

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ КАТИОН-АНИОН- ДЕФИЦИТНЫХ $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-y}$ ($x = 0,45$) ПЛЕНОК РАЗЛИЧНОЙ ТОЛЩИНЫ

*Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины,
ул. Розы Люксембург, 72, г. Донецк, 83114, Украина, ayup@levch.fti.ac.donetsk.ua*

Несмотря на то что соединениям NdSrMnO_3 посвящено много работ [1–5] и составлена диаграмма их состояний [3], интерес к ним остается значительным. Хорошо известно, что магнитные и электрические свойства этих соединений сильно зависят не только от состава, но и от степени кристалличности, от типа подложки и, как следствие, от напряжений, возникающих на интерфейсе [6], от наличия вакансий, имеющих в исследуемом образце, от толщины пленки [7]. Цель настоящей работы – изучение влияния толщины, а также метода напыления (РФ магнетронное [5] и DC магнетронное напыление) на магнитные и проводящие свойства полудопированных NdSrMnO пленок различной толщины с дефицитом ионов марганца и кислорода.

Пленки получили с помощью DC магнетронного распыления с керамической подложки. Мишень изготавливалась по обычной керамической технологии с небольшим дефицитом марганца. Предполагаемая химическая формула мишени (по закладке окислов) $\text{Nd}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Mn}_{1-x}\text{O}_{3-y}$. Согласно рентгенографическим исследованиям мишени, она имеет орторомбическую симметрию с параметрами решетки $a=5,4302$, $b=7,6177$ и $c=5,4860$ ангстрем (Å). Дополнительные исследования мишени методом растровой электронной микроскопии с применением рентгеновского микроанализатора на растровом электронном микроскопе JSM-6490LV (JEOL, Япония) показали, что химический состав мишени ближе к формуле $\text{Nd}_{0,55}\text{Sr}_{0,45}\text{Mn}_{1-x}\text{O}_{1-y}$ (с x , меньшим 0,1). Пленки напылялись на подложку SrTiO_3 (100). Температура подложки составляла 650°C . По данным рентгеновской дифракции, пленки оказались однофазными с эпитаксиальным ростом «куб на куб» и параметром $a=3,774$ Å. Параметр подложки $a=3,896$ Å, то есть она «сжимает» пленку (параметр $2a$ пленки на 0,9% меньше параметра b мишени). Отжиг полученных пленок проводился при 900°C в течение двух часов на воздухе с последующим медленным охлаждением. Было выращено три пленки: НС-1 (толщиной 60 нм), НС-2 (120 нм) и НС-3 (240 нм). Толщина пленок определялась временем напыления. Толщина пленки НС-2 была измерена интерференционным микроскопом МИИ-4 и равнялась 120 ± 20 нм.

Исследования магнитного момента проводились на SQUID магнетометре, сопротивление измерялось обычным четырехзондовым методом. Рентгенограммы снимались на установке ДРОН.

На рис. 1 приведены полевые зависимости магнитного момента трех пленок, измеренные при различных температурах, а на рис. 2 – температурные зависимости сопротивления этих же пленок. Из рис. 1 видно, что при низких температурах кривые $m(H)$ представляют собой сумму некоторой спонтанной величины магнитного момента и практически линейной по полю зависимости $m(H)$, характерной для антиферромагнетика или для парамагнетика. С помощью экстраполяции этой части магнитного момента к нулевому полю при температуре $T=10$ К получены значения спонтанного момента m_0 , рассчитанного затем в единицах μ_B на формульную единицу (f.unit). Эти величины равны: для НС-1 – 0,96, НС-2 – 1,83 и для НС-3 – 2,31, что меньше значения 3,6, соответствующего полному ферромагнитному упорядочению спинов ионов Mn^{4+} и Mn^{3+} . Из приведенных данных можно сделать вывод, что при низких температурах состояние пленок является магнитно-двухфазным (МДФ). В антиферромагнитной (АФ) (или парамагнитной) матрице существуют ферромагнитные (ФМ) кластеры, причем размер последних с увеличением толщины пленки также увеличивается. На рис. 3 показаны температурные зависимости m_0 для всех трех пленок. Точку Кюри T_c определяли путем экстраполяции наиболее крутой части зависимости $m_0(T)$ к нулевому значению магнитного момента. Значение температуры Кюри T_c для пленки НС-1 равно 230 К, для НС-2 – 200 К и для НС-3 – 175 К. Таким образом, видим, что с увеличением толщины пленки их T_c уменьшается.

