

Отклик емкости планарной гетероструктуры $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3/\text{SrTiO}_3/\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ на электрическое поле

© Ю.А. Бойков, В.А. Данилов

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

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

(Поступила в Редакцию 25 ноября 2009 г.)

Метод лазерного испарения был использован, чтобы интегрировать манганитные пленочные электроды и промежуточный слой титаната стронция в эпитаксиальной гетероструктуре $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3/(1000 \text{ nm})\text{SrTiO}_3/\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ (LCMO/STO/LCMO). При $T = 300 \text{ K}$ механические напряжения в слое STO в значительной степени релаксировали, а электроды LCMO были двухосно латерально растянуты, причем искажение элементарной ячейки верхнего электрода ($a_{\parallel}/a_{\perp} \approx 1.026$) было существенно больше, чем нижнего (≈ 1.008) (a_{\parallel} и a_{\perp} — параметры элементарной ячейки в плоскости подложки и вдоль нормали к ее поверхности соответственно). Обратная величина емкости C сформированных плоскопараллельных пленочных конденсаторов LCMO/STO/LCMO практически линейно возрастала с увеличением температуры T в интервале 50–250 К. При $T < 100 \text{ K}$ C уменьшалась примерно на 50% в электрическом поле $E = 40 \text{ kV/cm}$. После изменения E в последовательности $0 \rightarrow +100 \text{ kV/cm} \rightarrow 0$ емкость C уменьшалась примерно на 3%, а максимум на зависимости $C(E, T > 200 \text{ K})$ сдвигался примерно на 9 kV/cm относительно точки $E = 0$.

Финансовая поддержка для проведения данных исследований частично получена из проекта МНТЦ 3743 и проекта РФФИ № 08-02-01352-а.

1. Введение

Эпитаксиальные гетероструктуры, включающие пленки перовскитоподобных манганитов и сегнетоэлектриков, перспективны для использования в магнеторезистивных сенсорах [1], в ячейках резистивной памяти с произвольной выборкой [2], в варакторных элементах [3], управляемых электрическим и/или магнитным полями и т. д. С уменьшением толщины пленок, интегрированных в многослойной системе, электромагнитные свойства последней становятся все в большей мере зависимыми от зарядового состояния межфазных границ [3,4]. На электронные параметры межфазных границ в эпитаксиальных многослойных системах, включающих тонкие пленки перовскитоподобных оксидов, существенное влияние оказывают: а) нарушение стехиометрии [5] и полярности [6] атомных слоев; б) перераспределение кислородных вакансий [7]; в) механические напряжения [8]; г) дефекты структуры [9], и т. д.

До настоящего времени в литературе имеются лишь фрагментарные данные [3,7,10] о динамике изменения электросопротивления наноразмерных прослоек у межфазных границ в оксидных гетероструктурах в электрическом (магнитном) поле.

В настоящей работе исследована реакция емкости плоскопараллельных пленочных конденсаторов $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3/\text{SrTiO}_3/\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ (LCMO/STO/LCMO) на электрическое поле в том интервале температуры, где происходят резкие изменения электронных параметров как промежуточного слоя титаната стронция, так и манганитных электродов.

2. Эксперимент

Метод лазерного испарения (KF, $\lambda = 248 \text{ nm}$, $\tau = 30 \text{ ns}$) был использован для выращивания трехслойных гетероструктур, включающих два манганитных электрода LCMO с толщиной $d = 60 \text{ nm}$ и промежуточный слой STO толщиной $d_1 = 1000 \text{ nm}$, на подложках (001)(LaAlO_3)_{0.3} + ($\text{Sr}_2\text{AlTaO}_6$)_{0.7} (LSATO). Температура подложки при последовательном выращивании нижнего электрода LCMO, промежуточного слоя STO и верхнего электрода LCMO равнялась 780°C , а давление кислорода в камере поддерживалось на уровне 0.5 mbar . Плотность лазерного излучения на поверхности испаряемых керамических мишеней LCMO и STO составляла 1.5 J/cm^2 .

