

# ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД ОТ МЕЗОСКОПИЧЕСКОГО К ДАЛЬНЕМУ ПОРЯДКУ В LaSrMnO И ЕГО ВЛИЯНИЕ НА ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК

З.А. Самойленко<sup>a</sup>, В.Д. Окунев<sup>a</sup>, Е.И. Пушенко<sup>a</sup>, Н.Н. Пафомов<sup>a</sup>, R. Szymczak<sup>b</sup>, M. Baran<sup>b</sup>,  
S.J. Lewandowski<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Донецкий физико-технический институт НАН Украины, 83114 Донецк-114

<sup>b</sup>Instytut Fizyki PAN, 02-668 Warszawa, Poland.

На примере структуры пленок  $a\text{-La}_{0.6}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1.2}\text{O}_3$ , осажденных на стеклянных подложках при температурах  $T_s=20\div 300^\circ\text{C}$ , анализируются процессы перегруппировки атомов, происходящие с увеличением  $T_s$ . В работе обсуждаются впервые выявленные для аморфных манганитов два фазовых перехода типа беспорядок–порядок при  $T_s=100^\circ\text{C}$  и  $300^\circ\text{C}$ , сопровождающиеся изменением физических параметров образцов.

Дифракционные картины в  $\text{Cr K}_\alpha$ -излучении от  $a\text{-LaSrMnO}$ , как следует из их вида (Рис.1а,б), с учетом [1], свидетельствуют о присутствии в структуре пленок трех (а при  $T_s=300^\circ\text{C}$  – четырех) типов атомного порядка, различающихся масштабным параметром:

1) неупорядоченно расположенные атомы с ближним атомным порядком ( $\sim 3$  координационные сферы), проявляются в виде некогерентного рассеяния  $I_{\text{incoh}}$ , усиливающегося  $\sim \sin^2\Theta$ ;

2) мелкие ( $20\text{--}30\text{Å}$ ) мезоскопические группировки атомов – аморфные кластеры (формируют гало 1 и 2);

3) средние ( $100\text{--}200\text{Å}$ ) мезоскопические группировки атомов – кристаллические кластеры (формируют флуктуации интенсивности над гало);

4) крупные ( $300\text{--}400\text{Å}$ ) группировки атомов, представляющие собой кристаллики с дальним порядком (проявляются в виде дебаевских линий на фоне гало, Рис1б).

## Размеры

При увеличении температуры роста от  $50^\circ\text{C}$  до  $150^\circ\text{C}$  в области  $T_s=100^\circ\text{C}$  выявляется (Рис. 1б) максимум интенсивности когерентного рассеяния (90% суммы  $\Sigma I=I_{\text{coh}}+I_{\text{incoh}}$ ) от мезоскопических аморфных и кристаллических кластеров, с одновременным минимумом (10% от  $\Sigma I$ ) интенсивности некогерентного рассеяния межкластерной неупорядоченной средой. Этот результат доказывает, что в аморфном состоянии структуры при  $T_s=100^\circ\text{C}$  имеет место фазовый переход типа беспорядок–мезоскопический порядок, сопровождающийся максимальным увеличением концентрации мелких ( $20\text{--}50\text{Å}$ ) группировок атомов – аморфных кластеров. Анализ размеров  $D$  «металлических» кластеров (с Mn–O связями кубической и орторомбической фаз) показал, что при температуре обнаруженного фазового перехода вырастают максимально крупные ( $D\sim 270\text{Å}$ ) кластеры. Другое увеличение размера кластеров (Рис. 1с) при  $T_s=300^\circ\text{C}$  связано с переходом от мезоскопического к дальнему атомному порядку при формировании кристаллической фазы из аморфной.

