

05.3

## **Переход металл—изолятор в эпитаксиальных пленках манганитов LaMnO<sub>3</sub>, выращенных магнетронным распылением**

© И.В. Борисенко, М.А. Карпов, Г.А. Овсянников

Институт радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН, Москва  
НИУ Московский физико-технический институт, Долгопрудный  
Chalmers University of Technology, S-41296, Gothenburg, Sweden  
E-mail: iwert@mail.ru

Поступило в Редакцию 20 июня 2013 г.

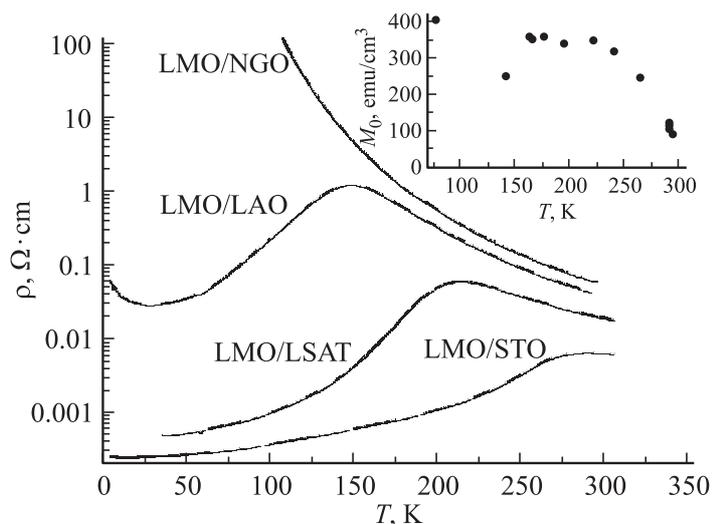
Обнаружено, что тонкие пленки манганита LaMnO<sub>3</sub>, выращенные методом высокочастотного магнетронного распыления при высоком давлении на подложках с кубической симметрией кристаллической структуры, испытывают переход металл—изолятор, в то время как для орторомбических подложек LaMnO<sub>3</sub> остается в диэлектрическом состоянии. Исследованы зависимости параметров этого перехода от величины и симметрии механических напряжений, возникающих при эпитаксиальном росте пленки LaMnO<sub>3</sub> на различных подложках. Исследована зависимость резистивных свойств пленок LaMnO<sub>3</sub> на подложке SrTiO<sub>3</sub> от их толщины. Показано, что наличие избыточного кислорода с замещением в системе катионов может существенно влиять на соотношение концентраций ионов Mn<sup>4+</sup>/Mn<sup>3+</sup> в пленке и приводить к появлению перехода металл—изолятор.

Активное изучение манганитов ведется в связи с их возможным применением при создании функциональных элементов электроники и спинтроники, что обусловлено их необычными свойствами — колос-

сальным магнитосопротивлением, тесной связью между ферромагнетизмом и проводимостью [1], а также высокой спиновой поляризацией электронов проводимости [2]. Отличительной чертой манганитов вида  $\text{La}_{0.66}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$  является существование перехода металл–изолятор при температуре, которая с точностью в несколько градусов совпадает с температурой перехода в ферромагнитное состояние. Формирование магнитной фазы в манганитах существенно зависит от величины и симметрии механических искажений, которые могут быть либо созданы внешним воздействием, либо внесены при эпитаксиальном росте пленок [3]. Монокристаллы манганитов состава  $\text{LaMnO}_3$  (LMO) являются моттовскими изоляторами и антиферромагнетиками с температурой Нееля 140 К. Однако тонкие эпитаксиальные пленки LMO часто обнаруживают ферромагнитный переход при температурах 100–150 К, оставаясь при этом в диэлектрическом состоянии [4]. При этом слабые отклонения состава LMO от стехиометрического, например при дефиците La, могут приводить к появлению ферромагнитного состояния и перехода металл–изолятор [5]. Целью данной работы было исследование влияния механических напряжений, возникающих при эпитаксиальном росте пленок  $\text{LaMnO}_3$ , на их электрофизические и магнитные свойства.