Структура манганитных электродов и промежуточного слоя STO в выращенных пленочных системах исследовалась с использованием рентгеновской дифракции (Philips X'pert MRD, $\text{CuK}_{\alpha 1}$, $\omega/2\theta$ - и ϕ -сканы, кривые качания). Для определения параметров элементарных ячеек в пленках LCMO и STO в плоскости подложки α_{\parallel} и вдоль нормали к ее поверхности α_{\perp} были использованы $\omega/2\theta$ -сканы, измеренные в симметричной брэгговской конфигурации в условиях, когда плоскость, включающая падающий и отраженный рентгеновские пучки, была перпендикулярна (101) или (001) LSATO.

Сопротивление R гетероструктур LCMO/STO/LCMO измерялось в конфигурации Van der Pauw с использованием прибора Agilent 4263B LCR meter (частота $f = 0.1\text{--}100 \text{ kHz}$) в магнитном поле и без него. Направление магнитного поля ($\mu_0 H = 0.4 \text{ T}$) было параллельно плоскости подложки. На поверхности верхнего элек-

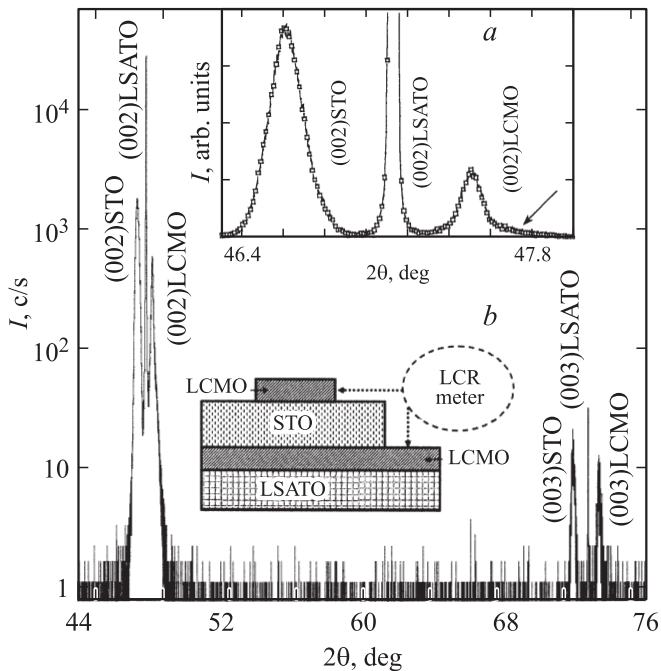


Рис. 1. Рентгеновская дифрактограмма ($CuK_{\alpha 1}$, $\omega/2\theta$) для гетероструктуры LCMO/STO/LCMO, визуализированная в условиях, когда падающий и отраженный рентгеновские пучки находились в плоскости, перпендикулярной (001)LSATO. Пик (002)LCMO от указанной гетероструктуры был искажен со стороны больших 2θ из-за появления „хвоста“ (отмечен стрелкой), обусловленного перекрытием соответствующих рефлексов от нижнего и верхнего манганитных электродов (см. вставку *a*). Эскиз планарной конденсаторной структуры с двумя манганитными электродами и промежуточным слоем STO приведен на вставке *b*.

трода LCMO в гетероструктуре были сформированы четыре серебряных пленочных контакта, расположенные на углах квадрата.

Фотолитография и ионное травление (Ag, 500 V, 0.2 mA) были использованы (после измерения R) для формирования контактных площадок ($S = 25 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2$) в верхнем электроде LCMO и „окон“ в промежуточном слое STO, чтобы обеспечить контакт с нижним манганитным электродом, общим для всех конденсаторов, сформированных на чипе. Эскиз планарной конденсаторной структуры LCMO/STO/LCMO, осажденной на подложку LSATO, показан на вставке *b* на рис. 1. Емкость C сформированных пленочных плоскопараллельных конденсаторов измерялась с использованием того же прибора (LCR meter) в электрическом поле E и без него ($E = V_b/d_1$, V_b — напряжение смещения, поданное на манганитные электроды).

