

Спектроскопия бозонных возбуждений в наноразмерной окрестности интерфейса металл–легированный манганит

В.М. Свистунов, В.Н. Леонова

*Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт»
ул. Фрунзе, 21, г. Харьков, 61002, Украина
E-mail: svistunov@kpi.kharkov.ua*

М.А. Белоголовский

*Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины
ул. Р. Люксембург, 72, г. Донецк, 83114, Украина*

М.А. Оболенский

Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина, пл. Свободы, 4, г. Харьков, 61077, Украина

T. Endo

Graduate School of Engineering, Mie University, Tsu, Mie 514-8507, Japan

H. Szymczak

Institute of Physics, Polish Academy of Sciences, Warszawa 02-668, Poland

Статья поступила в редакцию 26 ноября 2008 г., после переработки 5 декабря 2008 г.

Представлены результаты туннельных измерений спектров квазичастичных возбуждений бозе-типа в наноразмерной области на поверхности легированных манганитов, которая непосредственно примыкает к интерфейсу металл–оксид. Сравнение полученных результатов с известными литературными данными для соответствующих объемных образцов указывает на то, что свойства сложных оксидов марганца вблизи интерфейса не отличаются существенным образом от таковых в объеме материала. Обнаружено, что при воздействии импульса высокого напряжения происходит сглаживание спектров и рост интенсивности низкочастотных возбуждений как результат структурного разупорядочения образца в окрестности интерфейса.

Представлено результати тунельних вимірів спектрів квазічастинкових збуджень бозе-типу у нанорозмірній області на поверхні легованих манганітів, що безпосередньо примикає до інтерфейсу метал–оксид. Порівняння отриманих результатів з відомими літературними даними для відповідних об'ємних зразків указує на те, що властивості складних оксидів марганцю поблизу інтерфейсу не відрізняються істотно від таких в об'ємі матеріалу. Виявлено, що при впливі імпульсу високої напруги відбувається згладжування спектрів і ріст інтенсивності низькочастотних порушень як результат структурного розупорядкування зразка поблизу інтерфейсу.

PACS: 75.47.Lx Манганиты;
73.43.Lp Коллективные возбуждения.

Ключевые слова: электрон-бозонное взаимодействие, гетероконтакты, легированные манганиты, возбуждения бозе-типа.

1. Введение

В последнее время резко вырос интерес к созданию элементов компьютерной памяти с произвольным доступом, которые основаны на эффекте бистабильного электронного переключения в гетероконтактах, образованных металлическими электродами с оксидами [1,2]. Одним из наиболее популярных объектов в этом плане являются структуры на основе сильнокоррелированных электронных систем, таких как высокотемпературные сверхпроводники и легированные манганиты (см. обзор [3]). Хотя большая часть исследователей связывает эффект резистивных переключений с явлением электромиграции кислородных вакансий в наноразмерной приконтактной области [1,2], до сих пор, как это отмечается в обзорных публикациях [1,3], отсутствует полная физическая картина сложных процессов, происходящих вблизи интерфейса металл–оксид. Невыясненным, в частности, остается вопрос о том, насколько свойства сложных оксидов в этом районе отличаются от таковых в объеме материала [1]. Для выяснения этого обстоятельства в настоящей работе выполнены детальные туннельные исследования перенормировки электронного спектра, обусловленной взаимодействием носителей заряда с различными бозонными возбуждениями в легированных манганитах. На основе этих данных с помощью предложенного нами ранее метода [4] установлены характерные энергии состояний бозе-типа, которые сравниваются с известными литературными данными для подобных объемных образцов.

Следует заметить, что область, которая зондируется туннелирующими электронами, ограничена длиной свободного пробега l электронного возбуждения. При сравнительно малых напряжениях V на переходе она велика, однако при энергиях $\hbar\omega = eV$, когда существенным становится затухание электронных состояний из-за взаимодействия с бозонами, l резко падает: $l(\omega) \propto \hbar v_F / \text{Im} \Sigma(\omega)$, здесь v_F — фермиевская скорость электронов, а $\Sigma(\omega)$ — собственно-энергетическая часть электронных возбуждений. Оценки показывают, что в манганитах уже в районе фононных энергий l порядка нескольких десятков нанометров. Это обстоятельство является следствием того факта, что скорость Ферми, которую можно оценить, аппроксимируя закон дисперсии электронов параболой, в легированных манганитах мала (для лантан-стронциевого образца она составляет $1,3 \cdot 10^6$ м/с [5]), а электрон-фононное взаимодействие является достаточно сильным (по оценкам [6] в разных манганитах константа электрон-фононной связи λ меняется от 1 до 4). Таким образом, полученные нами спектры относятся к наноразмерной области исследуемых оксидов, непосредственно примыкающей к интерфейсу ме-

талл–легированный манганит, в которой и происходят явления электронного переключения.

