

PACS: 71.38.+i, 73.61.-r

В.А. Хохлов¹, А.Ю. Прохоров¹, А.В. Пашенко¹, Ю.В. Медведев¹,
Ю.М. Николаенко¹, А.Б. Мухин¹, Г.В. Букин¹, Н.И. Солин²,
Н.Н. Лошкарева², Е.В. Мостовщикова²

ВЛИЯНИЕ ТЕРМООБРАБОТКИ НА ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И ОПТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ $Nd_{0.52}Sr_{0.48}MnO_{3-\delta}$ -ПЛЕНОК

¹Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины
ул. Р. Люксембург, 72, г. Донецк, 83114, Украина

²Институт физики металлов УрО РАН
ул. С. Ковалевской, 18, г. Екатеринбург, 620041, Россия

Статья поступила в редакцию 16 марта 2011 года

Методом магнетронного DC-напыления на монокристаллические подложки $LaAlO_3$ (001) получена серия пленок $Nd_{0.52}Sr_{0.48}MnO_{3-\delta}$ (NSMO). Исследовано влияние термообработки на температурные зависимости сопротивления и оптические свойства пленок. Показано, что температурная зависимость сопротивления серии тонких пленок NSMO в парамагнитной области температур при времени их отжига более трех часов может быть описана в рамках модели поляронов малого радиуса. Обнаружены относительно высокие значения магниторезистивного (MR) эффекта, а также тенденция их роста при снижении кислородного дефицита пленок, что отличается от поведения этих параметров в классических LSMO-пленках. В области азотных температур обнаружены дополнительные максимумы поглощения оптического излучения в диапазоне энергий 2.2 и 3.2 eV, причем второй максимум характеризуется тонкой структурой. Обсуждается возможная причина этих аномалий.

Ключевые слова: тонкие пленки NSMO, время отжига, сопротивление, оптическое поглощение, поляронная модель

Введение

Особенностью допированных манганитов $A_{1-x}B_xMnO_{3-\delta}$ (где А – трехвалентный лантаноид, В – двухвалентный редкоземельный ион) является сильная корреляция между магнитными, транспортными и структурными характеристиками, что наиболее ярко проявляется при степени допирования $x = 0.5$. Дело в том, что конкуренция между сверхобменным взаимодействием, выстраивающим спины в антиферромагнитном (AFM) порядке, и двойным обменом, ответственным за возникновение ферромагнитного (FM) состояния, зависит от наличия свободных носителей заряда. Концентрацию

носителей (и ионов Mn^{4+}) можно оценить параметром $z = x - 2\delta$, где x – состав допирующего элемента (Sr, Ca, ...), δ – кислородный индекс [1,2]. При $x = 0.5$ и $\delta = 0$ основное состояние $Nd_{1-x}Sr_xMnO_3$ является AFM-изолятором SE-типа (SE – структура, связанная с зарядовым упорядочением), в области $160 < T < 250$ К соединение становится FM-металлом, а при $T > 250$ К – парамагнетиком с активационной зависимостью электросопротивления. Зарядово-упорядоченная фаза с AFM-структурой SE-типа образуется в очень узкой области допирования $0.48 < x < 0.52$. Расчеты зонной структуры [3] показали, что разница энергий между фазами FM, SE и AFM очень мала, поэтому основное состояние системы с $x = 0.5$ сильно зависит как от внешних параметров, так и внутренних – химической однородности и содержания кислорода. Сложная фазовая диаграмма этого соединения [4] предполагает существование фазового расслоения в различных температурных областях. Существование зарядово-упорядоченной SE-фазы и металлической FM-фазы в монокристалле $Nd_{0.50}Sr_{0.50}MnO_3$ было визуализировано с помощью поляризационной оптической спектроскопии [5]. В пленках наблюдение фазового расслоения осложнено напряжениями, возникающими на границе пленка–подложка, несоответствиями состава пленки и мишени и т.п. Поэтому для выявления фазового расслоения разного масштаба в пленках необходимо комплексное изучение их физических свойств. Одно из возможных состояний – мелкомасштабное фазовое расслоение материала на проводящие FM- и непроводящие AFM-области [6] – хорошо согласуется с нашими исследованиями магнитных характеристик пленок $Nd_{0.52}Sr_{0.48}MnO_3$ [7].