3. Результаты и их обсуждение

Рассогласование m в параметрах кристаллических решеток LCMO (псевдокубическая элементарная ячейка, $a_1 = 3.858 \text{ \AA}$ [11]) и LSATO (псевдокубическая эле-

ментарная ячейка, $a_2 = 3.868 \text{ \AA}$ [12]) отрицательно и составляет всего 0.3% ($m = (a_f - a_s)/a_s$, где a_f и a_s — параметры кристаллических решеток пленки и подложки соответственно). Величина m для пленки LCMO и промежуточного слоя STO (кубическая элементарная ячейка, $a_3 = 3.905 \text{ \AA}$ [13]) также отрицательна и равняется примерно 1.2%. Температурные коэффициенты линейного расширения LCMO, STO и LSATO имеют близкие значения [14,15]. Температура Кюри–Вейсса для монокристаллов STO равна 30 K [16], а фазовый ферромагнитный переход в объемных стехиометрических кристаллах LCMO наблюдается при температурах, близких к 260 K [11].

3.1. Структура пленок в выращенных трехслойных планарных системах. На рентгеновских дифрактограммах, визуализированных для выращенных гетероструктур, присутствовали только пики от манганитных электродов, промежуточного слоя STO и подложки (рис. 1). Это обстоятельство указывает на то, что выращенные гетероструктуры были свободны от макровключений вторичных кристаллических фаз. Манганитные электроды в гетероструктурах, так же как и промежуточный слой, были преимущественно четко ориентированы как в плоскости подложки, так и относительно нормали к ее поверхности, причем (001) [010]LCMO || (001) [010]STO || (001) [010]LSATO.

Пики (00 n)STO на рентгеновских сканах от гетероструктуры LCMO/STO/LCMO были симметричны и не перекрывались с пиками от подложки (вставка *a* на рис. 1). Параметр элементарной ячейки промежуточного слоя STO в гетероструктуре, измеренный вдоль нормали к плоскости подложки ($3.906 \pm 0.005 \text{ \AA}$), практически совпадал с соответствующим параметром, измеренным в плоскости подложки ($3.902 \pm 0.005 \text{ \AA}$); таким образом, механические напряжения в промежуточном слое титаната стронция в значительной степени релаксировали. Неоднородность релаксации напряжений в слое титаната стронция явилась причиной того, что полуширина кривой качания ($\approx 0.16 \text{ deg}$), измеренная для рентгеновского рефлекса (002)STO от гетероструктуры LCMO/STO/LCMO, многократно превышала полуширину кривой качания ($\approx 0.007 \text{ deg}$) для соответствующего рефлекса от монокристаллической подложки LSATO.

Из-за частичного перекрытия рефлексов от нижнего и верхнего манганитных электродов пики (00 n)LCMO на рентгеновских дифрактограммах от гетероструктуры LCMO/STO/LCMO были искажены со стороны больших 2θ (вставка *a* на рис. 1). Искажение пиков (00 n)LCMO от гетероструктуры LCMO/STO/LCMO обусловлено двухосным латеральным растяжением верхнего электрода LCMO „толстым“ промежуточным слоем STO. Это привело к заметному уменьшению параметра элементарной ячейки в указанном манганитном электроде вдоль нормали к плоскости подложки. Уровень растягивающих латеральных напряжений в нижнем электроде LCMO в гетероструктуре LCMO/STO/LCMO был существенно меньше, чем в верхнем. Рассчитанные

