

PACS: 73.50.Jt, 77.84.Dy

Ю.В. Медведев¹, Н.И. Мезин¹, Ю.М. Николаенко¹, А.Е. Пигур¹,
Н.В. Шишкова¹, В.М. Ищук², И.Н. Чуканова²

МОДИФИКАЦИЯ СТРУКТУРЫ И НИЗКОПОЛЕВОЙ
МАГНИТОРЕЗИСТИВНЫЙ ЭФФЕКТ В $\text{La}_{0.65}\text{Ca}_{0.35}\text{MnO}_3$ -ПЛЕНКАХ
НА СЕГНЕТОКЕРАМИЧЕСКОЙ ПОДЛОЖКЕ

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

²Институт монокристаллов НАН Украины
61001, г. Харьков, пр. Ленина, 60

Статья поступила в редакцию 20 апреля 2003 года

Изучены гальваномагнитные свойства манганитсодержащих пленок $\text{La}_{0.65}\text{Ca}_{0.35}\text{MnO}_3$ толщиной 0.2 μm на сегнетоэлектрических подложках $\text{Pb}_{2.9}\text{Ba}_{0.05}\text{Sr}_{0.05}(\text{Zr}_{0.4}\text{Ti}_{0.6})\text{O}_3$. Обнаружен необратимый эффект роста удельного сопротивления ρ пленок, вызванный механическим стрессом и протеканием в пленке локальных токов, действующих при изменении поляризации подложки. Широкий диапазон плавного изменения $\rho = 1.8 \cdot 10^{-2} - 1.8 \Omega\text{cm}$ без нарушения макроскопической однородности проводимости пленки объясняется образованием новых границ и уменьшением масштаба бездефектных областей пленки. Максимальный масштаб (3–10 μm) задается размером зерен керамической подложки, а минимальный (100 нм) – структурой самих зерен. Пленки демонстрируют низковольтный магнито-резистивный (MR) эффект с полем насыщения $H = 1.5 \text{ kOe}$ при $T = 100 - 180 \text{ K}$ и линейно-убывающей температурной зависимостью $\text{MR}(T)$.

В основе общего понимания гальваномагнитных свойств манганитсодержащих материалов (пленок) лежат представления об обменном электронном взаимодействии между трех- и четырехкратно заряженными ионами Mn [1,2]. Они естественным путем объясняют наличие фазового перехода из пара- в ферромагнитное состояние при охлаждении образцов до некоторой температуры T_c и, одновременно, высокую (металлическую) электропроводность материалов в ферромагнитном состоянии.

В наиболее изученных пленках манганита лантана $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$, $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ при $x = 0.6 - 0.8$ вид температурной зависимости электросопротивления $R(T)$ имеет пикообразную форму с максимумом выше температуры жидкого азота, что делает их удобными как для изучения, так и для технических приложений, в частности для болометрических. Отметим, что путем

выбора состава твердых растворов и режимов отжига удается получать пленки с высоким значением относительного температурного коэффициента сопротивления $d(\ln R)/dT$ – порядка 10^{-1} K^{-1} при комнатной температуре [3,4]. Кроме того, в таких пленках, в отличие от многих полупроводниковых и ВТСП, болометрический отклик на микроволновое излучение не сопровождается заметными сигналами другой природы. Поэтому они оказались хорошим модельным объектом и позволили изучить все подробности болометрического отклика пленок с площадью, равной площади подложки, и разработать надежную методику диагностики полного набора тепловых кинетических коэффициентов в пленочных структурах [4,5].

