

ВЛИЯНИЕ КЛАСТЕРНОЙ СТРУКТУРЫ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЭЛЕКТРОННОЙ И МАГНИТНОЙ ПОДСИСТЕМ В ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ СЛОЯХ $\text{LaCa}(\text{Sr})\text{MnO}$

*В. Д. Окунев**, *З. А. Самойленко*

*Донецкий физико-технический институт Национальной академии наук Украины
83114, Донецк, Украина*

*Р. Шимчак***, *С. И. Левандовский***

*Instytut Fizyki PAN
02-668, Warszawa, Poland*

Поступила в редакцию 23 июля 2004 г.

Исследованы структура, электрические и магнитные свойства монокристаллических пленок $\text{LaCa}(\text{Sr})\text{MnO}$ с кластеризованной структурой. При концентрации металлической фазы $C_m^0 \leq 0.15$ их электропроводность определяется спин-зависимым туннелированием носителей заряда между кластерами; магнитосопротивление максимально при $T = 4.2$ К. Коррелированное движение носителей заряда по системе туннельно-связанных кластеров приводит к образованию окна в кулоновской блокаде. Взаимодействия атомной, магнитной и электронной подсистем усиливаются вблизи перколяционного перехода диэлектрик–металл ($T = 200\text{--}210$ К, где C_m достигает $C_m^{crit} = 0.5$ при охлаждении образцов с $C_m^0 \geq 0.2$ за счет увеличения размера кластеров). Тогда магнитосопротивление максимально при $T = 260$ К на диэлектрической стороне перехода. Из-за наличия областей пространственного заряда на периферии кластеров концентрация ферромагнитной фазы в 1.5–2 раза выше, чем металлической. Поэтому при расчетах туннельный механизм проводимости сочетается с перколяционным приближением для описания намагниченности. Учет кулоновского взаимодействия носителей заряда с кластерами улучшает согласие расчета с экспериментом.

PACS: 68.55.Jk, 72.20.My, 73.50.Gr, 75.50.Pp

1. ВВЕДЕНИЕ

Известно, что колоссальное магнитосопротивление в манганитах типа $\text{LaSr}(\text{Ca})\text{MnO}$ проявляется благодаря взаимодействию электронной и магнитной подсистем, в результате упорядочения последней при охлаждении в магнитном поле. Важную роль играют неоднородности. Вследствие электронных механизмов фазового разделения [1, 2] их формирование возможно и в монокристаллической структуре, но обычно не связывается с качественными изменениями в атомном порядке. Мы считаем, что эти механизмы действуют до температур роста пленок ($\sim 700^\circ\text{C}$), когда ослабевают магнитные

взаимодействия, но сохраняется возможность разделения на диэлектрические и металлические микрорегионы. Этому способствует высокая концентрация дырок, $p_0 \sim 10^{21}$ cm^{-3} , на несколько порядков превышающая собственную концентрацию носителей заряда в LaMnO_3 :

$$n_i = p_i \sim \exp(-E_g/2kT) \approx 10^{15} \text{ cm}^{-3} \ll p_0$$

при $E_g = 1.5$ эВ и $T = 700^\circ\text{C}$. Высокие температуры обеспечивают образование кластеров с размерами от 70 до 160 Å [3].

Интегральной характеристикой манганитов, отражающей взаимодействие электронной и магнитной подсистем, является температурная зависимость сопротивления с максимумом вблизи температуры Кюри T_C . Точное положение максимума ранее не анализировалось [4–15]. Ди-

*E-mail: okunev@mail.fti.ac.donetsk.ua

**R. Szymczak, S. J. Lewandowski

электрическое состояние манганитов при $T > T_C$ связывается с беспорядком в магнитной подсистеме и наличием случайного потенциала, природа которого не обсуждается [1, 2, 6, 9, 14, 16]. Снижение сопротивления при $T < T_C$ объясняют магнитным упорядочением и делокализацией электронных состояний, которые, по нашему мнению, не могут реализоваться без изменений в атомном порядке образцов.

Монотонное снижение сопротивления обычно наблюдается в пределах 200–300 К, но известны случаи резкого изменения $R(T)$ в интервале 20–30 К [13, 14]. В предлагаемой работе мы показываем, что для эпитаксиальных слоев $\text{LaSr}(\text{Ca})\text{MnO}$ с монокристаллической структурой скорость снижения сопротивления зависит от локального атомного порядка кластеризованной структуры. Медленные изменения $R(T)$ при $T < T_{max}$ обусловлены спин-зависимым туннелированием с участием кластеров с металлической проводимостью. Включение перколяционного механизма приводит к значительному повышению эффективности взаимодействия электронной и магнитной подсистем и сопровождается быстрым уменьшением сопротивления с высокими dR/dT . Расчеты для конкретных образцов удовлетворительно согласуются с экспериментом.

2. ХАРАКТЕРИСТИКА ОБРАЗЦОВ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Набор пленок $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1.2}\text{O}_3$ и $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ с изменяющимися в широких пределах свойствами получен методом импульсного лазерного распыления мишеней [17, 18]. Использовался эксимерный лазер KrF , $\tau = 25$ нс, $\Phi = 1.5\text{--}3.0$ Дж/см². Рост пленок осуществлялся при давлении кислорода 300 мТорр на монокристаллических подложках SrLaGaO_4 , $\text{Nd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$, $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$, SiO_2/Si , $(\text{LaAlO}_3)_{0.3} \cdot (\text{Sr}_2\text{AlTaO}_6)_{0.7}$ (в тексте обозначены SAT-30), $(\text{LaAlO}_3)_{0.22} \cdot (\text{Sr}_2\text{AlTaO}_6)_{0.78}$ (в тексте — SAT-22) при температурах роста $T_s = 600\text{--}730$ °С. Намагниченность измерялась в интервале температур 4.2–300 К SQUID-магнитометром. Электрические измерения проводились четырехточечным методом. Для структурных исследований использовалось длинноволновое K_α -излучение в Cr , что позволило изучить особенности диффузного рассеяния кластеризованными пленками.

3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Ниже описаны результаты исследований эпитаксиальных пленок $\text{LaCa}(\text{Sr})\text{MnO}$. Рассматривая последовательно структуру, электрические и магнитные свойства, мы уделяем основное внимание анализу взаимодействия атомной, электронной и магнитной подсистем. При интерпретации экспериментальных данных в работе широко используются полученные ранее результаты по оптическому поглощению пленок [19]. В частности, на их основе сделаны количественные оценки концентрации металлической фазы в исследуемых образцах.

3.1. Структура образцов

Несмотря на действие известных механизмов фазового разделения в образцах, в литературе при описании структур с совершенным атомным порядком интерпретация результатов осуществляется в рамках однофазного и однородного структурного состояния. Для решения поставленных в работе задач информация о фазовом составе оказалась недостаточной, поэтому была исследована тонкая структура пленок. В этом разделе будет дан детальный анализ локальной структуры пленок и показаны различия локального атомного порядка исследуемых образцов, обусловленные формированием мезоскопических неоднородностей (кластеров). Природа кластеров, влияющих на структурно-чувствительные параметры манганитов, связана с различными длинами $\text{Mn}\text{--}\text{O}$ -связей для разных зарядовых состояний марганца.

Разномасштабность и разнообразие локального атомного порядка

Рентгеновский анализ показал отсутствие посторонних фаз в образцах $\text{LaCa}(\text{Sr})\text{MnO}$. Их дифракционные картины (рис. 1) мало различаются и имеют один очень яркий максимум ($\theta_{\text{Cr}} \sim 25^\circ$) от основной группы плоскостей и слабые диффузные максимумы ($\theta_{\text{Cr}} \sim 27\text{--}38^\circ$) от гетерогенных плоских группировок атомов (кластеров) [3, 19–23]. Дебаевские картины с лауэ-рефлексами означают, что пленки представляют собой монокристаллические слои, в которых дальний порядок матричной структуры существует с мезоскопическим порядком в локальных областях (кластерах), без разрушения когерентной связи с матрицей. У кластеров не границы, а зоны сопряжений. Отсутствие резких границ облегчает

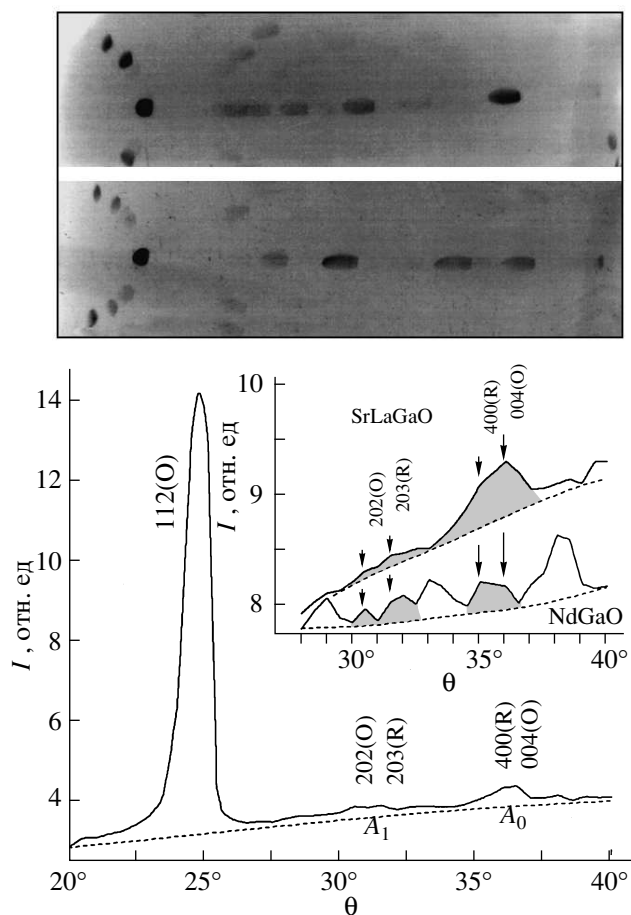


Рис. 1. Типичная дифракционная картина пленки LaSrMnO на SrLaGaO₄. На вставке: различие диффузных максимумов между пленками на подложках SrLaGaO₄ и Nd₃Ga₅O₁₂. Вверху: две дифрактограммы с лауэ-рефлексами для пленок LaCaMnO (верхняя) и LaSrMnO (нижняя)

перестройку атомного порядка при изменении температуры или магнитного поля, не исключая наличие дефектов в периферийных областях кластеров и локализацию носителей заряда на образующихся состояниях.

Основные различия в структуре выявляются при анализе диффузного рассеяния от кластеров, включающих в себя фрагменты Mn–O-плоскостей. Распределения интенсивности в области диффузных максимумов (рис. 2) свидетельствуют о разнообразии локальных порядков в кластеризованных областях. В соответствии с положением угла θ реализуются три типа локального порядка, представляющие кубическую, орторомбическую и ромбоэдрическую фазы [3, 21, 22].

