

## Индукцированное током изменение характера проводимости в пленках $\text{La}_{0,775}\text{Sr}_{0,225}\text{MnO}_{3-\delta}$

А.Н. Погорелый, А.И. Товстолыткин, И.В. Лежненко,  
А.И. Матвиенко, В.П. Кравчик

*Институт магнетизма НАН Украины, пр. Вернадского, 36-б, г. Киев, 03142, Украина*  
E-mail: atov@imag.kiev.ua

Статья поступила в редакцию 9 октября 2002 г., после переработки 24 декабря 2002 г.

Исследованы электрические свойства тонких пленок  $\text{La}_{0,775}\text{Sr}_{0,225}\text{MnO}_{3-\delta}$ , приготовленных на монокристаллических подложках  $\text{SrTiO}_3$  методом магнетронного распыления. Обнаружен существенно нелинейный характер вольт-амперных характеристик пленочных образцов при температурах ниже 270 К. Показано, что увеличение плотности тока приводит к переходу от полупроводникового к металлическому характеру проводимости. Предложено объяснение полученных результатов, базирующееся на гипотезе о расслоении образцов на проводящую и диэлектрическую фазы, стимулированном механическими напряжениями вблизи границы пленка – подложка.

Досліджено електричні властивості тонких плівок  $\text{La}_{0,775}\text{Sr}_{0,225}\text{MnO}_{3-\delta}$ , виготовлених на монокристалічних підкладках  $\text{SrTiO}_3$  методом магнетронного розпилення. Виявлено суттєво нелінійний характер вольт-амперних характеристик пліткових зразків при температурах, нижчих за 270 К. Показано, що збільшення щільності струму спричинює перехід від напівпровідникового до металевого характеру провідності. Запропоновано пояснення одержаних результатів, яке базується на гіпотезі про розшарування зразків на провідну та діелектричну фази, стимульоване механічною напругою поблизу границі плівка – підкладка.

PACS: 71.30.+h, 72.60.+g, 75.50.-y, 75.70.-i

На протяжении последнего десятилетия замещенные манганиты  $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$  ( $\text{A} = \text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca} \dots$ ) являются предметом пристального внимания исследователей как из-за необычности свойств [1,2], так и возможности разработки принципиально новых устройств на их основе [3,4]. К настоящему времени показано, что свойства таких материалов определяются комплексным взаимодействием структурной, магнитной, электронной и орбитальной степеней свободы [1,2]. В то время как классическая модель двойного обмена может качественно объяснить переход манганитов из парамагнитного диэлектрического в ферромагнитное металлическое состояние [5], для более полного понимания их свойств необходимо привлечение электрон-решеточной связи [1,6]. Теоретические расчеты показывают, что однородное сжатие кристаллической решетки увеличивает амплитуду междоузельных электронных переходов и благоприятствует стабилизации ферро-

магнитного металлического состояния [6]. Однако биаксиальные (двуосные) напряжения, реализуемые, например, в эпитаксиальных пленках, параметр решетки которых отличается от параметра решетки подложки, усиливают тенденцию к локализации электронов. Фанг и др. [7] теоретически исследовали устойчивость ферромагнитного металлического состояния и сделали вывод, что увеличение биаксиальных напряжений способствует дополнительному упорядочению орбиталей ионов марганца, что, в свою очередь, благоприятствует стабилизации изолирующего антиферромагнитного состояния.