Второй эффект, представляющий интерес для технических приложений, – это так называемое колоссальное магнитосопротивление. Под действием постоянного магнитного поля (и продольного, и перпендикулярного к плоскости пленки) кривая $R(T)$ изменяется, уменьшаясь по амплитуде и немного смещаясь в область более высоких температур. Величину отрицательного магнитосопротивления обычно характеризуют параметром $MR = (R(0) - R(H))/R(0)$. Величина магнитного поля H часто выбирается равной 10 кОе. В монокристаллах и высококачественных эпитаксиальных пленках вид кривой $MR(T)$ подобен $R(T)$, т.е. также имеет пикообразную форму и падающий по величине участок при понижении температуры ниже T_c . В работе [6] были обнаружены условия, при которых помимо обычного наблюдается так называемый низкополевой MR-эффект. Авторами [6] было однозначно установлено, что источником дополнительного эффекта оказался дефект структуры монокристаллической пленки, который, в свою очередь, обусловлен границей бикристаллической подложки (разориентация характеризовалась углом 36.8°). Низкополевой MR-эффект проявлялся уже в полях 100 Ое и имел при $T < T_c$ обратную температурную зависимость, т.е. величина MR увеличивалась с понижением T .

Удивителен тот факт, что подобный низкополевой MR-эффект не часто наблюдается в керамических образцах и пленках невысокого качества. Отметим работу [7], авторы которой добились проявления этого эффекта в керамических образцах путем уменьшения размера гранул до величины порядка 100 nm и меньше.

Среди подходов к пониманию низкополевого MR-эффекта прежде всего рассматривается спин-зависящее туннелирование (см., напр., обзор [8]). В гранулированных средах (керамика, пленки) наблюдается ряд эффектов, указывающих на важность этого механизма в связи с сильной спиновой поляризацией носителей заряда. Так, часто встречается макроскопический эффект резких скачков сопротивления в малых магнитных полях, вызванных изменением доменной структуры. В более тонких экспериментах наблюдается эффект синхронизации магнитных моментов на искусственных границах пленки [9]. Многообразие макроскопических свойств гранулированных материалов в основном обеспечивается двумя обстоятельствами: соотношением размеров гранул и магнитных доменов, а также характером межгранульных связей [8]. Вопрос о последних очень непростой, поскольку требует изучения объектов в субмикронных и наномасштабах с точки зрения структурных,

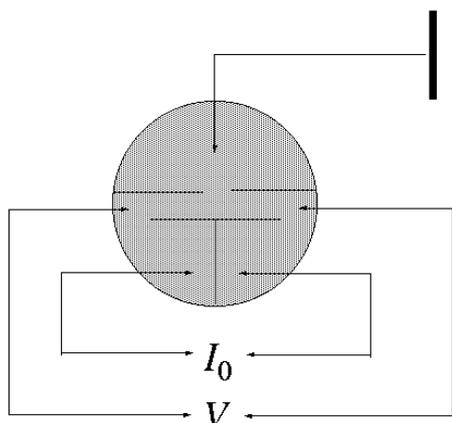


Рис. 1. Схема подключения электрических контактов к пленке

макроскопические свойства.

В нашей работе мы описываем MR-эффект с аномальной температурной зависимостью $MR(T)$, проявляющийся в пленках $\text{La}_{0.65}\text{Ca}_{0.35}\text{MnO}_3$, напыленных на сегнетокерамическую подложку. Эффект наблюдается в процессе модификации блочной структуры пленок, вызванной, в свою очередь, механическим стрессом и воздействием больших локальных токов в момент переполаризации подложки.

Технология приготовления образцов и методика измерений

Пленки $\text{La}_{0.65}\text{Ca}_{0.35}\text{MnO}_3$ получены методом лазерного распыления керамической мишени (PLD-метод). После напыления пленочные структуры подвергали отжигу на воздухе. Подложечный материал изготовлен по керамической технологии и представляет собой твердый раствор соединений на основе цирконата-титаната свинца $\text{Pb}_{2.9}\text{Ba}_{0.05}\text{Sr}_{0.05}(\text{Zr}_{0.4}\text{Ti}_{0.6})\text{O}_3$ [10]. Синтез шихты проводили с использованием карбонатов и окислов исходных компонентов при температуре 900°C в течение двух часов. Затем шихту измельчали до размера частиц порядка микрона и смешивали с 3%-ным поливиниловым спиртом. Спекание предварительно спрессованных образцов проводили при температуре $1200\text{--}1350^\circ\text{C}$ в течение 8 h.

