

12,06

Воздействие механических напряжений на зарядовое состояние межфазной границы в гетероструктурах $\text{LaAlO}_3/(001)\text{SrTiO}_3$ с нарушенной стехиометрией

© Ю.А. Бойков, И.Т. Серенков, В.И. Сахаров, В.А. Данилов

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: yu.boikov@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 5 июня 2017 г.)

Спектроскопия рассеяния ионов средних энергий (MEIS) была использована для получения данных о структуре и стехиометрии межфазных границ в гетероструктурах $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ (LAO/STO). Степень покрытия поверхности гетероструктуры LAO/STO пленкой LAO возрастала примерно в два раза при увеличении толщины слоя алюмината лантана от 1 до 6 элементарных ячеек. Показано, что при формировании гетероструктуры происходит взаимообмен ионами Sr подложки и La пленки. Исследовано влияние давления кислорода на формирование гетероструктуры. Проанализированы условия, необходимые для формирования наноразмерной прослойки квазидвумерного электронного газа с высокой подвижностью электронов в области интерфейса.

Финансовая поддержка данных исследований была частично получена из проекта РФФИ № 15-02-03996.

DOI: 10.21883/FTT.2018.01.45305.213

1. Введение

Появление на границе между пленкой LaAlO_3 (LAO) и подложкой SrTiO_3 (STO) наноразмерной прослойки с высокой электронной проводимостью индуцировало проведение многочисленных исследований [1–3], направленных на установление механизмов, оказывающих влияние на зарядовое состояние приграничного слоя между двух указанных выше широкозонных диэлектриков. Катастрофа полярности [1], высокая концентрация кислородных вакансий [4], катионные замещения [3] были озвучены в качестве возможных причин появления прослойки квазидвумерного электронного газа на границе, разделяющей LAO и STO.

Высокая проводимость межфазной границы в гетероструктурах LAO/STO, как правило, наблюдается при толщине слоя алюмината лантана в четыре и более элементарных ячеек, выращенного когерентно на TiO_2 -терминированной подложке при низком давлении кислорода ($P_{\text{O}_2} \leq 1 \cdot 10^{-4}$ mbar [1,4]). Повышение P_{O_2} до $1 \cdot 10^{-2}$ mbar (высокое давление кислорода) сопровождается деградацией [1] латеральной проводимости межфазной границы в гетероструктуре.

2. Эксперимент

Технологические параметры процесса формирования пленок LAO на поверхности TiO_2 терминированных подложек STO детализированы в [4].

Состав и структура межфазной границы LAO/STO в выращенных гетероструктурах контролировались с использованием спектроскопии рассеяния ионов средних

энергий (MEIS, He^+ , $E = 96$ keV, как в режиме каналирования, так и в режиме псевдослучайной ориентации зондирующего пучка относительно низкоиндексного направления в подложке). Спектры в режиме каналирования (далее — каналовые спектры) были измерены в условиях, когда пучок ионов гелия был параллелен нормали к плоскости подложки (направление [001]), а при визуализации спектров в режиме псевдослучайной ориентации (далее — random-спектров) направление пучка ионов было отклонено от [001] в подложке на 8 градусов. Важной отличительной чертой MEIS является аномально высокое разрешение состава исследуемого образца по толщине [5]. Энергия (E_B) ионов гелия, обратно рассеянных тяжелыми атомами La, значительно превосходит энергию ионов, обратно рассеянных атомами Sr, Ti, и т.д., поэтому пик лантана на экспериментально полученных спектрах MEIS четко разрешается (рис. 1). Интеграл под пиком лантана на спектре MEIS, полученном в режиме random, определяется количеством атомов лантана в гетероструктуре, а его полуширина зависит от толщины слоя LAO и глубины проникновения атомов лантана в подложку.

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

На рис. 2 приведены спектры MEIS, визуализированные в режиме random для гетероструктур LAO/STO с толщиной d слоя LAO в три элементарных ячейки (3 у.с.), выращенных при низком и высоком давлении кислорода. Пики лантана на спектрах для гетероструктур с одинаковой толщиной слоя LAO, сформированных

при различном давлении кислорода, практически совпадали. Это свидетельствует об одинаковом количестве атомов лантана в их объеме.