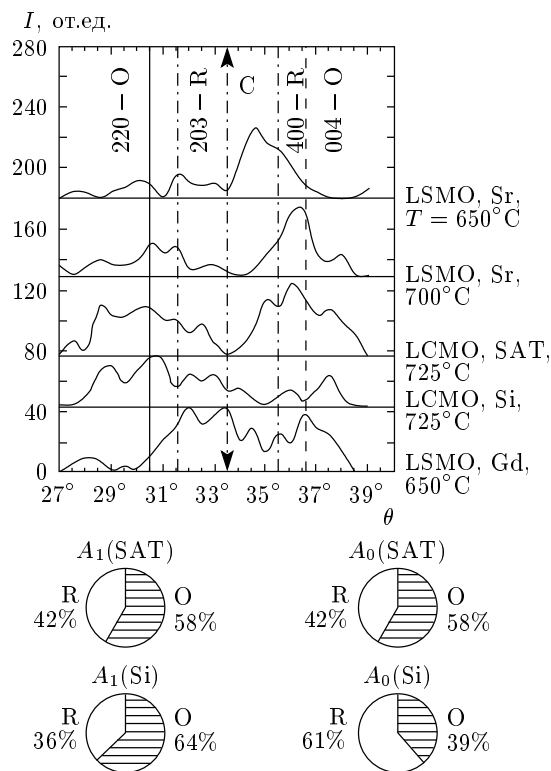


Рис. 2. Фрагменты дифракционных картин в области диффузных максимумов для пленок LaCaMnO, выращенных на подложках SAT-30 и SiO₂/Si ($T_s = 725^\circ\text{C}$); LaSrMnO на SrLaGaO₄ ($T_s = 650^\circ\text{C}$, 700°C) и Gd₃Ga₅O₁₂ ($T_s = 650^\circ\text{C}$). Области A₀ соответствуют $\theta > 33.5^\circ$, а A₁ – $\theta < 33.5^\circ$

Первые две могут иметь металлическую проводимость [24], а кластеры ромбоэдрической фазы являются диэлектриками [3, 19, 20]. Поэтому величина σ следует за изменениями фазового состава $C_m/C_\Sigma = [(cub+ortho)/(cub+ortho+rhomboic)]$ кластеризованной структуры. При больших рассогласованиях параметров решетки пленок и подложек (слои на Gd₃Ga₅O₁₂ и Nd₃Ga₅O₁₂) концентрация дефектов и ширина зон сопряжений у кластеров значительно выше, чем в слоях на SrLaGaO₄. Это приводит к меньшим (в 2–10 раз) σ при одних и тех же C_m/C_Σ и к сильному разбросу $\sigma(C_m/C_\Sigma)$ для пленок на Gd₃Ga₅O₁₂ и Nd₃Ga₅O₁₂.

Для образцов с высокими значениями σ и dR/dT (при $T < T_{max}$) характерно симметричное (относительно центра $\theta_c = 33.5^\circ$) распределение интенсивности с двумя максимумами (кривая для SAT-30 на рис. 2), что послужило основой анализа тонкой структуры дифракционных картин, для которых симметричность не столь явная (рис. 2). Макси-

мумы являются результатом когерентного диффузного рассеяния излучения кластеризованными фрагментами плоскостей типа (202)–O, (203)–R, (200)–C и (400)–R, (004)–O ромбоэдрической (R), кубической (C) и орторомбической (O) фаз ((200)–C, при $\theta_c = 33.5^\circ$, и соответствует положению центра C). При линейном размере кластеров $D = 100\text{--}150 \text{ \AA}$, толщине $D/3 \approx 30\text{--}50 \text{ \AA}$ и межплоскостном расстоянии $d \approx 1.8\text{--}2 \text{ \AA}$ в кластере содержится порядка 10–30 слоев из однотипных плоскостей.

Известно, что при введении стронция Sr^{2+} (или Ca^{2+}) в состав LaMnO_3 возникают ионы Mn^{4+} и при наличии локальных напряжений ионы Mn^{2+} в результате реакции $2\text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{4+} + \text{Mn}^{2+}$ [25, 26]. Учитывая зависимость длины связи Mn–O от зарядового состояния $\text{Mn}^{(2-4)+}$ [25, 26] и экспериментальные значения d (в соответствии с θ), мы считаем, что выявленные диффузные области представляют информацию о структурных фракциях, различающихся набором ионов марганца (Mn^{2+} , Mn^{3+} , Mn^{4+}) и, соответственно, величинами расстояний Mn–O [19, 20]. На дифракционной картине имеем предельные точки, соответствующие большим d ($\theta < \theta_c$) для связи $\text{Mn}^{2+}\text{--O}$ и малым d ($\theta > \theta_c$) для $\text{Mn}^{4+}\text{--O}$. Центр (на рис. 2 обозначен «C») соответствует связи $\text{Mn}^{3+}\text{--O}$.

Распределение плоскостей в кластеризованных группах

Распределение интенсивности диффузного рассеяния позволяет оценить долю рассеивающих плоскостей в каждой из областей (обозначенных A_1 и A_0 на рис. 1), начиная сравнение от середины максимумов ($\theta_1 = 30.5^\circ$ или $\theta_0 = 36^\circ$) по отношению интенсивностей I_+/I_- , где I_+ берем со стороны значений $d > d_{max}$, а I_- — со стороны $d < d_{max}$. Дискретные значения интенсивностей находим через $\Delta d = 0.02 \text{ \AA}$. Измеряя I_+/I_- в симметрично расположенных точках относительно θ_1 и θ_0 , получаем информацию о доле менее и более плотно расположенных плоскостей (рис. 3). Для середины максимумов $I_+/I_- = 1$. Когда преобладают плоскости с меньшими d , кривая I_+/I_- находится в области $I_+/I_- < 1$. С увеличением плоскостей с большими d она смещается в сторону $I_+/I_- > 1$.

Для пленок LaCaMnO на SAT-30 (и подобно им для LaSrMnO на SrLaGaO_4), рис. 3, ход кривой A_0 в сторону $I_+/I_- < 1$ означает преобладание ионов с наименьшей длиной связи Mn–O, т. е. Mn^{4+} , по сравнению с Mn^{3+} . В то же время смещение A_1 в сторо-

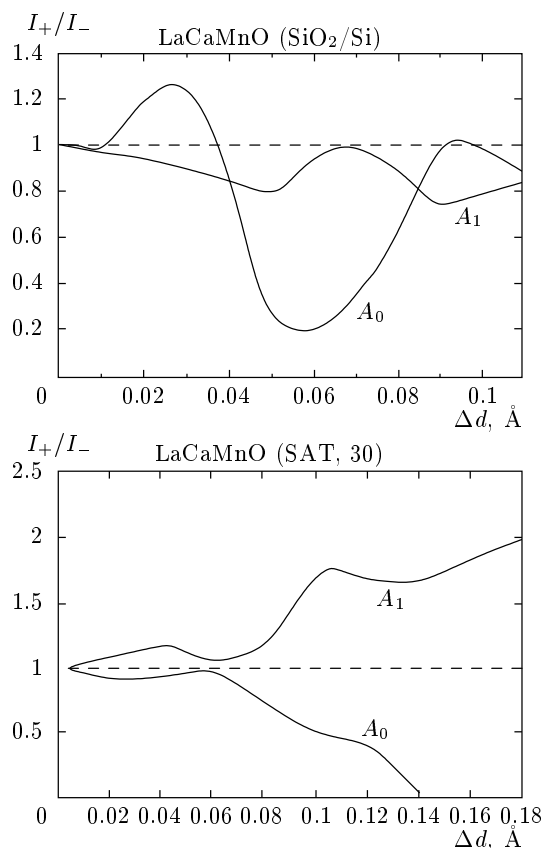


Рис. 3. Соотношение интенсивностей I_+/I_- диффузного рассеяния для дифракционных областей A_0 и A_1 в симметричных точках (d_+/d_-) относительно d_{max} от пленок LaCaMnO на SiO_2/Si и SAT-30

ну $I_+/I_- > 1$ свидетельствует о преобладании ионов Mn^{2+} с наибольшей длиной связи Mn–O.

В пленках с высокими напряжениями на границе раздела пленка–подложка (LaCaMnO на SiO_2/Si и LaSrMnO на $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$) наблюдаются близкие к синусоидальным кривые I_+/I_- (рис. 3). Эти пересекающиеся кривые с изменяющейся амплитудой в основном имеют значения $I_+/I_- < 1$ и характеризуют изменение локальной плотности в кластерных группировках с преобладанием то более, то менее плотно расположенных плоскостей. При этом в плоскостях со слабо ионизованным марганцем — $\text{Mn}^{(2-3)+}$ (в A_1) имеют место слабые ($\sim 20\%$ от среднего значения) флуктуации интенсивности (рис. 3). В плоскостях же с высоко ионизованным марганцем ($\text{Mn}^{(3-4)+}$), напротив, перепады в интенсивности значительные ($\sim 170\%$ от среднего значения, рис. 3). Такая немонотонность в распределении интенсивности связана с большим структурным разно-

образим, обусловленным взаимной разориентацией фрагментов плоскостей Mn–O с различными ионами марганца (Mn^{2+} , Mn^{3+} , Mn^{4+}) в кластерах, вызывающей рост плотности локализованных состояний и уменьшение концентрации свободных дырок в самих кластерах, влияя тем самым на электропроводность образцов (см. таблицу для пленок LaCaMnO, выращенных на SiO₂/Si и SAT-30).

В таблице показано, что для пленок, выращенных при одной и той же температуре, но на разных подложках, значения ρ различаются на один–два порядка.

Соотношение фаз в кластеризованных группах A_1 и A_0

Можно ожидать, что различие в напряженности кластеризованных структур, выращенных на разных подложках, скажется и на соотношении фаз в этих мезоскопических фракциях. Логично предположить, что в пленках на SiO₂/Si концентрация элементов ромбоэдрической фазы с более искаженной структурой ($a = b = c$, $\alpha = \beta \neq \gamma$) будет выше, чем менее искаженной орторомбической фазы ($a \neq b \neq c$, $\alpha = \beta = \gamma$). Для оценки концентраций этих фаз сравним интенсивности в дискретных углах θ , согласно табличным значениям hkl (рис. 2). Для области A_1 пленок на SAT соотношение концентраций фаз $R/O = 0.7$, на SiO₂/Si имеем $R/O = 0.56$. Для A_0 в пленке на SAT по-прежнему $R/O = 0.7$, а на SiO₂/Si соотношение $R/O = 1.56$. В соответствии с диаграммами на рис. 2, наибольшие различия имеются в области A_0 для структур с ионами $Mn^{(3-4)+}$ на SiO₂/Si.

3.2. Минимум металлической проводимости и электрическое состояние пленок

Обсуждая природу уменьшения сопротивления при $T < T_C$, говорят о металлической проводимости или о «металлическом ходе» сопротивления. В то же время приведенный ниже анализ электрических свойств исследуемых пленок с характерными зависимостями $R(T)$ показывает, что переход диэлектрик – металл в окрестности температуры Кюри обычно не реализуется, и электрические свойства образцов лимитируются туннелированием носителей заряда между «металлическими» кластерами. Нами установлено, что переход (перколяционного типа) образцов в состояние с металлической проводимостью, если он имеет место, реализуется при более низких температурах, существенно ниже T_{max} , после снижения сопротивления более чем на порядок

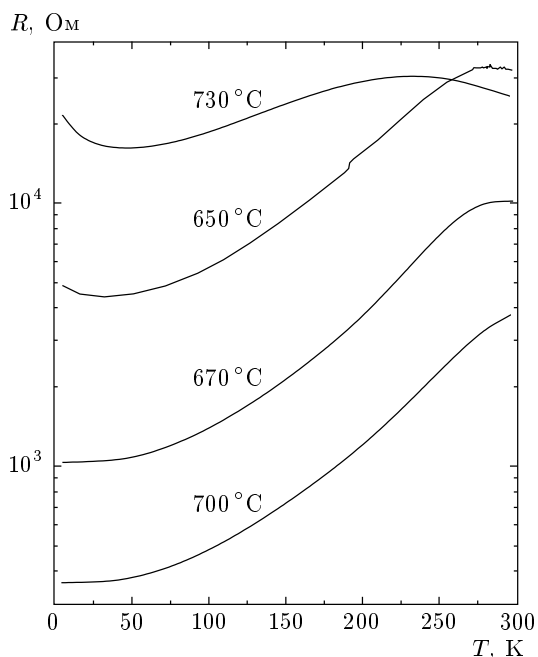


Рис. 4. Температурные зависимости сопротивления пленок LaSrMnO, выращенных при различных $T_s = 650\text{--}730$ °C, на подложках SrLaGaO₄

по сравнению со значением при T_{max} . В таком случае можно говорить лишь о формальном сходстве зависимостей $R(T)$ для манганитов и металлов.