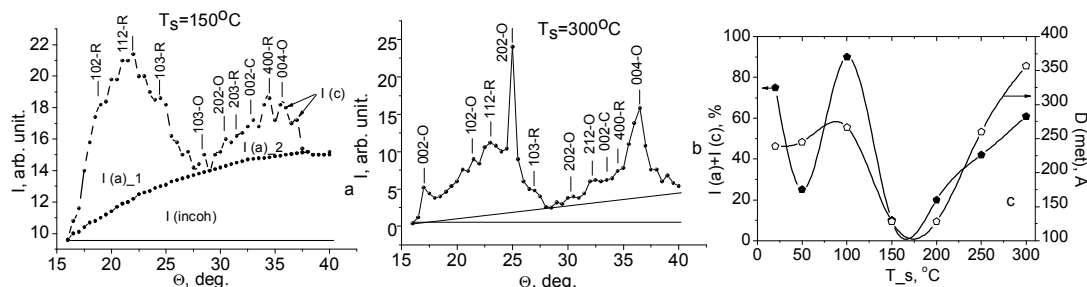


Рис.1 Дифракционные картины от  $a\text{-LaSrMnO}$  пленок, с мезоскопическими ( $20\div 100\text{Å}$ ) группировками атомов (для  $T_s=150^\circ\text{C}$ ,) и с кристаллическими группировками ( $T_s=300^\circ\text{C}$ ). Изменение интенсивности ( $I_a+I_c$ ) и размеров кластеров  $D_{\text{мет}}$  в зависимости от  $T_s$ .

## Соотношение фаз

Анализ угловых положений диффузных максимумов от кристаллических кластеров в области гало 2 позволил по углам  $\Theta$  разделить ее на три зоны ( $\Theta_B = 30-32,5^\circ$ ,  $\Theta_C = 32,5^\circ - 35^\circ$  и  $\Theta_D = 35-38^\circ$ ), различающиеся величинами межплоскостных расстояний и, соответственно, с учетом [2], фазовой принадлежностью и зарядовыми состояниями марганца. На представленных диаграммах видно (Рис.2), что при первом фазовом переходе ( $T_s=100^\circ\text{C}$ ) в структуре преобладает состояние (С), соответствующее кубической фазе с трехвалентным марганцем (Рис.2b). С увеличением температуры роста до  $T_s=200^\circ\text{C}$  структура пленок характеризуется равным вкладом трех структурных состояний, представленных кластерами орторомбической фазы с низкоионизированным марганцем  $\text{Mn}^{(2\pm 3)+}$  (зона В на Рис.2c), трехвалентным марганцем  $\text{Mn}^{3+}$  кубической фазы (зона С) и высокоионизированным марганцем  $\text{Mn}^{(3\pm 4)+}$  орторомбической фазы (зона D). С началом кристаллизации ( $T_s=300^\circ\text{C}$ ) начинает преобладать зона D, соответствующая орторомбической фазе с  $\text{Mn}^{(3\pm 4)+}$  (Рис. 2d).

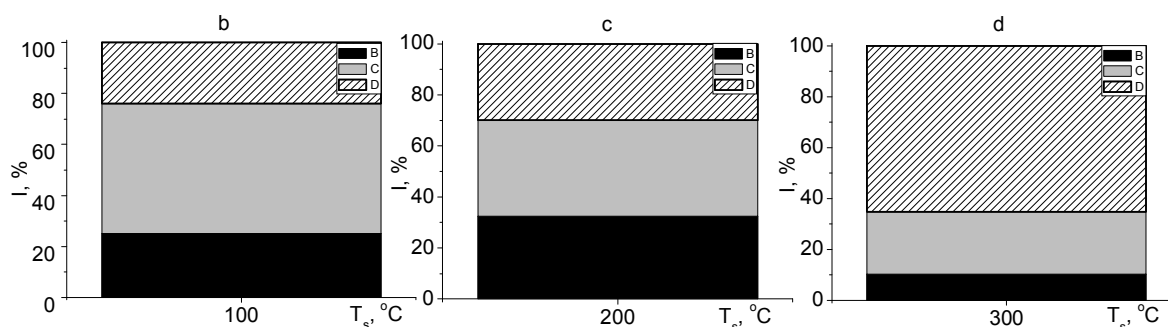


Рис.2. Диаграммное изображение долевого соотношения интенсивностей диффузного рассеяния рентгеновских лучей от областей с разнозарядовым марганцем:

