

ДЕГРАДАЦИЯ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МАНГАНИТОВ ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ ИЗЛУЧЕНИЯ

В.А. Доросинец
Белорусский государственный университет,
пр. Независимости 4, 220030 Минск, Беларусь, dorosinets@bsu.by

Обработка пленки манганита $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ импульсами лазерного излучения приводит к деградации ее электрофизических свойств за счет образования дефектов преимущественно на границе кристаллитов. Для модифицированных излучением пленок характерно понижение значения температуры Кюри, изменение знака температурного коэффициента сопротивления при температуре $T_M = 24$ K, а также гистерезис на кривых температурной зависимости сопротивления $R(T)$ и магнитосопротивления $R(B)$ в области низких температур. Дополнительно на кривых $R(B)$ можно выделить две компоненты, соответствующие различным механизмам магнитного упорядочения. Экспериментальные результаты интерпретируются в рамках трехслойной модели антиферромагнетик – промежуточный слой – ферромагнетик. Установлено, что доминирующим механизмом, определяющим температурную зависимость сопротивления для температур $T < T_M$ является электрон-электронное взаимодействие.

Ключевые слова: манганит; электрон-электронное взаимодействие; спиновое стекло; граница зерен; антиферромагнетик; ферромагнетик.

DEGRADATION OF ELECTROPHYSICAL PROPERTIES OF MANGANITES UNDER EXPOSURE TO RADIATION

V.A. Dorosinets
Belarusian State University, 4 Nezavisimosti Ave., 220030 Minsk, Belarus, dorosinets@bsu.by

The degradation of the electrophysical properties of textured $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ films when exposed to a series of radiation pulses from a $\text{Ti:Al}_2\text{O}_3$ laser ($\lambda = 780$ nm) with a power of 10 mW has been investigated. The following changes are characteristic of radiation-modified films: a decrease in the Curie temperature T_C ; flattening of the peak in the temperature dependence of the resistance $R(T)$ corresponding to the transition from the para- to ferromagnetic state; spin-glass state at low temperature. A significant feature is a resistance upturn at a temperature $T_M = 24$ K, as well as the hysteresis of the magnetoresistance curves $R(B)$. Two components of the $R(B)$ can be distinguished: a rapid fall in the initial part, which at $B = 0.082$ T is replaced by a weaker dependence. Since the described features of the $R(T)$ and $R(B)$ curves are characteristic of polycrystalline manganites, it is assumed that as a result of laser treatment, defects (oxygen vacancies) are formed mainly at the crystallite boundaries, creating highly disordered layers with antiferromagnetic ordering. Defects inside crystallites of lower density lead to phase separation with the formation of a spin glass state. The experimental results are interpreted in the framework of the antiferromagnet - intermediate layer – ferromagnet three-layer model. The temperature dependence of the change in resistance difference $\Delta R(T) = R(T) - R(T_M)$ in this temperature range is inversely proportional to $T^{1/2}$ and is described by a quantum correction to the classical electrical conductivity due to electron-electron interaction. The presence of two layers with different degrees of ferromagnetic ordering explains the hysteresis on the $R(B)$ curves and the two-component appearance of these curves.

Keywords: manganite; electron-electron interaction; spin glass; grain boundary; antiferromagnet; ferromagnet.

Введение

Всплеск интереса к перовскитоподобным манганитам в последнее время обусловлен их использованием в качестве катодов для твердооксидных топливных элементов из-за их высокой электрохимической активностью по отношению к восстановлению кислорода, химической стабильностью и совместимостью с YSZ-электролитом [1].

В связи с этим актуальной задачей представляется исследование стабильности манганитов при воздействии различных видов излучений, что может сказаться на эффективности и долговременности работы топливных элементов на их основе. В данной работе приводятся результаты исследования изменения электропроводности и магнитосопротивления пленок $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ в результате воздействия серии лазерных импульсов, на основании которых возможно сделать выводы о природе структурных изменений, вызванных излучением.