В этом легко убедиться, сравнив значения удельной электропроводности образцов с величиной минимума металлической проводимости [27, 28]:

$$\sigma_{min} = \frac{\pi e^2}{4z\hbar a} \left[\frac{B}{V_0} \right]_{crit}^2, \quad (1)$$

где z — координационное число, a — расстояние между примесными центрами, V_0 — амплитуда случайного потенциала, B — ширина зоны. Для LaCa(Sr)MnO величина σ_{min} должна быть не менее $100 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ [3, 29]. Для изучаемых пленок $\sigma = 9.5 \cdot 10^{-3}\text{--}4.1 \cdot 10^1 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ ($T = 290 \text{ К}$). При $T = 4.2 \text{ К}$ этот диапазон шире: $7.1 \cdot 10^{-4}\text{--}2 \cdot 10^3 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. В области максимума $R(T)$ значения $\sigma = 3.4 \cdot 10^{-3}\text{--}3.85 \cdot 10^1 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, что существенно ниже σ_{min} .

Максимумы на зависимостях $R(T)$ привычного вида [30, 31] наблюдаются даже при $\sigma = 0.25\text{--}0.4 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, т.е. на 2–3 порядка меньших σ_{min} [23]. В интервале $T_{max}\text{--}T = 60\text{--}270 \text{ К}$ образцы еще остаются в диэлектрическом состоянии. Значениям $\sigma < 10 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ соответствуют концентрации металлической фазы $C_m < 12\%$, что ниже порога перколяции для любого типа решетки

Подложка	$T_s, ^\circ\text{C}$	T_{max}, K	T_{min}, K	$\rho_{4.2 \text{ K}}, \text{ Ом} \cdot \text{ см}$	$\rho_{min}, \text{ Ом} \cdot \text{ см}$	$\rho_{max}, \text{ Ом} \cdot \text{ см}$	$\rho_{80 \text{ K}}, \text{ Ом} \cdot \text{ см}$	$\rho_{290 \text{ K}}, \text{ Ом} \cdot \text{ см}$
SiO ₂ /Si	725	200	30	0.0667	0.0575	1.52	0.0828	0.23
SAT-30	725	268	—	0.00052	—	0.026	0.00104	0.0245

и формы гранул [32, 33]. Рост σ при $T < T_{max}$ стимулируется процессом магнитного упорядочения. При достижении величины $\sigma = \sigma_{min}$ и переходе в металлическое состояние (для пленки LaSrMnO на SrLaGaO₄ с $T_s = 700^\circ\text{C}$, рис. 4, это происходит в интервале $T = 160\text{--}170 \text{ K}$, а для LaCaMnO на SAT-30 и SAT-22 — при $T = 190\text{--}200 \text{ K}$) монотонность кривых $R(T)$ не нарушается.

В диэлектрическом состоянии электропроводность может быть связана с несколькими механизмами: прыжковой проводимостью, инжекцией носителей заряда и туннелированием. Результаты измерений зависимости σ от температуры и электрического поля F показали, что прыжковая проводимость не проявляется даже в высокоомных ($\rho > 10^3 \text{ Ом} \cdot \text{ см}$) образцах [3]. Механизмы, связанные с инжекцией, имеют характерные признаки, обусловленные нелинейной проводимостью. Слабая нелинейность (рост σ на 20–50 % при увеличении F на 2 порядка) наблюдалась лишь в высокоомных ($\rho > 200 \text{ Ом} \cdot \text{ см}$) образцах. Вольт-амперные характеристики низкоомных образцов линейны; их сопротивление не менялось при изменении F на 3–4 порядка. Наиболее вероятен туннельный механизм проводимости с участием «металлических» кластеров.

Влияние магнитного порядка на перенос заряда приводит к зависимости туннелирования от спина [34–39]. Наблюдаются две характерные особенности: 1) величина отрицательного магнитосопротивления (MR) монотонно убывает с повышением температуры (кривая 1 на рис. 5) в отличие от образца, находящегося ближе к переходу диэлектрик–металл (кривая 2); 2) наибольшие изменения MR наблюдаются в слабых магнитных полях (рис. 6). Производные dR/dH существенно различаются также в слабых ($H < 3000 \text{ Э}$) полях. Величина dR/dH растет с понижением температуры, достигает максимума при $T = 50 \text{ K}$ (соответствует минимуму на кривой $R(T)$, рис. 4) и далее убывает с понижением температуры.

При туннелировании электронов между кластерами удельное сопротивление пленок экспоненциально растет с увеличением среднего расстояния L между ними:

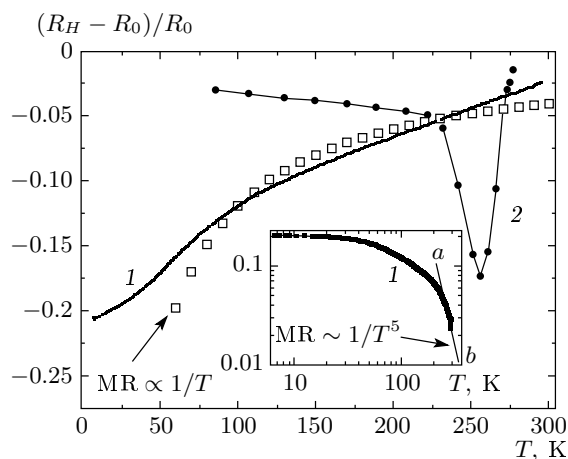


Рис. 5. Температурные зависимости магнитосопротивления: 1 — для пленки LaSrMnO ($T_s = 730^\circ\text{C}$) на SrLaGaO₄ в поле 0.376 Тл, 2 — для пленки LaCaMnO ($T_s = 725^\circ\text{C}$) на SAT-30 в поле 0.4 Тл. На вставке: соответствие высокотемпературного участка кривой 1 приближению $\text{MR} \propto 1/T^5$

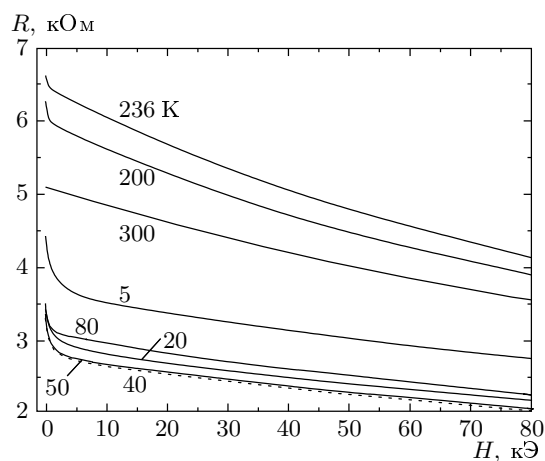


Рис. 6. Влияние магнитного поля на сопротивление образца LaSrMnO ($T_s = 730^\circ\text{C}$, на SrLaGaO₄): изотермические зависимости $R = f(H)$

$$\rho = \rho_0 \exp\left(\frac{L}{L_0}\right). \quad (2)$$

В ρ_0 включен член порядка $\exp(\Phi^{1/2})$, где Φ — эффективная высота барьера, считающаяся неизменной. Основные параметры можно определить из эксперимента, считая, что квазидвумерные кластеры в виде пластинок, расположенных параллельно поверхности пленки, со стороной D и толщиной $D/3$ (в согласии с рентгеноструктурными данными) формируют правильную решетку. Тогда в 1 см^3 обычной пленки имеется $1/(L+D)^3$ кластеров. Концентрация металлической фазы

$$C_m = \frac{1}{3} D^3 \frac{1}{(L+D)^3},$$

откуда

$$L = D \left[(3C_m)^{-1/3} - 1 \right],$$

и в результате

$$\rho = \rho_0 \exp\left\{ \frac{D}{L_0} \left[(3C_m)^{-1/3} - 1 \right] \right\}. \quad (3)$$

Величина C_m определялась методом оптического поглощения [17, 18, 40–42] с учетом механизмов оптических переходов [43–45] и рентгеноструктурных данных. В некоторых пленках $C_m \approx 15\text{--}18\%$, однако это ниже порога протекания, и металлическая проводимость в окрестности T_{max} не наблюдается. Сдвиг порога перколяции к $C_m^{crit} = 0.5\text{--}0.6$ свойствен тонкопленочным объектам [32, 33]. Металлическая проводимость (преимущественно для пленок LaCaMnO на SAT-30 и SAT-22) реализуется при низких температурах.

На рис. 7 в соответствии с формулой (3) представлена зависимость $\rho = f(L)$. Высокое значение $\rho_0 = 0.0081 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ обусловлено пониженной концентрацией дырок (p) вследствие их локализации в периферийных областях кластеров. При $p \approx 3 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$ толщина слоя пространственного заряда, обедненного дырками,

$$h = (2\epsilon\epsilon_0 V_D / ep)^{1/2}, \quad (4)$$

где высота барьера [46] $V_D \sim 10 \text{ \AA}$, что существенно для малых кластеров.

3.3. Магнитные свойства

Известно, что манганиты представляют собой магнитно-двухфазные системы [1, 2, 47]. В то же время утверждается, что согласно рентгенографическим данным все образцы были однофазными. Развивая представления о магнитно-двухфазном состоянии монокристаллических пленок LaSr(Ca)MnO

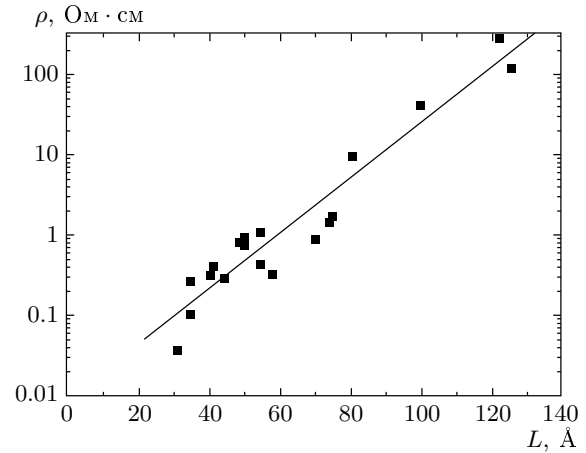


Рис. 7. Зависимость удельного сопротивления пленок от среднего расстояния $L = D[(3C_m)^{-1/3} - 1]$ между кластерами с металлической проводимостью при $D = 100 \text{ \AA}$; $\rho_0 = 0.0081 \text{ Ом} \cdot \text{см}$

и учитывая их локальную гетерогенность и гетерофазность, ниже мы покажем, что кластеризованная структура ответственна как за электрические (туннелирование носителей заряда между кластерами и в пределе — перколяционный переход диэлектрик–металл), так и за магнитные свойства (зависящая от спина электронов туннельная связь между кластерами и в пределе — переход в ферромагнитное состояние).