с использованием полученных рентгеновских данных значения параметров элементарной ячейки нижнего манганитного электрода в плоскости подложки и вдоль нормали к ее поверхности равнялись 3.867 ± 0.005 и $3.836 \pm 0.005 \text{ \AA}$ соответственно. Латеральный параметр ячейки в верхнем электроде LCMO равнялся $3.90 \pm 0.01 \text{ \AA}$, а параметр той же ячейки вдоль нормали к плоскости подложки составлял $3.80 \pm 0.01 \text{ \AA}$ (из-за перекрытия пиков точность определения параметров элементарной ячейки верхнего электрода была понижена). Эффективный объем $V_{\text{eff}} = a_{\parallel}^2 \times a_{\perp}$ элементарной ячейки верхнего слоя ($\sim 57.79 \text{ \AA}^3$) LCMO в гетероструктуре LCMO/STO/LCMO заметно превышал значения V_{eff} для нижнего слоя ($\sim 57.36 \text{ \AA}^3$) и стехиометрических объемных кристаллов LCMO ($\sim 57.38 \text{ \AA}^3$ [11]).

3.2. Электросопротивление манганитных электродов. Сопротивление R гетероструктуры LCMO/STO/LCMO и температура T_{max} , при которой наблюдался максимум на зависимости $R(T)$, изменялись с частотой измерительного сигнала (рис. 2). Частотная дисперсия R обусловлена уменьшением с ростом f реактивного сопротивления между верхним и нижним электродами LCMO в гетероструктуре.

При $f = 100 \text{ Hz}$ измерительный ток протекал в основном по верхнему электроду, сопротивление которого больше, а значение T_{max} меньше соответствующих величин для нижнего слоя. Снижение T_{max} и увеличение R

верхнего электрода обусловлены его обеднением кальцием и/или кислородом вследствие растягивающих механических напряжений, действовавших в процессе зародышеобразования и роста манганитного слоя. Механизмы, ответственные за нарушение стехиометрии манганитных пленок, выращенных на подложках со значительным m , рассмотрены в [5]. На дефицит кальция (кислорода) в верхнем электроде LCMO указывает и полученное для него с использованием рентгеновских данных значение V_{eff} , которое заметно больше объема элементарной ячейки как стехиометрических объемных образцов LCMO, так и величины V_{eff} для нижнего манганитного электрода в гетероструктуре LCMO/STO/LCMO.

При частоте измерительного сигнала 100 kHz верхний электрод в гетероструктуре был в значительной степени шунтирован нижним. Тот факт, что при $f = 100 \text{ kHz}$ вклад в проводимость гетероструктуры вносят оба манганитных электрода, подтверждается наличием на зависимости $R(T, f = 100 \text{ kHz})$ участка, на котором (при $T \approx 245 \text{ K}$) производная dR/dT резко изменяла свое значение (вставка на рис. 2). Существенная разница в температурах ферромагнитного упорядочения спинов в верхнем и нижнем манганитных электродах проявилась и в наличии двух четко различающихся максимумов на температурной зависимости магнетосопротивления $MR = [R(\mu_0 H = 0.4 \text{ T}) - R(\mu_0 H = 0)]/R(\mu_0 H = 0)$, полученной для гетероструктуры LCMO/STO/LCMO при частоте измерительного тока 100 kHz (вставка на рис. 2).

3.3. Емкость плоскопараллельных пленочных конденсаторов LCMO/STO/LCMO. Температурные зависимости емкости C планарной конденсаторной структуры LCMO/STO/LCMO, измеренные в электрическом поле различной напряженности, показаны на рис. 2. При $E = 0$ увеличение C с понижением температуры было обусловлено ростом диэлектрической проницаемости ϵ_{STO} промежуточного слоя STO. В интервале $30\text{--}250 \text{ K}$ ($E = 0$) обратная величина емкости пленочных конденсаторов практически линейно возрастала с температурой (рис. 2) и хорошо аппроксимировалась соотношением

$$C^{-1} = S^{-1} \epsilon_0^{-1} C_0^{-1} d(T - T_{\text{CW}}) + C_I^{-1}, \quad (1)$$