На рис. 3 показаны фрагменты каналовых и random спектров одноячеечных (1 у.с.) гетероструктур при двух указанных выше значениях давления кислорода. Обращает на себя внимание наличие выраженного эффекта каналирования (подавление сигнала в каналовом спектре по отношению к псевдослучайному), особенно при низком давлении. Традиционно этот эффект объясняется экранированием вышележащими узловыми ионами нижележащих в той же цепочке и, таким образом, резким

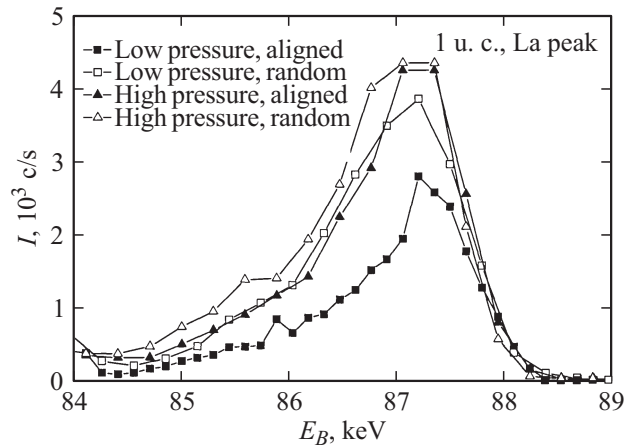


Рис. 3. Фрагменты каналовых и random спектров (пик La) для пленки толщиной 1 у.с. для низкого (квадраты) и высокого (треугольники) давления кислорода.

снижением для последних вероятности взаимодействия с ионами зондирующего пучка. В данном же случае количество осажденного вещества LAO столь мало, что цепочки La сформироваться не могут, и единственным объяснением наблюдаемого эффекта может быть встраивание ионов лантана в структуру STO-подложки, или диффузионный обмен ($La \leftrightarrow Sr$), следствием чего является экранировка атомами Sr нижележащих атомов La.

Таким образом, повышение давления кислорода в ростовой камере от $1 \cdot 10^{-4}$ mbar до $5 \cdot 10^{-2}$ mbar не оказывало существенного влияния на количество атомов La в сформированных гетероструктурах, однако существенно влияло на диффузионный обмен ионов пленки и подложки. Отметим также, что повышение давления кислорода в ростовой камере приводит к уменьшению концентрации вакансий кислорода в подложке STO.

Вывод о наличии взаимодиффузии La и Sr подтверждается также анализом каналовых спектров STO-подложки. Атомы лантана в слое LAO, выращенном когерентно на поверхности STO, располагаются в тех же кристаллографических рядах, что и атомы стронция в подложке. При отсутствии катионных замещений в области межфазной границы атомы лантана, находящиеся в слое LAO толщиной в 1 у.с., должны эффективно экранировать атомы стронция в подложке от участия в рассеянии ионов He^+ , когда пучок последних направлен вдоль низкоиндексной оси подложки. Каналовые спектры MEIS, полученные для гетероструктур LAO/STO с толщиной слоя LAO в 1 и 3 у.с., показаны на рис. 4. Поверхностный пик стронция на спектре, полученном для гетероструктуры (1 у.с.) LAO/STO, четко проявляется. Интенсивность пика Sr на каналовом спектре визуализированном для гетероструктуры LAO/STO с толщиной слоя LAO в 1 у.с., отнесенная к уровню поверхностного пика Sr монокристалла STO (рис. 4, штриховая линия) показывает, что $\sim 60\%$ атомов Sr находится на поверхности, что свидетельствует об активном диффузионном обмене ($La \leftrightarrow Sr$), происходящем в области границы между

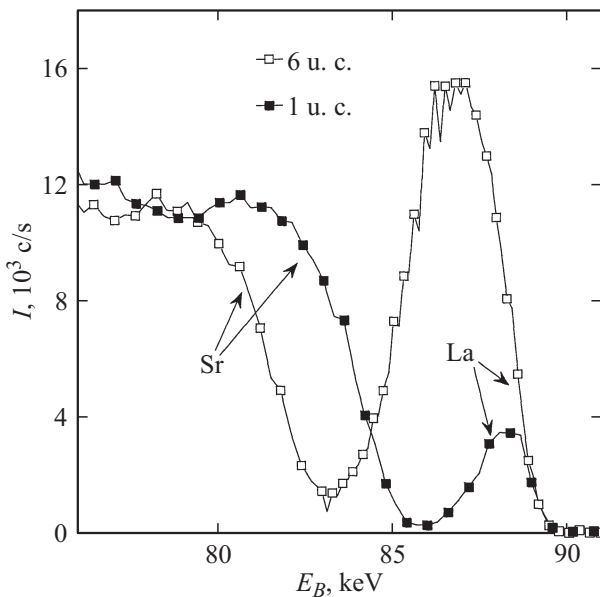


Рис. 1. Пики лантана на спектрах MEIS (He^+ , 96 keV), визуализированные в режиме random, для гетероструктур LAO/STO с толщиной слоя алюмината лантана в 1 и в 6 элементарных ячеек.

