

ЯВЛЕНИЯ, ВЫЗВАННЫЕ ПЕРЕСТРОЙКОЙ КЛАСТЕРНОЙ СТРУКТУРЫ В ПЛЕНКАХ $\text{LaSr}(\text{Ca})\text{MnO}$ С РАЗЛИЧНОЙ СТЕПЕНЬЮ БЕСПОРЯДКА В АТОМНОЙ ПОДСИСТЕМЕ

В.Д.Окунев^a, З.А. Самойленко^a, В.Н.Варюхин^a, Т.А. Дьяченко^a, А.Л. Плехов^a,
R. Szymczak^b, M. Baran^b, H. Szymczak^b

^aДонецкий физико-технический институт НАН Украины, 83114 Донецк-114 E-mail: okunev@mail.fti.ac.donetsk.ua
^bInstytut Fizyki PAN, 02-668 Warszawa, Poland

Показано, что эффекты, обусловленные перестройкой кластерной структуры в пленках $\text{LaSr}(\text{Ca})\text{MnO}$, связаны с механизмами кластеризации этих материалов. Следует различать обратимые и необратимые явления. Необратимые наблюдаются с изменением параметров технологии приготовления образцов или же под влиянием жестких внешних воздействий, например, при взаимодействии с лазерным излучением высокой мощности.

В слоях с монокристаллической структурой кластеры, представляя собой флуктуации беспорядка в упорядоченной среде, начинают формироваться благодаря электронным механизмам фазового разделения, действующим в процессе роста пленок, и наличием разновалентных ионов марганца, являющихся (из-за разной длины связей Mn-O) источниками локальных внутренних напряжений, которые приводят в конечном итоге к изменению локальной микроструктуры в области электронных или дырочных «капель» с образованием кластеров. Образование кластеров – это результат релаксации упругих напряжений, связанных с перераспределением зарядовых состояний Mn. Размеры зон сопряжения – основных источников локализованных состояний, с плавным переходом от порядка к беспорядку, сопоставимы с размерами мелких (<30 Å) кластеров.

Дифракционные картины представляют собой диффузные отражения (Рис. 1) от фрагментированных плоскостей с Mn–O связями, когерентно встроенных в монокристаллическую структуру пленок $\text{LaCa}(\text{Sr})\text{MnO}$. Длина Mn–O связи уменьшается от $\text{Mn}^{2+}\text{--O}$ к $\text{Mn}^{3+}\text{--O}$ и далее к $\text{Mn}^{4+}\text{--O}$ [1]. Повышение интенсивности при больших Θ на верхней части рис.1 говорит об увеличении концентрации ионов Mn^{4+} . Кластеризованные фрагменты плоскостей Mn–O чередуются с некластеризованными плоскостями (типа (112)), содержащими La, Sr(Ca), O, с дальним порядком и фиксированными длинами связей, сохраняющими дальний порядок и поддерживающими ориентацию этих фрагментов в монокристаллической структуре, тем самым облегчая процессы атомного и магнитного упорядочения в периферийных областях кластеров.

Увеличение концентрации кластеров с ромбоэдрической структурой приводит к росту сопротивления образцов с появлением щели в плотности e_g - состояний, которая образуется при снятии орбитального вырождения за счет искажений, свойственных эффекту Яна-Теллера [2]. Для орторомбических кластеров эта щель $E_{ge} \leq 0$. В результате, в соответствии с изменением структурного состояния, наблюдается характерная зависимость E_{ge} от температуры роста пленок (рис.2). При $E_{ge} > 0$ их удельное сопротивление $\rho \sim \exp(E_{ge})$. Изменение фазового состава кластеров за счет вариаций температуры роста и типа подложки дает возможность изменять концентрацию металлической фазы на 2-3 порядка и удельное сопротивление пленок на 10-12 порядков при одном и том же химическом составе. В соответствии с туннельным механизмом электропроводности образцов их удельное сопротивление экспоненциально увеличивается с расстоянием между кластерами с металлической проводимостью (Рис.3).

Под воздействием лазерного излучения (KrF , $\hbar\omega = 5,01$ eV) пленки с ромбоэдрической структурой переходят в более равновесное и низкоомное состояние с орторомбической структурой, устойчивое к лазерному облучению.

При обратимых изменениях кластерной структуры, связанных с изменениями температуры или магнитного поля, следует различать два топологически различных

процесса увеличения магнитного порядка: 1 – в самих кластерах и 2 – между кластерами. В первом случае речь идет об увеличении размеров ферромагнитных кластеров за счет подстраивания к ним атомных групп из периферийных областей. Здесь основную роль играют локальный атомный порядок и распределение концентрации носителей заряда в этих областях кластеров. Во втором случае решающее значение имеют форма, относительная ориентация кластеров и среднее расстояние между ними, определяющие пороговое значение намагниченности. Рост концентрации металлической фазы и падение сопротивления при $T < T_{max} \approx T_c$ происходит за счет делокализации дырок в периферийных областях «металлических» кластеров с увеличением их размера.