Для примера рассмотрим поведение двух пленок LaSrMnO (на SrLaGaO с $T_s = 650, 700^\circ\text{C}$) с типичными кривыми $R(T)$ при различиях σ на порядок (рис. 4). Их намагниченности $M(T)$ измерены в режимах FC (после охлаждения в магнитном поле) и ZFC (охлаждение в нулевом поле), рис. 8. Наибольшее различие между ZFC- и FC-кривыми, как и при измерениях MR (рис. 5, 6), наблюдается при низких температурах и в слабых (около 100 Э) полях. FC-кривые $M(T)$ имеют характер насыщения при низких температурах, а ZFC — колоколообразный вид, свойственный кластерным спиновым стеклам [47]. С увеличением поля различие между FC- и ZFC-кривыми уменьшается и при $H = 1 \text{ кЭ}$ исчезает. Разница между ZFC- и FC-измерениями существенна для пленки с высоким сопротивлением ($T_s = 650^\circ\text{C}$); для образца с $T_s = 700^\circ\text{C}$ — слабая (рис. 8).

Захват свободных дырок на мелкие поверхностные состояния в периферийных областях кластеров при охлаждении не является основной причиной фрустрации, поскольку различие между ZFC- и

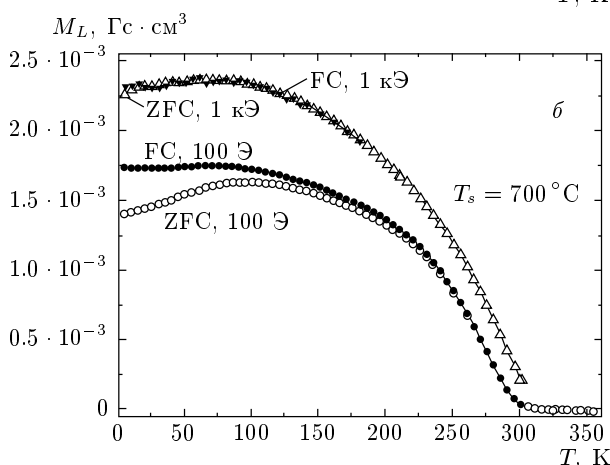
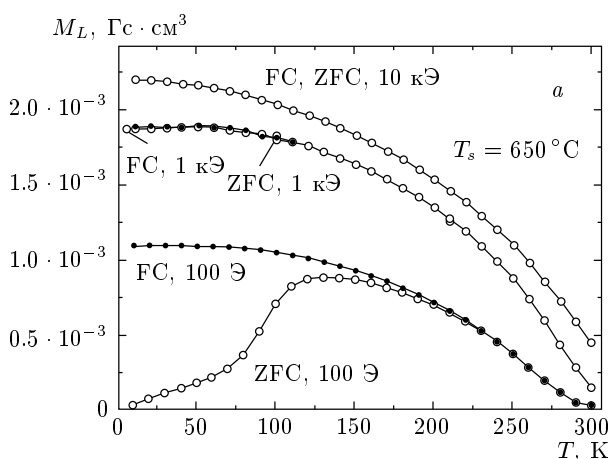


Рис. 8. Температурные зависимости намагниченности $M(T)$ для FC- и ZFC-измерений в различных полях для пленок LaSrMnO на SrLaGaO₄: а) $T_s = 650^\circ\text{C}$; б) $T_s = 700^\circ\text{C}$

FC-кривыми (рис. 8) не связано с размерами кластеров D : для обоих образцов значения $D \approx 130 \text{ \AA}$. Приведенные оценки показывают, что фрустрация, приводящая к принципиальному различию между FC- и ZFC-кривыми, наиболее ярко проявляется в образцах с большими межкластерными расстояниями. Магнито-дипольные взаимодействия между ферромагнитными кластерами, создающие коллективный магнитный момент и формирующие дальний магнитный порядок, увеличиваются с уменьшением межкластерного расстояния L и препятствуют замораживанию локальных магнитных моментов отдельных кластеров. Так, для образцов с $T_s = 650^\circ\text{C}$ при $C_m = 0.085$ имеем $L = 75 \text{ \AA}$, а с $T_s = 700^\circ\text{C}$ при $C_m = 0.15$ величина L уменьшается до 40 \AA , обуславливая, согласно формуле (3), различия в поведении $R(T)$ и $M(T)$, рис. 4 и 8. При ZFC-измерениях ($H = 100 \text{ \text{Э}}$) для пленки с $T_s = 700^\circ\text{C}$ имеем

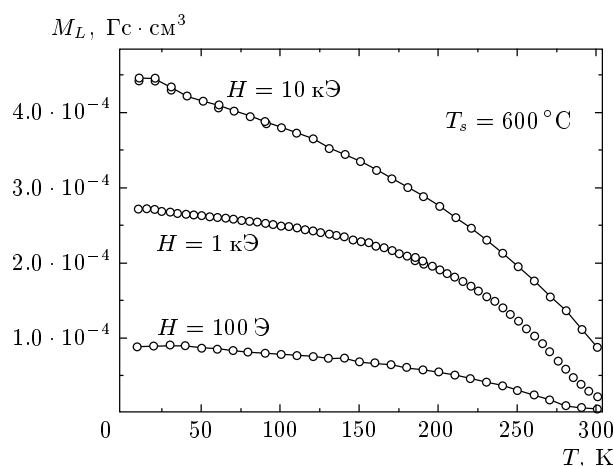


Рис. 9. Температурные зависимости намагниченности в режиме FC в полях 0.1, 1.0 и 10.0 кЭ для пленки LaSrMnO с $T_s = 600^\circ\text{C}$ на SrLaGaO₄

$M(10 \text{ K})$ в 20 раз выше, чем с $T_s = 650^\circ\text{C}$. Для режима FC это различие меньше: в 1.6 раза при 100 Э и в 1.3 раза при 1 кЭ. Таким образом, при малых L в режиме FC $M(T)$ слабо зависит от L . С увеличением L эта зависимость усиливается: при изменении L от 75 \AA ($T_s = 650^\circ\text{C}$) до 180 \AA ($T_s = 600^\circ\text{C}$) $M(10 \text{ K})$ уменьшается в 5 раз при $H = 10 \text{ кЭ}$, в 7 раз при $H = 1 \text{ кЭ}$ и в 14 раз при $H = 100 \text{ Э}$, рис. 8а, 9. Для пленки с $T_s = 600^\circ\text{C}$ характерны яркие различия FC- и ZFC-кривых [19]. Слабые магнитные взаимодействия между кластерами, о чем свидетельствуют кривые ZFC, при увеличении L до 180 \AA вызывают исчезновение максимума на кривых $R(T)$. Отсутствие спонтанно возникающего магнитного порядка, способствующего уменьшению сопротивления при охлаждении, приводит к появлению участка $R(T) = \text{const}$ [19].

Для FC-кривых на рис. 8, 9 величина M растет с понижением температуры; имеются участки с $M(T) = \text{const}$, однако их протяженность неодинакова. Для пленки с $T_s = 650^\circ\text{C}$ участок $M(T) = \text{const}$ (при $T < 60 \text{ K}$) наблюдается в полях 100 Э и 1 кЭ, а при $H = 10 \text{ кЭ}$ отсутствует. Для пленки с $T_s = 600^\circ\text{C}$ небольшой интервал при $T < 40 \text{ K}$ с $M(T) = \text{const}$ виден только в поле $H = 100 \text{ Э}$. Уменьшение протяженности участка $M = \text{const}$ с ростом поля ($T_s = 650^\circ\text{C}$) или же полное отсутствие его в полях $H \geq 1 \text{ кЭ}$ ($T_s = 600^\circ\text{C}$) свидетельствует об увеличении среднего размера ферромагнитных кластеров при охлаждении. Очевидно, что этому благоприятствуют размытые периферийные области кластеров.

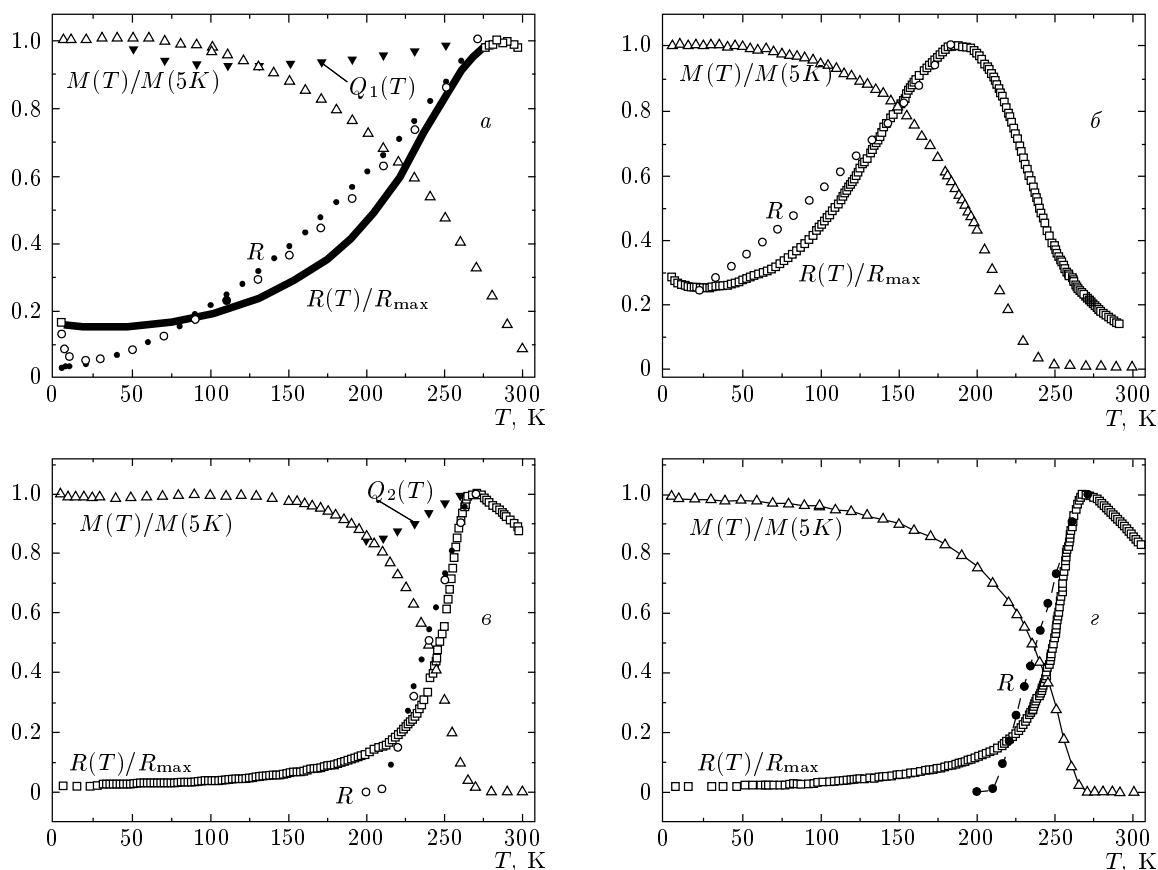


Рис. 10. Температурные зависимости намагниченности и сопротивления пленок: *a* — $LaSrMnO$ на $SrLaGaO_4$, $T_s = 650^\circ C$, \bullet — расчетные $R(T)$ с $C_m^0 \approx 0.1$, *б* — $LaCaMnO$ на SiO_2/Si , $T_s = 725^\circ C$, \circ — расчетные $R(T)$ с $C_m^0 \approx 0.1$, *в* — $LaCaMnO$ на SAT-30, $T_s = 725^\circ C$, \bullet — расчетные $R(T)$ с $C_m^0 \approx 0.2$, *г* — $LaCaMnO$ на SAT-22, $T_s = 725^\circ C$, \bullet — расчетные $R(T)$ с $C_m^0 \approx 0.2$; \circ — расчетные $R(T)$ на рис. *a* и *в* с учетом множителей $Q_1(T)$ и $Q_2(T)$

3.4. Электрические свойства и состояние магнитной подсистемы

Известно, что электрические свойства манганитов зависят от состояния их магнитной подсистемы, что обуславливает наличие на температурных зависимостях сопротивления $R(T)$ максимума вблизи температуры Кюри T_C и эффект колоссального магнитосопротивления. Однако точные положения максимумов $R(T)$ и причины различных скоростей уменьшения сопротивления при охлаждении образцов ниже T_{max} до сих пор не установлены. Нами показано, что эти параметры обусловлены различными пороговыми состояниями магнитной подсистемы и особенностями кластерной структуры образцов.