Методика эксперимента

Тонкие эпитаксиальные пленки $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ толщиной 200 нм наносились на подложки MgO лазерным напылением с использованием стан-

дартной методики [2]. Полученные текстурированные пленки согласно данным электронной микроскопии и спектрам рентгеновской дифракции однофазны со средним размером кристаллитов 100 нм. Высокая температура Кюри ($T_C = 230$ K) и металлическое ферромагнитное состояние, отсутствие гистерезиса при измерении намагниченности при охлаждении в магнитном поле (FC) или без поля (ZFC) свидетельствуют о высоком, сравнимом с монокристаллическими образцами, качестве пленок. Пленки подвергались воздействию серии импульсов излучения лазера $\text{Ti:Al}_2\text{O}_3$ ($\lambda=780$ nm) мощностью 10 мВт, в результате чего наблюдалась последовательная деградация электрофизических свойств пленок: уменьшение значения T_C , размытие пика на кривой температурной зависимости сопротивления $R(T)$, соответствующего переходу из пара- в ферромагнитное состояние, наблюдение состояния спинового стекла при измерении в режимах FC и ZFC. Измерения температурных зависимостей сопротивления $R(T)$ и магнитосопротивления $R(B)$, проводилось в криостате замкнутого цикла Cryogenics, позволяющем варьировать температуру образца в интервале от 2-300 K, а также

создавать магнитные поля до 8 Тл.

Результаты и их обсуждение

Особенностью представленной в данной работе модифицированной излучением пленки $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ является расширение интервала проявления значительного магнитосопротивления на низкотемпературную область и перегиб на кривой $R(T)$ в этой области при некотором значении температуры T_M . Поскольку такие особенности характерны для манганитов различного состава со структурными дефектами и достаточно основательно исследовались многими авторами, представляется возможность, на основании измерений $R(T)$ и $R(B)$, разработать модель модификации пленок манганитов излучением.

Для низкотемпературного участка кривой $R(T)$ характерно изменение знака температурного коэффициента сопротивления. Приложение магнитного поля не устраняет эту особенность, как должно происходить в теории двойного обмена при выстраивании полей спинов ионов марганца. Дополнительно, при измерении $R(T)$ в магнитном поле наблюдается гистерезис в области низких температур: сопротивление понижается после первоначального охлаждения от комнатной до гелиевой температуры.

Анализ кривых позволяет выделить 2 компоненты зависимости сопротивления от магнитного поля: существенный сдвиг всей кривой $R(T)$ в сторону меньших сопротивлений и изменение формы кривой в температурной области ниже температуры минимума сопротивления T_M . На рис. 1 для большей детализации второго вклада представлены зависимости изменения сопротивления относительно сопротивления $R(T_M)$, снятые в режиме предварительного охлаждения без магнитного поля.

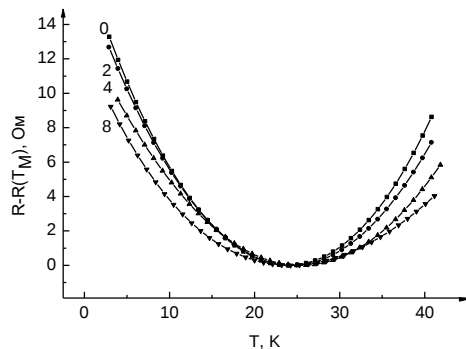


Рис. 1. Температурная зависимость второй компоненты $R(B)$. Цифры на кривых указывают значения индукции магнитного поля в Тл

Fig. 1. Temperature dependence of the second component of the $R(B)$. The curve numbers indicate the values of the magnetic induction in T

Как видно из рис.1 положение точки минимума практически не зависит от магнитного поля и составляет 24 К при отсутствии магнитного поля и 24.2 К для $B = 8$ Тл. Изменение сопротивления для второй компоненты в диапазоне магнитных полей 0-8 Тл при $T = 3$ К составляет 30% или менее 3% от полного изменения сопротивления.