2. Результаты и их обсуждение

Наиболее популярным составом среди легированных манганитов является соединение $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ (LSMO), которое обладает наивысшей температурой Кюри ($T_C \sim 369$ К) [7]. Нами исследованы тонкие пленки $\text{La}_{0,67}\text{Sr}_{0,33}\text{MnO}_3$, полученные магнетронным напылением на ориентированную (в направлении (100)) подложку LaAlO_3 , нагретую до $760\text{--}770$ °С при давлении кислорода 3 мбар. Для сравнения были также определены туннельные спектры объемных поликристаллических материалов $\text{La}_{0,57}\text{Ca}_{0,43}\text{MnO}_3$ (LCMO), созданные методом стандартного твердофазного синтеза из исходных оксидов редкоземельного элемента, кальция и марганца при температуре синтеза $T_S = 1200\text{--}1250$ °С в атмосфере воздуха с повторным измельчением, прессованием и отжигом. В качестве потенциального барьера для туннелирующих электронов использовали естественный слой окисла, который возникает на поверхности манганитов [8]. Толщина такого слоя вблизи интерфейса LSMO/SrTiO₃, согласно данным работы [8], составляет примерно 3 нм, а его природа, по-видимому, связана с явлением фазовой сепарации, в результате которого на поверхности манганита возникают наноразмерные ферромагнитные участки с металлической проводимостью и области изолятора со спиновым и орбитальным упорядочением [8].

Металлическим инжектором в изученных нами гетероструктурах на основе манганитов было серебро в виде заостренной проволоки, прижим которой регулировался юстировочным механизмом. Измерение первой производной вольт-амперных характеристик $I(V)$ туннельных контактов по напряжению $\sigma(V) = dI(V)/dV$ осуществляли с помощью стандартной модуляционной методики в режиме заданного напряжения при температуре 4,2 К, а вторую производную определяли путем численного дифференцирования проводимости $\sigma(V)$. Все измерения выполнены с помощью четырехзондовой методики.

Использованный в настоящей работе метод туннельной спектроскопии бозонных возбуждений в не-сверхпроводящих металлах [4] основан на том обстоятельстве, что нечетная часть дифференциальной проводимости $\sigma_-(V) = (\sigma(+V) - \sigma(-V))/2$ туннельного контакта металл–изолятор–металл (МИМ) в нормальном состоянии при температурах, близких к нулю, пропорциональна реальной части $\Sigma(\omega)$ электронных возбуждений в исследуемом проводнике (полагаем, что взаимодействием электронов с бозонами в другой металлической обкладке можно пренебречь):

$$\sigma_{-}(V) = -\alpha\sigma_0 \operatorname{Re} \Sigma(eV) / \varepsilon_F. \quad (1)$$

Здесь $\sigma_0 = \sigma(V=0)$ — проводимость в нуле напряжений, ε_F — энергия Ферми, безразмерная константа α в различных исследованных до сих пор материалах имела величину, примерно равную единице [4]. Физическая природа соотношения (1) определяется двумя факторами: во-первых, зависимостью прозрачности диэлектрического слоя в МИМ переходе от энергии ω туннелирующего сквозь него электрона [4] и, во-вторых, зависимостью плотности электронных состояний исследуемого проводника от ω [9]. Если в обычных металлах основной вклад в $\sigma_{-}(V)$ связан с первым фактором [4], то в случае манганитов доминирующим является изменение с энергией их электронных характеристик из-за сравнительно малых значений энергий Ферми ε_F , оценка которых в рамках модели свободного электронного газа дает для легированных манганитов, проявляющих эффект колоссального магнитосопротивления, величину не более нескольких сотен миллиэлектронвольт [6,10]. Соотношение (1) позволяет рассчитать на основе экспериментально измеренной зависимости $\sigma_{-}(V)$ мнимую часть $\Sigma(\omega)$, после чего определить функцию электрон-бозонного взаимодействия по следующей формуле (см. подробнее [4]):

$$g(\omega) = \frac{2\omega\varepsilon_F}{\alpha\sigma_0\pi^2} \int_0^{\infty} \frac{d\sigma_{-}(V)}{dV} \frac{dV}{\omega^2 - (eV)^2}. \quad (2)$$