- (В) – с  $\text{Mn}^{(2\pm 3)+}$  для  $\Theta = 30-32,5^\circ$ ;
- (С) – с  $\text{Mn}^{3+}$  для  $\Theta = 32,5^\circ - 35^\circ$ ;
- (D) – с  $\text{Mn}^{(3\pm 4)+}$  для  $\Theta = 35-38^\circ$ ;

Результаты анализа фазового состава аморфных пленок  $\text{LaSrMnO}$ , показывают, что в процессе повышения температуры роста в исследованной кластеризованной структуре сначала имеет место фазовый переход в мезоскопическом порядке от примерно равных долевого соотношений трех структурных состояний при  $T_s=50^\circ\text{C}$  к преобладанию группировок кубической фазы, преимущественно с ионами трехвалентного марганца  $\text{Mn}^{3+}$  ( $T_s=100^\circ\text{C}$ ). Затем, после очередного выравнивания вклада от трех структурных состояний при  $T_s=200^\circ\text{C}$ , изменяется тип доминирующей фазы; ею становится орторомбическая фаза, представленная группировками атомов с высокоионизированным марганцем,  $\text{Mn}^{(3\pm 4)+}$  ( $T_s=300^\circ\text{C}$ ).

## Проявление структуры в свойствах пленок

Экспериментально выявленные особенности в атомном порядке образцов, различающихся температурой роста  $T_s$ , согласуются с ранее полученными результатами, выявившими существование разномасштабной кластеризованной структуры в аморфных пленках  $\text{YBaCuO}$ , приготовленных методом импульсного лазерного осаждения [3]. Эта технология стимулирует формирование кластерных группировок непосредственно в лазерной плазме. Наблюдающиеся различия в кластерной структуре согласуются с изменениями электрических и магнитных свойств образцов. Например, при  $T_s=100^\circ\text{C}$  фазовый переход типа беспорядок–порядок сопровождается увеличением концентрации мелких аморфных кластеров и уменьшением объема разупорядоченно расположенных атомов межкластерной среды, в результате чего пленки с  $T_s=100^\circ\text{C}$  имеют на 2,5 порядка меньшие значения удельного сопротивления ( $\rho$ ) по сравнению с образцами, полученными

при незначительном повышении температуры ( $T_s=150^\circ\text{C}$ ), при которой преобладают процессы разупорядочения ( $I_{\text{incoh}}=I_{\text{max}}$ ).

В аморфном состоянии ( $T_s=20\div 200^\circ\text{C}$ ), до начала кристаллизации, пленки являются диэлектриками с удельным сопротивлением при комнатной температуре, изменяющимся в пределах от  $\rho=2 \cdot 10^5 \text{ } \Omega \text{ cm}$  до  $1 \cdot 10^8 \text{ } \Omega \text{ cm}$ . При охлаждении этот интервал увеличивается, например, уже при  $T=220\text{K}$  он составляет  $6 \cdot 10^6 \div 3 \cdot 10^{10} \text{ } \Omega \text{ cm}$ . Максимум удельного сопротивления реализуется в образцах с  $T_s=150^\circ\text{C}$ , характеризующихся наименьшими размерами кластеров и наибольшим объемом неупорядоченной межкластерной среды (Рис. 1с).

В пленках, различающихся размерами кластеров, наблюдаются два типа температурных зависимостей сопротивления. При  $D=60\div 100\text{Å}$  кривые  $R(T)$  подобны зависимостям для кристаллов, но имеют гигантские значения  $dR/dT > 10^4 \text{ } \%/K$ . Если  $D=30\text{-}60 \text{ Å}$ , то с понижением температуры кластеры превращаются в систему туннельно-связанных квантовых точек с типичными участками  $R(T)=\text{const}$  (верхняя вставка Рис. 3а).

