

Влияние изотоп-замещения O^{16} на O^{18} на оптические свойства пленок $(La_{1-x}Pr_x)_{0,7}Ca_{0,3}MnO_3$

А. В. Телегин, А. Г. Милехин

Исследовано влияние изотоп-замещения ионов O^{16} – O^{18} на фоновые спектры плёнок $(La_{1-x}Pr_x)_{0,7}Ca_{0,3}MnO_3$ с разным уровнем легирования ионами Pr^{3+} с помощью оптической спектроскопии и методов комбинационного рассеяния света (КРС).

Ключевые слова: изотоп-замещение, оптическая спектроскопия, отражение света, комбинационное рассеяние света, манганиты, тонкие пленки, магнитосопротивление.

The investigations of phonon spectra were performed on oxygen-isotope substituted $(La_{1-x}Pr_x)_{0,7}Ca_{0,3}MnO_3$ films by the Raman and Optical spectroscopy.

Keywords: isotope substitution, spectroscopy, reflectance, Raman effect, manganite, thin film, magnetoresistance.

Введение

Гигантский изотопический сдвиг температуры Кюри в манганитах лантана впервые был открыт Zhao и др. [1]. Замещение ионов кислорода O^{16} на изотоп O^{18} в манганитах $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ приводит к снижению температуры ферромагнитного перехода более чем на 20 К, что обусловлено усилением электрон-фононного взаимодействия. Более сильный изотоп-эффект можно ожидать в легированных манганитах лантана, в которых наряду с магнитным имеет место зарядовое упорядочение, сопровождающееся искажением решетки. Это должно найти отклик в оптических свойствах таких материалов. Поэтому детальное изучение влияния изотоп-эффекта на оптические свойства пленок манганитов с разным уровнем легирования представляет большой интерес.

Цель работы — изучение фононного спектра в изотоп-замещенных по кислороду (O^{16} – O^{18}) тонких эпитаксиальных пленках манганитов лантана с изовалентным легированием.

Методика проведения исследований

Объекты исследования — составы с изовалентным замещением лантана $(La_{1-x}Pr_x)_{0,7}Ca_{0,3}MnO_3$

($x = 0, 0,25, 0,75, 1$) в ориентации (001), толщиной 300 нм, выращенные методом химического осаждения из паров металлоорганических соединений (МOCVD) на подложке $SrTiO_3$. Фононный спектр пленок был изучен методом ИК-спектроскопии и спектроскопии КРС. ИК-спектры отражения исследованы с помощью Фурье-спектрометра Bruker IFS-113v в широком спектральном интервале с разрешением $1-2\text{ см}^{-1}$. Спектры КРС изучены в геометрии обратного рассеяния света с помощью спектрометра Horriba T64000. Образцы облучали возбуждающей линией Ar^+ лазера Spectra Physics Stabilite 2017 с длиной волны 514,5 нм мощностью $P = 20\text{ мВт}$.

Результаты исследований

На рис. 1а представлены спектры отражения пленок $(La_{1-x}Pr_x)_{0,7}Ca_{0,3}MnO_3$, измеренных при комнатной температуре. Наблюдаются три линии при 550, 400 и 200 см^{-1} , которые связаны соответственно с колебаниями Mn иона внутри кислородного октаэдра, колебаниями ионов Mn и O^- в направлении перпендикулярном к плоскости колебаний других O-ионов, и с “внешними” колебаниями катионов (La/Ca/Pr) относительно кислородного октаэдра MnO_6 [2]. Наблюдаемые в спектрах линии достаточно

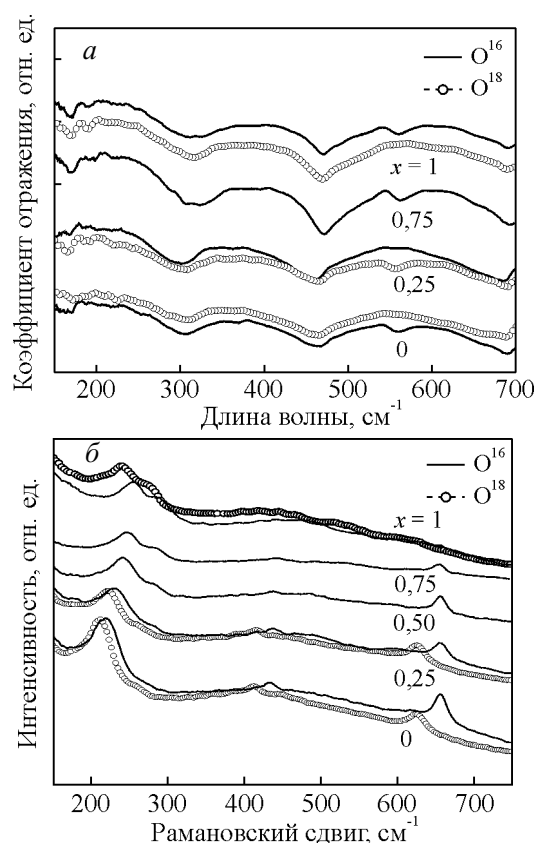


Рис. 1. *a* — спектры отражения пленок $(\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x)_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$, где $0 \leq x \leq 1$, *b* — спектры КРС сдвиг фоновых мод пленок без изотоп-замещения (сплошные линии) и с изотоп-замещением O^{18} (символы).