Изучались 2 группы пленок, различающиеся скоростями изменения $R(T)$ и $M(T)$. Совмещенные зависимости $R(T)$ и $M(T)$ в поле 1 кЭ, измеренные в

режиме FC, представлены на рис. 10. Заметим, что при $H = 1$ кЭ кривые FC и ZFC совпадают.

Для образцов первой группы изменения сопротивления с понижением температуры медленные (рис. 10*a, б*), металлическое состояние не реализуется и после минимума при $T \approx 30$ К их сопротивление возрастает. Значения $(dR/dT)/R$ не превышают $0.7\%/K$. Максимум $R(T)$ попадает на склон кривых $M(T)$. Для наглядности (см. рис. 11) $M(T)$ и $R(T)$ совмещены по положению максимума $R(T)$, которое на рис. 11*б* для всех образцов указано вертикальной линией. Максимальные градиенты dR/dT и dM/dT (отмечены стрелками с буквами «R» и «M» на рис. 11*a, б*), как видно, не совпадают по температуре (на 75 К и 47 К, кривые 1 и 2). Эта разница увеличивается с ростом значения $M(T)/M(5 K)$ при $T = T_{max}$, показывая слабую чувствительность электронной подсистемы к изменениям магнитной

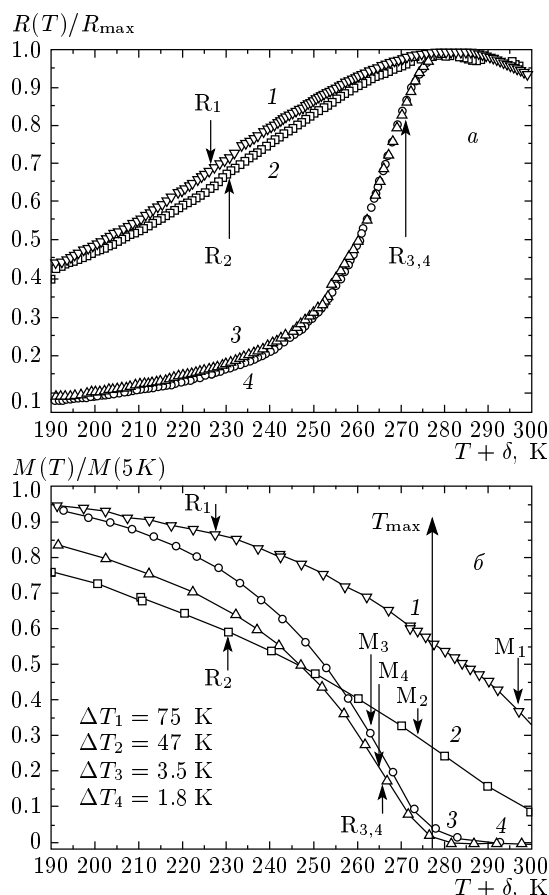


Рис. 11. Совмещенные с T_{max} температурные зависимости сопротивления и намагниченности образцов: 1 — LaCaMnO на SiO₂/Si, $T_s = 725^\circ\text{C}$, $\delta = 91.81$ К; 2 — LaSrMnO на SrLaGaO₄, $T_s = 650^\circ\text{C}$, $\delta = 0$; 3 — LaCaMnO на SAT-30, $T_s = 725^\circ\text{C}$, $\delta = 12.7$ К; 4 — LaCaMnO на SAT-22, $T_s = 725^\circ\text{C}$, $\delta = 11.7$ К

и наличие критических (пороговых) состояний последней, начиная с которых наблюдаются изменения электронных свойств образцов.

Для пленок второй группы минимума $R(T)$ вообще нет, а максимум $R(T)$ совпадает с началом роста намагниченности. Наблюдается быстрое уменьшение сопротивления в узком температурном интервале (рис. 10в, г). Значение $(dR/dT)/R$ достигает 7%/К (в 5–6 раз выше, чем в первой группе), характеризуя высокую чувствительность электрических свойств к состоянию магнитной подсистемы. Разница по температуре между максимальными значениями dR/dT и dM/dT мала, она составляет 3.5 К и 1.8 К (кривые 3, 4 на рис. 11б). При $T < 100$ К электропроводность $\sigma > 10^3 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, что существенно выше σ_{min} . В соответствии с оценками σ_{min}

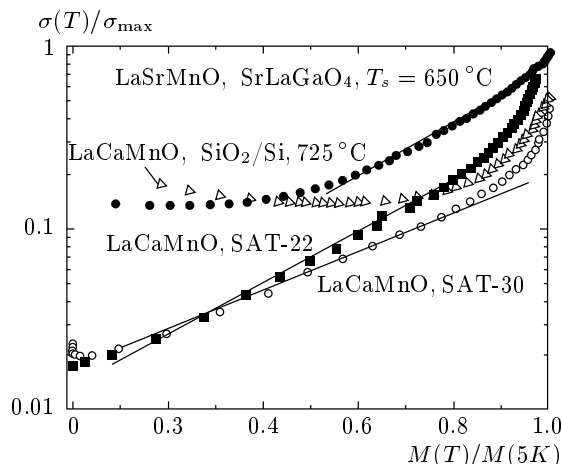


Рис. 12. Связь между электропроводностью σ/σ_{max} и намагниченностью $M(T)/M(5\text{ К})$

переход диэлектрик – металл в этих образцах реализуется в температурном интервале 200–210 К.

В области металлической проводимости для образцов на SAT-22 и SAT-30 при $T < 180$ К наблюдается близкая к квадратичной зависимость:

$$\rho(T) = \rho_0 + AT^{2.27},$$

где величины $\rho_0 = 5.37 \cdot 10^{-4} \text{ Ом} \cdot \text{см}$ и $A = 10^{-8} \text{ Ом} \cdot \text{см} \cdot \text{К}^{-2}$ согласуются с известными для манганитов значениями [48]. Если при низких температурах $\rho(T)$ аппроксимировать линейной зависимостью $\rho = \rho_0(1 + \alpha T)$, то температурные коэффициенты сопротивления для этих образцов $\alpha = 7.1 \cdot 10^{-3} \text{ град}^{-1}$, $3.7 \cdot 10^{-3} \text{ град}^{-1}$, что близко к значениям для металлов (Co, Al).

Наличие зависимостей $R(T)$ и $M(T)$ позволяет проанализировать связь между электропроводностью и намагниченностью. Для этого значения σ образцов, нормированные к σ_{max} , сопоставлялись с величиной M при $H = 1$ кЭ. Значения M и σ взяты для одних и тех же температур. Зависимость $\sigma \propto M^2$, которая может наблюдаться для сильно неоднородных сред в окрестности порога протекания [49, 50], не выявлена. Однако для образцов на SAT-30 и SAT-22 в широком интервале изменения $M(T)/M(5\text{ К})$ (от 0.05–0.1 до 0.80–0.85) наблюдается экспоненциальная зависимость σ от M (рис. 12). Этот интервал на рис. 10 охватывает область изменения сопротивления $R(T)$ на порядок.

На рис. 12 отчетливо видны разные пороговые значения $M(T)/M(5\text{ К})$, характеризующие чувствительность электронной подсистемы к магнитному состоянию образцов обеих групп. Для

пленок на SAT-30 и SAT-22 пороговые значения $M(T)/M(5\text{ К}) = 0.02\text{--}0.04$ (рис. 12). Для образцов на SrLaGaO_4 пороговое значение $M(T)/M(5\text{ К})$ возрастает до 0.3, а на SiO_2/Si — до 0.6, согласуясь с рис. 10 и 11.

4. СВЯЗЬ МЕЖДУ ПАРАМЕТРАМИ ПЛЕНОК

Для описания температурных зависимостей сопротивления и магнитосопротивления используется модель, основанная на увеличении радиуса ферромагнитных капель при магнитном упорядочении в процессе охлаждения образцов или под влиянием внешнего магнитного поля. Однако она не учитывает локальную микроструктуру образцов и поэтому не в состоянии дать полную картину их поведения. Ниже мы показываем, что полученные экспериментальные данные по электрическим и магнитным свойствам можно описать с помощью модели, предполагающей перестройку кластерной структуры. Модель предполагает увеличение размеров кластеров за счет совершенствования атомного порядка в их периферийных областях под влиянием магнитного упорядочения. При этом увеличение малых кластеров до критического размера эквивалентно генерации новых кластеров с металлической проводимостью. Рассмотрен переход от механизма спин-зависящего туннелирования к перколяционному механизму с учетом того, что из-за наличия слоя пространственного заряда, обедненного дырками, в периферийных областях кластеров концентрации металлической C_m и ферромагнитной x^F фаз не совпадают по величине.

4.1. Связь между параметрами кривой $R(T)$ для малых C_m

В соответствии с [23] между значениями T_{max} и T_{min} существует линейная связь:

$$T_{min} = \alpha T_{max} + \gamma, \quad (5)$$

где $\alpha = -0.46$ и $\gamma = 154.32$. Интервал температур $\Delta T = T_{max} - T_{min}$ представляет собой область активного взаимодействия атомной, электронной и магнитной подсистем. При снижении беспорядка за счет магнитного упорядочения в интервале ΔT уменьшается амплитуда случайного потенциала, что приводит к росту электропроводности образцов. Природу минимума $R(T)$ при T_{min} с учетом работ [51–53] можно связать с зарядовым упорядочением, хотя эта гипотеза не бесспорна.

При рассмотрении туннельного механизма электропроводности для образцов $\text{LaSr}(\text{Ca})\text{MnO}$ мы не учитываем кулоновское взаимодействие носителей заряда с кластерами [54–56]. При сделанных допущениях его влияние слабое. При больших концентрациях металлической и ферромагнитной фаз формируется система туннельно-связанных кластеров с сильным ферромагнитным взаимодействием. Благодаря коллективным эффектам [57, 58], возможно коррелированное движение носителей заряда по системе кластеров с образованием окна в кулоновской блокаде [59]. При малых (1–7%) концентрациях ферромагнитной фазы и большой зарядовой энергии

$$W_D \approx [e^2/\epsilon D] \approx 3600\text{ К} (\sim 0.3\text{ эВ}) \gg kT$$

манганиты имеют отчетливо диэлектрическое поведение [60].