Экспериментальные исследования, в большинстве случаев выполненные на эпитаксиальных пленках системы  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ , качественно согласуются с теоретическими расчетами. Так, Зандберген и др. [8] показали, что в ультратонких (до 8 нм) пленках  $\text{La}_{0,73}\text{Ca}_{0,27}\text{MnO}_3$  на подложках  $\text{SrTiO}_3$  ослабляется магнитный момент, понижается темпера-

тура Кюри ( $T_C$ ) и возрастает электрическое сопротивление по сравнению с объемными образцами. Комплексное исследование структурных, электрических, магнитных и резонансных свойств эпитаксиальных пленок  $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ , выращенных на  $\text{SrTiO}_3$  подложках, проведено в работе [9]. Экспериментальные результаты убедительно продемонстрировали, что пленки толщиной  $t \leq 50$  нм характеризуются пониженным значением  $T_C$ , уменьшенным магнитным моментом и повышенным электросопротивлением. Более того, исследование ядерного магнитного резонанса позволило разделить фазы с различными магнитными и электрическими свойствами. Показано, что в пленках сосуществуют ферромагнитные металлические, ферромагнитные диэлектрические и неферромагнитные диэлектрические области. Недавно Клейн и др. [10] обнаружили анизотропию электрических свойств, нелинейные вольт-амперные характеристики, ослабленный ферромагнетизм и признаки антиферромагнитного упорядочения в биаксиально напряженных пленках  $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ . Авторы также показали, что при увеличении плотности тока система переходит в сильнопроводящее состояние, что представляет отдельный интерес для магнитоэлектронных устройств.

Влияние биаксиального напряжения на свойства пленок системы  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  ( $x = 0,3; 0,5$ ) детально исследовано в работе [11]. Показано, что механического напряжения, создаваемого в пленках  $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$  подложками  $\text{SrTiO}_3$ , недостаточно для разрушения ферромагнитного проводящего состояния. Однако, поскольку уменьшение концентрации стронция ослабляет двойной обмен и усиливает роль электрон-фононного взаимодействия [1,6], в пленках  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  с меньшими значениями  $x$  следует ожидать более сильный эффект от таких подложек [4]. В настоящей работе показано, что проводимость пленок  $\text{La}_{0,775}\text{Sr}_{0,225}\text{MnO}_{3-\delta}$ , напыленных на подложки  $\text{SrTiO}_3$ , сильно зависит от внешних факторов (электрическое поле), а увеличение плотности тока приводит к переходу от полупроводникового к металлическому характеру проводимости.

Пленки  $\text{La}_{0,775}\text{Sr}_{0,225}\text{MnO}_{3-\delta}$  (LSMO) толщиной 270 нм получены методом магнетронного напыления на монокристаллические подложки  $\text{SrTiO}_3$  (STO), ориентированные в плоскости (001). Мишень для приготовления тонкопленочных образцов синтезирована методом стандартной твердофазной реакции [12,13]. В настоящей работе исследованы пленки, полученные при температуре подложки 880 °C в атмосфере  $\text{Ar}(40\%)-\text{O}_2(60\%)$ . Давление газовой среды при напылении составляло  $10^{-2}$  Торр. После

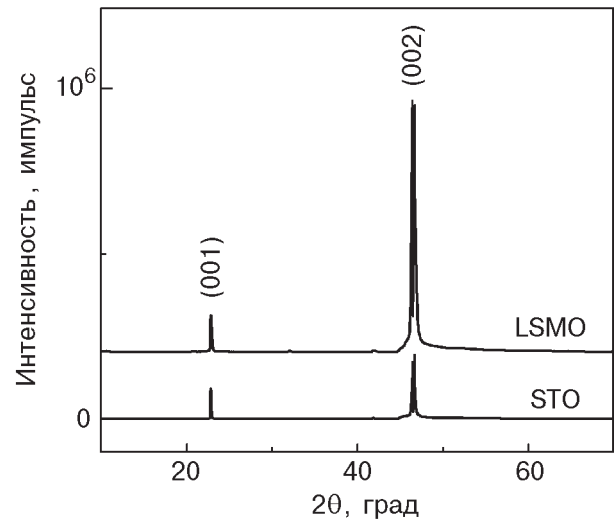


Рис. 1. Рентгеновские диффрактограммы пленки  $\text{La}_{0,775}\text{Sr}_{0,225}\text{MnO}_{3-\delta}$  и подложки  $\text{SrTiO}_3$ .