В том случае, когда основным является зависимость от энергии плотности электронных состояний исследуемого материала, параметр $\alpha \sim 1$ [9]. Положив его равным единице, можно далее восстановить функции электрон-бозонного взаимодействия $g(\omega)$ для исследованных манганитов и оценить значения соответствующих параметров, в частности, константы электрон-фононного взаимодействия $\lambda = 2 \int_0^{\infty} g(\omega) d\omega / \omega$.

Следует заметить, что соотношение (2) получено в результате разложения по степеням отношения электронной энергии $\varepsilon \in \varepsilon_F$, поэтому получаемые для $g(\omega)$ результаты являются точными лишь в пределе малых ε , и при $\varepsilon \leq 100$ мэВ они будут несколько искажены. Тем не менее мы полагаем, что такие интегральные результаты как, например, константа электрон-бозонной связи отражают реальные параметры допированных манганитов.

Прежде чем перейти к результатам восстановления функции $g(\omega)$, обсудим применимость туннельного подхода к исследованным образцам и представим данные для четной по напряжению V части дифференциальной проводимости $\sigma_{+}(V) = [\sigma(+V) + \sigma(-V)] / 2$, которые получены в результате измерений в широком

диапазоне напряжений до сотен милливольт зависимости от напряжения дифференциальной проводимости $\sigma(V)$ для соединения $\text{La}_{0,57}\text{Ca}_{0,43}\text{MnO}_3$. Как следует из общей теории туннельных процессов [4], четная часть проводимости определяется процессами неупругого рассеяния туннелирующего электрона на возбуждениях в изолирующем слое нанометровых размеров и вблизи него. В том случае, когда имеет место туннельное прохождение электронов, неупругий процесс обеспечивает дополнительный канал для возникновения тока и приводит к ступенчатому росту дифференциальной проводимости при напряжении $V_0 = \hbar\omega_0 / e$, где ω_0 — характерная частота бозонного возбуждения. Напротив, в случае непосредственного контакта с изучаемым материалом при $V_0 = \hbar\omega_0 / e$ проводимость $\sigma_{+}(V)$ уменьшается из-за рассеяния электронов назад. Таким образом, знак неупругих добавок к проводимости гетероструктуры указывает на характер этого контакта, а последующее сравнение производной $d\sigma_{+}(V) / dV$ с известными из литературы данными для спектров бозонных возбуждений исследуемого проводника позволяет сделать вывод о том, что рассеяние носителей тока в нем происходит, действительно, на возбуждениях бозе-типа. В нашем случае наблюдался только рост проводимости, т.е. туннельный характер прохождения тока. Что касается природы нелинейностей в четной части $\sigma(V)$, то на рис. 1,а приведена производная $d\sigma_{+}(V) / dV$, которая, согласно теории электронного туннелирования [4], воспроизводит форму спектров бозонных возбуждений исследуемого гетероконтакта в барьерной прослойке и вблизи нее, и спектр колебаний кристаллической решетки $F(\omega)$ монокристалла $\text{La}_{0,625}\text{Ca}_{0,375}\text{MnO}_3$, полученный в нейтронных измерениях [11]. Отметим также сингулярность Ван Хофа вблизи 25 мэВ, связанную с обращением в нуль скорости фононов в некоторых симметричных кристаллографических направлениях, которая присутствует в измеренных с помощью нейтронного рассеяния дисперсионных кривых для соединения $\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$ (см. рис. 8 в работе [12]). Практически все указанные особенности наблюдаются на наших кривых $d\sigma_{+}(V) / dV$. Общий нарастающий фон в кривой $d\sigma_{+}(V) / dV$ связан с уменьшением прозрачности потенциального барьера с ростом приложенного напряжения.