Кислородное содержание, как отмечено выше, прямо влияет на концентрацию носителей заряда. Наиболее подробно этот вопрос изучен для соединения $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_{3-\delta}$, для которого с помощью номограммы удалось сопоставить положение температурного максимума сопротивления, близкого к T_c , с величиной кислородного индекса [1,2]. Дефицит кислорода приводит к понижению проводимости и точки Кюри T_c в область низких температур. Это хорошо согласуется с принципом локальной электронейтральности. То есть источником носителей заряда являются ионы замещения – Sr^{2+} , а каждая вакансия кислорода уменьшает количество несобственных дырок на две. Следует отметить, что при пониженном содержании кислорода $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_{3-\delta}$ -пленки характеризуются высокой проводимостью (порядка $10^3 (\Omega \cdot cm)^{-1}$ в точке температурного минимума) и высоким значением $T_m \approx \approx T_c \approx 360$ К, а рост кислородного дефицита вплоть до $\delta = 0.08$ приводит к монотонному изменению параметров. В случае $Nd_{0.50}Sr_{0.50}MnO_3$ -пленок ситуация усложняется близостью к указанной выше неустойчивости основного состояния и тем самым интересна для уточнения существующих представлений.

В настоящей работе проводили предварительные исследования влияния термообработки и соответственно вариации δ на электрические характеристики и оптические спектры поглощения кислород-дефицитных пленок $Nd_{1-x}Sr_xMnO_{3-\delta}$ с $x = 0.52$.

Методики и результаты измерений

Пленки были получены методом магнетронного DC-распыления керамической мишени на монокристаллические подложки LaAlO_3 (001), нагретые до 650°C . Мишень изготовлена по обычной керамической технологии. Пленки P-3, P-5, P-7 и P-11 выращивали в атмосфере аргона с последующим отжигом при температуре 900°C в потоке воздуха в течение 3, 5, 7 и 11 h соответственно [8]. Пленку P-0 получали в атмосфере чистого аргона и не отжигали.

Измерения сопротивлений пленок проводили обычным 4-зондовым методом, а оптические исследования – на спектрографе PGS-2 Carl Zeiss и модернизированном спектрометре ИКС-21. Все пленки имели толщину около 120 nm.

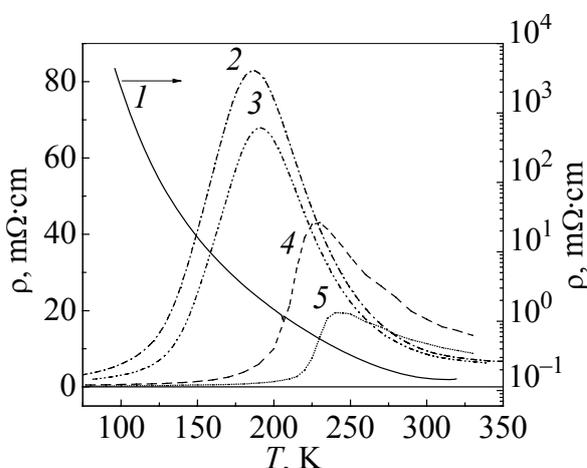


Рис. 1. Температурные зависимости удельного сопротивления для пяти исследованных пленок NSMO с различным временем отжига, h: 1 – без отжига, 2 – 3, 3 – 5, 4 – 7, 5 – 11

На рис. 1 представлены зависимости $\rho(T)$ для всех 5 пленок. Сопротивление пленки P-0, полученной в атмосфере аргона и не подвергнутой термообработке, во всей области температур характеризуется наиболее высокой величиной. С понижением температуры оно монотонно растет по экспоненциальному закону Аррениуса с энергией активации $\Delta E = 0.12$ eV и при $T = 100$ K превышает величину $10^3 \Omega\cdot\text{cm}$. После термообработки, которую мы связываем с увеличением кислородного содержания соединения и с совершенствованием кристаллической структуры NSMO, зависимость $\rho(T)$ приобретает вид кривой с максимумом, характерным для манганитов.

