

05,11,13

Физическая природа эффекта „стабилизации“ кислородного содержания в тонких пленках $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3+\delta}$

© Ю.М. Николаенко, В.Г. Бутько, А.А. Гусев, Н.Б. Эфрос

Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина,
Донецк, Россия

E-mail: nik@donfti.ru

Поступила в Редакцию 22 июня 2023 г.

В окончательной редакции 7 июля 2023 г.

Принята к публикации 7 июля 2023 г.

На основе численных *ab initio* расчетов методом функционала плотности в приближении LDA + U изучены особенности процесса образования собственных дефектов в кристаллах легированного манганита с перовскитоподобной структурой. Показано, что природа энергетического барьера, обеспечивающего относительную устойчивость материала высококачественных пленок $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3+\delta}$ со стехиометрическим составом по кислороду, в большой степени связана с разной энергией формирования металлических и кислородных вакансий. При этом физический механизм образования кислород-избыточного состояния кристалла происходит в соответствии с известной физической моделью, путем формирования дополнительных катион-дефицитных кристаллических ячеек за счет обеднения полнокомплектных.

Ключевые слова: легированный манганит, неэмпирические расчеты, механизм дефектообразования, кислородные и металлические вакансии, энергия формирования точечных дефектов.

DOI: 10.21883/FTT.2023.09.56251.119

В большинстве современных технологий изготовления высококачественных тонких пленок на основе легированных манганитов магнетронным, лазерным, а также методом осаждения материала из паровой фазы используется дополнительная процедура термообработки пленочной структуры, предназначенная для корректировки кислородного содержания (КС) [1–3]. Обеспечить стехиометрический состав по кислороду непосредственно в процессе выращивания пленки *in situ* довольно сложно [4]. Основная технологическая задача в рамках процедуры термообработки заключается в том, чтобы осуществить доокисление материала пленки без формирования дополнительных кристаллических дефектов в виде катионных вакансий.

Легированные манганиты кристаллизуются в перовскитоподобной структуре с плотной упаковкой атомов. В соответствии с наиболее распространенной в настоящее время моделью существования междуузельных атомов в этих соединениях не допускается, а основной вид точечных дефектов представляет собой вакансии анионов и катионов. В этом случае кислород-избыточное состояние характеризуется повышенным содержанием катионных вакансий. Механизм образования избыточного КС в таких кристаллах предполагает формирование дополнительных кристаллических ячеек с недостатком катионов за счет обеднения нескольких полнокомплектных [5]. При этом объем кристалла не сохраняется. Ясно, что данная модель актуальна для объектов с достаточно хорошо сформированной кристаллической структурой и не может соответствовать процессу формирования грубых структурных дефектов, возникающих,

например, при воздействии на образец быстрых нейтронов [6].

Эффект „стабилизации“ КС = 3 был ранее установлен и экспериментально изучен в серии $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3-\delta}$ пленок разной толщины на монокристаллических подложках LaAlO_3 [7]. Он заключается в том, что в рамках процедуры термообработки на воздухе (в условиях избыточного парциального давления кислорода [8]) существует энергетический порог, который предотвращает образование дополнительных катион-дефицитных кристаллических ячеек при использовании относительно невысоких температур. Этот факт, в частности, выражается в том, что максимально достижимую температуру двойного фазового перехода T_C в окрестности стехиометрического состава по кислороду удается обеспечить при температуре $T \leq 600^\circ\text{C}$. Проведение термообработки при более высокой температуре $T > 700\text{--}900^\circ\text{C}$ существенно понижает T_C , причем добиться восстановления максимально достижимого значения T_C в рамках процедуры плавной коррекции КС в материале пленки уже не удастся. Это свидетельствует о том, что процесс формирования катион-дефицитных кристаллических ячеек в полной мере необратим.

На практике эффект „стабилизации“ КС = 3 крайне полезен как для обеспечения стехиометрического состава по кислороду, так и для оптимизации электрических и магнитных характеристик пленки с точки зрения конкретных технических применений. При этом физическая природа эффекта остается недостаточно изученной. В этой работе авторы показывают, что природа энергетического барьера, обеспечивающего устойчивость кри-