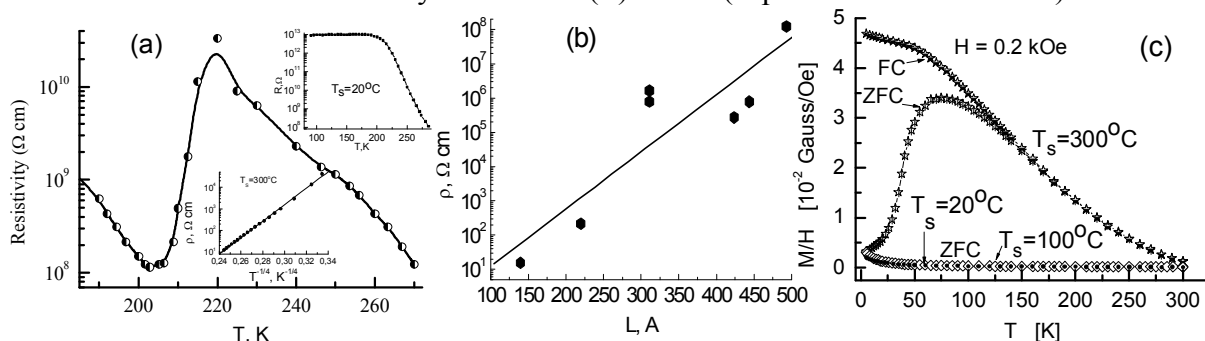


Рис.3. Характерные температурные зависимости электросопротивления (а); зависимость  $\rho$  от расстояния между «металлическими» кластерами (b); магнитной восприимчивости  $\chi(T)$  для аморфных пленок a-LaSrMnO с различными  $T_s$ .

Уменьшение удельного сопротивления от  $\rho=10^{10} \text{ } \Omega \text{ cm}$  до  $10^1 \text{ } \Omega \text{ cm}$  происходит с изменением механизма проводимости от свойственного гранулированным средам туннельного с участием металлических кластеров (Рис. 3а, основной и на верхней вставке) к прыжковому с переменной длиной прыжка, подчиняющемуся закону Мотта, когда  $\rho \sim \exp[T^{-1/4}]$  (Рис.3а, на нижней вставке). Эти изменения вызваны, согласно рентгеновским данным (Рис.1b), структурным фазовым переходом – от мезоскопического порядка к дальнему, от аморфного состояния структуры к кристаллическому.

Для всего интервала изменений удельного сопротивления выявлена экспоненциальная зависимость  $\rho$  от расстояния  $L$  между кластерами (Рис.3b).

В магнитной подсистеме при этом происходит фазовый переход парамагнетик→ферромагнетик, что проявляется в ходе температурных зависимостей магнитной восприимчивости  $\chi(T)=M/H$ , как это видно на Рис. 3с.

Таким образом, в работе обнаружены и исследованы фазовые переходы в структуре аморфных пленок a-LaSrMnO, происходящие при изменении температуры роста в интервале  $T_s=20\text{--}300^\circ\text{C}$ , в процессе замены мезоскопического порядка дальним атомным порядком.

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

Литература.

- [1] Кривоглаз М.А. Диффузное рассеяние рентгеновских лучей и нейтронов на флуктуационных неоднородностях в неидеальных кристаллах. Киев: Наук. Думка. 1984. 288с
- [2] J.M.D. Coey, M. Viret, S. von Molnar. Adv. Phys. **48**, 2, 167 (1999).
- [3] V.D. Okunev, Z.A. Samoilenko, V.M. Svistunov, A. Abal'oshev, E. Dynowska, P. Gierlowski, A. Klimov, S.J. Lewandowski. J. Appl. Phys. **85**, 10, 7282 (1999).