Как видно на рис. 1, значение ρ в максимуме зависимости $\rho(T)$ уменьшается с увеличением времени отжига, а положение температурного максимума сопротивления T_{max} смещается к высоким температурам. Последовательный рост проводимости по мере снижения кислородного дефицита демонстрируют все зависимости $\rho(T)$ в области температур $T < T_c$. При $T > T_c$ наблюдается немонотонность последовательности кривых. Особенность кривых 2 и 3 заключается в том, что при комнатной температуре ρ имеет меньшее значение, чем для кривых 4 и 5. Подобная картина наблюдалась и в работе [2] при исследовании транспортных характеристик $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{3-\delta}$ -пленок, когда в

области температур $T > T_c$ сопротивление пленки с большим ($\delta = 0.08$) дефицитом кислорода оказалось меньше, чем при $\delta = 0.06$.

В принципе такое поведение можно объяснить дополнительным фактором, связанным с кислородными вакансиями, которые, по-видимому, могут выступать в роли относительно мелких доноров. Кроме эффекта компенсации в области относительно низких температур, они могут повышать проводимость в режиме термоактивации в области высоких температур или при достаточной концентрации вакансий обнаруживать проводимость по своей примесной зоне. В пользу электронной проводимости при $T > T_c$ могут свидетельствовать результаты измерения термоэдс в монокристалле $\text{Nd}_{0.50}\text{Sr}_{0.50}\text{MnO}_3$ ($T_c = 252$ К) при комнатной температуре [9]. Знак носителей, определенный по термоэдс, был отрицательный, что говорит о превалировании проводимости электронного типа в монокристалле.

При уменьшении кислородного индекса ниже 0.06 этот дополнительный механизм проводимости в $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{3-\delta}$ -пленках не проявляется и понижение сопротивления во всей области температур является монотонным. В случае $\text{Nd}_{0.52}\text{Sr}_{0.48}\text{MnO}_{3-\delta}$ -пленок это наблюдается для образцов 4, 5 (см. рис. 1).

Во всех исследованных отожженных пленках в парамагнитной области температур с понижением температуры от комнатной электросопротивление увеличивалось по экспоненциальному закону $\rho \sim \exp(T_0/T)^{0.5}$, характерному для описания прыжкового механизма проводимости. Манганитам присуще фазовое расслоение [10], которое допускает образование автолокализованных состояний электронов проводимости в виде ферромагнитных капель (ферронов) при температуре выше T_c . Для парамагнитной области температур зависимость $\rho(T)$ предсказывается [11,12] в виде

$$\rho(T) = \rho_0 \exp(T_0/T)^{1/2}. \quad (1)$$

Здесь $T_0 = 2.8e^2/4\pi k_B \epsilon R_{cl}$, где e – заряд электрона, k_B – постоянная Больцмана, ϵ – диэлектрическая проницаемость, R_{cl} – размер локализованного состояния (кластера). Такой вид проводимости объясняется прыжками спиновых поляронов, локализованных в неупорядоченной среде, и возникновением щели Эфроса–Шкловского (ES) [13]. Величины R_{cl} пленок P-3, P-5, P-7 и P-11, вычисленные по формуле (1), соответственно равны 1.35, 1.37, 3.35 и 4.85 nm.

В фазово-расслоенных системах магнитосопротивление определяется размером FM-кластеров [11]. Уменьшение беспорядка спинов приводит к увеличению R_{cl} и понижению удельного электросопротивления ρ . Выполнение закона ES позволяет определить закономерности изменений R_{cl} в магнитном поле. Относительное изменение размера магнитных кластеров $\Delta R_{cl} / R_{cl}^0$ может быть оценено из измерений относительного электросопротивления $\rho(H=0)/\rho(H)$ в магнитном поле [14]. В этой работе показано, что