приготовления пленки отжигали на воздухе в течение 6 ч при температуре 750 °C. Рентгеноструктурные исследования проводили на дифрактометре ДРОН 3М ( $\text{Cu K}\alpha$ -излучение). Для электрических измерений пленки размером 7×15 мм приклеивали к сапфировому держателю и помещали внутрь массивного медного цилиндра, который охлаждали или нагревали, чтобы изменять температуру образца. Величину температуры контролировали терморезистором, прикрепленным к держателю на расстоянии 3 мм от пленки. Измерения электросопротивления производили на постоянном токе четырехзондовым методом с использованием компьютеризированной системы сбора данных. Возможности установки позволяют измерять сопротивление образца при фиксированном значении тока в диапазоне от 0,01 до 10 мА. Для формирования контактов использовали серебряную пасту, которую вжигали при 350 °C. Температурные зависимости электросопротивления получены при медленном отогреве образцов от 77 до 370 К после предварительного охлаждения до температуры жидкого азота.

Рентгеновские диффрактограммы одной из исследуемых пленок и подложки  $\text{SrTiO}_3$  (см. рис. 1) свидетельствуют об однофазности и эпитаксиальном росте LSMO. Видно, что пленка имеет *c*-осевую текстуру, характеризующуюся высокой интенсивностью пиков (00*l*) (псевдокубическое представление). Как и в подложке, пик (002) расщеплен. Интенсивность (*A*) пиков (011) и (111) не превышает 0,8% от  $A_{(002)}$ . Рефлексов от фаз, отличных от перовскитной, на диффрактограмме LSMO не обнаружено.

Удельное электросопротивление пленки  $\rho$ , как функция температуры  $T$  и силы тока  $I$ , показано на

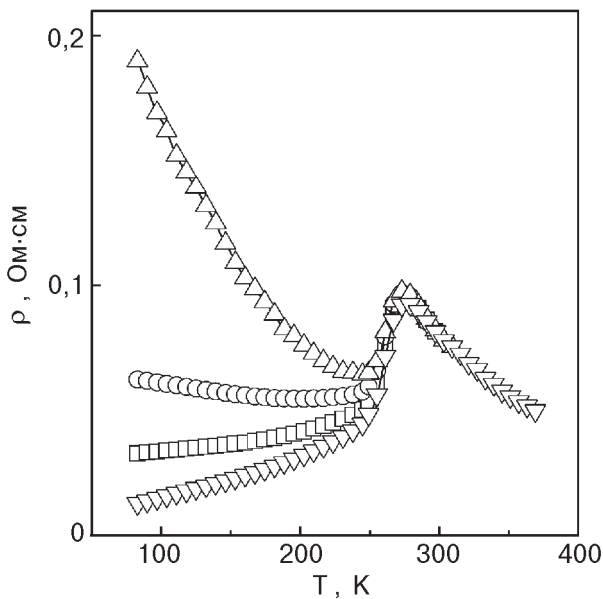


Рис. 2. Зависимость удельного сопротивления LSMO от температуры  $T$  и силы тока  $I$ , мА: 0,1 ( $\Delta$ ); 0,5 ( $\circ$ ); 1 ( $\square$ ); 5 ( $\nabla$ ).