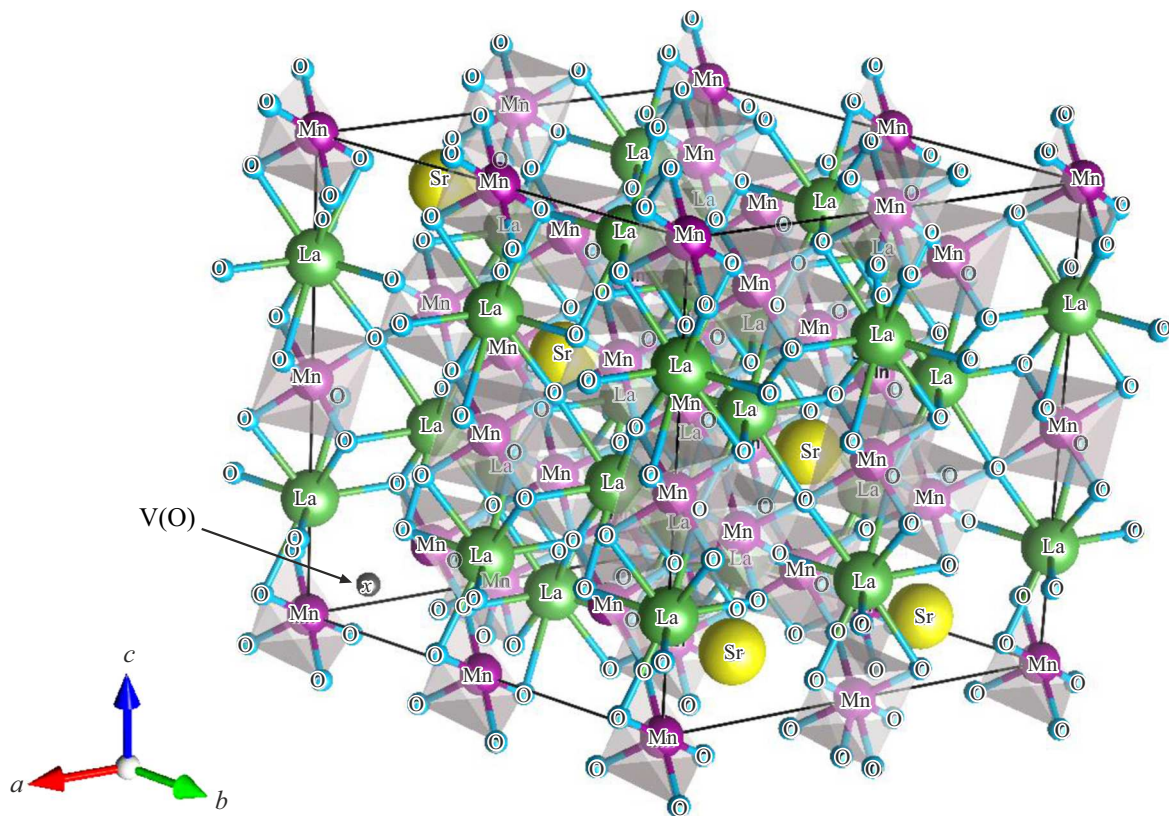


Рис. 1. Схема расчетной элементарной ячейки $\text{La}_{0.79}\text{Sr}_{0.21}\text{MnO}_{2.96}$ с одиночной вакансией кислорода.

стала со стехиометрическим составом по кислороду, в большой степени связана с разной энергией формирования металлических и кислородных вакансий. Для проверки этого предположения были проведены соответствующие расчеты из первых принципов методом функционала плотности в приближении LDA + U.

Ранее неэмпирические методы неоднократно использовались для расчетов структурных, электронных и магнитных характеристик кристаллов с перовскитной структурой, в том числе, для манганитов стронциевой системы [9–13]. Особенности существующего подхода к расчетам из первых принципов энергии формирования точечных дефектов описаны в обзорной работе [14] на примере бинарного соединения GaN, а также AlGaN. Применительно к манганитам таких расчетов пока мало. Отметим работу [15], в которой авторы представили результаты расчетов энергии формирования кислородных вакансий в LSMO с различным уровнем легирования. Численные оценки энергетических характеристик металлических вакансий, были проведены только для чистого манганита LaMnO_3 [16].

В рамках нашей задачи для расчета характеристик кристалла LSMO с близким к нужному экспериментальному значению катионного состава ($x = 0.2$) использована учетверенная ромбоэдрическая элементарная ячейка, содержащая 120 атомов. Общий вид изучаемой атомной структуры представлен на рис. 1.

Она сводится к гексагональной структуре с параметрами: $a = b = 11.012 \text{ \AA}$; $c = 13.3291 \text{ \AA}$, что согласуется с известными экспериментальными структурными данными для монокристаллов [17].

