

УДК 537.22,537.63

ВЫСОКОПРОВОДЯЩИЙ СЛОЙ НА ГРАНИЦЕ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКА BaSrTiO_3 И ФЕРРОМАГНЕТИКА LaMnO_3

© 2019 г. Д. П. Павлов^{1, *}, Т. С. Шапошникова¹, А. О. Чибирев¹,
Ю. И. Головкин², В. М. Мухортов², Р. Ф. Мамин¹

¹Казанский физико-технический институт имени Е.К. Завойского – обособленное структурное подразделение
Федерального государственного бюджетного учреждения науки “Федеральный исследовательский центр
“Казанский научный центр Российской академии наук”, Казань, Россия

²Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр
Южный научный центр Российской академии наук, Ростов-на-Дону, Россия

*E-mail: dmitry.p.pavlov@gmail.com

Поступила в редакцию 20.06.2019 г.

После доработки 20.07.2019 г.

Принята к публикации 27.08.2019 г.

Исследованы свойства гетероструктуры $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3/\text{LaMnO}_3$ в случае, когда LaMnO_3 и $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$ наносятся в виде пленок на подложку SrTiO_3 . В этом случае высокопроводящее состояние не обнаружено. В образцах гетероструктуры $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3/\text{LaMnO}_3$ в “обычной” архитектуре, когда пленка $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$ наносится на монокристаллический образец LaMnO_3 , обнаружено влияние магнитного поля на температурное поведение сопротивления.

DOI: 10.1134/S0367676519120196

ВВЕДЕНИЕ

Открытие проводимости на интерфейсах различных непроводящих и неметаллических оксидов вызвало большой интерес исследователей [1–7]. Появление квазидвумерного электронного газа (q2DEG) в таких системах обусловлено перестройкой электронной структуры. Перовскиты с химической формулой ABO_3 с катионами А и В представляют собой набор чередующихся слоев АО и BO_2 . Интерфейс двух различных перовскитов, в которых оба элемента А и В по обе стороны интерфейса имеют разные валентные состояния, приводит к разрывам полярности. Охтомо и Ванг [1] обнаружили различное электронное поведение тонких пленок LaAlO_3 , напыленных на SrTiO_3 , в зависимости от того, какой слой SrO или TiO_2 был верхним. Первый интерфейс был изолятором, а второй – проводником *n*-типа. Разрывы полярности могут быть описаны либо $(\text{SrO})^0-(\text{AlO}_2)^-$, либо $(\text{TiO}_2)^0-(\text{LaO})^+$ последовательностями. Аналогичное поведение было обнаружено для интерфейса $\text{KTaO}_3/\text{SrTiO}_3$ [4]. Двумерный электронный газ наблюдался также в гетероструктурах [5] $\text{NdAlO}_3/\text{SrTiO}_3$, $\text{PrAlO}_3/\text{SrTiO}_3$, $\text{NdGaO}_3/\text{SrTiO}_3$, а также в $\text{LaGaO}_3/\text{SrTiO}_3$ [6].

Кроме повышенной плотности заряда на интерфейсах можно ожидать появления магнитных состояний. В работе [3] было показано, что на гра-

нице между немагнитными изолирующими перовскитами SrTiO_3 и LaAlO_3 можно индуцировать магнетизм. Было обнаружено большое отрицательное магнитосопротивление интерфейса, а также логарифмическая температурная зависимость сопротивления. Описание магнитных свойств интерфейсов и прогресс в экспериментальных и теоретических исследованиях представлен в недавнем обзоре [8].

В данной работе было исследовано поведение сопротивления гетероструктуры $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3/\text{LaMnO}_3$ для двух типов архитектуры гетероструктуры: в пленочной реализации, когда пленки LaMnO_3 и $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$ последовательно наносятся на подложку SrTiO_3 и в “обычной” архитектуре гетероструктуры, когда сегнетоэлектрическая пленка $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$ наносится на монокристалл LaMnO_3 . Показано существование высокопроводящего слоя в присутствии и отсутствии магнитного поля в “обычной” архитектуре гетероструктуры, и сильное влияние магнитного поля на высокопроводящее состояние.

ОПИСАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТА

В нашей работе измерения проводились на нескольких видах образцов. Мы использовали монокристаллы и монокристаллические пленки LaMnO_3 (LMO). Массивный монокристалл LMO

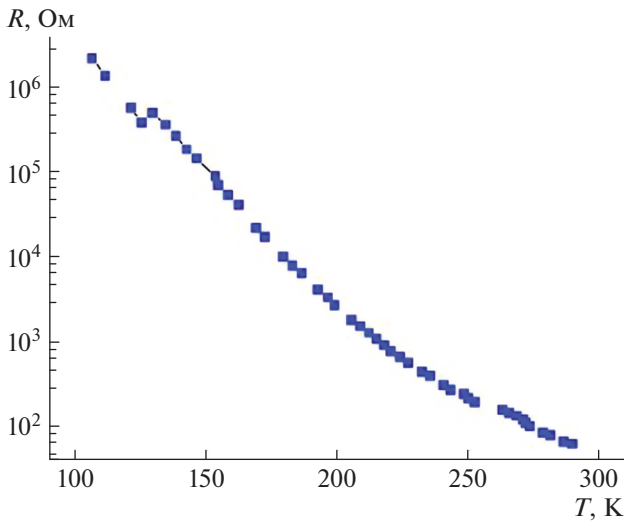


Рис. 1. Температурная зависимость сопротивления $R(T)$ монокристалла LaMnO_3 .

был выращен методом бестигельной зонной плавки с радиационным нагревом. Затем из него поперек оси c были вырезаны плоские образцы в форме тонких параллелепипедов. Таким образом, ось c монокристаллических образцов LMO была направлена поперек плоской ab -поверхности.

После этого на обработанные ab -поверхности монокристаллов LMO методом магнетронного распыления были нанесены эпитаксиальные пленки $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$ (BST). Толщина слоя BST составляла 350 нм. Режимы нанесения пленок BST были отработаны таким образом, что не происходило легирования подложек элементами, входящими в состав пленок [9]. Поэтому можно быть уверенным, что наблюдаемые нами эффекты не связаны с внедрением посторонних элементов, например, Sr, в приповерхностные слои монокристалла LMO. Так были получены образцы второго типа – монокристаллы LMO с напыленной пленкой сегнетоэлектрика $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$. Рентгеноскопические измерения показали, что для этих образцов ось c пленки BST, вдоль которой направлена спонтанная электрическая поляризация сегнетоэлектрика, направлена перпендикулярно плоскости пленки. Таким образом, направление спонтанной поляризации сегнетоэлектрической пленки совпадает с направлением c -оси монокристалла LMO. Это обусловлено соотношением элементарных ячеек монокристалла и пленки. Для этого типа образцов подложка LMO является сжимающей по отношению к пленке BST [8]. Толщина эпитаксиальной пленки BST равна 350 нм, длина, ширина и толщина манганита лантана равны 6, 4 и 0.6 мм, соответственно. BST является ионным соединением, не растворим в воде и обладает значительной механической прочно-

стью. Другой тип исследованных образцов (образцы BLS) – это двухслойные тонкие пленки $\text{LaMnO}_3/\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$, нанесенные на монокристаллические подложки SrTiO_3 .

Рентгено-дифрактометрические исследования образцов BLS были проведены на рентгеновском дифрактометре ДРОН-4-07 (Cu $K\alpha$ излучение). Для получения структурных характеристик использовался метод ω - 2θ съемки, который позволяет получать информацию от плоскостей, параллельных поверхности образца. Соединение LaMnO_3 имеет орторомбическую ячейку с параметрами $a = 0.5532$ нм, $b = 0.5722$ нм и $c = 0.7699$ нм. $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$ имеет тетрагональную ячейку: $a = b = 0.3975$ нм и $c = 0.3989$ нм. SrTiO_3 имеет кубическую ячейку $a = b = c = 0.3905$ нм.