рис. 2. Вид кривой  $\rho(T)$ , полученной при  $I = 5$  мА, согласуется с аналогичной зависимостью для объемных образцов данного состава [12,14]. Вблизи  $T_p \cong 270$  К температурная зависимость удельного сопротивления ( $I = 5$  мА) имеет острый пик, характерный для перехода из слабопроводящего парамагнитного в сильнопроводящее ферромагнитное состояние [14]. В низкотемпературной области ( $T < T_p$ ) температурный коэффициент сопротивления больше нуля ( $d\rho_{5\text{мА}}/dT > 0$ ), что может свидетельствовать о полном доминировании ферромагнитной металлической фазы. Однако в действительности картина значительно сложнее, что становится очевидным при изменении силы тока. Ниже  $T_p$  вольт-амперные характеристики пленки сильно нелинейны, причем степень нелинейности увеличивается при понижении температуры. В то время как при 250 К уменьшение тока с 5 до 1 мА приводит к увеличению удельного сопротивления в 1,1 раза, при  $T = 77$  К отношение  $\rho_{1\text{мА}}/\rho_{5\text{мА}}$  достигает 3. Дальнейшее уменьшение тока не только значительно увеличивает сопротивление ( $\rho_{0,1\text{мА}}/\rho_{5\text{мА}} \approx 1,34$  при 250 К и  $\approx 16$  при 77 К), но и изменяет характер проводимости с металлического ( $d\rho/dT > 0$ ) на полупроводниковый ( $d\rho/dT < 0$ ).

Выше отмечалось, что механические напряжения, создаваемые вблизи границы подложка – пленка, не только способствуют деградации ферромагнитного металлического состояния в манганитах, но и усиливают тенденцию к антиферромагнитному упорядочению и локализации носителей заряда. В таких условиях неоднородное состояние, характе-

ризующееся сосуществованием областей с различающимся магнитным порядком и проводимостью, оказывается предпочтительнее по сравнению с однородным [1,2,9], что может быть и в образцах, исследованных в настоящей работе. Обнаруженные нами особенности поведения эпитаксиальных пленок  $\text{La}_{0,775}\text{Sr}_{0,225}\text{MnO}_{3-\delta}$  легко объясняются в предположении сосуществования металлической и диэлектрической фаз, соотношение между которыми изменяется при изменении плотности тока.

Склонность замещенных манганитов к фазовому расслоению отмечалась в ряде теоретических и экспериментальных работ [15–18], однако лишь в последнее время приведены убедительные доказательства устойчивости смешанного состояния, содержащего ферромагнитные металлические и неферромагнитные (антиферромагнитные или парамагнитные) диэлектрические области [1,9,19]. Появление последних в значительной мере обязано тенденции взаимного упорядочения зарядов и орбиталей ионов марганца, находящегося в  $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$  как в трех-, так и в четырехкратно ионизированном состоянии [1,2]. Дубинин и др. [20] методом упругого рассеяния нейтронов исследовали особенности таких видов упорядочения в объемных монокристаллах системы  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ , включая образцы с  $x = 0,23$ , близкие по составу к пленкам, исследованным нами, и показали, что области с ближним зарядовым/орбитальным порядком существуют в монокристалле во всем температурном диапазоне ниже  $T_C$ , т.е. сосуществуют с ферромагнитной металлической фазой. Учитывая, что увеличение биаксиальных напряжений благоприятствует локализации носителей заряда [7,11], а зарядовое/орбитальное упорядочение сильно восприимчиво к внешним воздействиям (в том числе к электрическому полю) [1,2], необычные свойства пленок  $\text{La}_{0,775}\text{Sr}_{0,225}\text{MnO}_{3-\delta}$  логично объяснить возникновением двухфазного состояния подобного типа.

Таким образом, нами обнаружено, что при температурах ниже 270 К удельное сопротивление исследуемых пленок существенно зависит от электрического тока. Показано, что увеличение силы тока с 0,1 мА до 5 мА приводит к изменению характера проводимости с полупроводникового на металлический. Для объяснения полученных результатов предложена гипотеза о неоднородности низкотемпературного состояния исследованных пленок, в котором ферромагнитная металлическая фаза, характерная для манганитов данного состава, сосуществует с другой, имеющей ослабленный магнетизм и проводимость.

Авторы выражают благодарность А. Белоусу и О. Вьюнову (Институт общей и неорганической хи-

мии НАН Украины) за изготовление мишеней и помощь в проведении рентгеновских исследований. Настоящая работа частично поддержана Научно-технологическим центром в Украине, проект № 1086.