На рис. 1,б приведена типичная спектральная функция электрон-бозонного взаимодействия для поликристалла $\text{La}_{0,57}\text{Ca}_{0,43}\text{MnO}_3$ (сплошная линия), восстановленная нами с помощью описанного выше метода. Измерения для разных образцов одного и того же состава и для разных контактов с металлическим инжектором приводили к довольно близким значениям константы λ (последнюю определяли интегрированием по энергиям до 100 мэВ), практически совпада-

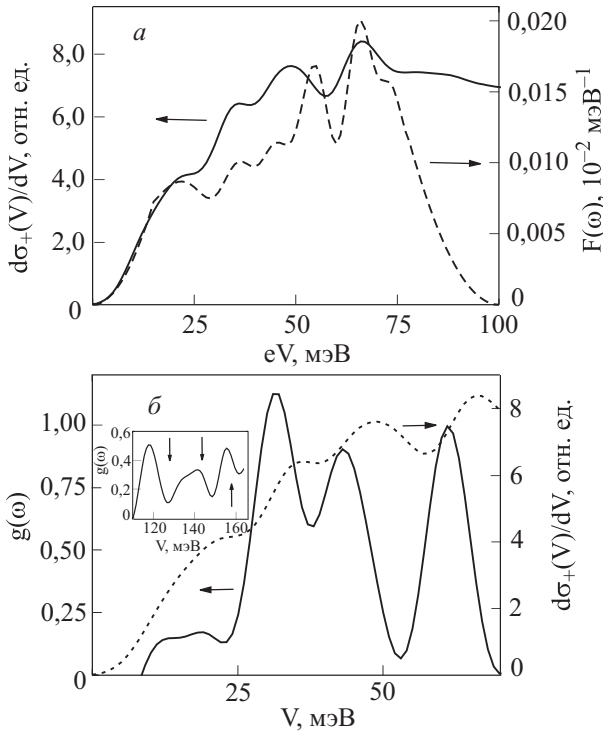


Рис. 1. Экспериментальные результаты для гетероконтакта Ag с поликристаллическим образцом $\text{La}_{0,57}\text{Ca}_{0,43}\text{MnO}_3$: зависимость производной четной части дифференциальной проводимости $d\sigma_+(V)/dV$ от напряжения (—) и спектр колебаний кристаллической решетки монокристалла $\text{La}_{0,625}\text{Ca}_{0,375}\text{MnO}_3$, полученный в нейтронных измерениях [11] (---) (а); восстановленная из нечетной части проводимости функция электрон-бозонного взаимодействия $g(\omega)$ (—) в сравнении с производной $d\sigma_+(V)/dV$ (····) (б). На вставке — спектр $g(\omega)$ при энергиях выше 100 мэВ, стрелками показаны характерные энергии орбитонов в соединении LaMnO_3 [15]. Сопротивление гетероконтакта $R(V=0) = R_0 = 300$ Ом, восстановленная константа электрон-бозонного взаимодействия $\lambda = 0,9$.

ющим положениям основных особенностей функций электрон-бозонного взаимодействия, хотя реконструированные $g(\omega)$ и отличались мелкими деталями. Сравнивая рис. 1,а и 1,б, находим удовлетворительное согласие между особенностями производной четной части проводимости $d\sigma_+(V)/dV$ и восстановленной из нечетной части $\sigma_-(V)$ функцией $g(\omega)$. Систематический сдвиг положения максимумов в $g(\omega)$ по сравнению с неупругим спектром $d\sigma_+(V)/dV$ на 5–10% обусловлен, по-видимому, отмеченной выше аномально малой энергией Ферми манганитов. Укажем особо на достаточно острый пик в функции электрон-бозонного взаимодействия при 61 мэВ. Именно при этих энергиях имеет место ван-хововская сингулярность в магнонных дисперсионных кривых допированных манганитов $\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$ и $\text{La}_{0,75}\text{Ca}_{0,25}\text{MnO}_3$ [12,13], которая хорошо воспроизводится соответ-

ствующими численными расчетами [14]. Поэтому этот максимум, который отсутствует в производной $d\sigma_+(V)/dV$ (рис. 1,а) и фононной плотности состояний [11], мы связываем с неупругим рассеянием туннелирующих электронов на магнонных возбуждениях в объеме ферроманитного металлического манганита. На вставке к рис. 1,б видна дополнительная структура функции $g(\omega)$ при энергиях выше 100 мэВ, которая, как показывает сравнение с результатами работы [15] для соединения LaMnO_3 , видимо, связана с возбуждениями орбитальных коллективных мод в изолирующей прослойке, разделяющей металлический электрод и исследуемый материал.