широкие, что, возможно, обусловлено нестехиометрией пленок по кислороду и/или влиянием подложки. Рост концентрации ионов Pr^{3+} не приводит к появлению новых линий или сдвигу существующих в спектрах отражения пленок. Рост интенсивности линий при 400 и 550 см^{-1} предположительно отражает искажение геометрии октаэдра MnO_6 за счет уменьшения среднего радиуса катиона в А-позиции. Спектры отражения пленок с изотоп-замещением повторяют форму спектра незамещенных пленок для всех концентраций ионов Pr , то есть геометрия октаэдра MnO_6 меняется слабо, что не согласуется с данными спектров КРС пленок $(\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x)_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$, измеренных при комнатной температуре (рис. 1б). В спектрах можно выделить три линии при 240, 650 и 450 см^{-1} . С ростом концентрации ионов Pr линия при 240 см^{-1} уширяется и смещается в область больших частот. При $x \geq 0,5$ разрешается дополнительная линия при 280 см^{-1} , но пропадает линия в области 650 см^{-1} , что может быть связано с изменением структурного и магнитного упорядочения в пленках $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ ($x = 1$) и $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ ($x = 0$) [4, 5]. Частоты

наблюдаемых мод в спектрах КРС пленок с изотоп-замещением сдвинуты в низкочастотную область на 10^{-15} см^{-1} относительно соответствующих значений для незамещенных пленок. Сдвиг мод при изотоп-замещении свидетельствует о том, что они связаны с колебаниями атомов кислорода. Как известно из [3], изотоп-замещение приводит к смещению частоты фоновой моды, отвечающей за кислородные колебания, на величину порядка $(m_{\text{O}^{16}}/m_{\text{O}^{18}})^{-1/2} \approx 6 \%$, где $m_{\text{O}^{16}}$ и $m_{\text{O}^{18}}$ массы ионов изотопов кислорода. В нашем случае сдвиг линий мод в спектрах КРС составляет $\sim 5 \%$, что соответствует степени замещения кислорода $\sim 80 \%$, совпадающей с расчетной величиной [6]. В спектрах КРС пленок $(\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x)_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$, измеренных при температуре до 80 К, кроме уменьшения интенсивности линий, связанного с экранирующим действием носителей заряда, в пределах погрешности эксперимента не обнаружено каких-либо особенностей.

Таким образом, при замещении ионов La на ионы Pr меняется кристаллическая структура пленок, что проявляется в спектрах КРС. Кроме того, отклонение от кислородной стехиометрии, эпитаксиальные напряжения в пленках, в отличие от изотоп-замещения, играют слабую роль в положении фоновых пиков высококачественных эпитаксиальных пленок манганитов на разных подложках.

Выводы

Изучен фоновый спектр эпитаксиальных пленок $(\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x)_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ ($0 \leq x \leq 1$) с изотоп-замещением ионов O^{16} на ионы O^{18} . Получено, что по сравнению со спектрами отражения в ИК-области, наблюдаемый только в спектрах КРС сдвиг фоновых мод при замещении ионов La^{3+} ионами Pr^{3+} и при изотоп-замещении связан со структурными искажениями геометрии кислородного октаэдра MnO_6 . Показано, что методы комбинационного рассеяния света являются более эффективным инструментом для оценки эффективности изотоп-замещения и уровня легирования в пленках манганитов по сравнению с оптической спектроскопией.

Работа была проведена при поддержке программы ОФН РАН № 12-Т-2-1005 и совместной программы УрО РАН и ДВО РАН, с использованием оборудования НОЦ "Нанотехнологии" БФУ им. И. Канта и НОЦ НГУ.

Литература

1. Zhao Guo-meng, Hunt M.B., Keller H. Strong oxygen-mass dependence of the thermal-expansion coefficient in

- the manganites $(La_{1-x}Ca_x)_{1-y}Mn_{1-y}O_3$. Phys. Rev. Lett., 1997, v. 78, p. 955 – 958.
2. Kim K.H., J.Y., Choi H.S. et al. Frequency shifts of the internal phonon modes in $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$. Phys. Rev. Lett., 1996, v. 77, p. 1877 – 1880.
 3. Iliev M.N., Hadjiev V.G., Litvinchuk A.P. et al. Multiple-order Raman scattering from rare-earth manganites: Oxygen isotope and rare-earth substitution effects. Phys. Rev. B, 2007, v. 75, p. 064303 (5 pages).
 4. Dagotto E. Nanoscale phase separation and colossal magnetoresistance. Springer-Verlag. Berlin, 2002, October, p. 449.
 5. Ziese M. Extrinsic magnetotransport phenomena in ferromagnetic oxides. Rep.Prog.Phys., 2002, v. 65, p. 143 – 249.
 6. Gorbenko O.Yu., Kaul A.R., Babushkina N.A. et al. Colossal isotope shift of the metal-insulator transition temperature in epitaxial thin films of $LaPrCaMnO_3$. Aust. J. Phys., 1999, v. 52, p. 269 – 278.

Статья поступила в редакцию 17.11.2011 г.

Телегин Андрей Владимирович — Институт физики металлов УрО РАН, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник. Специалист в области магнетизма и спектроскопии сплавов легированных магнитных полупроводников. E-mail: telegin@imp.uran.ru.

Милехин Александр Германович — Институт физики полупроводников СО РАН, доктор физико-математических наук, ведущий научный сотрудник. Специалист в области оптической спектроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния света полупроводниковых наноструктур. E-mail: milekhin@thermo.isp.nsc.ru.