Распределение электронной плотности рассчитывалось методом проекционных присоединенных волн (PAW) [18], программный пакет VASP (Vienna *ab initio* simulation package). Для обменно-корреляционного потенциала использовалось обобщенное градиентное приближение (generalized gradient approximation (GGA)) в виде, предложенном Perdew–Burke–Ernzenhof [19] с использованием стандартных псевдопотенциалов VASP. При интегрировании по зоне Бриллюэна в расчетах выбирался набор k -точек $4 \times 4 \times 4$, а энергия обрезания выбиралась равной $E_{\text{cut}} = 300 \text{ eV}$. В результате проведения самосогласованных расчетов находились оптимизированные позиции всех атомов и полная энергия системы. В процессе оптимизации выполнялось требование, чтобы силы, действующие на атомы, были меньше, чем 0.1 eV/\AA . Как описано в работе [20] были проведены оптимизационные процедуры и получена величина параметра Хаббарда $U = 4 \text{ eV}$, который, в частности, обеспечивает учет наличия у атомов марганца оболочек с локализованными и сильно взаимодействующими d -электронами.

Вычисление энергии формирования дефекта $E_{\text{for}}(j, q)$ в рамках методики, описанной в работе [14] и использо-

ванной в работе [16] предполагает не только вычисление разности полных энергий кристалла с дефектами и без них, но также использование дополнительных поправок в соответствии со следующим выражением:

$$E_{\text{for}}(j, q) = E_{\text{Defective}} - E_{\text{bulk}} + n_j \mu_j + q(E_v + \Delta E_F + \Delta V). \quad (1)$$

Здесь $E_{\text{Defective}}$ и E_{bulk} — полная энергия, полученная в результате расчета кристаллической ячейки с дефектом и без него, n_j — количество дефектов, μ_j — химический потенциал дефекта, который в случае вакансии представляет собой энергию резервуара. Четвертый член учитывает химический потенциал электрона (энергию Ферми — E_F), q — зарядовое состояние дефекта, E_v — энергия потолка валентной зоны, ΔV — поправка, учитывающая взаимодействие дефектов, расположенных в соседних расчетных атомных ячейках. Как рассмотрено в работе [10], при использовании ячеек с количеством атомов 96 и более, величина ΔV крайне мала.

Количественно первые два члена выражения (1) имеют абсолютную величину порядка 10^3 eV, при этом их разность — на два порядка меньше, что предъявляет требование к высокой точности расчета. Последующие члены меньше по величине, они составляют единицы электрон-вольт.

На практике в качестве оценочного значения химического потенциала атома кислорода μ_O для многих оксидных соединений часто используется половина величины полной энергии уединенной кислородной молекулы. Оценка μ_j для металлических атомов менее определена, ее оценивают исходя из целого ряда реализаций химических связей. Для чего рассматривается фазовая диаграмма набора всех возможных бинарных соединений на основе этого химического элемента, откуда затем выясняются пределы изменения значений μ_j . Учитывая эту неопределенность, отметим, что для сравнения полученных значений с экспериментальными данными важным является выбор адекватных физических условий.

На рис. 2 приведены результаты расчетов оценочных значений энергетических характеристик точечных дефектов в виде кислородных и металлических вакансий.

Сразу следует отметить, энергии формирования вакансий кислорода ($\Delta E_O = 8.47$ eV) и лантана ($\Delta E_{La} = 14.0$ eV), вычисленные с учетом только первых двух членов выражения (1) [21], отличаются по величине почти в два раза, что проявляет ожидаемую тенденцию и указывает на причину существования энергетического барьера, обеспечивающего стабильность кристалла в окрестности стехиометрического состава по кислороду. Т.е. кислородные вакансии во время термообработки заполняются, а катионные при этом эффективно не формируются.

Учет химического потенциала вакансий, как видно на рис. 2, существенно снижает эти значения, причем в отношении величины энергии формирования вакансии кислорода ($E_{\text{for}}(O) = 2.95$ eV), отметим, что она неплохо