В ходе работы были изготовлены эпитаксиальные пленки LMO толщиной от 4 до 40 nm на подложках с двумя типами кристаллической симметрии — кубической (001) $\text{LaAlO}_3$  (LAO), (001) $\text{SrTiO}_3$  (STO) и (001)LSAT ( $(\text{LaAlO}_3)_{0.3}(\text{Sr}_2\text{AlTaO}_6)_{0.7}$ ) и орторомбической (110) $\text{NdGaO}_3$  (NGO). Все образцы изготавливались методом магнетронного высокочастотного распыления мишени при высоком давлении кислорода. Рост пленок производился при температуре подложки 760°C в смеси  $\text{O}_2$  и Ar при давлении 0.15 mBar с последующим охлаждением в атмосфере кислорода. На пленках формировались платиновые контакты, и четырехточечным методом измерялось их сопротивление в интервале температур от 4.2 до 300 К. Магнитные свойства пленок были исследованы при помощи метода магнитного резонанса на спектрометре Bruker ER-200 на частоте 10 GHz в полях до 4 kOe. Кристаллическая структура пленок изучалась методом рентгеновской дифрактометрии.

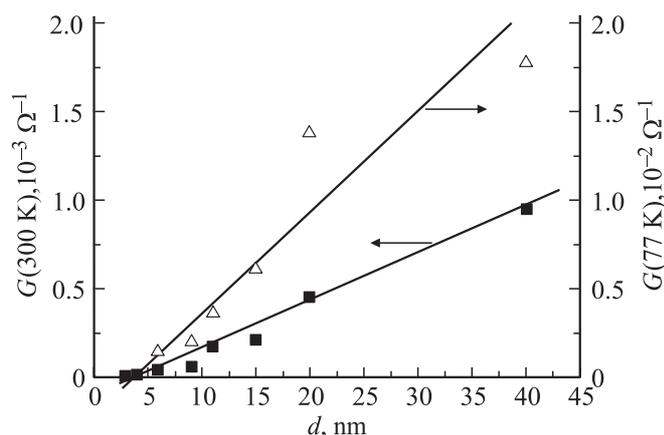
При измерении температурных зависимостей сопротивления в пленках LMO на кубических подложках LAO и LSAT был обнаружен переход из металлического состояния ( $d\rho/dT > 0$ ) в диэлектрическое



**Рис. 1.** Зависимость сопротивления от температуры пленок  $\text{LaMnO}_3$  толщиной 11 nm, выращенных на подложках с различной симметрией кристаллической структуры — кубической (001) $\text{LaAlO}_3$ , (001) $\text{SrTiO}_3$  и (001) $\text{LSAT}$  и орторомбической (110) $\text{NdGaO}_3$ . На вставке показана зависимость намагниченности пленки LMO/STO от температуры.

( $d\rho/dT < 0$ ) при температурах в диапазоне 150–300 K (рис. 1). Пик сопротивления наблюдался также на пленках, напыленных на подложки STO. Пик сопротивления сопровождается переходом в ферромагнитное состояние, который наблюдался как смещение резонансного поля в спектре магнитного резонанса от положения 3 kOe, соответствующего парамагнитной фазе, в область низких полей при понижении температуры (см. вставку к рис. 1). В случае, когда постоянное магнитное поле приложено параллельно плоскости подложки, такое смещение происходит вследствие появления анизотропии формы ферромагнитной пленки, из которой можно вычислить величину намагниченности (вставка на рис. 1). Для пленок на орторомбической подложке NGO наблюдался диэлектрический ход сопротивления от температуры во всем диапазоне доступных для измерения сопротивления температур (100–300 K) и для толщин пленки от 5 до 100 nm.