Как видно из рис. 2, все пленки при комнатной температуре имеют низкое сопротивление, которое при понижении температуры увеличивается. За исключением пленки НС-1, в которой максимума $R(T)$ не наблюдается даже при 77 К, в более толстых пленках существует температура максимума T_{\max} сопротивления пленки (порядка 118 К), ниже которой снова наблюдается падение сопротивления. С понижением температуры от 300 К до T_{\max} $R(T)$ носит полупроводниковый характер, а ниже T_{\max} – металлический. Отношение $R_{\max}/R(300 \text{ К})$ для пленки НС-1 больше 2000, НС-2 = 68 и НС-3 = 48, то есть с увеличением толщины пленки это отношение существенно уменьшается, особенно в диапазоне толщин от 60 нм до 120 нм. Обычно величины T_C и T_{\max} близки друг к другу. В нашем случае они существенно различаются. Огромное значение $R_{\max}/R(300 \text{ К})$ для пленки толщиной 60 нм нельзя объяснить возможным “островковым” характером напыления, так как при 300 К их сопротивления отличаются незначительно. Источник, на котором происходит столь сильное рассеяние носителей заряда в тонкой пленке, пока не выяснен.

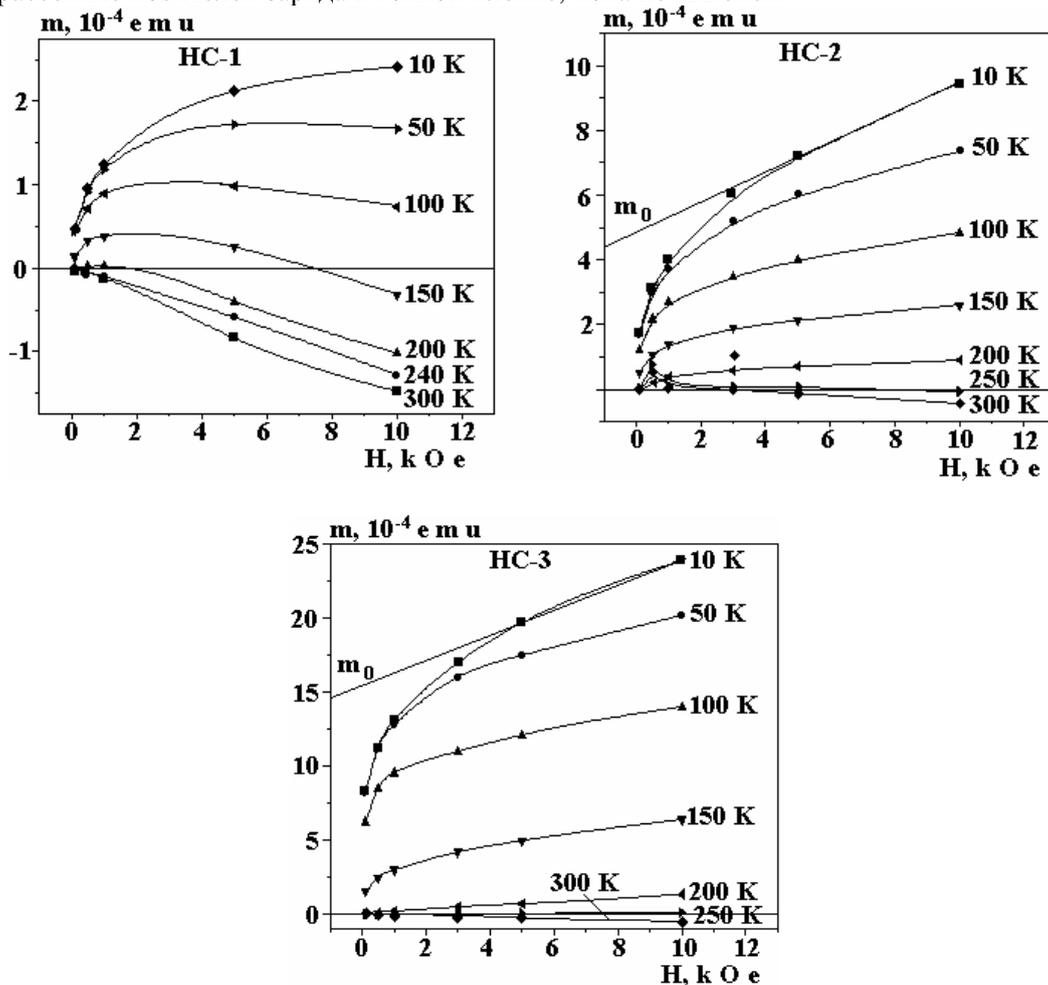


Рис. 1. Полевые зависимости магнитного момента пленок СН-1, СН-2 и СН-3, снятые при различных температурах