Гибкая структура периферийных областей кластеров, способная перестраиваться под влиянием внешних воздействий (температурные воздействия, магнитное поле, давление) приводит к обратимым изменениям конфигурации кластерной структуры и обуславливает особенности электрических и магнитных свойств пленок, включая и эффект колоссального магнитосопротивления. Фазовый состав кластеров определяет эффективность взаимодействия электронной и магнитной подсистем.

Анализ результатов показал, что наличие максимума на температурных зависимостях сопротивления $R(T)$ и последующее уменьшение величины R при охлаждении, обусловленные снижением беспорядка в магнитной подсистеме при $T < T_c$, не связаны с реализацией металлической проводимости. Разная чувствительность электрических свойств образцов к изменению их магнитного состояния (определяется по положению максимумов $R(T)$ относительно кривых намагниченности $M(T)$) обусловлена различиями в кластерной структуре образцов (рис.4,5).

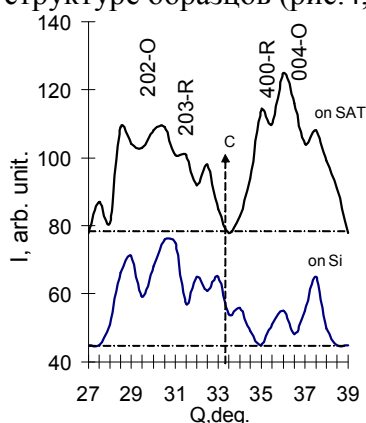


Рис.1. Дифракционные картины пленок $La_{2.3}Ca_{1/3}MnO_3$ на подложках SAT-30 и SiO_2/Si .

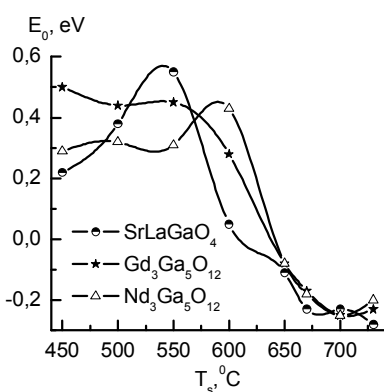


Рис.2. Влияние температуры роста пленок $La_{0.6}Sr_{0.2}Mn_{1.2}O_3$ на разных подложках на величину щели E_0 .

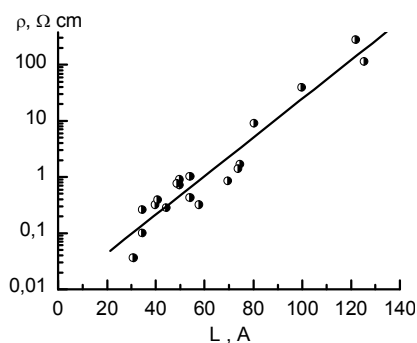


Рис.3. Зависимость $\rho(T=290\text{ K})$ пленок $La_{0.6}Sr_{0.2}Mn_{1.2}O_3$ от расстояния между металлическими кластерами (в Å).

При линейной связи между концентрацией металлической фазы C_m и интервалом $(T_{max} - T)$, т.е. $C_m(T) = C_m^0 + B(T_{max} - T)$, где C_m^0 – значение C_m при T_{max} , для $C_m^0 < 0.15$ и $T < T_{max}$. температурная зависимость сопротивления описывается соотношением [3]:

$$\rho = \rho_0 \exp \left\{ \frac{D^0}{L_0} \left[\left[C_m^0 + B(T_{max} - T) \right] - C_m^{crit} \right]^{-\nu} \left[3^{\frac{1}{3}} \left[C_m^0 + B(T_{max} - T) \right]^{\frac{1}{3}} - 1 \right] \right\}. \quad (1)$$

При $B = 1 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$, $C_m^0 \approx 0.1$ и $C_m^{crit} = 0.5$ обеспечивается удовлетворительное согласие расчетной и экспериментальной кривых $R(T)$ для пленки $LaSrMnO$, у которой, в соответствии с данными оптического поглощения, $C_m^0 \approx 0.1$ (Рис. 4). Видно, что изменения R с T медленные, а максимум попадает на склон кривой $M(T)$, указывая на слабую чувствительность электронных свойств к изменению состояния магнитной подсистемы.