Фазовый состав и прохождение твердотельных реакций образования твердых растворов контролировали с помощью дифрактометров ДРОН-2 и D-500. Для исследований отбирали однофазные образцы с объемной пористостью менее 0.5%. Исследования структуры пленки и подложки осуществляли методами оптической микроскопии (Neophot-32) и сканирующей электронной микроскопии (JSM-820 с системой рентгеновского микроанализа LINC AN 10000). Подложки имели форму дисков толщиной 1.15 и диаметром 9 mm. Противоположную от пленки сторону подложки покрывали серебром, что обеспечивало возможность поляризации сегнетокерамики путем создания разности потенциалов между проводящими плоскостями от внешнего источника.

электрических и магнитных свойств. В зависимости от характера разупорядочения на границах зерен, наличия или отсутствия диэлектрической прослойки, ее энергетической и геометрической величин реализуются различные условия локального обмена, определяющего и многие макроскопические свойства образца. Поэтому в изучении манганитсодержащих материалов сейчас сформировались два направления, которые продвигаются от технологий: 1) одиночных контактов малого размера, 2) пленок и объемных образцов, демонстрирующих специальные макро-

Электрические измерения проводили по четырехзондовой схеме. Чтобы иметь возможность изменять поляризацию сегнетокерамической подложки в процессе измерений, плоскость пленки разделяли узкими (0.1 mm) прорезями на несколько участков таким образом, чтобы все участки пленки оставались электрически соединены. На рис. 1 показана схема подключения токовых и потенциальных контактов, а также общего провода. По отношению к общему проводу подавался потенциал на вторую проводящую поверхность подложки. Как видно, подключение общего провода имеет очевидную симметрию по отношению к остальным контактам измерительной схемы. При наличии дифференциального входа вольтметра и отсутствии заземления в цепи источника тока это полностью развязывает цепи питания пленки и подложки.

В качестве источника высокого напряжения мы использовали не связанный с заземлением маломощный регулируемый выпрямитель с максимальным выходным напряжением 1200 V. Такого напряжения не достаточно для полной поляризации подложки. Поэтому изменение поляризации осуществляли в процессе нагрева пленочной структуры. Регистрировать акт переполяризации можно по резкому возрастанию тока в цепи источника высокого напряжения. Внешне процесс похож на перезарядку конденсатора. При повышении температуры величина напряжения, достаточного для поляризации сегнетокерамической подложки, соответственно снижается (см. вставку на рис. 2). Как известно, процесс переполяризации сегнетоэлектриков связан с зарождением и последующим ростом размера доменов с энергетически выгодным направлением поляризации [10]. Тем не менее нами обнаружено, что этот процесс сопровождается появлением вектора поляризации (разности потенциалов) в плоскости пленки.

Отметим, что благодаря хорошему подавлению синфазной помехи в дифференциальной цепи вольтметра, подключенного к потенциальным контактам пленки, и при отсутствии тока через токовые контакты пленки факт переполяризации не проявляется в показаниях вольтметра на уровне с максимальной чувствительностью 10^{-7} V. Это свидетельствует о том, что проводимость пленки полностью шунтирует возникающую разность потенциалов. Если в цепи токовых контактов присутствует ток смещения (режим измерения сопротивления по четырехзондовой схеме), то вольтметр регистрирует импульс напряжения в момент переполяризации (рис. 3,а). Если же

Рис. 2. Зависимость тока в цепи сегнетокерамической подложки от напряжения при температуре 188°C. На вставке: температурная зависимость минимального напряжения, достаточного для переполяризации сегнетокерамической подложки