1. E. Dagotto, T. Hotta, and A. Moreo, *Phys. Rep.* **344**, 1 (2001).
2. В.М. Локтев, Ю.Г. Погорелов, *ФНТ* **26**, 231 (2000).
3. Y. Xu, V. Dworak, A. Drechsler, and U. Hartmann, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 2513 (1999).
4. H. Katsui, H. Tanaka, and T. Kawai, *Appl. Phys. Lett.* **76**, 3245 (2000).
5. C. Zener, *Phys. Rev.* **82**, 403 (1951).
6. A.J. Millis, T. Darling, and A. Migliori, *J. Appl. Phys.* **83**, 1588 (1998).
7. Z. Fang, I.V. Solovyev, and K. Terakura, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 3169 (2000).
8. H.W. Zandbergen, S. Freisem, T. Nojima, and J. Aarts, *Phys. Rev.* **B60**, 10259 (1999).
9. M. Bibes, Ll. Balcells, S. Valencia, J. Fontcuberta, M. Wojcik, E. Jedryka, and S. Nadolski, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 067210 (2001).
10. J. Klein, J.B. Philipp, G. Garbone, A. Vigliante, L. Alff, and R. Gross, *Phys. Rev.* **B66**, 052414 (2002).
11. Y. Konishi, Z. Fang, M. Izumi, T. Manako, M. Kasai, H. Kuwahara, M. Kawasaki, K. Terakura, and Y. Tokura, *J. Phys. Soc. Jpn.* **68**, 3790 (1999).
12. V.G. Bar'yakhtar, A.N. Pogorily, N.A. Belous, and A.I. Tovstolytkin, *J. Magn. Magn. Mater.* **207**, 118 (1999).
13. А.И. Товстолыткин, А.Н. Погорелый, С.В. Черепов, Г.В. Бондарькова, В.И. Силантьев, *Металлофиз. и новейшие технол.* **22**, 23 (2000).
14. A. Urushibara, Y. Moritomo, T. Arima, A. Asamitsu, G. Kido, and Y. Tokura, *Phys. Rev.* **B51**, 14103 (1995).
15. В.Н. Криворучко, *ФНТ* **22**, 1047 (1996).

16. Э.Л. Нагаев, *УФН* **166**, 833 (1996).
17. А.И. Товстолыткин, А.Н. Погорелый, С.М. Ковтун, *ФНТ* **25**, 1282 (1999).
18. M. Fäth, S. Freisem, A.A. Menovsky, Y. Tomioka, J. Aarts, and J.A. Mydosh, *Science* **285**, 1540 (1999).
19. F. Rivadulla, M. Freita-Alvite, M.A. Lopez-Quintela, L.E. Hueso, D.R. Miguens, P. Sande, and J. Rivas, *J. Appl. Phys.* **91**, 785 (2002).
20. С.Ф. Дубинин, В.Е. Архипов, Я.М. Муковский, В.Е. Найт, В.Д. Пархоменко, С.Г. Теплоухов, *ФММ* **93**, 60 (2002).

#### The current-induced change of the conductivity behavior in $\text{La}_{0,775}\text{Sr}_{0,225}\text{MnO}_{3-\delta}$ films

A.N. Pogorily, A.I. Tovstolytkin, I.V. Lezhnenko, A.I. Matviyenko, and V.P. Kravchik

The transport properties of  $\text{La}_{0,775}\text{Sr}_{0,225}\text{MnO}_{3-\delta}$  thin films grown on single crystall  $\text{SrTiO}_3$  substrates by the magnetron sputtering method are studied. It is found that below 270 K the voltage-current characteristics of the films are highly nonlinear. It is shown that an increase in the current density results in a semiconducting-metallic modification of the conductivity behavior. The data are well explained in terms of the separation of the samples into conductive and insulating phases, which is likely to be induced by a mechanical strain near the film—substrate interface.