Предполагая, что в области максимума $R(T)$ энергия w туннельной связи между кластерами соответствует тепловой энергии, можем записать

$$kT_{max} = w = w_0 \exp\left[-\left(\frac{L}{L_1}\right)\right]. \quad (6)$$

Из сравнения двух экспонент ($w = w_0 \exp[-(L/L_1)]$ и $\rho = \rho_0 \exp(L/L_0)$) следует, что

$$\rho_{max} \approx (kT_{max})^{-\beta}, \quad (7)$$

где $\beta = L_1/L_0$. Такая связь ρ_{max} и T_{max} наблюдается в эксперименте (рис. 13) при $\beta = 10.7$.

Связь между величинами ρ в максимуме и минимуме на кривых $R(T)$ можно найти, предполагая, что C_m линейно возрастает с ростом интервала ($T_{max} - T$):

$$C_m(T) = C_m^0 + B(T_{max} - T), \quad (8)$$

C_m^0 — концентрация металлической фазы при T_{max} . При этом условии образцы относятся к системам с перестраивающимся потенциальным рельефом [61]. С учетом формул (3), (8), для $T \leq T_{max}$ имеем

$$\rho(T) = \rho_0 \times \exp\left\{\frac{D(T)}{L_0} \left[(3C_m^0 + 3B(T_{max} - T))^{-1/3} - 1 \right]\right\}. \quad (9)$$

Уравнение (9) справедливо в интервале C_m ниже порога протекания, $C_m < C_m^{crit} = 0.5$. В формуле (9) предполагается зависимость размера кластеров от температуры $D(T)$. Из-за наличия малых кластеров размером $D \sim 2h$, не дающих вклада в C_m , связь D с T следует искать независимо от $C_m(T)$. Увеличение малых кластеров при снижении температуры

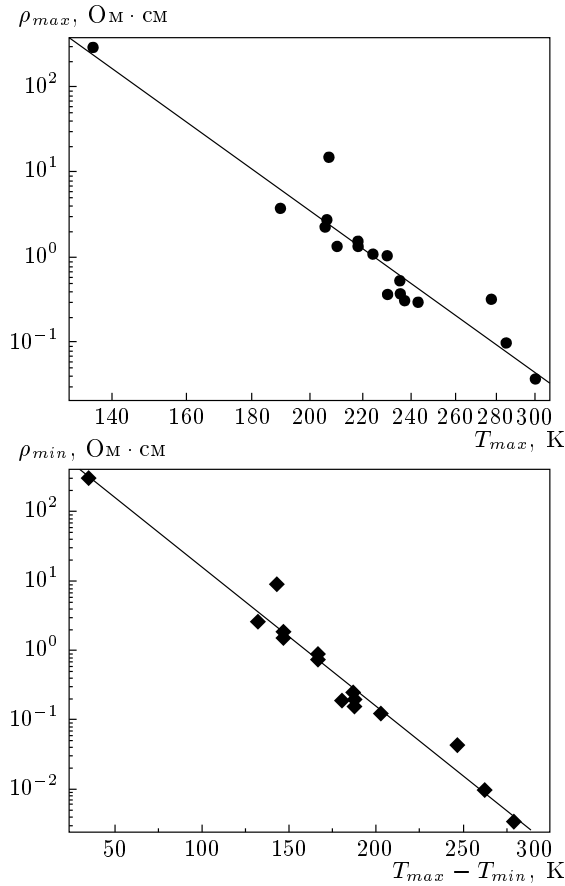


Рис. 13. Связь между экстремальными параметрами пленок: $\rho_{max} - T_{max}$ и $\rho_{min} - (T_{max} - T_{min})$

до критического размера $D_{crit} \approx 2h$, где h определяется формулой (4), эквивалентно генерации новых кластеров с металлическим типом проводимости. В этом случае логично воспользоваться результатами теории протекания, считая, что изменения D с T подобны изменению радиуса корреляции

$$L^*(C_m) \approx |C_m - C_m^{crit}|^{-\nu},$$

где $\nu = 0.85$ — критический индекс [32]:

$$D(T) \approx D^0 \left| [C_m^0 + B(T_{max} - T)] - C_m^{crit} \right|^{-\nu}. \quad (10)$$

И, таким образом, для удельного сопротивления при T_{min} можно записать

$$\begin{aligned} \rho_{min} &= \rho_0 \times \\ &\times \exp \left\{ \frac{D^0}{L_0} \left| [C_m^0 + B(T_{max} - T_{min})] - C_m^{crit} \right|^{-\nu} \times \right. \\ &\times \left. \left[3^{-1/3} [C_m^0 + B(T_{max} - T_{min})]^{-1/3} - 1 \right] \right\}. \quad (11) \end{aligned}$$

В соответствии с формулой (11) ρ_{min} должно экспоненциально уменьшаться с увеличением $\Delta T = (T_{max} - T_{min})$, что согласуется с экспериментом (рис. 13). При T_{max} уравнение (3) имеет вид

$$\rho_{max} = \rho_0 \exp \left\{ \frac{D}{L_0} \left[(3C_m^0)^{-1/3} - 1 \right] \right\}. \quad (12)$$

Учитывая (11) и (12), получаем

$$\rho_{min} = (\rho_{max})^\xi, \quad (13)$$

где $\xi = 1.25$, что также согласуется с экспериментом при $B = 1 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$, $D^0 = 44.2 \text{ \AA}$, $C_m^{crit} = 0.5$; значения C_m^0 брались из оптических измерений, а T_{max} и T_{min} — из кривых $R(T)$.

Рассмотрим поведение $R(T)$ при $T < T_{max}$ и малых C_m в случае медленных изменений R , когда образцы далеки от перехода диэлектрик–металл. Взяв в (11) текущие ρ и T , обозначив $C_m^0 + BT_{max} = X$; $C_m^0 + BT_{max} - C_m^{crit} = Y$ и учитывая, что $BT/X < 1$, при замене

$$\left(1 - \frac{B}{X} T \right)^{-1/3} \approx \left(1 + \frac{B}{3X} T \right)$$

получаем

$$\begin{aligned} \rho(T) &\approx \rho_0 \times \\ &\times \exp \left\{ \frac{D^0}{L_0} \frac{\left[(3X)^{-1/3} \left(1 + \frac{B}{3X} T \right) - 1 \right]}{|Y|^\nu \left| 1 - \frac{B}{Y} T \right|^\nu} \right\}. \quad (14) \end{aligned}$$

Поскольку образцы и при $T < T_{max}$ остаются в диэлектрическом состоянии ($Y < 0$), знаменатель всегда положителен; числитель убывает быстрее знаменателя, и ρ уменьшается при охлаждении. На рис. 10а, б приведены расчетные $R(T)$ для пленок с разными T_{max} и $C_m^0 \approx 0.1$. Согласие с экспериментом имеем при $B = 1 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ и $C_m^{crit} = 0.5$.

4.2. Связь между параметрами кривой $R(T)$ для C_m вблизи порога перколяции

Для крутых зависимостей $R(T)$ образцов, близких к переходу диэлектрик–металл, соответствие с экспериментом реализуется при нелинейной связи C_m с T :

$$C_m = C_m^0 + (G(T_{max} - T))^t, \quad (15)$$

где $t = 1.75$ — критический индекс, используемый для описания проводимости сильно неоднородных

сред вблизи порога перколяции [32], и G — постоянная. Сохраняя на диэлектрической стороне свойственную туннельному механизму экспоненциальную зависимость сопротивления от расстояния между кластерами, вместо (14) получаем

$$\rho(T) = \rho_0 \times \exp \left\{ \frac{D^0}{L_0} \left| [C_m^0 + (G(T_{max} - T))'] - C_m^{crit} \right|^{-\nu} \times \left[3^{-1/3} \left[C_m^0 + (G(T_{max} - T))^t \right]^{-1/3} - 1 \right] \right\}. \quad (16)$$

Согласие с экспериментом для пленки LaCaMnO на SAT-30 ($C_m^0 = 0.2$; $\rho_{max} = 0.026$ Ом · см) получено при $G = 7.7 \cdot 10^{-3}$ К⁻¹; $\rho_0 = 0.0081$ Ом · см; $(D^0/L_0) = 2.11$; $C_m^{crit} = 0.5$ (рис. 10в). Мы предполагали, что порог перколяции $C_m^{crit} = 0.5$ не зависит от особенностей процесса магнитного упорядочения. В справедливости этого можно убедиться, рассмотрев конкретную зависимость $R(T)$. Так, для образца на SAT-30 перколяционный переход диэлектрик — металл реализуется в интервале температур 200–210 К, рис. 10в. Согласно формуле (15) при $T = 210$ К имеем $C_m = 0.45 < C_m^{crit} = 0.5$, а при $T = 200$ К получаем $C_m = 0.52 > C_m^{crit} = 0.5$.

4.3. Связь между электрическими и магнитными свойствами

Анализ связи между электрическими и магнитными свойствами требует учета слоя пространственного заряда $h \sim 10$ Å, обедненного дырками (4), в периферийных областях кластеров. Для сферического кластера с $D = 100$ Å ядро с металлической проводимостью имеет диаметр 80 Å. У плоского кластера толщиной в несколько десятков ангстрем проводящей является одна треть. Таким образом, реальный объем металлической фазы, участвующей в проводимости, составляет от 1/3 до 1/2 полного объема кластеров. Если ядро кластера ферромагнитное, то ферромагнетизм в соответствии с фазовыми диаграммами манганитов [24], вероятно, сохранится и в периферийных областях с диэлектрическими свойствами. Различие между объемами металлической и ферромагнитной фаз вызывает необходимость совместить туннельное приближение при описании электрических свойств образцов с перколяционным при характеристике их магнитных свойств.

Для пленок на SAT-22 и SAT-30 с $C_m^0 = 0.2$ в области $M(T)/M(5 \text{ К}) = 0.1-0.85$ наблюдается экспоненциальная зависимость σ от M (рис. 12), а на

SrLaGaO₄ ($C_m^0 = 0.1$) — в более узком интервале изменения $M(T)/M(5 \text{ К}) = 0.6-0.9$ (рис. 12).