где $C_0 \approx 0.9 \cdot 10^5 \text{ K}$ и $T_{\text{CW}} = 30 \text{ K}$ равны постоянной Кюри и температуре Кюри–Вейсса монокристаллов титаната стронция [16], ϵ_0 — диэлектрическая проницаемость вакуума, C_I — емкость межфазных границ в гетероструктуре. Величина C_I зависит а) от емкости $C_{\text{int}} = 2.3 \cdot \epsilon_{\text{LCMO}}/L_{\text{eff}}$ [17], обусловленной проникновением электрического поля в манганитный электрод (ϵ_{LCMO} — диэлектрическая проницаемость LCMO, L_{eff} — эффективная глубина проникновения электрического поля в манганитный электрод); б) от емкости $C_B = C_B(1 \pm V_b/\phi)^{-1/2}$ [7,18] барьера Шоттки в сегнетоэлектрическом слое у границы LCMO/STO (C_B — емкость барьера Шоттки при $E = 0$, зависящая от ϵ_{STO} и

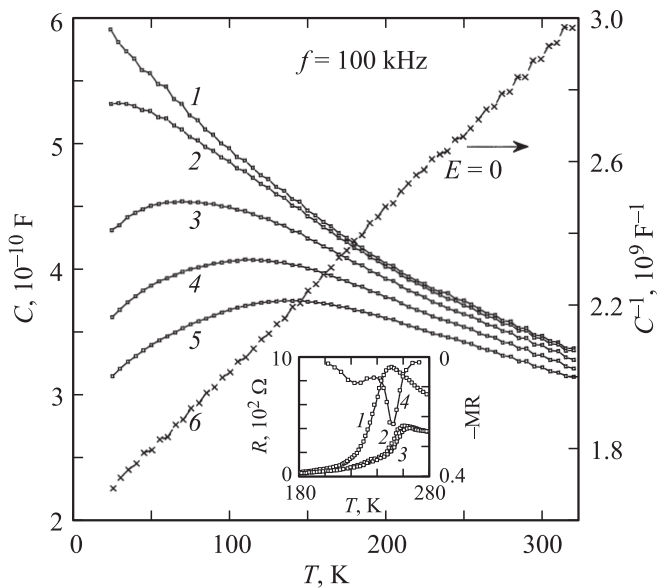


Рис. 2. Температурные зависимости емкости C (1–5) и C^{-1} (6) пленочного конденсатора LCMO/STO/LCMO, измеренные в электрическом поле $E = V_b/d_1$ различной напряженности. Кривые 1–5 соответствуют увеличению E от 0 до 40 kV/cm с шагом 10 kV/cm . На вставке приведены температурные зависимости сопротивления R (1–3) и магнетосопротивления MR (4) гетероструктуры LCMO/STO/LCMO при различных частотах f и значениях магнитного поля $\mu_0 H$. f , kHz: 1 — 0.1, 2–4 — 100; $\mu_0 H$, T: 1, 2 — 0, 3, 4 — 0.4.