При $C_m^0 \geq 0.2$, т.е. ближе к порогу перколяции, зависимость C_m от T следует брать в виде $C_m = C_m^0 + (G(T_{\max} - T))^t$, где $t=1.75$ – критический индекс, использующийся в теории протекания для описания электропроводности сильно неоднородных сред, G – константа. В этом случае при туннельном механизме расчетная зависимость $R(T)$ имеет вид:

$$\rho(T) = \rho_0 \exp \left\{ \frac{D^0}{L_0} \left[\left[C_m^0 + (G(T_{\max} - T))^t \right] - C_m^{crit} \right]^{-\nu} \left[3^{-\frac{1}{3}} \left[C_m^0 + (G(T_{\max} - T))^t \right]^{\frac{1}{3}} - 1 \right] \right\} \quad (2)$$

вместо (1). Результаты расчетов для пленки LaCaMnO с параметрами $C_m^0=0.2$, $\rho_{max}=0.026 \text{ } \Omega\text{cm}$, $G=7.7 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$; $t=1.75$; $\rho_0=0.0081 \text{ } \Omega\text{cm}$; $D^0/L_0=2.11$, $C_m^{crit}=0.5$ находятся в согласии с экспериментом (рис. 5). В окрестности перколяционного перехода диэлектрик–металл эффективность взаимодействия электронной и магнитной подсистем максимальна. Величина $(dR/dT)/R$ в 5-6 раз выше, чем при малых C_m^0 , и достигает 7 % / град.

Учет кулоновского взаимодействия носителей заряда с кластерами требует добавления в (1) и (2) сомножителей, зависящих от зарядовой энергии W_a : $\rho \sim Q = \exp(W_a/kT)$, где $W_a \approx e^2/\epsilon D [1 - (C_m/C_m^{crit})^{1/3}]$. Эти сомножители имеют вид:

$$Q_1(T) = \exp \left\{ \frac{e^2}{\epsilon} \cdot \frac{1}{k} \cdot \frac{1}{D^0} \cdot \frac{1}{T} \left[\left[C_m^0 + B(T_{\max} - T) \right] - C_m^{crit} \right]^\nu \left[1 - \left(\frac{C_m^0 + B(T_{\max} - T)}{C_m^{crit}} \right)^{\frac{1}{3}} \right] \right\},$$

$$Q_2(T) = \exp \left\{ \frac{e^2}{\epsilon} \cdot \frac{1}{k} \cdot \frac{1}{D^0} \cdot \frac{1}{T} \left[\left[C_m^0 + G(T_{\max} - T)^t \right] - C_m^{crit} \right]^\nu \left[1 - \left(\frac{C_m^0 + G(T_{\max} - T)^t}{C_m^{crit}} \right)^{\frac{1}{3}} \right] \right\}.$$

При сделанных допущениях Q_1 и Q_2 медленно меняются с температурой; их учет в (1) и (2) делает расчетные кривые ближе к экспериментальным (Рис. 4,5). Для малых C_m влияние Q_1 на (1) приводит, в согласии с экспериментом, к появлению минимума на расчетной кривой $R(T)$ (Рис. 4).

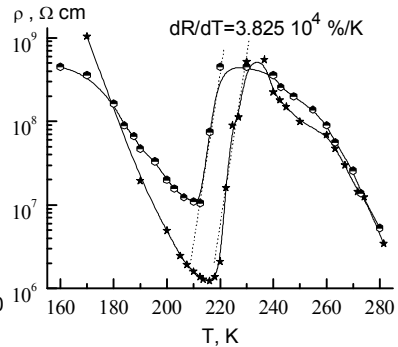
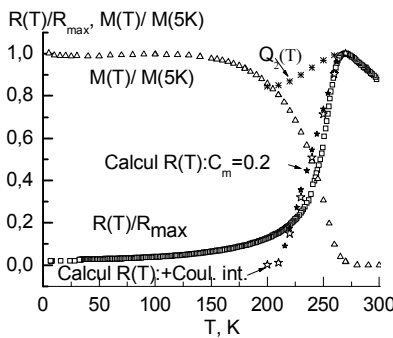
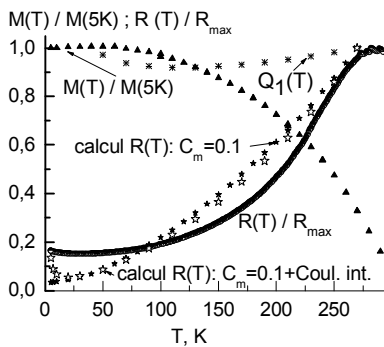


Рис.4. Зависимости $R(T)$ и $M(T)$ для пленки LaSrMnO (расчет и экспер.).

Рис.5. Зависимости $R(T)$ и $M(T)$ для пленки LaCaMnO (расчет и экспер.).

Рис.6. Зависимости $R(T)$ для аморфных пленок LaSrMnO.

В системах с разупорядоченной структурой (аморфное состояние) кластеры, формирующиеся под влиянием сил химической связи и отличной от нуля температуры, являются флуктуациями порядка в неупорядоченной среде. При размере кластеров $D=60 \div 100 \text{ \AA}$ аморфные слои LaSrMnO имеют гигантские значения $dR/dT > 10^4 \text{ \% / K}$ (Рис.6).

Работа частично поддержана грантом No 2 P03B 044 23 правительства Польши.