Если концентрация ферромагнитной фазы x^F близка к порогу протекания x_c^F , то

$$M \propto \chi \sim |x^F - x_c^F|^{-\nu}, \quad (17)$$

где χ — магнитная восприимчивость [62, 63]. В диапазоне концентраций $x_c^F > x^F$

$$M = \xi(x_c^F - x^F)^{-\nu}, \quad (18)$$

где $\xi = \text{const}$. Это согласуется с моделью, предполагающей увеличение объема ферромагнитной фазы в процессе магнитного упорядочения [47]. Считая, что значения концентраций x^F и C_m различаются на постоянную величину β , т. е. $C_m = \beta x^F$, получаем

$$C_m = \beta \left[x_c^F - \left(\frac{M}{\xi} \right)^{-1/\nu} \right]. \quad (19)$$

При этом образцы еще остаются в диэлектрическом состоянии, и их сопротивление определяется туннелированием носителей между кластерами. В соответствии с формулой (3)

$$\rho = \rho_0 \exp \left\{ \frac{D}{L_0} \left[(3\beta x_c^F)^{-1/3} \times \left[1 - \frac{1}{x_c^F} \left(\frac{M}{\xi} \right)^{-1/\nu} \right]^{-1/3} - 1 \right] \right\}. \quad (20)$$

Делая замену

$$\left[1 - \frac{1}{x_c^F} \left(\frac{M}{\xi} \right)^{-1/\nu} \right]^{-1/3} \approx \left[1 + \frac{1}{3} \frac{1}{x_c^F} \left(\frac{M}{\xi} \right)^{-1/\nu} \right],$$

получаем

$$\rho \approx \rho_0 \exp \left\{ \frac{D}{L_0} \times \left[(3\beta x_c^F)^{-1/3} \left[1 + \frac{1}{3} \frac{1}{x_c^F} \left(\frac{M}{\xi} \right)^{-1/\nu} \right] - 1 \right] \right\}, \quad (21)$$

$$\sigma \approx \sigma_{01} \exp \left\{ \left[\frac{M}{\xi} \right]^{1/\nu} \right\}. \quad (22)$$

Таким образом, для окрестности порога протекания получаем экспоненциальную связь проводимости σ с намагниченностью M , что согласуется с экспериментом (рис. 12).

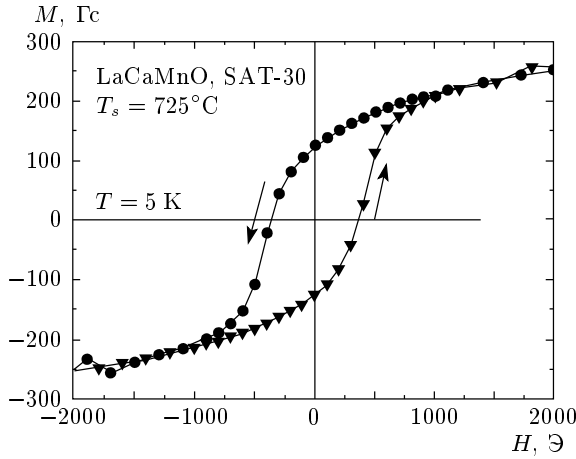


Рис. 14. Кривые намагничивания с петлями гистерезиса на зависимости $M(H)$ для пленки LaCaMnO на SAT-30 при $T = 4.2$ К

4.4. Магнитосопротивление

Вблизи порога протекания, совмещающая туннельное приближение для описания электропроводности и перколяционный режим для характеристики магнитного состояния образцов, можно получить выражение для магнитосопротивления. Учитывая формулу (22), для слабых полей

$$\sigma \approx \sigma_0 \times \exp \left\{ -Z(T) + \Delta(T, H) + \left[\frac{M(T, H)}{\xi} \right]^{1/\nu} \right\}, \quad (23)$$

где через $Z(T)$ обозначено выражение в фигурных скобках в (16), которое представляет члены, зависящие от внутреннего состояния магнитной подсистемы и ее спонтанного изменения с температурой, а $\Delta(T, H)$ — добавка, связанная с внешним магнитным полем. В соответствии с кривыми намагничивания $M(H)$ (рис. 14), $\Delta(T, H) > 0$ при $M = 0$. Представив $M(T, H) = M_0 H^\eta (T_{max} - T)^t$, для изменения σ в магнитном поле получаем

$$\frac{\Delta\sigma}{\sigma} = \frac{\sigma_H - \sigma_{H=0}}{\sigma_{H=0}} = \exp \left\{ \left[\frac{M_0 H^\eta (T_{max} - T)^t}{\xi} \right]^{1/\nu} + \Delta(T, H) \right\} - 1. \quad (24)$$

В соответствии с экспериментом (рис. 10в), для таких образцов $T_{max} \approx T_c$. Согласно формуле (24),

максимум $\Delta\sigma/\sigma$ находится при температуре, удовлетворяющей условию

$$\left[\frac{\partial}{\partial T} \Delta(T, H) - \frac{t}{\nu} \left(\frac{M_0 H^\eta}{\xi} \right)^{1/\nu} (T_{max} - T)^{t/\nu - 1} \right] \times \exp \left\{ \left[\frac{M_0 H^\eta (T_{max} - T)^t}{\xi} \right]^{1/\nu} + \Delta(T, H) \right\} = 0. \quad (25)$$

Наибольшего значения $\Delta(T, H)$ следует ожидать вблизи температуры перехода в ферромагнитное состояние ($T_c \approx T_{max}$), когда беспорядок в системе максимален. Величина Δ , имея максимальное значение в начале магнитного упорядочения, должна уменьшаться при охлаждении образцов ниже T_{max} . Если это условие выполняется, то $\partial\Delta(T, H)/\partial T > 0$, следовательно, $T_{max} - T > 0$, и максимум магнитосопротивления должен находиться левее T_{max} , совпадая с температурой, дающей наибольшую крутизну кривой $R(T)$, что согласуется с экспериментом ($T_{MR} = 256$ К на кривой 2 рис. 5 и $T_{max} = 270$ К на рис. 10в для пленок на SAT).

Для образцов на SrLaGaO₄, остающихся в диэлектрическом состоянии, экспериментальная кривая 1 для магнитосопротивления в интервале $T_{max} - T_{min}$ удовлетворительно описывается зависимостью $MR \sim 1/T$ (рис. 5, кривая из светлых квадратов), свойственной спин-зависающему туннелированию [34]; влияние температуры на спиновую поляризацию не учитывалось. При $T > T_{max}$ хорошей аппроксимацией является известная для манганитов в диэлектрическом состоянии зависимость $MR \sim 1/T^5$ [60] (линия *ab* на вставке к рис. 5).

5. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты показали, что наличие максимума на кривых $R(T)$ и последующее уменьшение сопротивления при охлаждении, обусловленные снижением беспорядка в магнитной подсистеме при $T < T_c$, не связаны с реализацией металлической проводимости. Установлено, что электрические свойства образцов имеют разную чувствительность к изменению их магнитного состояния, о чем свидетельствуют положения максимумов $R(T)$ относительно кривых $M(T)$, указывающие на начало активного влияния магнитного упорядочения на электропроводность, —

пороговые значения намагниченности (рис. 10–12). С увеличением пороговых $M(T)$ уменьшается производная dR/dT при $T < T_{max}$.

Магнитные свойства пленок определяются структурой и взаимодействием кластеров [20, 23]. 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 кластеризованной структуры (ионный состав; набор кристаллографических семейств плоскостей, их относительная концентрация и пространственное расположение) и распределение концентрации носителей заряда в периферийных 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.

При электронных механизмах фазового разделения размеры R ферромагнитных капель с металлической проводимостью можно оценить по формуле [64]

$$R^3 = \frac{135}{32} \frac{\pi^2}{m^2} \frac{\varepsilon \varepsilon_0}{e^2} \frac{(1+X)^{1/3}}{E_F f(X)},$$

E_F — энергия Ферми, $f(X) = [2X+3-3(1+X)^{2/3}]$, $X = V_A/V_F$ — соотношение объемов антиферромагнитной и ферромагнитной фаз; фактически $X \approx 1/C_m$. Для $C_m = 0.12-0.25$ получаем $R = 50-70 \text{ \AA}$. Если капли «сплющить» до толщины примерно $1/3R$, то большие размеры этих образований увеличатся до $90-120 \text{ \AA}$, что соответствует рентгеноструктурным данным и результатам магнитных измерений по методике [65].

При оптимальных условиях роста пленок величина $C_m = 15-20\%$ (при $T = 300 \text{ K}$) согласуется с ожидаемыми значениями C_m при условии, что все дырки, образующиеся при введении Sr^{2+} (Ca^{2+}), участвуют в образовании дырочных капель. Это подтверждает предположение о том, что первопричиной формирования кластеров служит электронный механизм фазового разделения. Реальные формы кластеров, образующихся на основе дырочных капель, определяются анизотропией атомного порядка в кристалле.

Дифракционные картины представляют диффузные отражения от фрагментированных плоскостей со связями Mn–O, когерентно встроенными в монокристаллическую структуру пленок $\text{LaCa}(\text{Sr})\text{MnO}$. Кластеризованные фрагменты плоскостей Mn–O чередуются с некластеризованными плоскостями, содержащими La, Sr(Ca), O с дальним порядком и фиксированными длинами связей (типа (112) на рис. 1), сохраняющими дальний порядок и поддерживающими ориентацию этих фрагментов в монокристаллической структуре, тем самым облегчая процессы атомного и магнитного упорядочения в периферийных областях кластеров.

Образование кластеров — это результат релаксации упругих напряжений, связанных с перераспределением зарядовых состояний Mn. В матрице должны быть преимущественно ионы Mn^{3+} , а в кластерах — Mn^{3+} и Mn^{4+} . По химическому составу материала таких ионов достаточно для металлической проводимости, но при наличии кластеров лишь около $1/3$ их объема может участвовать в проводимости, поэтому для большинства пленок $\sigma < \sigma_{min}$. Дифракционные картины (рис. 2) показывают, что ионов Mn^{3+} мало, но есть ионы Mn^{2+} , возникающие из-за локальных напряжений, которые сопутствуют кластерообразованию (максимум приходится на стадию формирования дырочных капель) и стимулируют ход реакции: $2\text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{2+} + \text{Mn}^{4+}$ [25].

Размеры зон сопряжения, обеспечивающих плавный переход от порядка к беспорядку, сопоставимы с размерами мелких ($< 30 \text{ \AA}$) кластеров. Эти области являются основными источниками локализованных состояний.

Рассматривая влияние фазового состава кластеров на электропроводность, следует учитывать, что кристаллографические искажения ромбоэдрического типа сопровождаются появлением щели $E_{g1} \approx 0.25 \text{ эВ}$ [19] в плотности e_g -состояний, ответственных за дырочную проводимость манганитов. Она образуется при снятии орбитального вырождения за счет ян-теллеровских искажений [19, 26, 43]. В случае фазового перехода орто \rightarrow ромбо наличие щели $E_{g1} \approx 0.25 \text{ эВ}$ вызывает снижение σ на 10 порядков [3]. При большой концентрации ромбоэдрической фазы в кластерах (на SiO_2/Si , рис. 2) реализация перколяционного механизма электропроводности затруднена.

Для орторомбической структуры искажения малы, расщепление между $x^2 - y^2$ - и z^2 -состояниями не наблюдается, и $E_{g1} = 0$, что согласуется с работой [24]. Если в структуре кластеров преобладает орторомбическая фаза (на SAT-30), то имеет место

переход диэлектрик – металл при высокой скорости изменения сопротивления dR/dT (рис. 10в).

Фазовый состав кластерной структуры определяет и различия FC- и ZFC-кривых (от 10–15 % до 3000 %, рис. 8). Эта разница проявляется резче в высокоомных образцах, выращенных при $T_s \leq 600^\circ\text{C}$, когда затруднены процессы релаксации напряжений, или же на подложках с большим несоответствием параметров решетки (SiO_2/Si), из-за значительного количества диэлектрических кластеров ромбоэдрической фазы. Попадая между ферромагнитными кластерами орторомбической фазы, они экранируют взаимодействия последних. Максимум на ZFC-кривых $M(T)$ с учетом того, что его положение (рис. 8а) соответствует температуре Нееля (135–137 К), в LaSrMnO [24], возможно, обусловлен антиферромагнитным упорядочением в ромбоэдрических кластерах.