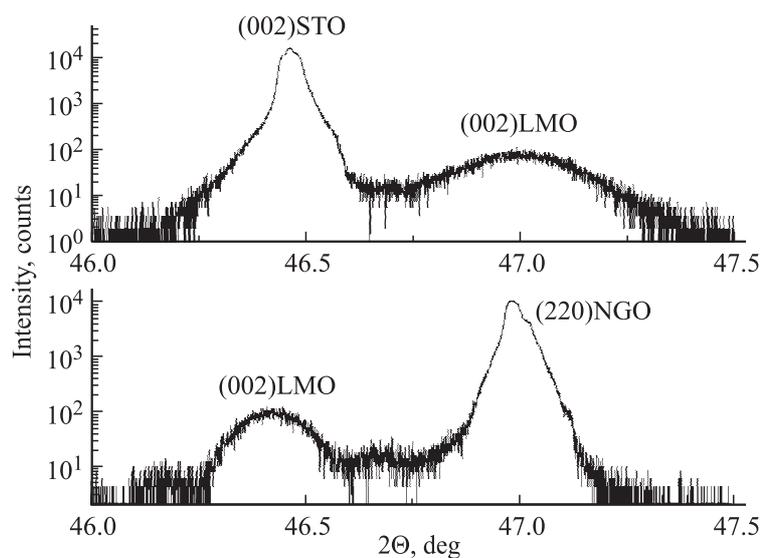
1\* Письма в ЖТФ, 2013, том 39, вып. 23



**Рис. 2.** Зависимость проводимости  $G$  пленок  $\text{LaMnO}_3$  на подложке  $\text{SrTiO}_3$  от толщины при температурах 300 К (квадраты) и 77 К (треугольники). Сплошные линии — аппроксимация линейной зависимостью.

Для определения распределения проводимости по толщине полученных пленок была изготовлена серия образцов на подложке  $\text{STO}$  с толщинами от 4 до 40 нм. Полученная зависимость проводимости  $G$ , вычисленная как обратное сопротивление от толщины, имеет ход, близкий к линейной с отсечкой при толщине 4 нм (рис. 2). Наличие так называемого „мертвого“ слоя на границе пленка–подложка характерно для манганитов различного состава и варьируется по разным данным от 2 до 5 нм [6]. Таким образом, за исключением „мертвого“ слоя распределение проводимости по толщине пленки близко к однородной, и соответственно механизм возникновения металлической проводимости не объясняется легированием пленки LMO за счет диффузии атомов (в данном случае Sr) из материала подложки, поскольку глубина диффузии при эпитаксиальном росте манганитов на подложке  $\text{STO}$  не превышает величины единиц нанометров [7].

Кристаллическая структура пленок LMO исследовалась методом рентгеновской дифрактометрии. В режиме сканирования  $2\theta-\omega$  была определена постоянная решетки LMO в направлении  $[001]$  LMO. Рентгеновские сканы для пленок LMO на подложках  $\text{STO}$  и  $\text{NGO}$  показаны на рис. 3. Результаты структурных исследований образцов



**Рис. 3.** Рентгеновские дифрактограммы, снятые в режиме  $2\theta-\omega$  для пленок LMO на подложках STO и NGO.

Параметры кристаллической структуры пленок LMO

Образец	Симметрия подложки	$c, \text{Å}$	$V, \text{Å}^3$	$\delta$	$T_p, \text{K}$
LMO/NGO(110)	Орторомбическая	3.909	58.19	0.17	–
LMO/LAO(001)	Кубическая	3.862	55.42	–	141
LMO/LSTAT(001)	»	3.905	58.64	0.15	215
LMO/STO(001)	»	3.864	58.92	0.13	290
LMO	–	3.952	61.16	–	–

представлены в таблице. Различие ширин пиков (002) LMO на подложках NGO и STO объясняется разной толщиной пленок LMO, использованных при измерении. Предполагая, что при эпитаксиальном росте для пленок толщиной меньше 40 nm постоянные решетки в плоскости  $ab$  соответствуют постоянным решетки подложки, был вычислен объем элементарной ячейки в псевдокубическом представлении. Для сравнения в таблице также представлены параметры решетки