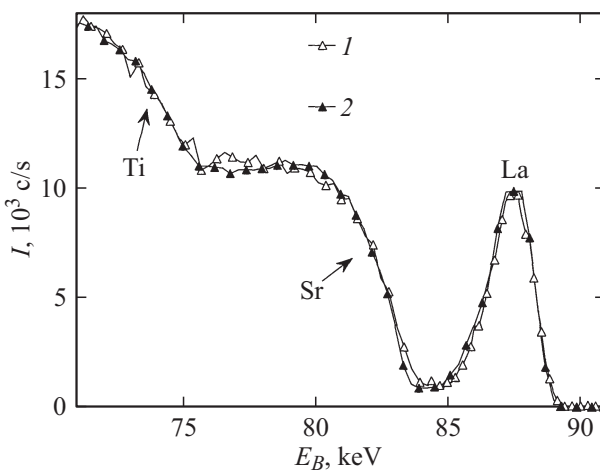


Рис. 2. Спектры MEIS (He^+ , 96 keV), измеренные в режиме random для гетероструктур LAO/STO, выращенных при низком (1) и высоком (2) давлении кислорода. Толщина слоя LAO равнялась трем элементарным ячейкам.

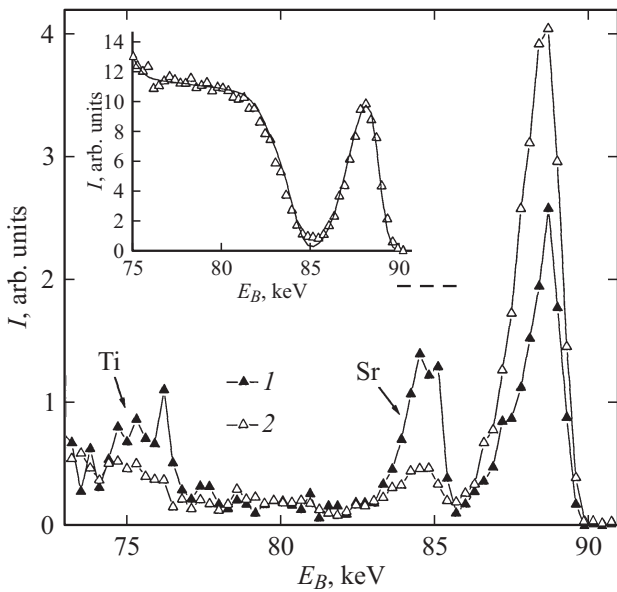


Рис. 4. Каналовые спектры MEIS, полученные для гетероструктур LAO/STO с толщиной слоя LAO в одну (1) и три (2) элементарных ячейки. Штриховая линия соответствует уровню пика Sr в каналном спектре чистой STO подложки. На вставке показаны экспериментальный (треугольники) и смоделированный (сплошная линия) спектры, полученные для гетероструктуры с толщиной слоя LAO в три элементарные ячейки (режим random).

подложкой и слоем алюмината лантана. С увеличением толщины слоя LAO степень покрытия пленкой LAO поверхности гетероструктуры увеличивалась. Это четко проявилось в деградации пика Sr на каналном спектре, полученном для гетероструктуры с толщиной слоя LAO в 3 у. с. (рис. 4).

При замещении атомов стронция в кристаллической решетке подложки STO на атомы лантана в объеме последней появляются электроны.

Отметим, что блочный характер структуры подложки STO, неоднородные механические напряжения, наличие на свободной поверхности титаната стронция участков, покрытых двухслойными пакетами TiO₂ [6] и карбонатом стронция (SrCO₃ [7]), могут влиять на интенсивность катионных замещений в области межфазной границы между слоем LAO и подложкой STO и, как следствие, глубина проникновения атомов лантана в подложку на различных участках последней не является одинаковой, а латерально варьируется.

Сравнение спектров MEIS, измеренных в режиме random, для выращенных гетероструктур LAO/STO с результатами моделирования (см. вставку на рис. 4), позволило получить численные оценки концентрации атомов лантана в окрестности межфазной границы, а также получить информацию об изменении степени покрытия пленкой LAO поверхности гетероструктуры с увеличением *d* (рис. 5). Процедура моделирования спектров MEIS детализирована в [8].