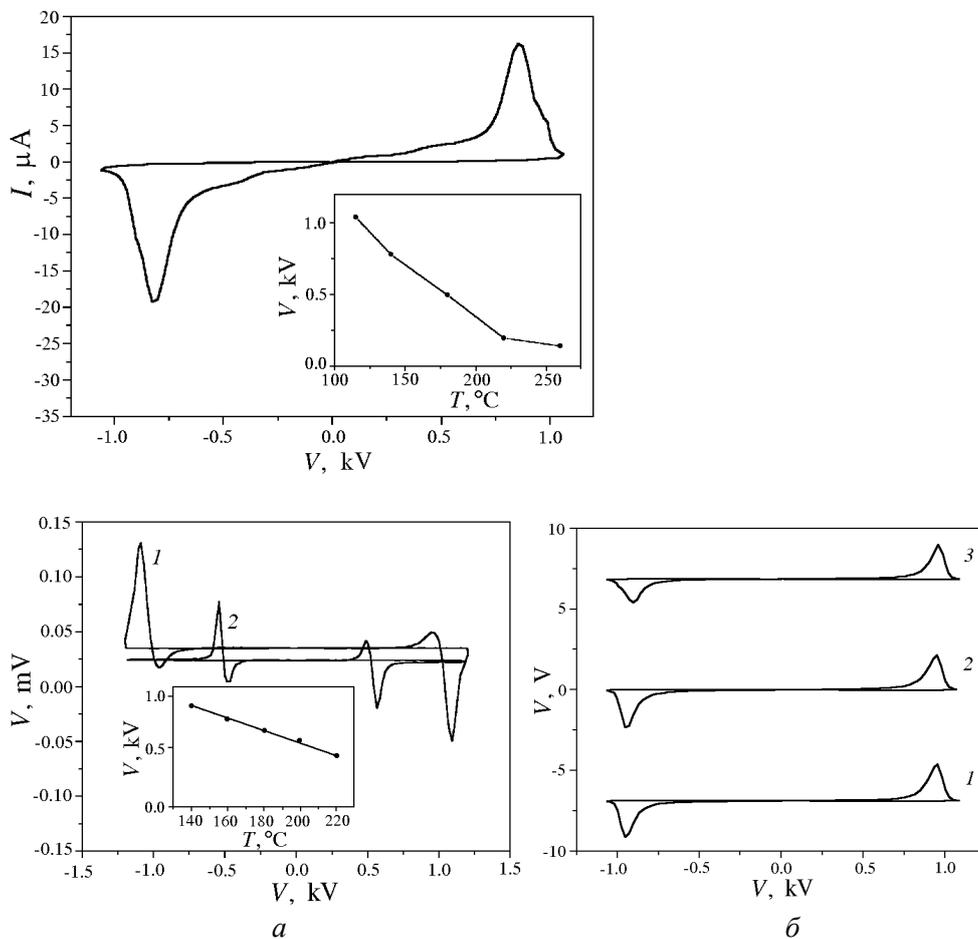


Рис. 3. Зависимость напряжения на потенциальных контактах пленки в режиме измерения сопротивления четырехзондовым методом: *a* – при токе смещения $1 \mu\text{A}$ и температурах 140 и 220°C (кривые *1*, *2*); *б* – при двух противоположных направлениях тока смещения величиной $I = 1 \mu\text{A}$ (кривые *1*, *3*) и $I = 0$ (кривая *2*). Вид кривых соответствует потере пленкой сплошной проводимости при величине сопротивления порядка $R = 800 \text{ k}\Omega$. На вставке: температурная зависимость напряжения на подложке, при котором наблюдается пик напряжения на пленке

процесс инверсии поляризации многократно повторяется, то сопротивление пленки увеличивается. Масштаб наблюдавшейся нами деградации проводимости для трех пленок составлял более двух порядков. После возрастания сопротивления до величины порядка $10^6 \Omega$ полного шунтирования разности потенциалов в плоскости пленки не происходило. В этом случае пленка уже не обладала однородной по площади проводимостью, и импульс напряжения на потенциальных контактах в момент реполяризации подложки наблюдался и при отсутствии тока смещения (рис. 3, б).

Результаты измерений и обсуждение

В работе изучены три пленочные структуры. Первые две (пленки № 1049 и № 1050) напылялись при одинаковых режимах, а для получения третьей (№ 1055) была увеличена мощность импульсов лазера и уменьшено время напыления. В результате толщина последней оказалась меньше, чем первых двух ($d = 0.2 \mu\text{m}$). На всех пленках наблюдался эффект уменьшения проводимости при осуществлении нескольких десятков актов переполяризации подложки. На рис. 4,а приведены две группы кривых, соответствующих двум охлаждениям пленочной структуры № 1050. В период между охлаждениями изучался процесс изменения поляризации подложки при температуре 150–200°С, в результате чего величина сопротивления в максимуме $R(T)$