монокристаллического LMO. Объем ячейки LMO для всех образцов существенно меньше объема ячейки объемных стехиометрических образцов LMO, для которых  $V \approx 61 \text{ \AA}^3$ . Уменьшение объема ячейки по сравнению с ячейкой объемного образца LMO составило 3–5% для образцов на подложках NGO, LSAT и STO и более 8% для подложки LAO. Причиной такого изменения может быть превышение содержания кислорода в пленке  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$  [8]. Как было показано в [8], избыток кислорода в манганите лантана проявляется в виде образования катионных вакансий La и Mn, а также сопровождается заметным уменьшением объема ячейки. При этом связь между объемом ячейки  $V$  и величиной избытка кислорода  $\delta$  в [8] была описана линейной зависимостью  $V = 61.2 - 17.2\delta \text{ \AA}^3$ . Эта зависимость позволяет количественно оценить избыток кислорода в пленках на подложках STO, LSAT, NGO в размере  $\delta = 0.13, 0.15, 0.17$  соответственно. Полученная величина объема ячейки LMO на LAO находится за пределами применимости приведенной феноменологической зависимости и, возможно, объясняется образованием кристаллической структуры с существенным отклонением от кубической и соответственно не может быть описана в псевдокубическом представлении. Предполагая, что наиболее вероятно равномерное распределение избыточного кислорода по вакансиям La и Mn [8], можно оценить среднюю степень окисления ионов марганца и соответственно соотношение концентраций ионов  $\text{Mn}^{3+}$  и  $\text{Mn}^{4+}$ , которое определяет температуру как перехода в ферромагнитное состояние, так и перехода металл–изолятор в модели двойного обмена. Для пленок на подложках STO, LSAT и NGO соответствующие степени окисления Mn равны +3.26, +3.3 и +3.34. Такие степени окисления соответствуют оптимально допированной области манганитов типа  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  [9], что объясняет появление перехода изолятор–металл в пленках LMO на подложках STO и LSAT. Отсутствие такого перехода в пленках LMO/NGO, возможно, объясняется снятием вырождения  $e_g$  уровней ионов марганца под действием орторомбических искажений, вызванных подложкой.

Таким образом, были исследованы пленки LMO, полученные на подложках с разной кристаллической симметрией и величиной рассогласования постоянных решетки. Образование при росте пленки избыточного кислорода с замещением в системе катионов может существенно влиять на соотношение концентраций ионов  $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$  и, следовательно, на температуру фазовых переходов. При этом существенное влияние на

переход металл–изолятор оказывает также симметрия кристаллической структуры подложки. Возможность управления кристаллическими искажениями таких пленок, например, используя пьезоэлектрические подложки, позволит получить новые функциональные возможности при применении пленок манганитов.

Авторы благодарят В.В. Демидова, А.С. Калабухова, А.М. Петржика за помощь в проведении эксперимента и полезные обсуждения.

Работа была выполнена при поддержке программ ОФН РАН, Министерства образования и науки Российской Федерации, президентским грантом Научная школа НШ-2456.2012.2, РФФИ грантами 11-02-0112345\_a и 12-07-31207мол\_a и программой Висби Шведского института.

## Список литературы

- [1] *Jonker G.H., Van Santen J.H.* // *Physica*. 1950. V. XVI(3). P. 337.
- [2] *Chahara K., Ohno T., Kasai M., Kozono Y.* // *Appl. Phys. Lett.* 1993. V. 63. P. 1990.
- [3] *Овсянников Г.А., Петржик А.М., Борисенко И.В., Климов А.А., Демидов В.В., Никитов С.А.* // *ЖЭТФ*. 2009. Т. 135. В. 1. С. 56; *Ovsyannikov G.A., Petrzhik A.M., Borisenko I.V., Klimov A.A., Demidov V.V., Nikitov S.A.* // *JETP*. 2009. V. 108. N 1. P. 48.
- [4] *Петржик А.М., Овсянников Г.А., Демидов В.В., Шадрин А.В., Борисенко И.В.* // *ФТТ*. 2013. Т. 55. В. 4. С. 697; *Petrzhik A.M., Ovsyannikov G.A., Demidov V.V., Shadrin A.V., Borisenko I.V.* // *Phys. Solid State*. 2013. V. 55. N 4. P. 759.
- [5] *Orgiani P., Aruta C., Ciancio R., Galdi A., Maritato L.* // *Appl. Phys. Lett.* 2009. V. 95. P. 013 510.
- [6] *Sidorenko A.A., Allodi G., De Renzi R., Balestrino G., Angeloni M.* // *Phys. Rev. B*. 2006. V. 73. P. 054 406.
- [7] *Kalabukhov A., Claeson T., Aurino P.P., Gunnarsson R., Winkler D., Olsson E., Tuzla N., Börjesson J., Boikov Yu.A., Serenkov I.T., Sakharov V.I., Volkov M.P.* // *MRS Proceedings*. 2012. V. 1454. P. 167.
- [8] *Van Roosmalen J.A.M., Cordfunke E.H.P.* // *J. Solid State Chem.* 1994. V. 110. N 1. P. 106.
- [9] *Дунаевский С.М.* // *ФТТ*. 2004. Т. 46. В. 2. С. 193; *Dunaevskii S.M.* // *Phys. Solid State*. 2004. V. 46. N 2. P. 193.