Титанат стронция является начинающим сегнетоэлектриком, спонтанная поляризация (*P_S*) в котором отсутствует [9] вплоть до сверхнизких температур. Появление отличной от нуля *P_S* в кристаллах титаната стронция может быть индуцировано механическими напряжениями [10], нарушением стехиометрии [11] и электрическим полем [12]. Параметр элементарной ячейки алюмината лантана (~ 3.789 Å) существенно меньше соответствующего параметра титаната стронция (~ 3.905 Å) [1]. Это приводит к появлению двухосных растягивающих напряжений в плоскости подложки в пленке LAO, выращенной когерентно на STO, и сжимающих латеральных напряжений в наноразмерной прослойке подложки STO, прилегающей к межфазной границе. Уровень сжимающих напряжений в приграничной прослойке подложки зависит от толщины слоя LAO и от концентрации кислородных вакансий в подложке, поскольку последние способствуют увеличению эффективного параметра ячейки STO. Формирование кислородных вакансий в подложке STO происходит при нагреве последней в вакууме. Привнесенные механическими напряжениями искажение элементарных ячеек в прослойке титаната стронция, прилегающей к межфазной границе, обуславливает появление в ней спонтанной поляризации, вектор которой направлен перпендикулярно плоскости подложки. Особенности формирования сегнетоэлектрической фазы в наноразмерных пленках STO активно обсуждаются в настоящее время в литературе [13,14]. При высокой концентрации вакансий кислорода в подложке и существенной концентрации атомов лантана в приграничном слое подложки одновременно с появлением спонтанной поляризации в прослойке подложки у межфазной границы возникает деполаризующее поле,

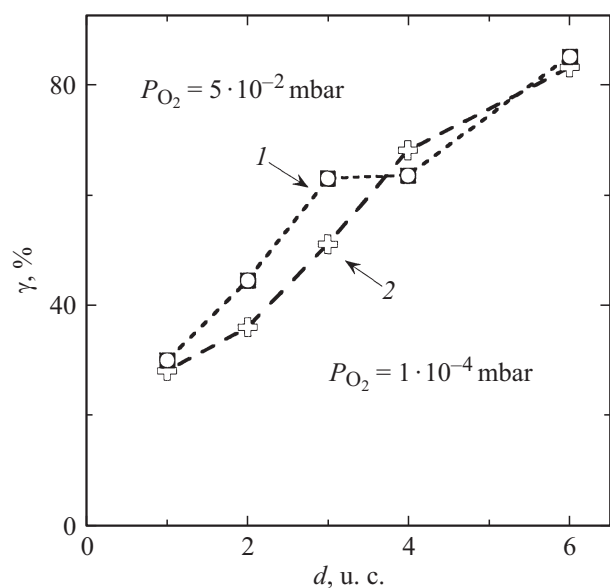


Рис. 5. Изменение степени покрытия гетероструктуры LAO/STO при увеличении толщины слоя LAO при различном давлении кислорода в ростовой камере.

направление которого противоположно направлению P_S . При $d > 4$ н.с. появлению четко ориентированного деполяризующего поля способствует высокая концентрация положительно заряженных вакансий кислорода в слое титаната стронция, прилегающем к межфазной границе со стороны подложки, и наличие электронов в приповерхностном слое подложки вследствие ее легирования атомами лантана. При малой толщине выращенного слоя LAO ($d < 4$ н.с.) вследствие не полного покрытия пленкой LAO поверхности подложки, в упруго напряженной прослойке STO формируются 180-градусные доменные стенки эффективно рассеивающие электроны.

На существенное влияние механических напряжений на зарядовое состояние межфазной границы в гетероструктурах LAO/STO указывают данные о деградации их проводимости в процессе частичной аморфизации слоя алюмината лантана и восстановлении исходных значений в процессе его вторичной рекристаллизации [15]. Следует отметить, что формирование прослойки с высокой латеральной проводимостью межфазной границы наблюдалось [16] и при замене слоя лантана алюмината в гетероструктуре LAO/STO на слой из галата неодима, параметр псевдокубической элементарной ячейки которого, как и параметр ячейки лантана алюмината меньше соответствующего параметра STO. Неодим, как и лантан, является донорной примесью в титанате стронция. Однако, межфазная граница в гетероструктуре LAO/STO теряет [17] свою высокую проводимость при замене слоя LAO на слой LaMnO_3 (LMO). Манганит лантана изомофен по структуре с алюминатом лантана, но параметр его псевдокубической ячейки практически совпадает с параметром ячейки титаната стронция. Это обуславливает низкий уровень механических напряжений в приграничной прослойке подложки STO, и как следствие, отсутствие высокой латеральной проводимости в области межфазной границы между слоем LMO подложкой STO.

4. Заключение

Проведенные MEIS-исследования гетероструктур LAO/STO на начальных стадиях их роста показали наличие катионного обмена между подложкой и осаждаемым веществом, что способствует формированию прослойки квазидвумерного электронного газа, т.е. проводящего слоя. Эффективность указанного процесса зависит от давления кислорода в ростовой камере, возрастаая с понижением давления.