Проводящие свойства полученных образцов были исследованы четырехзондовым методом без магнитного поля и в присутствии магнитного поля в интервале температур $85 \leq T \leq 295$ К. При этом электроды припаивались к боковым поверхностям образцов.

РЕЗУЛЬТАТЫ

На рис. 1 представлены результаты измерений четырехзондовым методом электросопротивления $R(T)$ образца LMO. Электрический ток протекал в плоскости образца перпендикулярно c -оси монокристалла LMO. Как видно из рисунка, электросопротивление имеет термоактивационную зависимость, характерную для полупроводникового типа проводимости, и соответствует поведению электросопротивления LMO, измеренному на аналогичных образцах [7].

Затем мы попытались провести измерения температурной зависимости сопротивления образца BLS четырехзондовым методом. Для образца BLS, для которого подложка являлась (001) срезом кристалла SrTiO_3 , было установлено, что в температурном диапазоне от 170 до 77 К, величина тока через образец была на границе и ниже чувствительности измерительного прибора. Это означает, что сопротивление образца выше входного сопротивления мультиметра. Это связано с тем, что сопротивление верхней сегнетоэлектрической пленки и подложки велико, поскольку SrTiO_3 и BaSrTiO_3 – диэлектрики с удельным сопротивлением порядка 10^{11} Ом · см (для SrTiO_3). Сопротивление пленки LaMnO_3 относительно велико, поскольку толщина слоя LaMnO_3 порядка 10 нм, что в 10^5 раз меньше толщины монокристалла LMO. Поэтому и сечение для тока меньше в 10^5 раз по сравнению с монокристаллом. Это, по оценке, дает сопротивление слоя LaMnO_3 порядка 10^7 Ом. Значит для надежного детектирования существования высокопроводящего слоя было бы доста-

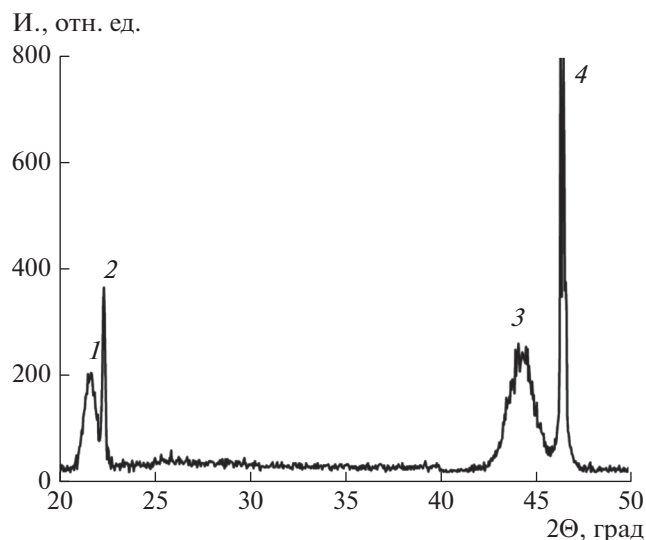


Рис. 2. Фрагмент рентгенограммы двухслойной пленки $\text{LaMnO}_3/\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$ на монокристаллической подложке (001) SrTiO_3 (STO): 1 – (001) BST; 2 – (001) STO; 3 – (002) BST; 4 – (002) STO.

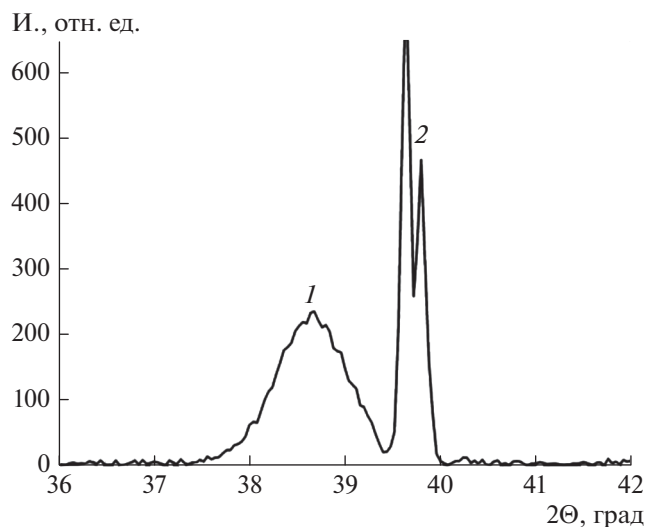


Рис. 3. Фрагмент рентгенограммы двухслойной пленки $\text{LaMnO}_3/\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$ на монокристаллической подложке (111) SrTiO_3 (STO): 1 – (111) BST; 2 – (111) STO.