Для того, чтобы продемонстрировать воспроизводимость получаемых результатов для других манганитов, на рис. 2 приведено сравнение восстановленной функции электрон-бозонного взаимодействия для пленочного образца $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{MnO}_3$ с фононным спектром манганита состава $\text{La}_{0,625}\text{Ca}_{0,375}\text{MnO}_3$ [11]. Согласие двух кривых убедительное. И в данном случае значения константы λ были порядка единицы, что указывает на довольно сильное электрон-фононное взаимодействие в допированных манганитах и согласуется с данными работы [6].

После измерений, результаты которых представлены выше, контакты с соединением $\text{La}_{0,57}\text{Ca}_{0,43}\text{MnO}_3$ подвергались импульсному воздействию высоких напряжений до 1 В, что в соответствии с имеющимися представлениями [1] должно приводить к перераспределению кислородных вакансий в приборьерной области оксидов. Поскольку к металлическому инжектору был приложен отрицательный потенциал, то в результате должно увеличиться число таких вакансий

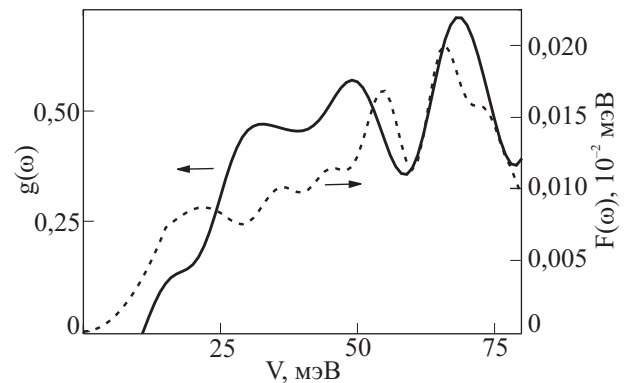


Рис. 2. Восстановленная из нечетной части проводимости функция электрон-бозонного взаимодействия $g(\omega)$ для гетероконтакта Ag с пленочным образцом $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{MnO}_3$ (—) в сравнении со спектром колебаний решетки монокристалла $\text{La}_{0,625}\text{Ca}_{0,375}\text{MnO}_3$, полученной в нейтронных измерениях [11] (····). Сопротивление гетероконтакта $R(V=0) = R_0 = 60$ Ом, восстановленная константа электрон-бозонного взаимодействия $\lambda = 1,2$.

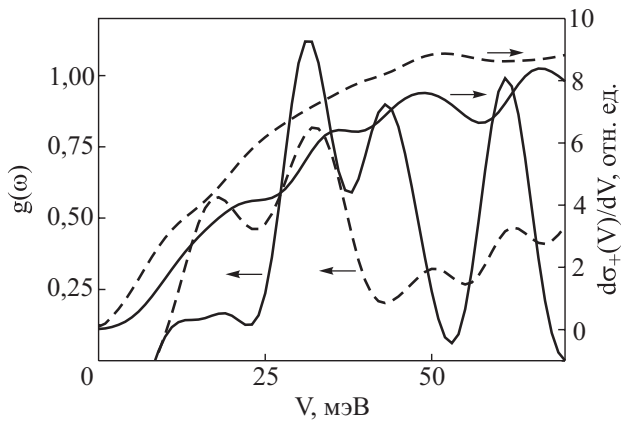


Рис. 3. Кривые $d\sigma_+(V)/dV$ и $g(\omega)$ для гетероконтакта Ag с поликристаллическим образцом легированного манганита $\text{La}_{0,57}\text{Ca}_{0,43}\text{MnO}_3$ до (—) и после (---) воздействия импульсом напряжения величиной 1 В. Сопротивление гетероконтакта до импульсного воздействия $R_0 = 300$ Ом, $\lambda = 0,9$, после импульсного воздействия $R(V=0) = R_0 = 430$ Ом, $\lambda = 1,7$.

в приборьерной области. Штриховой линией на рис. 3 представлена функция электрон-бозонного взаимодействия после воздействия импульса высокого напряжения, а также производная четной части проводимости $d\sigma_+(V)/dV$ (сплошные линии — исходные данные). Наблюдается сглаживание кривых, особенно заметное на производных $d\sigma_+(V)/dV$, которые отражают спектр бозе-возбуждений непосредственно в области интерфейса, увеличение интенсивности этих возбуждений при низких энергиях, что, несомненно, обусловлено разупорядочением образца в области, прилегающей к интерфейсу. На это указывает и рост величины константы электрон-бозонного взаимодействия, который наблюдается одновременно с увеличением сопротивления контакта.