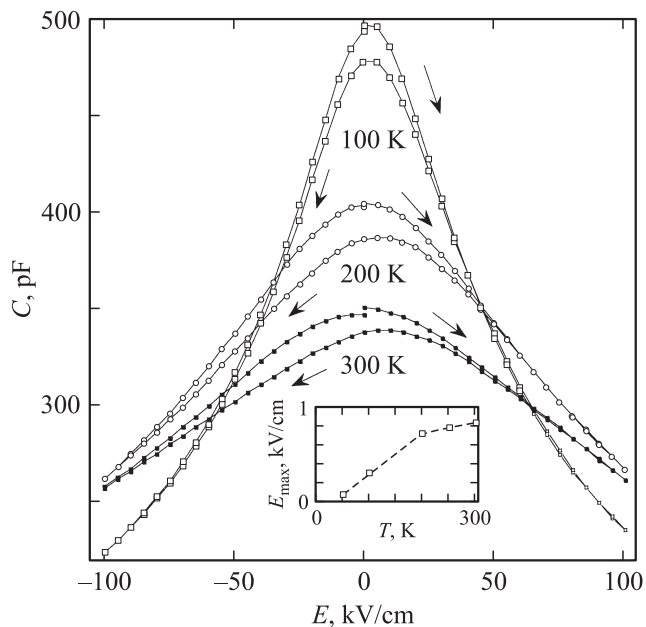


Рис. 3. Зависимости емкости пленочных конденсаторов LCMO/STO/LCMO от E , измеренные при $f = 100$ kHz и различных температурах (указаны на рисунке). На вставке показано изменение E_{\max} с температурой.

эффективной концентрации носителей заряда в промежуточном слое, ϕ — высота потенциального барьера в прослойке STO у межфазной границы STO/LCMO). Формированию потенциального барьера в слое сегнетоэлектрика у границы STO/LCMO способствует существенная разница между работой выхода манганита (~ 4.8 eV [19]) и электронным сродством титаната стронция (~ 3.9 eV [20]). Данные по C_I приведены в [21]. Реакция емкости конденсаторов LCMO/STO/LCMO на электрическое поле усиливалась с понижением температуры. При T , близких к T_{CW} уменьшение C пленочных конденсаторов в поле 40 kV/cm достигало примерно 50% (рис. 2). При температурах, близких к комнатной ($T \gg T_{CW}$), диэлектрическая проницаемость монокристаллов титаната стронция от напряженности электрического поля практически не зависит [15]. Наблюдавшееся при $T = 300$ K ($\sim 3\%$) уменьшение C сформированных конденсаторов LCMO/STO/LCMO в поле 40 kV/cm обусловлено изменением C_I . Снижению C_I в электрическом поле могут способствовать как уменьшение C_S вследствие изменения отношения V_b/ϕ , так и уменьшение C_{Int} из-за диффузного обмена ионами кислорода между манганитными электродами и промежуточным слоем [4]. Это должно сопровождаться изменением эффективной концентрации носителей заряда в прослойках LCMO у межфазной границы.

На рис. 3 показано изменение емкости конденсаторной структуры LCMO/STO/LCMO при сканировании E в последовательности $0 \rightarrow 100$ kV/cm $\rightarrow 0 \rightarrow -100$ kV/cm $\rightarrow 0$ с шагом 5 kV/cm, $T = 100, 200$ и 300 K. Важной

особенностью приведенных зависимостей $C(E)$ является несовпадение значений $C(E = 0)$ до и после подачи напряжения смещения на электроды. Кроме того, максимум на зависимости $C(E, T = 300$ K), измеренной в процессе уменьшения напряженности внешнего электрического поля от 100 kV/cm до нуля, был сдвинут относительно точки $E = 0$ примерно на 9 kV/cm. С понижением температуры сдвиг максимума (E_{\max}) на кривой $C(E)$ уменьшался (рис. 3 и вставка на нем).

В качестве основных причин уменьшения C при температурах, близких к комнатной, после воздействия сильного внешнего электрического поля следует отметить следующие.

1) Перераспределение вакансий кислорода в сегнетоэлектрической пленке, помещенной во внешнее электрическое поле. Это приводит к возникновению внутреннего электрического поля, направленного противоположно внешнему [7].

2) Увеличение концентрации вакансий кислорода в приповерхностном слое электрода LCMO, что влияет на расслоение фаз (увеличивается объемная доля антиферромагнитной фазы) в его прослойке, прилегающей к межфазной границе. Это способствует увеличению L_{eff} и, как следствие, уменьшению C_{Int} . До настоящего времени в литературе имеются лишь отрывочные данные о зависимости интенсивности межфазного обмена кислородными вакансиями в эпитаксиальных гетероструктурах манганит/сегнетоэлектрик от температуры и электрического поля. Это затрудняет их использование в оксидной электронике.