Таким образом, магнитные и электрические свойства исследованных пленок указывают на то, что химический состав пленок действительно такой, что при низких температурах должен описываться левой частью фазовой диаграммы (3), то есть областью ферромагнитного металла. При высоких же температурах все образцы имели низкое сопротивление, то есть они не переходили в парамагнитную изолирующую фазу, как показано на фазовой диаграмме (3), а магнитный момент носил диамагнитный характер.

Наиболее интересным результатом проведенных магнитных измерений пленок является обнаружение в них диамагнитных свойств при высоких температурах. Температурные зависимости восприимчивости χ , определенной как отношение $\Delta m/\Delta H$, приведены на рис. 4. При 300 К, наибольшее значение χ в единицах 10^{-8} emu/Oe составляет для пленки НС-1 $-1,48$, для НС-2 $-0,629$ и для НС $-0,45$. Видно, что с увеличением толщины пленки в 4 раза диамагнитная восприимчивость уменьшилась более чем в 3 раза.

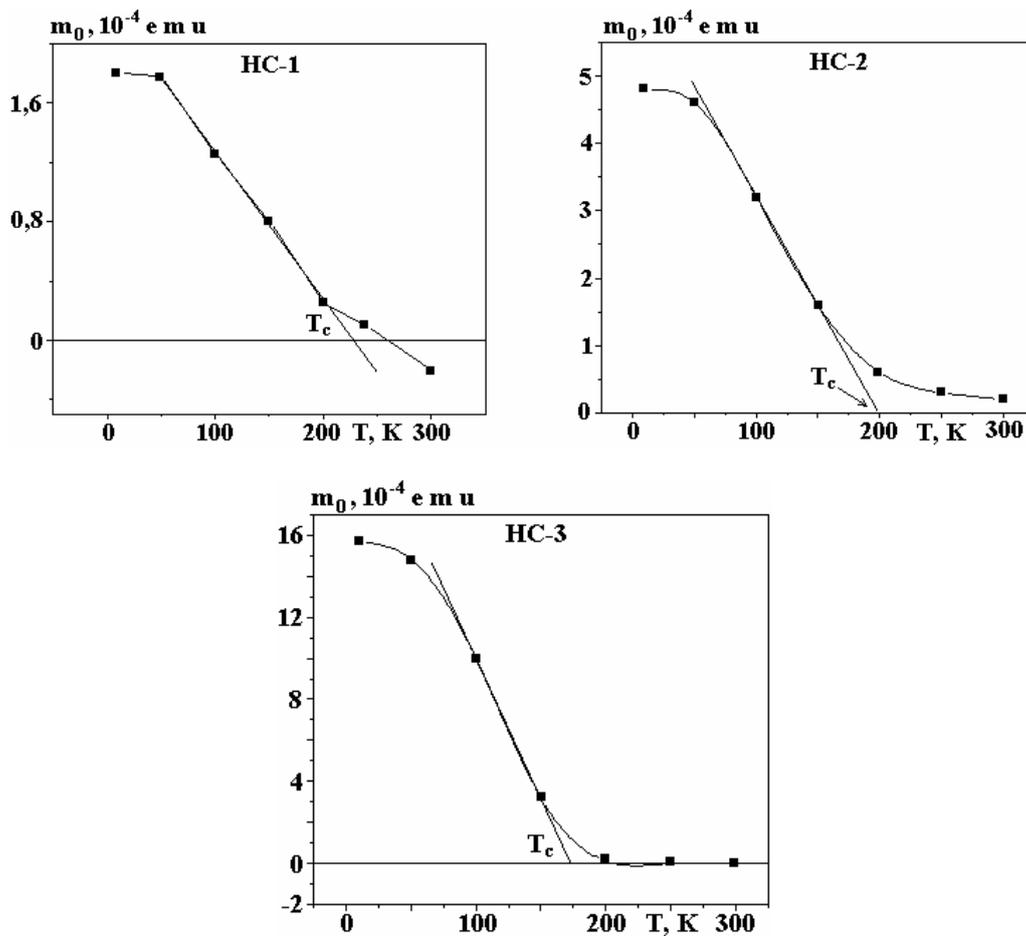


Рис. 2. Температурные зависимости сопротивления пленок CH-1, CH-2 и CH-3

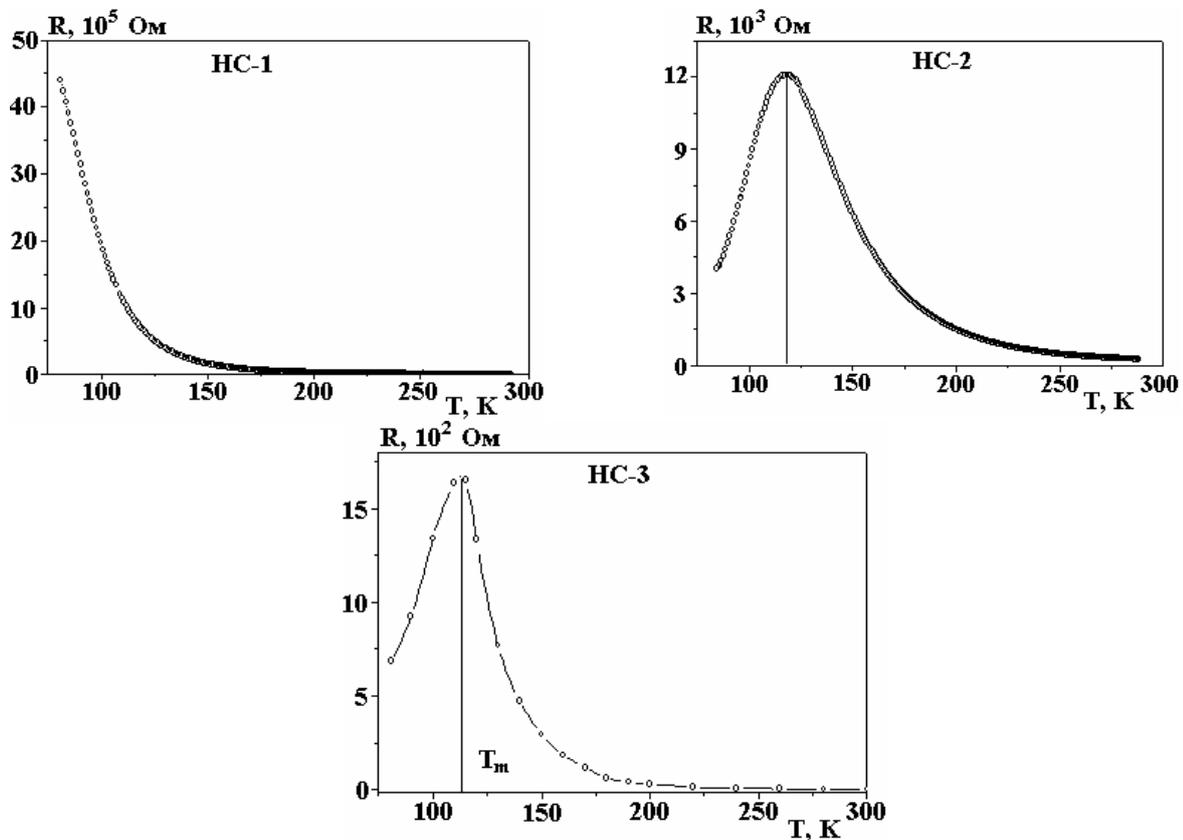


Рис. 3. Температурные зависимости спонтанного магнитного момента пленок CH-1, CH-2 и CH-3

