели гистерезиса при сканировании напряжения от  $(-V)$  до  $(+V)$ , и наоборот. В то же время зависимость на рис. 3,а не является симметричной по отношению к изменению знака  $V$ . Эту асимметрию демонстрирует кривая 2 на вставке рис. 3,а.

Согласно общепринятым представлениям о свойствах туннельных структур [10] зависимость четного по напряжению вклада  $\sigma_+(V) = [\sigma(V) + \sigma(-V)]/2$  в дифференциальную проводимость  $\sigma(V) = dI(V)/dV$  оп-

ределяется барьерными характеристиками и процессами неупругого рассеяния туннелирующего электрона на возбуждениях в барьере и вблизи него.

Выяснить характер туннелирования в данной системе можно, сравнивая наблюдаемую кривую  $\sigma_+(V)$  с теоретическими зависимостями вида  $\sigma_+(V) \sim V^k$ , где показатель степени  $k$  несет важную информацию об электронном транспорте через барьер. Для анализа экспериментальных результатов удобно использовать зависимость  $\sigma(V) - \sigma(0)$ , построенную в двойном логарифмическом масштабе. Степенная зависимость при этом становится линейной, а наклон наглядно демонстрирует величину  $k$ .

Такой масштаб использован для зависимостей, приведенных в основном поле рис. 3,а и б. Они хорошо описываются степенным законом, а показатель степени  $k$  ступенчато изменяется от 1.75 до 1.33 при переходе от первого линейного участка зависимости на рис. 2 ко второму, т.е. от режима «слабого» прижима к «сильному». Величина  $k = 1.75$  является наиболее близкой к  $k = 2$ , которую дает модель туннелирования в структуре металл–диэлектрик–металл через высокий прямоугольный барьер. Интересно, что сравнительные измерения  $\sigma_+(V)$  на контакте, образованном нашей стальной иглой и образцом из электролитического алюминия (рис. 4), дали то же значение  $k = 1.75$ . Сходство полученных зависимостей свидетельствует о том, что на поверхности поликристаллического образца LSMO имеется потенциальный барьер, образованный диэлектриком. Если барьер связан не с диэлектриком, а обусловлен перетеканием зарядов, как при образовании  $p$ – $n$ –перехода в легированных полупроводниках или барьера Шоттки, то его высота должна зависеть от напряжения смещения. При этом  $I$ – $V$ –характеристика должна быть существенно асимметрична для положительной и отрицательной ветвей. Наблюдаемая асимметрия зависимости на вставке рис. 3,а для



**Рис. 4.** Нормированная дифференциальная проводимость, измеренная на переменном токе, для контакта стальной иглы с алюминиевым образцом

относительно малой силы прижима иглы к поверхности  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  может быть связана с конечными размерами электронных зон и спецификой туннелирования в магнитные материалы [11,12]. С другой стороны, этот факт может быть просто следствием асимметрии туннельного барьера. Зависимость  $\sigma_+(V)$  для туннельного контакта иглы с алюминиевым образцом, как и положено, полностью симметрична (вставка на рис. 4). На за-

висимости  $V/I(F)$ , приведенной на рис. 2, сила прижима соответствует примерно середине первого линейного участка, который, видимо, является следствием чисто упругой деформации диэлектрического слоя. При этом наблюдаемая зависимость должна определяться изменениями проводимости от толщины диэлектрического слоя  $d = d(F)$ :  $\sigma \sim \exp(-\alpha d)$ , где  $\alpha = \text{const}$  [10].

Окончание первого участка с ростом силы прижима обусловлено, по нашему мнению, началом неупругой деформации и разрушением диэлектрического слоя. Наличие второго линейного участка на рис. 2 свидетельствует об особенностях более глубокого приповерхностного слоя образца LSMO. Основанием для такого заключения являются результаты дополнительных экспериментов по исследованию зависимости  $V/I(F)$  на образцах из металлического алюминия и марганца. В случае Al разрушение диэлектрического слоя  $\text{Al}_2\text{O}_3$  возникает при силе прижима около 30 mN. Если использовать значение нагрузки, соответствующее пределу прочности сапфира  $P = 3 \cdot 10^{10} \text{ N/m}^2$  [13], то можно очень грубо оценить площадь контакта нашей иглы с образцом. Она имеет разумную величину  $S = 1 \text{ } \mu\text{m}^2$ . В случае металлического Mn разрушение диэлектрического слоя происходит при величине  $F = 10\text{--}30 \text{ mN}$ . При больших нагрузках игольчатый зонд образует омический контакт как с поверхностью металлического Mn, так и Al. Поэтому не удивительно, что туннельные характеристики в случае большой силы прижима к поверхности LSMO меняются. Однако в отличие от предыдущих материалов контакт остается неомическим. Такое поведение можно объяснить особенностью электронного транспорта в приповерхностном слое манганита. Дело в том, что показатель степени  $k = 4/3$  на рис. 4 соответствует теоретической модели Глазмана и Матвеева [14] для гетероструктур металл–диэлектрик–металл, в которых транспорт электронов осуществляется путем упругого подбарьерного туннелирования через локализованные металлические состояния внутри барьера. Кроме того, что контакт остается туннельным, величина его проводимости оказывается намного меньше, чем следовало бы ожидать, исходя из большого значения  $\sigma$  в объеме образца. По нашему мнению, это отражает факт кислородного дефицита в приповерхностном слое LSMO и, как следствие, наличие мелкомасштабной сепарации ферромагнитной и неферромагнитной фаз с преобладанием последней. Данное обстоятельство, в свою очередь, естественным образом объясняет наличие асимметрии потенциального барьера на поверхности LSMO, которая проявляется в асимметрии зависимости  $\sigma_+(V)$  на рис. 3,а.