$$\Delta R_{cl} / R_{cl}^0 = b_{pm} H^2 / (5T(T - \theta)), \quad (2)$$

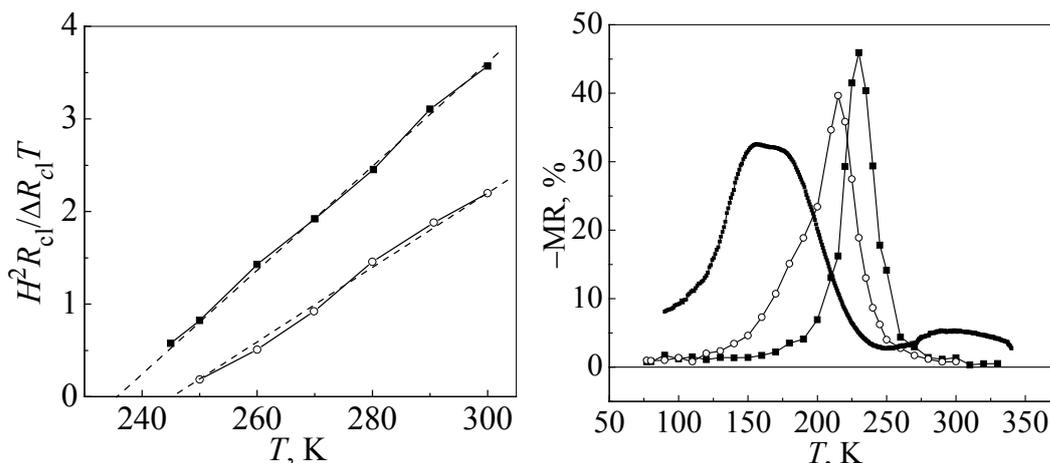


Рис. 2. Температурные зависимости $H^2 R_{cl}^0 / \Delta R_{cl} T$ при $H = 1.5$ Т для пленок P-7 (—■—) и P-11 (—○—)

Рис. 3. Зависимости магнитосопротивления $-MR(\%) = [R(H) - R(0)]/R(0)$ от температуры для пленок P-5 (—■—), P-7 (—○—) и P-11 (—■—)

где b_{pm} – некая константа, связанная с исследуемым материалом через его молярный вес и плотность, а θ – парамагнитная точка Кюри. На рис. 2 представлены температурные зависимости $H^2 R_{cl}^0 / \Delta R_{cl} T$ при $H = 1.5$ Т для пленок P-7 и P-11. Видно, что наблюдается хорошая линейная зависимость в соответствии с (2). Результаты исследований магнитно-транспортных свойств подобных пленок в области магнитных полей до 90 кОе и в интервале температур 5–400 К обсуждаются в [15].

Температурные зависимости магнитосопротивления $-MR = [R(H) - R(0)]/R(0)$ для пленок P-5, P-7 и P-11 показаны на рис. 3. Следует отметить, что величины MR значительно превышают значения, полученные на наиболее совершенных $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_{3-\delta}$ -пленках [2]. Видно, что величина MR в поле 10 кОе немонотонно изменяется по мере увеличения времени отжига и уменьшения кислородного дефицита, что также отличает их от $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_{3-\delta}$ -пленок. В магнитном поле $H \geq 30$ кОе магнитосопротивление монотонно повышается с ростом напряженности магнитного поля, но максимальное значение магнитосопротивления уменьшается по мере увеличения времени отжига [15].

На рис. 4 представлены спектры оптического поглощения пленок P-5 и P-11 (с вычетом спектра подложки), измеренные в видимой области спектра, где проявляются межзонные переходы, а на рис. 5 показаны спектры поглощения для пленки P-5 в ближнем и среднем инфракрасном диапазоне, где проявляется взаимодействие света с носителями заряда. Из рис. 4 следует, что оптическая плотность при комнатной температуре для пленки P-5 несколько выше, чем для пленки P-11 с большим содержанием кислорода. В спектрах поглощения пленок P-5 и P-11 наблюдается интенсивная полоса с тонкой структурой вблизи 3.3 эВ при $T = 300$ К. Центр тяжести максимума поглощения для пленок P-5 и P-11 лежит в области энергий 3.22 и 3.34 эВ соответственно.