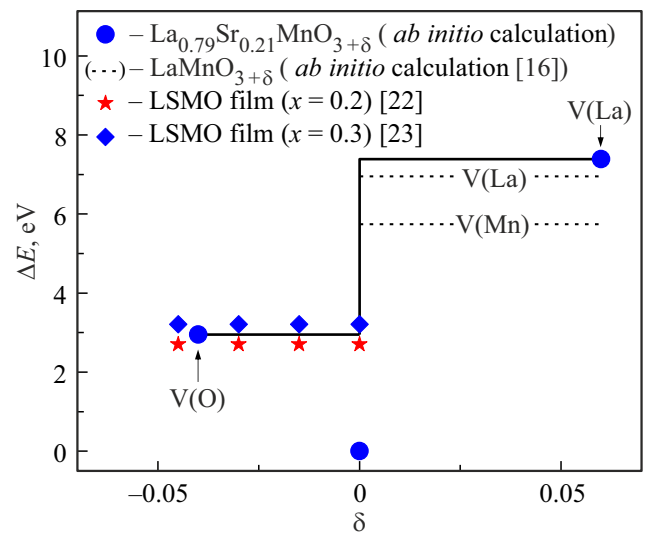


Рис. 2. Энергетические характеристики формирования точечных дефектов в виде кислородных и металлических вакансий в манганитах. Кружки — расчетные значения энергии формирования вакансий кислорода V(O) и лантана V(La) (см. текст). Звездочками и ромбиками показаны экспериментальные данные по энергии активации кислорода в LSMO пленках из работ [22,23]. Штриховыми горизонтальными линиями в области $\delta > 0$ указаны значения энергии формирования металлических вакансий в чистом манганите из работы [16]. Сплошная линия схематично показывает энергетический барьер, который обеспечивает относительную температурную устойчивость кристалла при переходе от кислород-дефицитного к кислород-избыточному состоянию.

согласуется с экспериментальными данными, показанными на рис. 2.

Несмотря на то, что вакансии в манганитах являются электрически активными дефектами, для сопоставления расчетных данных с макроскопическими характеристиками пленок мы представили значения, соответствующие условию $q = 0$ [16]. Макроскопические свойства LSMO при $x = 0.2$ характеризуются как ферромагнетики с высокой (металлической) проводимостью дырочного типа [17]. Вакансии кислорода понижают концентрацию носителей заряда, но поскольку нас интересует область малых отклонений от стехиометрического состава по кислороду можно считать, что потенциальный рельеф хорошо экранируется свободными носителями заряда. В результате, при образовании вакансии, свободные валентные связи соседних с вакансией ионов нейтрализуются. Учтем также различие в формировании одиночной вакансии в расчетной ячейке и в макроскопическом объекте. В расчетной ячейке по причине ограниченного количества атомов формирование одной вакансии, например, кислорода приводит к значительному изменению кислородного индекса ($\delta = -0.0416$). В пленке толщиной 100 nm и площадью 1×1 mm² это соответствует количеству дефектов на 5 порядков больше. Т.е. процесс формирования одиночных вакансий в

пленке относительно мало влияет на макроскопические характеристики, в том числе, на химический потенциал электрона и, таким образом в большей степени соответствует условию $q = 0$.

Звездочками и ромбиками на рис. 2 показаны значения энергии активации атомов кислорода, соответствующие кислород-дефицитному состоянию пленок: $E_a = 2.7$ eV при $x = 0.2$ и $E_a = 3.21$ eV при $x = 0.3$. Эти данные получены путем численного анализа временных зависимостей изменения кислородного содержания в серии пленок в процессе термообработки [21,22]. Отметим, что оценка величины энергии формирования вакансии кислорода $E_{\text{for}}(\text{O}) = 2.95$ eV неплохо соответствует указанным выше значениям.

На рис. 2 также показаны оценочные значения энергии активации вакансий лантана и марганца для чистого манганита $\text{LaMnO}_{3+\delta}$, полученные в работе [16]. Вакансии Mn характеризуются немного меньшей энергией формирования, чем La, что не в полной мере подтверждает предположение, используемое в квазихимическом подходе, о генерации этих вакансий в равной пропорции. Ну и вторая тенденция, которую следует отметить, — это рост энергии формирования вакансий лантана по мере роста легирования стронцием. Экспериментально подобная зависимость для энергии активации кислородных вакансий в манганитах давно известна [24]. Повидимому, при значительных отклонениях от стехиометрического состава она должна проявляться и в зависимости от кислородного индекса. В экспериментальных данных, представленных на рис. 2, она не проявляется по причине небольших изменений кислородного индекса и, возможно, недостаточной точности контроля КС в пленках.

Соответствие расчетных характеристик и макроскопических свойств кристаллов, конечно, зависит от аппаратных и методических возможностей для численного моделирования. Численные значения могут в перспективе уточниться, но на качественном уровне природа энергетического барьера (порога), обеспечивающего стабильность кристалла со стехиометрическим составом по кислороду вполне очевидна. Причиной этого эффекта в процессе насыщения пленки кислородом является переход к энергетически более затратному физическому механизму дефектообразования, связанному с генерацией катионных вакансий.