Заклучение

Выполнены исследования спектров возбуждений бозе-типа в наноразмерной окрестности интерфейса металл-легированный манганит. Показано, что положения их основных особенностей мало отличаются от аналогичных характеристик подобных объемных материалов. При воздействии импульса высокого напряжения наблюдается сглаживание соответствующих спектров и рост интенсивности низкочастотных возбуждений как результат структурного разупорядочения образца вблизи интерфейса.

Авторы признательны Ю.Ф. Ревенко (Донецкий ФТИ НАНУ), П. Пжезлупскому и И. Комиссарову (ИФ ПАН) за содействие в изготовлении образцов. Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки Украины (договор ф25/147-2008).

1. R. Waser and M. Aono, *Nature Mater.* **6**, 833 (2007).
2. D.B. Strukov, G.S. Snider, D.R. Stewart, and R.S. Williams, *Nature* **453**, 80 (2008).
3. Н.А. Тулина, *УФН* **177**, 1231 (2007).
4. В.М. Свистунов, М.А. Белоголовский, *Туннельная спектроскопия квазичастичных возбуждений в металлах*, Наукова думка, Киев (1986), гл. 3.
5. Y.-D. Chuang and D.S. Dessau, in: *Colossal Magnetoresistive Manganites*, T. Chatterji (ed.), Springer (2004).
6. T.V. Ramakrishnan, *J. Phys.: Condens. Matter* **19**, 125211 (2007).
7. A. Urushibara, Y. Moritomo, T. Arima, A. Asamitsu, G. Kido, and Y. Tokura, *Phys. Rev.* **B51**, 14103 (1995).
8. M. Huijben, L.W. Martin, Y.-H. Chu, M.B. Holcomb, P. Yu, G. Rijnders, D.H.A. Blank, and R. Ramesh, *Phys. Rev.* **B78**, 094413 (2008).
9. C.R. Leavens, *Solid State Commun.* **55**, 13 (1985).
10. M. Dzero, L. Gorkov, and V. Kresin, *Europhys. J.* **B14**, 459 (2000).
11. C.P. Adams, J.W. Lynn, V.N. Smolyaninova, A. Biswas, R.L. Greene, W. Ratcliff, S-W. Cheong, Y.M. Mukovskii, and D.A. Shulyatev, *Phys. Rev.* **B70**, 134414 (2004).
12. J. Zhang, F. Ye, H. Sha, P. Dai, J.A. Fernandez-Baca, and E.W. Plummer, *J. Phys.: Condens. Matter* **19**, 315204 (2007).
13. F. Ye, D. Pencheng, J.A. Fernandez-Baca, D.T. Adroja, T.G. Perring, Y. Tomioka, and Y. Tokura, *Phys. Rev.* **B75**, 14408 (2007).
14. B.V. Karpenko and A.V. Kuznetsov, *cond-mat/0805.3006* (2008), неопубликовано.
15. E. Saitoh, S. Okamoto, K.T. Takahashi, K. Tobe, K. Yamamoto, T. Kimura, S. Ishihara, S. Maekawa, and Y. Tokura, *Nature* **410**, 180 (2001).

Spectroscopy of boson excitations in the nanoscale vicinity of metal-doped manganite interface

V.M. Svistunov, V.N. Leonova, M.A. Belogolovskii, M.A. Obolensky, T. Endo, and H. Szymczak

The tunneling experimental data on Bose-type quasi-particle excitation spectra in the nanoscale region at the surface of doped manganites, which is immediately adjacent to the metal — oxide interface, are presented. Comparison of these results with the known literature data for corresponding bulk samples indicates that the properties of complex oxides of manganese near the interface do not differ essentially from those in the bulk. It is found that a high-voltage impulse results in a smoothing of the spectra and a growth of the intensity of low-frequency excitations due to the structural disorder of the sample in the nearest vicinity of the interface.

PACS: 75.47.Lx Manganites;
73.43.Lp Collective excitations.

Keywords: electron-boson interaction, heterocontacts, doped manganites, Bose-type excitations.