Появление наноразмерной прослойки квазидвумерного электронного газа в области межфазной границы в гетероструктуре LAO/STO обусловлено присутствием спонтанной поляризации в механически напряженной прослойке подложки, прилегающей к указанной границе. Высокая латеральная проводимость межфазной границы может наблюдаться при наличии существенной напряженности деполяризующего поля в гетероструктуре.

Список литературы

- [1] A. Ohtomo, H.Y. Hwang. *Nature* **427**, 423 (2004).
- [2] A.D. Caviglia, S. Gariglio, N. Reyren, D. Jaccard, T. Schneider, M. Gabay, S. Thiel, G. Hammerl, J. Mannhart, J.-M. Triscone. *Nature* **456**, 624 (2008).
- [3] A. Kalabukhov, R. Gunnarsson, J. Borjesson, E. Olsson, T. Claeson, D. Winkler. *Phys. Rev. B* **75**, 121404(2007),
- [4] A.S. Kalabukhov, Yu.A. Boikov, I.T. Serenkov, V.I. Sakharov, V.N. Popok, R. Gunnarsson, J. Borjesson, N. Ljustina, E. Olsson, D. Winkler, T. Claeson. *PRL* **103**, 146101 (2009)
- [5] P. Bailey, T.C.Q. Noakes, C.J. Baddeley, S.P. Tear, D.P. Woodruff. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B* **183**, 62 (2001).
- [6] Yu.A. Boikov, I.T. Serenkov, V.I. Sakharov, A.S. Kalabukhov, P.P. Aurino, D. Winkler, T. Claeson. *EPL* **102**, 56003 (2013).
- [7] Gertjan Koster, Boike L. Kropman, Guus J.H.M. Rijnders, Dave H.A. Blank, H. Rogalla. *Appl. Phys. Lett.* **73**, 2920 (1998).
- [8] V.V. Afrosimov, R.N. Il'in, S.F. Karmanenko, A.A. Melkov, V.I. Sakharov, I.T. Serenkov. *Thin Solid Films* **492**, 146 (2005).
- [9] K.A. Muller, H. Burkard. *Phys. Rev. B* **19**, 3593 (1979).
- [10] J.H. Haeni, P. Irvin, W. Chang, R. Uecker, P. Reiche, Y.L. Li, S. Choudhury, W. Tian, M.E. Hawley, B. Craigo, A.K. Tagantsev, X.Q. Pan, S.K. Streiffer, L.Q. Chen, S.W. Kirchoefer, J. Levy, D.G. Schlom. *Nature London* **430**, 758 (2004).
- [11] D.A. Tenne, A.K. Farrar, C.M. Brooks, T. Heeg, J. Schubert, H.W. Jang, C.W. Bark, C.M. Folkman, C.B. Eom, D.G. Schlom. *Appl. Phys. Lett.* **97**, 142901 (2010).
- [12] P.A. Fleury, J.M. Worlock. *Phys. Rev.* **174**, 613 (1968).
- [13] D. Lee, H. Lu, Y. Gu, S.-Y. Choi, S.-D. Li, S. Ryu, T.R. Paudel, K. Song, E. Mikheev, S. Lee, S. Stemmer, D.A. Tenne, S.H. Oh, E.Y. Tsymlal, X. Wu, L.-Q. Chen, A. Gruverman, C.B. Eom. *Science* **349**, 1314 (2015).
- [14] J.H. Haeni, P. Irvin, W. Chang, R. Uecker, P. Reiche, Y.L. Li, S. Choudhury, W. Tian, M.E. Hawley, B. Craigo, A.K. Tagantsev, X.Q. Pan, S.K. Streiffer, L.Q. Chen, S.W. Kirchoefer, J. Levy, D.G. Schlom. *Nature* **430**, 758 (2004).
- [15] P.P. Aurino, A. Kalabukhov, N. Tuzla, E. Olsson, A. Klein, P. Erhart, Y.A. Boikov, I.T. Serenkov, V.I. Sakharov, T. Claeson, D. Winkler. *Phys. Rev. B* **92**, 155130 (2015).
- [16] A. Kalabukhov, Yu.A. Boikov, I.T. Serenkov, V.I. Sakharov, T. Claeson, D. Winkler. *J. Phys.: Condens. Matter* **27**, 255004 (2015).
- [17] Yu.A. Boikov, I.T. Serenkov, V.I. Sakharov, A.S. Kalabukhov, P.P. Aurino, D. Winkler, T. Claeson. *EPL* **102**, 56003 (2013).