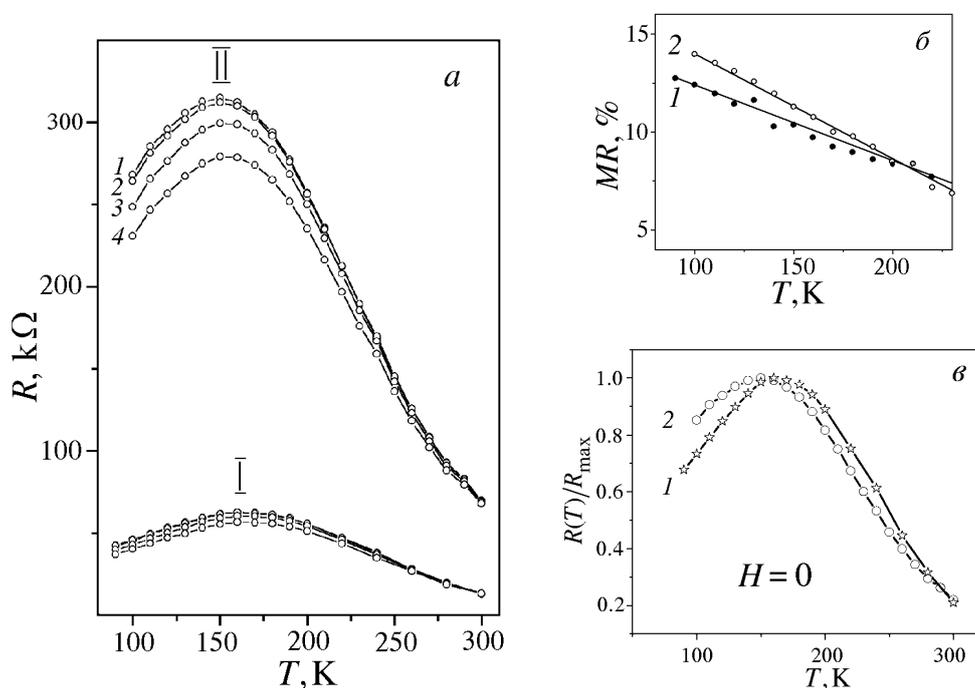


Рис. 4. Температурные зависимости: *a* – сопротивления пленки № 1050. Две группы кривых (I, II) являются результатом двух отдельных экспериментов. Кривые 1–4 соответствуют различным магнитным полям ($H = 0; 1; 5$ и 10 kOe); *б* – магнитосопротивления $MR = 100\% \cdot (R(0) - R(H))/R(0)$ при $H = 10 \text{ kOe}$; *в* – сопротивления, нормированного на свое максимальное значение R/R_{max}

увеличилась примерно в 5 раз (от 60 до 299 kΩ). Серии кривых в рамках одной группы соответствуют различным магнитным полям. Одинаковым для первого и второго охлаждений является аномальный (линейный) вид температурной зависимости MR-эффекта (рис. 4,б). Более того, по величине MR-эффект проявляет тенденцию к росту с повышением сопротивления пленки. Подобный вид $MR(T)$ характерен для так называемого внешнего, или низкополевого, эффекта. Дифференциальное магнитосопротивление dR/dH при

$T < 150$ К на наших пленках в малых полях монотонно увеличивается с ростом поля и насыщается при величине $H \sim 1-1.5$ кОе. Изменение формы кривых и положения максимума $R(T)$ в относительном масштабе R/R_{\max} показано на рис. 4,в.

С учетом того, что пленки, напыленные в аналогичных условиях на диэлектрическую подложку SrTiO_3 , демонстрируют такой же вид $R(T)$ и стандартный пикообразный вид $MR(T)$, причину аномального MR-эффекта естественно связать с образованием структурных дефектов, например микротрещин, приводящих также к снижению проводимости пленки. Эта возможность оказывается основной ввиду того, что обратимый эффект влияния механического стресса и электрического поля на сопротивление пленок в отличие от [11] оказывается относительно слабым (рис. 5).