### Выводы

Экспериментально обнаружена электрически неоднородная структура приповерхностной области поликристаллического образца LSMO. Выявлено присутствие тонкого диэлектрического слоя непосредственно на поверхности материала. В более глубоких, прилегающих к поверхности слоях наблюдается мелкомасштабная сепарация ферромагнитной и неферромагнитной фаз с пре-

обладанием последней. Высокая электропроводность, соответствующая ферромагнитной фазе, достигается только в объемных слоях кристаллитов.

1. *A. Plecenik, K. Frohlich, J.P. Espinos, J.P. Holgado, A. Halabica, M. Pribco, A. Gilabert, Appl. Phys. Lett.* **81**, 859861 (2002).
2. *Yu.V. Medvedev, N.I. Mezin, Yu.M. Nikolaenko, A.E. Pigur, N.V. Shishkova, V.M. Ishchuk, I.N. Chukanova, Phys. Status Solidi C1*, 3614 (2004).
3. *Ю.М. Байков, Е.И. Нукулин, Б.Т. Мелех, В.М. Егоров, ФТТ* **46**, 2018 (2004).
4. *J.W. Freeland, K.E. Gray, L. Ozyuzer, P. Berhuis, E. Badica, J. Kavich, H. Zheng, J.F. Mitchell, Nature Materials* **4**, 62 (2005).
5. *Е.Л. Нагаев, УФН* **116**, 833 (1996).
6. *В.М. Loktev, Yu.G. Pogorelov, ФНТ* **26**, 231 (2000).
7. *Yu.V. Medvedev, N.I. Mezin, Yu.M. Nikolaenko, A.E. Pigur, N.V. Shishkova, V.M. Ishchuk, I.N. Chukanova, Acta Phys. Pol.* **106**, 853 (2004).
8. *В.Д. Окунев, З.А. Самойленко, Р. Шимчак, С.И. Левандовский, ЖЭТФ* **128**, 150 (2005).
9. *A. Gupta, I.Z. Sun, JMMM* **200**, 24 (1999).
10. *Э.Л. Вольф, Принципы электронной туннельной спектроскопии, Наукова думка, Киев* (1987).
11. *А.И. Хачатуров, Письма в ЖЭТФ* **82**, 728 (2005).
12. *А.И. Хачатуров, ФНТ* **31**, 109 (2005).
13. *Е.Р. Добровинская, Л.А. Литвинов, В.В. Пищик, Монокристаллы корунда, Наукова думка, Киев* (1994).
14. *Л.И. Глазман, К.А. Матвеев, ЖЭТФ* **94**, 332 (1988).

*Yu.M. Nikolaenko, M.A. Belogolovskii, Yu.V. Medvedev, N.I. Mezin, A.Ye. Pigur, Yu.F. Revenko, V.M. Svistunov, N.Yu. Starostyuk*

## TUNNELING SPECTROSCOPY OF THE POLYCRYSTALLINE La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub> SURFACE

An influence of mechanical deformation of material on the tunneling characteristics of point contacts that were formed by a steel needle and surface of the polycrystalline La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub> (LSMO) sample is studied. The presence of a thin dielectric layer on the manganite surface is revealed. The dependence of contact conductance versus the pressing force  $F$  in the elastic deformation regime of the surface layer with a thickness  $d$  is described by the exponent  $\sigma \sim \exp(-\alpha d)$ . The range of the observed variations of  $\sigma(V)$  exceeds six orders of the magnitude. The dependence of the symmetrical part of the differential conductance on the voltage is a power function  $\sigma(V) - \sigma(0) \sim V^k$ . The power index sharply changes with increasing  $F$  within a crossover from the elastic deformation to the destruction of the dielectric layer. Properties of the deeper layer of LSMO surface due to the presence of a small-scale separation of ferromagnetic and antiferromagnetic phases correspond to the value of  $k = 4/3$ , that appears in tunneling across the potential barrier with an intermediate state (the Glazman–Matveev model). A small specific resistance  $\rho < 10 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$  is approached only in the sample bulk.

**Fig. 1.** Temperature dependences of the specific resistance of the polycrystalline sample of  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  and (the insert) of the negative magnetoresistance  $\text{MR} = (R(0) - R(H))/R(0)$  at  $H = 10 \text{ kOe}$

**Fig. 2.** The dependence of the ratio  $V/I$  at  $V = 0.5 \text{ V}$  on the force of the pressing of the metallic needle to the surface of the sample of  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$

**Fig. 3.** The dependence of the normalized  $ac$  differential conductance on the contact voltage for two point-contact structures metal- $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$

**Fig. 4.** Normalized  $ac$  differential conductance for the steel-needle contact with aluminum sample