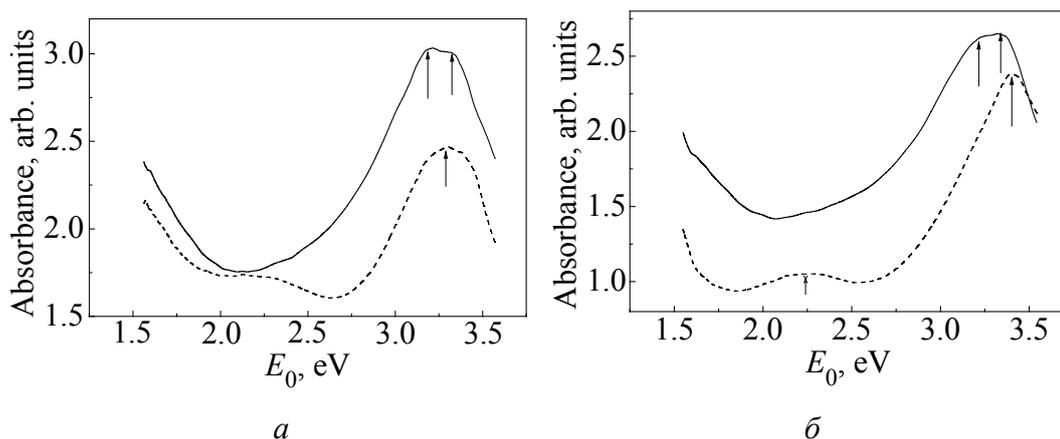


Рис. 4. Зависимости поглощения света E_0 от энергии фотонов при температурах 90 (---) и 300 К (—) для пленок P-5 (а) и P-11 (б) в интервале от 1.5 до 3.5 eV. Стрелками показаны максимумы тонкой структуры

Эти максимумы расщеплены. Величины расщепления равны соответственно 100 и 115 meV. Область энергий в спектре около 3 eV соответствует энергии состояния электрона в e_g -зоне с антипараллельным направлением спина по отношению к $S = 3/2(t_{2g})$ [16]. Изменения кристаллического поля благодаря эффекту Яна–Теллера способствуют переносу заряда в e_g -зоне Mn с участием возбужденных $2p$ -состояний кислорода, а также могут приводить к расщеплению e_g -уровней, т.е. формировать тонкую структуру центрального пика поглощения (указано стрелками на рис. 4).

При $T = 90$ К спектры поглощения изменяются. Во-первых, в области низких энергий в районе 2.2 eV возникает максимум, который, возможно, объясняется изменением решетки при переходе образца в AFM-состояние при температурах выше 100 К [8]. В области более высоких энергий в пленке P-5, менее обогащенной кислородом, чем пленка P-11, появляется дополнительный центральный максимум при сохранении двух менее выраженных максимумов. Расстояние между этими максимумами такое же, как наблюдалось и при комнатной температуре. Центр тяжести кривой поглощения сместился в область высоких энергий примерно на 40 meV. В пленке P-11 расщепления максимума нет, а центр тяжести сместился в область больших энергий по сравнению со спектром, снятым при комнатной температуре, на 140 meV.

Оптическая плотность в низкоэнергетической области спектра для пленки P-5 (рис. 5) имеет минимум перед фоновым спектром. Рост поглощения при увеличении энергии фононов в ИК-области спектра (рис. 5) вместе с ростом поглощения при уменьшении энергии фононов в видимом диапазоне (см. рис. 4) позволяет предположить, что на границе диапазонов существует интенсивная полоса поглощения энергии при ~ 1.5 eV. Она может быть связана с поляронами малого радиуса [17,18], энергия связи которых $E_b = 0.75$ eV, а энергия активации поляронов $E_a = 0.375$ eV. Связь низкоэнергетического

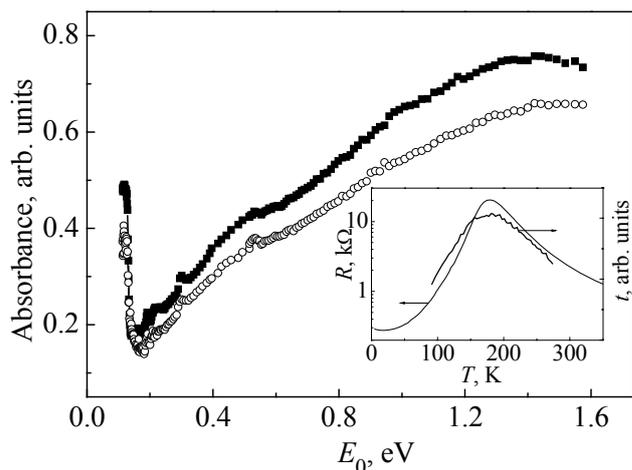


Рис. 5. Зависимость поглощения света от энергии фотонов E_0 при температурах 90 (—■—) и 300 К (—○—) для пленки P-5. На вставке показаны температурные зависимости пропускания t и сопротивления R пленки P-5