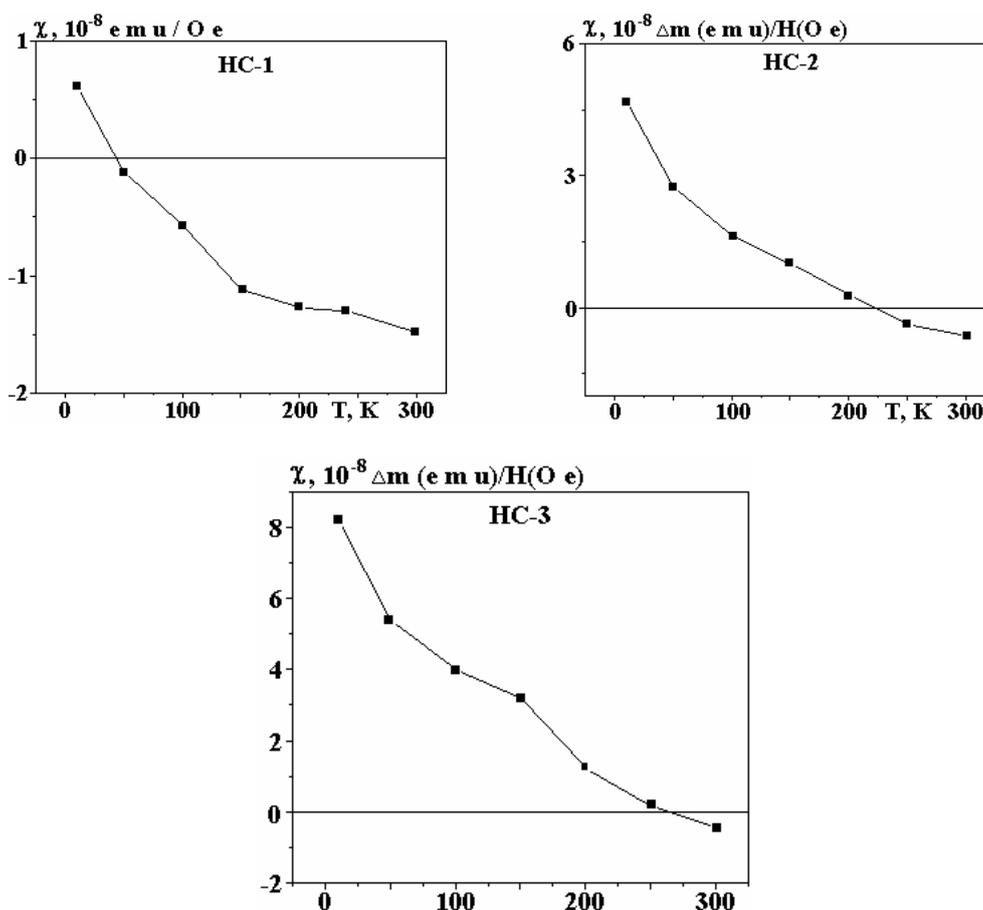


Рис. 4. Температурные зависимости восприимчивости пленок СН-1, СН-2 и СН-3

В NS-1 с повышением температуры происходит скачок магнитного момента от положительной величины к отрицательной в районе 140 К в поле $H=10$ кЭ и в районе 170 К в поле 5 кЭ. В полях 1 кЭ и ниже скачков магнитного момента не наблюдалось. Температура «зануления» восприимчивости увеличилась от 196 К в пленке NS-1 до 253 К – в NS-3.

Причину появления диамагнетизма при высоких температурах в наших пленках, возможно, можно объяснить, если учесть следующее:

1) наблюдаемый диамагнетизм не обусловлен подложкой потому, что если бы она случайно и оказалась диамагнитной, то ее вклад был бы практически одинаков для всех трех пленок, так как ее толщина на четыре порядка больше, чем толщина пленок;

2) сильное уменьшение отрицательного магнитного момента с увеличением толщины пленки, вероятно, можно объяснить возможным существованием вблизи интерфейса некоторого слоя, обладающего диамагнитными свойствами. Подобный слой наблюдался в [5], правда, он был ферромагнитным;

3) диамагнетизм при высоких температурах наблюдался в металлическом стекле [8], где было показано, что особая связь между ФМ частицами и аморфной матрицей может приводить к гигантскому диамагнитному отклику. В нанокристаллическом образце манганита [9] также наблюдался диамагнетизм выше температуры Кюри. Авторы предположили, что он может быть вызван метастабильной нанокристаллической конфигурацией, приводящей к локализации волновых функций электронов с большим радиусом орбит, и возникает в сильно неоднородном напряженном образце. Тогда появление локализованных электронных орбит радиусом десятки нанометров и ограниченных дислокационной сеткой вполне возможно. Т.А. Онищенко [10] показал, что макроскопическая неоднородность кристаллов, связанная, например, с деформациями или другими причинами, приводит к зависимости электронного спектра от пространственных координат. Если глубина пространственной модуляции энергии намного превышает ширину зоны E_0 и если запрещенные энергетические зоны e_g достаточно широки (что в нашем узкозонном материале вполне возможно), то волновые функции электронов должны быть локализованы, и они могут порождать диамагнетизм на несколько порядков больший, чем диамагнетизм Ландау.