На кривых магнитосопротивления для температур ниже T_M после охлаждения образца без магнитного поля также наблюдается гистерезис, причем его величина растет при понижении температуры. Для получения безгистерезисной кривой $R(B)$ требуется проведение по крайней мере двух циклов сканирования магнитного поля от 0 до 8 Тл и в обратном направлении, причем значение R для фиксированной температуры также уменьшается. Анализ кривых $R(B)$ на рис. 2 позволяет также выделить две компоненты: быстрый для интервала изменения магнитного поля 0 – 0.082 Тл и медленной за пределами этого интервала.

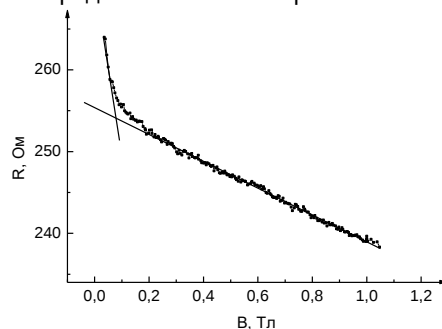


Рис. 2. Начальный участок кривой $R(B)$ при $T = 10$ К в отсутствии гистерезиса

Fig. 2. The initial part of the curve $R(B)$ at $T = 10$ K in the absence of hysteresis

Изменение знака температурного коэффициента сопротивления при низких температурах в перовскитоподобных манганитах характерно для поликристаллических образцов, тонких пленок, механически деформированных за счет рассогласования параметров кристаллических решеток манганита и подложки, при нарушении стехиометрии и т.д.

Для объяснения явления изменения знака температурного коэффициента сопротивления при низких температурах предлагается ряд механизмов: спин-поляризованное туннелирование (SPT) через антиферромагнитно связанные ферромагнитные гранулы, эффект Кондо, оба типа квантовых поправок к электропроводности (слабая локализация и электрон-электронное взаимодействие), перколяция в режиме фазового распада магнитной системы и комбинации нескольких вышеприведенных механизмов.

В большинстве случаев механизм SPT является доминирующим. Хотя значение $T_M = 24$ К для SPT из [3] соответствует значению для исследованной пленки, двумя основными признаками реализации этого механизма являются сдвиг значения T_M в сторону меньших температур и сглаживание кривых, приводящее к практическому исчезновению особенности в рассматриваемом диапазоне магнитных полей. Из рис. 1 очевидно, что сдвиг в низкотемпературную область отсутствует, а сглаживание незначительно. Эффект Кондо наблюдается при внедрении атомов магнитных элементов в немагнитную проводящую матрицу, тогда как для исследованного образца характерно коллективное ферромагнитное взаимодействие, лишь искажаемое создаваемыми излучением дефектами. Слабая локализация возникает вследствие интерференции волновых функции электронов в результате

последовательности упругих рассеиваний на дефектах. Подавление слабой локализации магнитным полем также исключает ее доминирующую роль в рассматриваемом эффекте.

Исключая таким образом, остальные предложенные механизмы приходим к заключению, что наиболее реалистичной интерпретацией изменения знака температурного коэффициента сопротивления является квантовая поправка к классической теории Друде за счет электрон-электронного взаимодействия. При доминировании данного механизма температурная зависимость изменения сопротивления для трехмерного случая подчиняется зависимости $\Delta R \sim T^{-1/2}$, что подтверждается представлением кривых на рис. 1 в данном масштабе. Максимальное совпадение экспериментальных и теоретических кривых достигается при включении малых вкладов от слабой локализации и классического механизма рассеяния электронов на примеси.