края полосы с проводимостью на постоянном токе подтверждает температурная зависимость пропускания пленки P-5 (вставка на рис. 5), которая имеет вид, аналогичный виду температурной зависимости сопротивления этой пленки.

Заключение

Таким образом, в результате проведенных исследований показано, что температурная зависимость сопротивления серии тонких пленок NSMO в парамагнитной области температур при времени их отжига более трех часов может быть описана в рамках модели поляронов малого радиуса.

Обнаружены относительно высокие значения MR-эффекта, а также их немонотонное изменение при снижении кислородного дефицита пленок, что отличается от поведения этих параметров в классических LSMO-пленках.

Вблизи комнатной температуры обнаружена аномальная зависимость ρ пленок от кислородного содержания. Предложено объяснение данной аномалии.

В области азотных температур обнаружены дополнительные максимумы поглощения оптического излучения в диапазоне энергий 2.2 и 3.2 eV, причем второй максимум характеризуется тонкой структурой.

1. Ю.М. Байков, Е.И. Никулин, Б.Т. Мелех, В.М. Егоров, ФТТ **46**, 2018 (2004).
2. В.Н. Варюхин, Ю.В. Медведев, Ю.М. Николаенко, А.Б. Мухин, Б.В. Беляев, В.А. Грицких, И.В. Жихарев, С.В. Кара-Мурза, Н.В. Корчикова, А.А. Тихий, Письма в ЖТФ **35**, № 20, 19 (2009).
3. T. Fujiwara and M. Korotin, Phys. Rev. **B59**, 9903 (1999).
4. С.М. Дунаевский, ФТТ **46**, 193 (2004).
5. P.W. Kolb, D.B. Romero, H.D. Drew, Y. Moritomo, A.B. Souchkov, and S.B. Ogale, Phys. Rev. **B70**, 224415 (2004).
6. В.М. Локтев, Ю.Г. Погорелов, ФНТ **26**, 231 (2000).

7. В.А. Хохлов, А.Ю. Прохоров, Ю.В. Медведев, Ю.М. Николаенко, А.Б. Мухин, В.П. Пащенко, Г.Г. Левченко, В.Г. Прохоров, Н.И. Солин, V.L. Svetchnikov, J.S. Park, J.B. Kim, Y.P. Lee, ЖТФ **81**, № 10, 95 (2011).
8. V.G. Prokhorov, G.G. Kaminsky, J.M. Kim, T.W. Eom, J.S. Park, Y.P. Lee, V.L. Svetchnikov, G.G. Levchenko, A.V. Paschenko, Yu.V. Medvedev, Yu.M. Nikolaenko, G.V. Bukin, and V.A. Khokhlov, ФНТ **37**, 141 (2011).
9. Е.В. Мостовицкова и др., Труды Международной конференции «Функциональные материалы», Крым, Украина (2011).
10. М.Ю. Каган, К.И. Кугель, УФН **171**, 577 (2000).
11. С.М. Varma, Phys. Rev. **B54**, 7328 (1996).
12. J. Zhang, B.I. Shklovskii, Phys. Rev. **B70**, 115317 (2004).
13. Б.И. Шкловский, А.Л. Эфрос, Электронные свойства легированных полупроводников, Наука, Москва (1979).
14. Н.И. Солин, Письма в ЖЭТФ **91**, 744 (2010).
15. N.I. Solin, Yu.V. Medvedev, V.A. Khokhlov et al., Book of abstracts, Moscow International Symposium on Magnetism (2011).
16. M. Quijada, J. Cerne, J.R. Simson, H.D. Drew, K.H. Ann, A.J. Millis, R. Shreekala, R. Ramesh, M. Rajeswari, T. Venkatesan, Phys. Rev. **B58**, 16093 (1998).
17. Полярны, Ю.А. Фирсов (ред), Наука, Москва (1975).
18. E.V. Mostovshchikova, Solid State Commun. **150**, 1884 (2010).