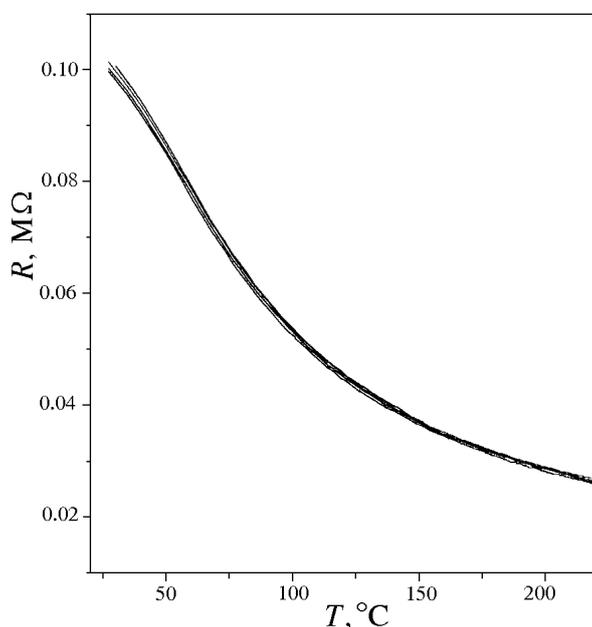


Рис. 5. Температурные зависимости сопротивления пленки № 1050, полученные путем последовательного нагрева и охлаждения структуры с изменением направления электрического напряжения (1000 V), приложенного к подложке при минимальной и максимальной температурах

Об изменении структуры свидетельствует также факт модификации кривой $R(T)$ на рис. 4,в. Действительно, хорошо известно, что положение максимума $R(T)$ при постоянном составе зависит от режимов отжига (от концентрации ионов Mn^{+3}) и, для пространственно-неоднородных материалов, от соотношения между размерами гранул и магнитных доменов. Известно также, что достаточно малый размер гранул сам может определять удельное сопротивление керамики [12].

Каков масштаб и вид дефектов? Исходя из изображений фрагментов поверхности пленки (рис. 6,а) и сегнетокерамической подложки (рис. 6,б), максимальный масштаб дефектов составляет несколько микрон. Действительно, области такого масштаба заметны на пленке и очень хорошо видны на предварительно протравленной поверхности подложки. Они являются

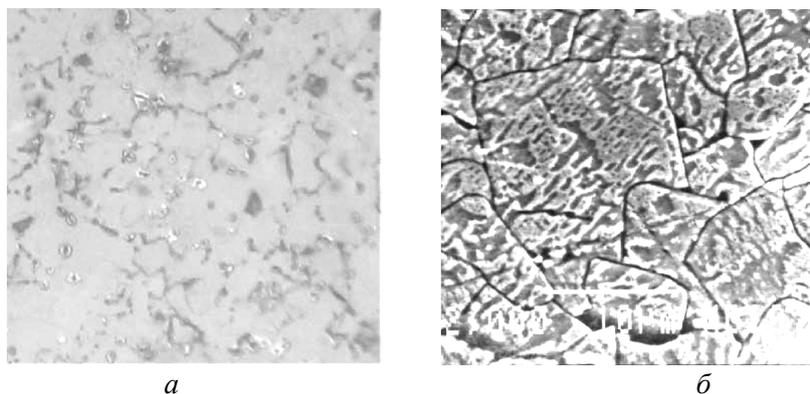


Рис. 6. Изображение фрагментов поверхности: *a* – пленки ($\times 500$, оптика), *б* – сегнетокерамической подложки (SEM)