4. Заключение

Температурная зависимость емкости C сформированных пленочных конденсаторов LCMO/STO/LCMO хорошо аппроксимировалась соотношением Кюри–Вейсса с учетом вклада межфазных границ C_{Int} . Значения $C(V_b = 0)$ до и после подачи на электроды напряжения смещения $V_b = 10$ V не совпадали. Вероятными причинами деградации емкости конденсаторов LCMO/STO/LCMO после воздействия внешнего электрического поля являются: а) перераспределение вакансий кислорода в объеме промежуточного слоя STO; б) диффузионный обмен ионами кислорода между манганитными электродами и сегнетоэлектрическим слоем.

Список литературы

- [1] M. Pannetier, C. Fermon, G. Le Goff, J. Simola, T. Kerr. *Science* **304**, 5677, 1648 (2004).
- [2] X. Chen, N.J. Wu, J. Strozier, A. Ignatiev. *Appl. Phys. Lett.* **87**, 23, 233 506 (2005).
- [3] Yu.A. Boikov, T. Claeson. *Phys. Rev. B* **70**, 18, 184 433 (2004).
- [4] A. Baikalov, Y.Q. Wang, B. Shen, B. Lorenz, S. Tsui, Y.Y. Sun, Y.Y. Xue, C.W. Chu. *Appl. Phys. Lett.* **83**, 5, 957 (2003).

- [5] Yu.A. Boikov, R. Gunnarsson, T. Claeson. *J. Appl. Phys.* **96**, *1*, 435 (2004).
- [6] A. Ohtomo, H.Y. Hwang. *Nature* **427**, 6973, 423 (2004).
- [7] Yu.A. Boikov, B.M. Goltsman, V.K. Yarmarkin, V.V. Lemanov. *Appl. Phys. Lett.* **78**, *24*, 3866 (2001).
- [8] H.L. Ju, K.M. Krishnan, D. Leberman. *J. Appl. Phys.* **83**, *11*, 7073 (1998).
- [9] N.-C. Yeh, R.P. Vasquez, J. Huynh, S.M. Maurer, G. Beach, D.A. Beam. *J. Appl. Phys.* **81**, *8*, 5499 (1997).
- [10] S. Thiel, G. Hammerl, A. Schmehl, C.W. Schneider, J. Mannhart. *Science* **313**, 5795, 1942 (2006).
- [11] C.J. Lu, Z.L. Wang, C. Kwon, Q.X. Jia. *J. Appl. Phys.* **88**, *7*, 4032 (2000).
- [12] D.Y. Wang, J. Wang, H.L.W. Chan, C.L. Choy. *J. Appl. Phys.* **101**, *4*, 043 515-1 (2007).
- [13] R.W.J. Wickoff. *Crystal structure*. 2nd ed. Interscience Publ., N.Y. (1964), V. 2. P. 394.
- [14] B.C. Chakoumakos, D.G. Scholm, M. Urbanik, J. Luine. *J. Appl. Phys.* **83**, *4*, 1979 (1998).
- [15] D. Dai, J. Zhang, H.A. Mook, S.-H. Lion, P.A. Dowben, E.W. Plummer. *Phys. Rev. B* **54**, *6*, R 3694 (1996).
- [16] R.C. Neville, B. Hoeneisen, C.A. Mead. *J. Appl. Phys.* **43**, *5*, 2124 (1972).
- [17] H.Y. Ku, F.G. Ullman. *J. Appl. Phys.* **35**, *2*, 265 (1964).
- [18] Р. Смит. *Полупроводники*. 2-е изд. Мир, М. (1982). С. 241.
- [19] D.W. Reagon, S.Y. Lee, Y. Li, Q.X. Jia. *J. Appl. Phys.* **95**, *12*, 7971 (2004).
- [20] J. Robertson. *J. Vac. Sci. Technol. B* **18**, *3*, 1785 (2000).
- [21] Ю.А. Бойков, В.А. Данилов. *Письма в ЖТФ* **31**, *1*, 73 (2005).