В заключение отметим, что наличие барьера, вызванного относительно высокой энергией формирования металлических вакансий, могло проявляться в ряде наблюдавшихся ранее эффектов связанных, например, с возникновением фазовой сепарации и проявлением температурной устойчивости отдельных фаз при нагреве образцов до и выше температуры 600°C [25].

Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках выполнения работ

по государственному заданию федерального государственного бюджетного научного учреждения „Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина“.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Ю.М. Николаенко, А.Б. Мухин, В.А. Чайка, В.В. Бурховецкий. ЖТФ **80**, 8, 115 (2010).
- [2] Г.А. Овсянников, А.М. Петржик, И.В. Борисенко, А.А. Климов, В.В. Демидов, С.А. Никитов. ЖЭТФ **135**, 1, 56 (2009).
- [3] A. Abrutis, V. Plausinaitiene, V. Kubilius, A. Teiserskis, Z. Saltyte, R. Butkute, J.P. Senateur. Thin Solid Films **413**, 1-2, 32 (2002).
- [4] P.M. Leufke, A.K. Mishra, A. Beck, D. Wang, C. Kubel, H. Hahn, R. Kruk. Thin Solid Films **520**, 5521 (2012).
- [5] J.A.M. van Roosmalen, E.H.P. Cordfunke. J. Solid State Chem. **110**, 109 (1994).
- [6] Ю.Г. Чукалкин, А.Е. Теплых. ФТТ **48**, 12, 2183 (2006).
- [7] Ю.М. Николаенко, Н.Б. Эфрос, Д.О. Федюк, И.Ю. Решидова. ФТТ **64**, 7, 794 (2022).
- [8] K. Nakamura, M. Xu, M. Kläser, G. Linker. J. Solid State Chem. **156**, 143 (2001).
- [9] G. Trimarchi, N. Binggeli. Phys. Rev. B **71**, 3, 035101 (2005).
- [10] T. Tanaka, K. Matsunaga, Y. Ikuhara, T. Yamamoto. Phys. Rev. B **68**, 20, 205213 (2003).
- [11] В.М. Тапилин. Вестн. НГУ. Сер. Физика **2**, 1, 56 (2007).
- [12] М.А. Korotin, N.A. Skorikov, V.I. Anisimov. Solid State Phenomena **215**, 46 (2014).
- [13] H. Zenia, G.A. Gehring, W.M. Temmerman. New J. Phys. **9**, 105 (2007).
- [14] C.G. Van de Walle, J. Neugebauer. J. Appl. Phys. **95**, 8, (2004).
- [15] D. Juan, M. Pruneda, V. Ferrari. Sci. Rep. **11**, 6706 (2021).
- [16] E. Olsson, X. Apricio-Angles, N.H. de Leeuw. J. Chem. Phys. **145**, 1, 014703 (2016).
- [17] A. Urushibara, Y. Moritomo, T. Arima, A. Asamitsu, G. Kido, Y. Tokura. Phys. Rev. B **51**, 20, 14103 (1995).
- [18] G. Kresse, J. Hafner. Phys. Rev. B **48**, 17, 13115 (1993).
- [19] J.P. Perdew, S. Burke, M. Ernzerhof. Phys. Rev. Lett. **77**, 18, 3865 (1996).
- [20] M. Cococcioni, S. de Gironcoli. Phys. Rev. B **71**, 3, 035105 (2005).
- [21] Ю.М. Николаенко, В.Г. Бутько, А.А. Гусев, Н.Б. Эфрос. ФТВД **33**, 2, 80 (2023).
- [22] Ю.М. Николаенко, Н.Б. Эфрос, А.Н. Артемов. ЖТФ **91**, 12, 1957 (2021).
- [23] Yu.M. Nikolaenko, A.N. Artemov, Yu.V. Medvedev, N.B. Efros, I.V. Zhikharev, I.Yu. Reshidova, A.A. Tikhii, S.V. Karaturza. J. Phys. D **49**, 375302 (2016).
- [24] A.V. Berenov, J.L. MacManus-Driscoll, J.A. Kilner. Solid State Ionics **122**, 41 (1999).
- [25] R. Cortés-Gil, A. Arroyo, L. Ruiz-González, J.M. Alonso, A. Hernando, J.M. González-Calbet, M. Vallet-Regí. J. Phys. Chem. Solids **67**, 579 (2006).

Редактор Д.В. Жуманов