точно того, чтобы, начиная с определенной температуры, сопротивление образца уменьшилось хотя бы до величины порядка 10^7 Ом. В результате в температурном диапазоне от 170 до 77 К сопротивление является очень высоким, а вблизи комнатной температуры показывает обычную для полупроводников активационную зависимость. Поэтому не удастся обнаружить высокопроводящую область.

На рис. 2 показан фрагмент рентгенограммы двухслойной пленки $\text{LaMnO}_3/\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$ (BLS) на монокристаллической подложке (001) SrTiO_3 . В данном образце в качестве подложки используется (001) срез монокристалла SrTiO_3 . При рентгенодифрактометрическом исследовании пленки LaMnO_3 , нанесенной на (001) SrTiO_3 установлено, что плоскости (001) перовскитовой ячейки LaMnO_3 параллельны плоскости (001) подложки. В двухслойной структуре $\text{LaMnO}_3/\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$ плоскости (001) BST параллельны плоскости (001) подложки, так как на рентгенограмме (см. рис. 2) присутствуют только отражения (00L) от пленки BST и подложки SrTiO_3 . В пленке BST параметр с элементарной ячейки равен 0.4079 нм, что больше значения параметра $c = 0.3989$ нм для объемного материала $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$. Это свидетельствует о наличии двумерных сжимающих напряжений в плоскости подложки.

При рентгенодифрактометрическом исследовании пленки LaMnO_3 , нанесенной на (111) SrTiO_3 , установлено (см. рис. 3), что плоскость (111) перовскитовой ячейки LaMnO_3 параллельна плос-

кости (111) подложки. В двухслойной структуре BLS плоскости (111) BST также параллельны плоскости (111) подложки, так как на рентгенограмме (см. рис. 3) присутствуют только отражения (111) от пленки BST и подложки SrTiO_3 . В пленке BST межплоскостное расстояние $d_{111} = 0.2327$ нм, которое больше значения 0.2298 нм для объемного материала BST. Это также свидетельствует о наличии двумерных сжимающих напряжений в плоскости подложки. Относительно размытые рефлексы от пленок BST в обоих случаях свидетельствуют о том, что пленки являются не идеально однородными, так как подложки SrTiO_3 были недостаточно хорошего качества.

Так как нам не удалось обнаружить высокопроводящее состояние в пленочной реализации гетероструктуры $\text{LaMnO}_3/\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$, мы исследовали влияние магнитного поля на свойства гетероструктуры $\text{LaMnO}_3/\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$ в “обычной” архитектуре. Измерения в магнитном поле производились следующим образом. Сначала образец охлаждался до температуры жидкого азота. Затем к нему прикладывалось магнитное поле, а потом образец нагревался в магнитном поле. В процессе нагревания измерялась зависимость сопротивления от температуры. На рис. 4 представлены результаты измерений электросопротивления для этого случая, выполненные четырёхзондовым методом. В этом образце ось c сегнетоэлектрической пленки BSTO перпендикулярна плоскости пленки, поэтому поляризация в пленке направлена перпендикулярно плоскости интерфейса. Электросопротивление образца при высоких темпера-