В.О. Хохлов, А.Ю. Прохоров, О.В. Пащенко, Ю.В. Медведев, Ю.М. Николаенко, О.Б. Мухин, Г.В. Букін, М.І. Солин, Н.Н. Лошкарьова, К.В. Мостовицкова

ВПЛИВ ТЕРМООБРОБКИ НА ЕЛЕКТРИЧНІ І ОПТИЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ $\text{Nd}_{0.52}\text{Sr}_{0.48}\text{MnO}_{3-\delta}$ -ПЛІВОК

Методом магнетронного DC-напилення на монокристалічні підкладки LaAlO_3 (001) одержано серію плівок $\text{Nd}_{0.52}\text{Sr}_{0.48}\text{MnO}_{3-\delta}$ (NSMO). Досліджено вплив термообробки на температурні залежності опору і оптичні властивості плівок. Показано, що температурна залежність опору серії тонких плівок NSMO в парамагнітній області температур за часу їх відпалу більше трьох годин може бути описана в рамках моделі поляронів малого радіусу. Знайдено відносно високі значення магніторезистивного (MR) ефекту, а також тенденцію їх зростання при зниженні кисневого дефіциту плівок, що відрізняється від поведінки цих параметрів в класичних LSMO-плівках. В області азотних температур знайдено додаткові максимуми поглинання оптичного випромінювання в діапазоні енергій 2.2 і 3.2 eV, причому другий максимум характеризується тонкою структурою. Обговорюється можлива причина цих аномалій.

Ключові слова: тонкі плівки NSMO, час відпалу, опір, оптичне поглинання, поляронна модель

V.A. Khokhlov, A.Yu. Prokhorov, A.V. Pashchenko, Yu.V. Medvedev, Yu.M. Nikolaenko, A.B. Mukhin, G.V. Bukin, N.I. Solin, N.N. Loshkareva, E.V. Mostovschikova

THERMAL TREATMENT EFFECT ON ELECTRICAL AND OPTICAL PROPERTIES OF THE $\text{Nd}_{0.52}\text{Sr}_{0.48}\text{MnO}_{3-\delta}$ FILMS

A series of $\text{Nd}_{0.52}\text{Sr}_{0.48}\text{MnO}_{3-\delta}$ films has been prepared using DC magnetron sputtering method on the single crystal LaAlO_3 (001) substrates. Influence of the thermal treatment on electrical and optical properties of the films has been studied. It was shown that the temperature dependence of the film resistance in paramagnetic field can be described in the frames of small polarons model for the annealing time of more than three hours. Comparatively high values of magnetoresistive effect have been revealed together with a trend of its growth under decrease of an oxygen index of the films. Such a behavior differs from classical LSMO films. Additional peaks of optical radiation absorbance near 2.2 and 3.2 eV have been found at liquid nitrogen temperatures, the last maximum is characterized by a fine structure. A possible origin of these anomalies is discussed.

Keywords: NSMO thin films, annealing time, resistance, optical absorbance, polaron model

Fig. 1. Temperature dependences of specific resistance for five NSMO films studied with different annealing time, h: 1 – without an annealing, 2 – 3, 3 – 5, 4 – 7, 5 – 11

Fig. 2. Temperature dependences of $H^2 R_{cl}^0 / \Delta R_{cl} T$ for $H = 1.5$ T for the films P-7 (—■—) and P-11 (—○—)

Fig. 3. Temperature dependences of magnetoresistance $-\text{MR}(\%) = [R(H) - R(0)]/R(0)$ for the films P-5 (—■—), P-7 (—○—) and P-11 (—■—)

Fig. 4. Dependences of light absorption on photon energy E_0 at temperatures 90 (---) and 300 K (—) for the films P-5 (a) and P-11 (b) in the range 1.5–3.5 eV. Arrows show the maximums of fine structure

Fig. 5. Dependence of light absorption on photon energy E_0 at temperatures 90 (—■—) and 300 K (—○—) for the film P-5. Insert shows the temperature dependences of light transparency t and resistance R for this film