зернами сегнетокерамики. Границы зерен, как видно из рис. 6,б, редко представляют собой трещины, и поэтому последние не могут заметно влиять на величину проводимости даже в том случае, если они препятствуют протеканию тока. Участки пленки, покрывающие границы зерен подложки, являются дефектными и должны несколько повышать удельное сопротивление. Исходя из максимального масштаба дефектных областей, по порядку величины эта добавка должна быть малой [12], что согласуется с результатами наших измерений. Удельное сопротивление пленок, у которых подложки не подвергались поляризации ($\rho = 18 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$), не отличается от сопротивления монокристаллов. Диапазон изменения сопротивления, при котором сохраняется однородная проводимость по площади пленки, достигает $600 \text{ k}\Omega$ ($\rho = 1.8 \Omega \cdot \text{cm}$). Оценка размера бездефектных областей в этом случае дает на порядок (100 nm) меньший масштаб. Поэтому, если предположить, что сопротивление границ в наших пленках не сильно отличается от сопротивления межгранульных границ в керамике, то повышение сопротивления пленки отражает факт уменьшения размера бездефектных областей. Причиной, вызывающей возникновение новых границ раздела, может быть механический стресс. Масштаб порядка 100 nm задает неоднородная структура зерен подложки, которая на рис. 6,б проявляется в виде геометрического рельефа. Рельеф сформировался в результате химического травления подложки.

Нам пока не удалось с помощью сканирующей электронной микроскопии идентифицировать границы раздела между бездефектными областями пленки, потерявшей сплошную проводимость, как микротрещины. Этот факт может быть обусловлен или намного меньшим масштабом проводящих кластеров, или другим видом дефектов. Альтернативную возможность образования диэлектрических границ раздела предоставляет эффект Горского, заключающийся в диффузии на большие расстояния точечных дефектов, например чужеродных атомов, под действием неоднородных механических напряжений [13]. Действительно, накопление последних в процессе изменения поляризации подложки вызовет дальнейшую миграцию атомов в пленке. Поскольку проводимость пленки определяется локальным электронным обменом между ионами Mn, изменение положения атомов, например кислорода, для нее может быть критическим.

С точки зрения магнитотранспорта источником наблюдаемого низкополевого эффекта в принципе может быть как туннелирование через микротрещины, так и комбинация туннелирования через диэлектрическую прослойку с рассеянием носителей заряда на границах областей с локальным беспорядком. Таким образом, идентификация вида дефектов является ключевой для понимания всех рассмотренных эффектов, но она требует более тонких исследований.

Выводы

1. Обнаружен эффект необратимого возрастания удельного сопротивления пленок $\text{La}_{0.65}\text{Ca}_{0.35}\text{MnO}_3$ толщиной 0.2 μm , обусловленный изменением структуры после многократного изменения направления поляризации сегнетоэлектрической подложки $\text{Pb}_{2.9}\text{Ba}_{0.05}\text{Sr}_{0.05}(\text{Zr}_{0.4}\text{Ti}_{0.6})\text{O}_3$.

2. Установлено, что модификация структуры пленок происходит путем образования новых границ раздела и уменьшения размера бездефектных областей пленки. Максимальный (1–3 μm) масштаб бездефектных областей задается размером зерен сегнетокерамической подложки, а минимальный (100 nm) – неоднородной структурой зерен.

3. Обнаружено, что наличие специфических границ раздела в пленке приводит к явлению так называемого низкополевого MR-эффекта с насыщением dR/dH в поле $H = 1\text{--}1.5$ kOe и аномальной линейно-убывающей температурной зависимостью $MR(T)$.

1. *M. Varma*, Phys. Rev. **B54**, 7328 (1996).
2. *C. Zener*, Phys. Rev. **82**, 403 (1951).
3. *S.I. Khartsev, P. Johnsson, A.M. Grishin*, Appl. Phys. **87**, 2394 (2000).
4. *Р.А. Иааааааа, Р.І. Іеіеааіеі, А.І. Аёёёеі, Н.Е. Оааааа, АОО 72*, âıı. 1, 117 (2002).
5. *Yu.M. Nikolaenko, Yu.G. Pashkevich, P. Lemmens*, Instruments and Experimental Techniques **45**, 853 (2002).
6. *K. Steenbeck, T. Eick, K. Kirsch, K. O'Donnell, E. Steinbeib*, Appl. Phys. Lett. **71**, 968 (1997).
7. *L.E. Huesso, J. Rivas, F. Rivadulla, M.A. Lopez-Quintela*, Appl. Phys. **86**, 3881 (1999).
8. *A. Gupta, I.Z. Sun*, JMMM **200**, 24 (1999).
9. *S.P. Issac, N.D. Mathur, J.E. Evetts, M.G. Bramire*, Appl. Phys. Lett. **72**, 2038 (1998).
10. *Э.А. Завадский, В.М. Иуук*, Метастабильные состояния в сегнетоэлектриках, Наукова думка, Киев (1987).
11. *T. Wu, S.B. Ogale, J.E. Garrison, B. Nagaraj, Amlan Biswas, Z. Chen, R.L. Greene, R. Ramesh, T. Venkatesan, A.J. Millis*, Phys. Rev. Lett. **86**, 5998 (2001).
12. *N. Zhang, W. Ding, W. Zhong, D. Xing, Yu. Du*, Phys. Rev. **B56**, 8138 (1997).
13. *A.C. Nowick, B.S. Berry*, Anelastic relaxation in crystalline solids, Academic press, New York, London (1972)