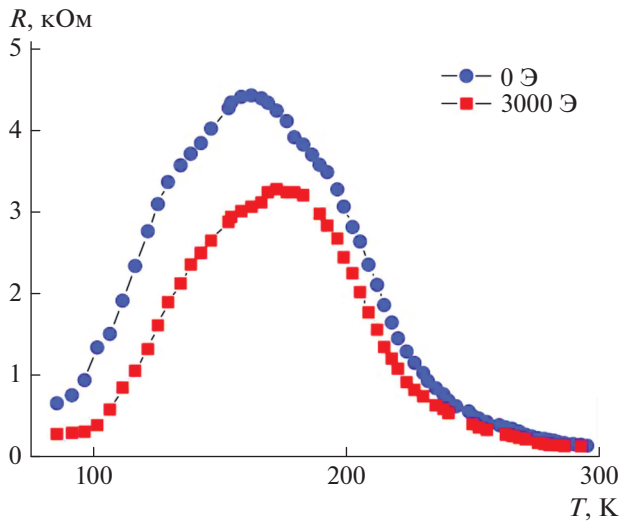


Рис. 4. Температурная зависимость сопротивления $R(T)$ гетероструктуры $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3/\text{LaMnO}_3$ с толщиной сегнетоэлектрической пленки $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$ 350 нм на монокристалле LaMnO_3 — до и после приложения магнитного поля 3000 Э.

турах проявляет поведение, подобное активационному, а при температурах ниже 165 К переходит к режиму, характерному для металлического поведения [7]. Из рис. 4 видно, что общее электросопротивление образца меньше в несколько раз на всем температурном интервале измерений, чем электросопротивление, которое было у образца монокристалла LMO без пленки сегнетоэлектрика (см. рис. 1). Резкое понижение сопротивления при низких температурах ($T < 165$ К) свидетельствует, по нашему мнению, о переходе в состояние с $q2\text{DEG}$ [7]. На рис. 4 показаны результаты измерений электросопротивления образца в нулевом магнитном поле, а также в магнитном поле 3000 Э, направленном вдоль оси c монокристалла LMO, то есть перпендикулярно плоскости интерфейса.

Из рис. 4 видно, что в магнитном поле сохраняется немонотонный характер зависимости сопротивления от температуры. При приложении магнитного поля величина сопротивления особенно сильно уменьшается в низкотемпературной области, и максимум сопротивления смещается в область высоких температур. Отметим, что температурная зависимость сопротивления образца, измеренная в нулевом поле, полученная сразу после измерения в ненулевом поле, не повторяет первоначальную температурную зависимость сопротивления, полученную в начале измерений без поля. Поэтому наблюдаемое влияние магнитного поля является необратимым, так как после снятия магнитного поля температурное по-

ведение сопротивления остается таким же как в присутствии магнитного поля.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Мы полагаем, что в нашем образце с “обычной” архитектурой гетероструктуры электрический ток течет по трем параллельным слоям с различными проводящими свойствами: по слою монокристалла LMO с характерным поведением электросопротивления $R(T)$ (рис. 1), по слою сегнетоэлектрика с очень большим сопротивлением (тока практически нет) и по слою с высокой плотностью носителей и с металлическим поведением сопротивления вблизи интерфейса. Эта приграничная с интерфейсом область в LMO имеет характерные размеры порядка 10 нм. Сопротивление R_S этого проводящего слоя при температуре жидкого азота в отсутствие магнитного поля имеет величину порядка 200–400 Ом [7].

Появление высокопроводящего слоя и влияние магнитного поля на его свойства объясняется следующим образом. В гетероструктуре BSTO/LMO существует сегнетоэлектрическая поляризация, связанная со сдвигом атомов Ti^{4+} из центра симметрии кислородного октаэдра в BSTO. Ключевым фактором для появления проводящего слоя является направление поляризации в сегнетоэлектрике в плоскости интерфейса. Когда поляризация направлена перпендикулярно к интерфейсу, возникает экранирование поляризации на интерфейсе. Иными словами, когда происходит обрыв поляризации, так называемая поляризационная катастрофа, появляется большой электрический потенциал. Чтобы экранировать этот потенциал, на интерфейсе собирается заряд. Таким путем сегнетоэлектрическая поляризация пленки индуцирует возникновение заряда на интерфейсе.