Изменения магнитного порядка (охлаждение ниже T_C , наличие внешнего поля) инициируют подстройку кластерной структуры и увеличение C_m за счет периферийных областей. Если при этом концентрация металлических кластеров приближается к $C_m^{crit} = 50\%$, то реализуется перколяционный переход диэлектрик – металл. Концентрация металлической фазы выше порога протекания достигается лишь в структурах, в которых обеспечиваются минимальные напряжения и преобладают орторомбические кластеры. Этот процесс происходит легче в пленках на SAT, где максимум $R(T)$ совпадает с началом роста намагниченности (рис. 10в, г) при высокой скорости изменения сопротивления в области $T < T_{max} \approx T_C$. Если преобладают ромбоэдрические кластеры, мешающие перестройке кластерной структуры в бесконечный кластер, то значения dR/dT низкие, металлическая проводимость не реализуется и основным механизмом электропроводности является спин-зависящее туннелирование при участии «металлических» кластеров.

Рассматривая туннельный механизм, мы не учитывали кулоновского взаимодействия носителей заряда с кластерами. Учет этого требует добавления в (14) и (16) сомножителей, зависящих от зарядовой энергии W_a :

$$\rho \sim Q = \exp(W_a/kT),$$

где $W_a \approx e^2/\varepsilon D [1 - (C_m/C_m^{crit})^{1/3}]$ [56]. Сомножители имеют вид

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

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

При сделанных допущениях (формулы (8) и (15)) функции Q_1 и Q_2 медленно меняются с температурой; их учет в (14) и (16) делает расчетные кривые ближе к экспериментальным (рис. 10а, в). Заметим, что для малых C_m влияние Q_1 на (14) приводит в согласии с экспериментом к появлению минимума на расчетной кривой $R(T)$ (рис. 10а).

6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что в образцах $\text{LaSr}(\text{Ca})\text{MnO}$ имеет место сосуществование и взаимодействие разномаштабных элементов структуры: микроскопического, мезоскопического и дальнего атомных порядков. В микроскопическом основную роль играет соотношение разновалентных ионов Mn^{2+} , Mn^{3+} , Mn^{4+} в кластерах. Мезоскопический порядок, лимитирующий размеры кластеров, определяет основные электронные, оптические и магнитные свойства пленок. Природа кластеров связывается с электронными механизмами фазового разделения, действующими в процессе роста пленок, и с разновалентными ионами марганца, являющимися источниками локальных напряжений. Фазовый состав кластеров определяет эффективность взаимодействия электронной и магнитной подсистем. Дальний порядок в плоскостях матрицы сохраняет монокристаллическую структуру образцов и способствует коррелированному движению носителей заряда по системе кластеров.

При невысоких ($C_m \leq 15\%$) концентрациях металлической фазы характеристики образцов описываются в рамках модели туннелирования носителей заряда между кластерами с металлической проводимостью. При $C_m \geq 20\%$ необходимо учитывать перколяционный механизм электропроводности. Наличие областей, обедненных дырками,

в зонах сопряжений кластеров с матрицей приводит к неравенству концентраций металлической и ферромагнитной фаз и к необходимости совмещения туннельного приближения при описании электрических свойств с перколяционным механизмом при оценке магнитного состояния образцов. Максимальная эффективность взаимодействия электронной и магнитной подсистем реализуется в окрестности перколяционного перехода диэлектрик – металл.

Авторы признательны Ю. В. Медведеву, А. Э. Филиппову и Г. Шимчаку за обсуждение работы и полезные советы.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Польского Правительства (грант № 2P03B04423).

ЛИТЕРАТУРА

1. Э. Л. Нагаев, УФН **166**, 833 (1996).
2. Л. П. Горьков, УФН **168**, 665 (1998).
3. З. А. Самойленко, В. Д. Окунев, Е. И. Пушенко и др., ЖТФ **73**, 118 (2003).
4. A. J. Millis, P. B. Littlewood, and B. I. Shraiman, Phys Rev. Lett. **74**, 5144 (1995).
5. A. Urushibara, Y. Moritomo, T. Arima et al., Phys. Rev. B **51**, 14103 (1995).
6. J. M. D. Coey, M. Viret, and S. von Molnar, Adv. Phys. **48**, 167 (1999).
7. A. Biswas, A. K. Raychaudhuri, and R. Mahendiran, J. Phys.: Condens. Matter **9**, L355 (1997).
8. A. Biswas, M. Rajeswari, R. C. Srivastava et al., Phys. Rev. B **63**, 184424 (2001).
9. M. B. Salamon and M. Jaime, Rev. Mod. Phys. **73**, 583 (2001).
10. M. F. Hundley and J. J. Neumeier, Phys. Rev. B **55**, 11511 (1997).
11. С. В. Труханов, И. О. Троянчук, Н. В. Пушкарев, Г. Шимчак, ЖЭТФ **122**, 356 (2002).
12. H. L. Ju and Hyunchul Sohn, J. Magn. Magn. Mater. **167**, 200 (1997).
13. S. H. Chun, Y. Lyanda-Geller, M. B. Salamon et al., J. Appl. Phys. **90**, 6307 (2001).
14. Н. Г. Бебенин, Р. И. Зайнуллина, В. В. Машкауцан и др., ЖЭТФ **117**, 1181 (2000).
15. G. Zhao, V. Smolyaninova, W. Prellier, and H. Keller, Phys. Rev. Lett. **84**, 6086 (2000).
16. В. М. Локтев, Ю. Г. Погорелов, ФНТ **26**, 231 (2001).
17. V. D. Okunev, Z. A. Samoilenko, A. Abal'oshev et al., Appl. Phys. Lett. **75**, 1949 (1999).
18. V. D. Okunev, Z. A. Samoilenko, V. M. Svistunov et al., J. Appl. Phys. **85**, 7282 (1999).
19. В. Д. Окунев, З. А. Самойленко, Т. А. Дьяченко и др., ФТТ **46**, 1829 (2004).
20. Z. A. Samoilenko, V. D. Okunev, E. I. Pushenko et al., Acta Phys. Polon. A **105**, 93 (2004).
21. З. А. Самойленко, В. Д. Окунев, Т. А. Дьяченко и др., ЖТФ **74**, 50 (2004).
22. З. А. Самойленко, В. Д. Окунев, Е. И. Пушенко и др., ЖТФ **74**, 58 (2004).
23. V. D. Okunev, Z. A. Samoilenko, A. Abal'oshev et al., Phys. Lett. A **325**, 79 (2004).
24. В. Е. Найш, ФММ **92**, 16 (2001).
25. M. D. Coey, M. Viret, L. Ranno, and K. Ounagjela, Phys. Rev. Lett. **75**, 3910 (1995).
26. J. B. Goodenough, J.-S. Zhou, F. Rivadulla, and E. Winkler, J. Sol. St. Chem. **175**, 116 (2003).
27. Н. Ф. Мотт, *Переходы металл – изолятор*, Наука, Москва (1979).
28. Н. Мотт, Э. Дэвис, *Электронные процессы в некристаллических веществах*, Мир, Москва (1982).
29. А. Е. Карькин, Д. А. Шулятев, А. А. Арсенов и др., ЖЭТФ **116**, 671 (1999).
30. A. J. Millis, P. B. Littlewood, and B. I. Shraiman, Phys. Rev. Lett. **74**, 5144 (1995).
31. M. B. Salamon and M. Jaime, Rev. Mod. Phys. **73**, 583 (2001).
32. Б. И. Шкловский, А. Л. Эфрос, *Электронные свойства легированных полупроводников*, Наука, Москва (1979).
33. А. Б. Ханикаев, А. Б. Грановский, Ж.-П. Клерк, ФТТ **44**, 1537 (2002).
34. J. S. Helman and B. Abeles, Phys. Rev. Lett. **37**, 1429 (1976).
35. S. Lee, H. Y. Hwang, B. I. Shraiman et al., Phys. Rev. Lett. **82**, 4508 (1999).
36. N. Zhang, W. Ding, W. Zhong et al., Phys. Rev. B **56**, 8138 (1997).

37. C. H. Shang, J. Nowak, R. Jansen, and J. S. Mooder, Phys. Rev. B **58**, R2917 (1998).
38. P. Lyu, D. Y. Xing, and J. Dong, J. Magn. Magn. Mater. **202**, 405 (1999).
39. A. Gupta and J. Z. Sun, J. Magn. Magn. Mater. **200**, 24 (1999).
40. Р. Смит, *Полупроводники*, Мир, Москва (1982).
41. V. D. Okunev, Z. A. Samoilenko, A. Abal'oshev et al., Phys. Rev. B **62**, 696 (2000).
42. В. Д. Окунев, Н. Н. Пафомов, В. А. Исаев и др., ФТТ **44**, 150 (2002).
43. Н. Н. Лошкарева, Ю. П. Сухоруков, В. Е. Архипов и др., ФТТ **41**, 475 (1999).
44. А. С. Москвин, Е. В. Зенков, Ю. Д. Панов и др., ФТТ **44**, 1452 (2002).
45. Н. Н. Лошкарева, Ю. П. Сухоруков, Е. В. Мостовщикова и др., ЖЭТФ **121**, 412 (2002).
46. С. Зи, *Физика полупроводниковых приборов*, Мир, Москва (1984).
47. Р. В. Демин, Л. И. Королева, Р. Шимчак, Г. Шимчак, Письма в ЖЭТФ **75**, 402 (2002).
48. Р. И. Зайнуллина, Н. Г. Бебенин, В. В. Машкауцан и др., ФТТ **45**, 1671 (2003).
49. M. O. Dzero, L. P. Gor'kov, and V. Z. Kresin, Eur. Phys. J. B **14**, 459 (2000).
50. S. de Brion, F. Ciorcas, G. Chouteau et al., Phys. Rev. B **59**, 1304 (1999).
51. U. Staub, G. I. Meijer, F. Fauth et al., Phys. Rev. Lett. **88**, 126402 (2002).
52. Э. А. Нейфельд, В. Е. Архипов, Н. А. Тумалевич, Я. М. Муковский, Письма в ЖЭТФ **74**, 630 (2001).
53. С. Ф. Дубинин, В. Е. Архипов, Я. М. Муковский и др., ФММ **93**, 60 (2002).
54. P. Sheng, Phil. Mag. B **65**, 357 (1992).
55. P. Sheng, B. Abeles, and Y. Arie, Phys. Rev. Lett. **31**, 44 (1973).
56. Е. З. Мейлихов, ЖЭТФ **115**, 1484 (1999).
57. Л. И. Глазман, М. Э. Райх, Письма в ЖЭТФ **47**, 378 (1988).
58. T. K. Ng and H. F. Lee, Phys. Rev. Lett. **61**, 1768 (1988).
59. K. Kikoin and Y. Avishai, Phys. Rev. Lett. **86**, 2090 (2001).
60. К. И. Кугель, А. Л. Рахманов, А. О. Сбойчиков и др., ЖЭТФ **125**, 648 (2004).
61. В. Д. Окунев, Н. Н. Пафомов, ЖЭТФ **116**, 276 (1999).
62. В. В. Рунов, Д. Ю. Чернышов, А. И. Курбаков и др., ЖЭТФ **118**, 1174 (2000).
63. И. Я. Коренблит, Е. Ф. Шендер, УФН **126**, 233 (1978).
64. Э. Л. Нагаев, ФТТ **40**, 2069 (1998).
65. J. I. Gittleman, Y. Goldstein, and S. Bozowic, Phys. Rev. B **5**, 3609 (1972).