*Yu.V. Medvedev, N.I. Mezin, Yu.M. Nikolaenko, A.E. Pigur,
N.V. Shishkova, V.M. Ishchuk, I.N. Chukanova*

MODIFICATION OF STRUCTURE AND LOW-FIELD
MAGNETORESISTANCE OF $\text{La}_{0.65}\text{Ca}_{0.35}\text{MnO}_3$ FILMS ON FERROELECTRIC
CERAMICS SUBSTRATES

The galvanomagnetic properties of $\text{La}_{0.65}\text{Ca}_{0.35}\text{MnO}_3$ manganite films with a thickness of 0.2 μm on the $\text{Pb}_{2.9}\text{Ba}_{0.05}\text{Sr}_{0.05}(\text{Zr}_{0.4}\text{Ti}_{0.6})\text{O}_3$ ferroelectric ceramics substrates have been investigated. We have found the irreversible increase of film resistivity ρ during the acts of inversion of direction of substrate polarization. The nature of the effect is connected with a mechanical stress and local electrical currents. A wide range of monotonic increase of resistivity $\rho = 1.8 \cdot 10^{-2} - 1.8 \Omega \cdot \text{cm}$ without the violation of macroscopic homogeneity of film conductivity is explained by appearance of a new boundaries in the structure and by decreasing of size of regions without film defects. The maximal size of the region (3–10 μm) is provided by the grain size of ceramic substrate. The minimal size is of the order of 100 nm. The films demonstrated the negative low – field magnetoresistive effect with the saturation field about $H = 1.5 \text{ kOe}$ at $T = 100 - 180 \text{ K}$ and temperature dependence of linearly decreasing type.

Fig. 1. The scheme of electrical connection of the film

Fig. 2. $I - V$ characteristic of ferroelectric ceramics substrate at $T = 188^\circ\text{C}$. In the insert: temperature dependence of the minimal voltage for the inversion of substrate polarization

Fig. 3. The dependence of film voltage (four-point technique) on voltage on the thickness of substrate: a – at temperatures $T = 140^\circ\text{C}$ (curve 1) and $T = 220^\circ\text{C}$ (curve 2), bias current $I = 1 \mu\text{A}$; b – curves 1, 3 were registered at two inverted directions of bias current $I = 1 \mu\text{A}$, for curve 2 – $I = 0$. The curves demonstrate the loss of homogeneity of film conductivity at $R = 800 \text{ k}\Omega$. In the insert: temperature dependence of substrate voltage corresponds to peak of film voltage

Fig. 4. Temperature dependences of: a – resistance of film $\cdot 1050$. Two groups (I, II) of curves correspond to two different experiments. The curves 1–4 correspond to different magnetic fields ($H = 0; 1; 5$ and 10 kOe); b – magnetoresistance $MR = 100\% \times (R(0) - R(H))/R(0)$, at $H = 10 \text{ kOe}$; \hat{a} – film resistance is divided by its maximal value R/R_{max}

Fig. 5. Temperature dependences of film $\cdot 1050$ resistance obtained by consecutive heating and cooling of structure with the inversion of the direction of voltage ($V = 1000 \text{ V}$) applied to substrate at minimal and maximal temperatures

Fig. 6. The image of surface fragments: a – film ($\times 500$, optics), b – ferroelectric ceramics substrate after chemical etching (SEM)