Аналогичным образом может возникать область повышенной концентрации носителей заряда в случае пленочной конфигурации построения гетероструктуры. В этом случае сопротивление пленки LaMnO_3 гораздо больше, чем сопротивление монокристалла LaMnO_3 , поэтому можно ожидать, что квазиметаллическое поведение можно будет наблюдать при достаточно высоких температурах. В этом случае следует научиться получать однородные сегнетоэлектрические пленки BSTO.

Кроме того, система BSTO/LMO интересна тем, что LaMnO_3 является антиферромагнетиком, но при легировании (например, при замещении атомов La атомами Sr) $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ переходит в металлическое состояние, которое является ферромагнитным за счет косвенного ферромагнитного обменного взаимодействия через носители тока. Поэтому мы полагаем, что увеличение числа носителей на интерфейсе может привести к локальному ферромагнитному состоянию и появлению магни-

торезистивных свойств в системе с q2DEG. Таким образом, в гетероструктуре BSTO/LMO возникает возможность изменения проводимости под действием магнитного поля.

Одним из возможных источников уменьшения сопротивления образца в магнитном поле может являться следующий процесс [3]. Поперечное сечение рассеяния электронов проводимости на локализованных магнитных моментах зависит от относительной ориентации спинов. Если прикладывается магнитное поле, то спин-флип рассеяние (рассеяние электрона с переворотом спина) на локализованных моментах подавляется на уровне Ферми из-за конечного зеемановского расщепления между уровнями энергии для спина-вверх и спина-вниз. То есть в ненулевом магнитном поле подавляется рассеяние электронов, в результате сопротивление будет падать.

ВЫВОДЫ

В работе исследовано температурное поведение сопротивления гетероструктур $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3/\text{LaMnO}_3$ как в пленочной конфигурации, так и в “обычной” архитектуре гетероструктуры. В пленочной конфигурации наблюдалось высокое сопротивление всей гетероструктуры. В этом случае высокопроводящее состояние не образуется. Как показал анализ рентгеновских измерений, пленки $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$ получаются не идеально однородными, так как подложки SrTiO_3 были недостаточно хорошего качества. Так как пленка сегнетоэлектрика получилась неоднородной, высокопроводящее состояние не образуется. Поэтому при продолжении поисков q2DEG состояний в этом направлении надо следить за качеством подложек.

В “обычной” конфигурации гетероструктуры $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3/\text{LaMnO}_3$ при температурах ниже 165 К наблюдается существование высокопроводящего состояния. При приложении магнитного поля к этой гетероструктуре наблюдается, что сопротивление в низкотемпературной области уменьшается, и максимум в температурной зависимости сопротивления гетероструктуры сдвигается в область более высоких температур, что свидетельствует об увеличении проводимости интерфейса. Мы полагаем, что это связано с наличием элементов магнитного порядка на интерфейсе.

Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда (проект № 18-12-00260).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ohtomo A., Hwang H.Y.* // Nature. 2004. V. 427. P. 423.
2. *Thiel S., Hammerl G., Schmehl A. et al.* // Science. 2006. V. 313. P. 1942.
3. *Brinkman A., Huijben M., Van Zalk M. et al.* // Nat. Mater. 2007. V. 6. P. 493.
4. *Kalabukhov A., Gunnarsson R., Borjesson J. et al.* // Phys. Rev. B. 2007. V. 75. Art. № 121404.
5. *Annadi A., Putra A., Liu Z. et al.* // Phys. Rev. B. 2012. V. 86. Art. № 085450.
6. *Perna P., Maccariello D., Radovic M. et al.* // Appl. Phys. Lett. 2010. V. 97. Art. № 152111.
7. *Павлов Д.П., Пианзина И.И., Мухомтов В.М. и др.* // Письма в ЖЭТФ. 2017. Т. 106. № 7. С. 440; *Pavlov D.P., Piyanzina I.I., Garifullin I.A. et al.* // JETP Lett. 2017. V. 106. № 7. P. 460.
8. *Hellman F., Hoffmann A., Tserkovnyak Y. et al.* // Rev. Mod. Phys. 2017. V. 89. Art. № 025006.
9. *Basletic M., Maurice J.-L., Carrétero C. et al.* // Nat. Mater. 2008. V. 7. P. 621.