Отличительной особенностью исследованного модифицированного излучением образца является наличие гистерезиса сопротивления при приложении магнитного поля. В литературе приводятся лишь единичные случаи такого поведения. Сходными электрофизическими свойствами обладают поликристаллы состава $(\text{La}_{0.5}\text{Eu}_{0.5})_{0.7}\text{Pb}_{0.3}\text{MnO}_3$ [4]. Зависимость степени проявления эффекта от размера гранул позволило авторам установить определяющую роль границ в появлении особенности на кривой $R(T)$ при низких температурах, а в качестве доминирующего механизма предполагать SPT. Для объяснения гистерезисных явлений помимо области границы с антиферромагнитным упорядочением и гранул с ферромагнитным упорядочением предполагалось наличие промежуточного слоя в магнитоустойчивом состоянии, переходящего в ферромагнитное состояние при приложении магнитного поля.

Данная модель может быть лишь частично применена для объяснения процессов электропроводности в исследованной пленке. Действительно, эта трехслойная модель позволяет объяснить гистерезисные явления для кривых $R(T)$ и $R(B)$ и двухкомпонентную зависимость кривой $R(B)$ на рис. 2. Однако отсутствие зависимости T_M и слабая зависимость второй компоненты магнитосопротивления на рис. 1 от магнитного поля противоречат представлениям механизма SPT. В предлагаемой нами модели граница кристаллитов оказывается сильно разупорядоченной под воздействием излучения. Большая концентрация дефектов подавляет механизм двойного обмена в данной области и препятствует ферромагнитному упорядочению, а также способствует проявлению механизма электрон-электронного взаимодействия и в меньшей степени

слабой локализации. Характерное для пленки состояние спинового стекла для температур ниже T_M однозначно свидетельствует о фазовом распаде внутри кристаллитов. В этом случае приложение магнитного поля приводит к последовательному переходу части нанокластеров с парамагнитным или антиферромагнитным упорядочением в ферромагнитное металлическое состояние и, как следствие, к расширению путей протекания по ферромагнитной фракции и понижению сопротивления образца. Причем кинетика этого процесса различается для областей в объеме гранулы и в слое, граничащем с границей, что приводит к двухкомпонентному виду зависимости на рис. 2.

Таким образом, можно заключить, что при обработке пленок лазерным излучением процесс формирования дефектов наиболее выражен на границах нанокристаллитов, что приводит к формированию граничных областей с антиферромагнитным упорядочением. При этом внутри кристаллитов концентрация дефектов ниже и реализуется состояние спинового стекла. В качестве создаваемых излучением дефектов мы предполагаем вакансии кислорода.

Заключение

Исследование кривых температурных зависимостей сопротивления и магнитосопротивления пленок $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$, подвергнутых воздействию импульсов лазерного излучения, позволяет определить доминирующие механизмы электропроводности. Электрофизические свойства модифицированных пленок подобны свойствам поликристаллических образцов в результате формирования границ зерен. Таким образом, можно заключить, что деградация заключается в скоплении дефектов (вакансий кислорода) преимущественно в области границ кристаллитов.

Библиографические ссылки / References

1. Kendal K., Kendal M. High-temperature Solid Oxide Fuel Cells for the 21st Century Fundamentals, Design and Application. Elsevier; 2016. 520 p.
2. Dorosinets V., Richter P., Mohler E., Roskos H.G., Jakob G. Picosecond energy relaxation in $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$. *Physica B: Condensed Matter* 2004; 359-361: 1297-1299.
3. Auslender M., Karkin A.E., Rozenberg E., Gorodetsky G. Low-temperature resistivity minima in single-crystalline and ceramic $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$: Mesoscopic transport and intergranular tunneling. *J. Appl. Phys.* 2001; 89(11): 6639-6641.
4. Shaykhutdinov K.A., Popkov S.I., Semenov S.V., Balaev D.A., Dubrovskiy A.A., Sablina K.A., et al. Low-temperature resistance and magnetoresistance hysteresis in polycrystalline $(\text{La}_{0.5}\text{Eu}_{0.5})_{0.7}\text{Pb}_{0.3}\text{MnO}_3$. *J. Appl. Phys.* 2011; 109(5): 053711-6.