Из вышесказанного следует, что необходимым условием существования диамагнетизма является локализация волновых функций электронов, по крайней мере, в отдельных, малого объема участках исследованного образца. Для этого нужна макроскопическая неоднородность образца (или слоя), вызванная напряжениями с образованием сетки дислокаций или другими причинами. В наших образцах на интерфейсе за счет рассогласования размеров элементарных ячеек пленки и подложки возникают напряжения в пленке, образуя сетку дислокаций. С увеличением толщины пленки происходит релаксация напряжений, и сетка дислокаций существенно расширяется. Известно, что в манганитах движение носителей тока осуществляется по внутрислоистым цепочкам Mn-O-Mn. Из-за дефицита ионов марганца и кислорода эти цепочки будут рваться гораздо чаще, чем в бездефицитных образцах, образуя отдельные хорошо проводящие области. Совокупность областей, ограниченных дислокационной сеткой, и областей с хорошей проводимостью может создать необходимую пространственную модуляцию энергии в отдельных областях для локализации электронов. Орбитальный момент таких локализованных электронов, возможно, и является источником диамагнетизма в тонком слое образцов вблизи интерфейса.

В заключение автор благодарит В.П. Пашенко за предоставление мишени, а Ю.М. Николаенко за напыление пленок из этой мишени.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kawano H., Kajimoto R., Yashizawa H., Tomioka Y., Kuwahara H., Tokura Y. Magnetic Ordering and Relation to the Metal-Insulator Transition in $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ and $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ with $x \sim 1/2$ // *Phys. Rev. Lett.*, 1997, V. 78, pp. 4253–4256.
2. Tokura Y., Tomioka Y. Colossal magnetoresistive manganites // *J. Of Magn. And Magn. Mater.*, 1999, v. 200, pp. 1–23.
3. Kajimoto R., Yoshizawa H., Kuwahara H., Tokura Y., Ohoyama K., Ohashi M. Hole-concentration-induced transformation of the magnetic and orbital structures in $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ // *Phys. Rev. B*, 1999, V. 60, pp. 9506–9517.
4. Cui C., Tyson T.A., Chen Zh., Zhong Zh. Transport and structural study of pressure-induced magnetic states in $\text{Nd}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ and $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ // *Phys. Rev. B*, 2003, V. 68, pp. 214417.
5. Prokhorov V.G., Kaminsky G.G., Komashko V.A., Lee Y.P., Park S.Y., Hyin Y.H., Kim J.B., Park J.S., Svechnikov V.L., Pashchenko V.P., Khokhlov V.A. Nonclassical magnetic dynamics and negative exchange bias in $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ films // *Fiz.Nizk. Temper. (Soviet)* 2007, v.33, N 8, pp. 889–896.
6. Ogimoto Y., Nakamura M., Takubo N., Tamaru H., Izumi M., Miyano K. Strain-induced crossover of the metal-insulator transition in perovskite manganites // *Phys. Rev. B*, 2005, V.71, pp. 060403(R).
7. Prellier W., Biswas A., Raeswari M., Venkatesan T., Greene R.G. Effect of substrate-induced strain of the charge-ordering transition in $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ thin films // *Appl. Phys. Letters*, 1999, V.75, N 3, pp. 397–399.
8. Wang Y.T., Pan M.X., Zhao D.Q., Wang W.H., Wang W.L. Unusual diamagnetic response in PrAlNiCuFe metallic glass // *Appl. Phys. Lett.* 2004, v. 85, N 14, pp. 2881–2883.
9. Marcovich V., Fita I., Ruznak R., Martin C., Kikoin K., Wisniewski A., Hebert S., Maegnan, G. Gorodetsky. Metastable diamagnetism in the manganite $\text{Sm}_{0.1}\text{Ca}_{0.84}\text{Sr}_{0.06}\text{MnO}_3$ // *Phys. Rev. B*, 2006, V. 74, pp. 174408.
10. Onishchenko T.A. Diamagnetism of band electrons in macroscopically inhomogeneous crystals // *Pisma Zh. Exper. Fiz (Soviet)* 1981, V. 33, N 2, pp. 93–97.

Поступила 03.11.09

Summary

Magnetic and electroconductive properties of $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-y}$ ($x = 0,45$, y is not defined exactly) films of various thickness have been studied. It is shown that all films shows relatively high conductivity at temperature 300 K and are not paramagnetic isolator as it result from its phase diagram. Temperature dependence of resistance shows semiconductor behavior with temperature decreasing and has a maximum at temperature T_{max} which differs substantially from T_{Curie} . Negative magnetic moment is observed for all studied films at high temperatures. Possible origins of this phenomena are discussed.