

Двумерный электронный газ на границе сегнетоэлектрика $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$ и антиферромагнетика LaMnO_3

Д. П. Павлов⁺, И. И. Пиянзина^{+*}, В. М. Мухортов[#], А. М. Балбашов[×], Д. А. Таюрский^{*}, И. А. Гарифуллин⁺,
Р. Ф. Мамин^{+*1)}

⁺ Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского КазНЦ РАН, 420029 Казань, Россия

^{*} Казанский федеральный университет, 420008 Казань, Россия

[#] Южный научный центр РАН, 344006 Ростов-на-Дону, Россия

[×] Московский энергетический институт, 111250 Москва, Россия

Поступила в редакцию 6 сентября 2017 г.

Исследована температурная зависимость электросопротивления гетероструктур, состоящих из монокристаллических образцов антиферромагнетика LaMnO_3 различной ориентации с нанесенной на них эпитаксиальной пленкой сегнетоэлектрика $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$. Полученные результаты измерений электросопротивления сравниваются с поведением электросопротивления в монокристаллических образцах LaMnO_3 без пленок. Обнаружено, что в образцах с пленкой, в которой ось поляризации сегнетоэлектрика расположена перпендикулярно поверхности монокристалла, электросопротивление сильно падает, и при понижении температуры ниже 160 К демонстрирует металлический характер. Проведено моделирование структурных и электронных свойств гетероструктуры сегнетоэлектрик–антиферромагнетик: $\text{BaTiO}_3/\text{LaMnO}_3$. Показан переход в состояние двумерным электронным газом на интерфейсе.

DOI: 10.7868/S0370274X17190080

Впервые электронный газ высокой подвижности наблюдался в 2004 году [1] на интерфейсе между LaAlO_3 (LAO) и SrTiO_3 (STO). После этого подобные гетероинтерфейсы на основе двух непроводящих и немагнитных оксидов всесторонне исследовались. В частности, было выяснено, что металлическая фаза толщиной порядка нанометров (двумерный электронный газ – 2DEG) в слоях STO на интерфейсе LAO/STO образуется тогда, когда количество слоев LaAlO_2 больше трех [2], при этом происходит переход в сверхпроводящее состояние при температурах ниже 300 мК [3]. Плотность носителей тока в такой гетероструктуре достигает $3 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$. Кроме того, в гетероструктуре LAO/STO был обнаружен ферромагнетизм [4]. Двумерный электронный газ позже также был обнаружен и между другими немагнитными диэлектриками, например $\text{KTaO}_3/\text{SrTiO}_3$ [5] и $\text{CaZrO}_3/\text{SrTiO}_3$ [6]. Также, 2DEG был найден на интерфейсах с изоляторами Мотта, обладающими магнитным упорядочением, в частности, с ферромагнитным GdTO_3 (GTO) [7], а также на интерфейсе с антиферромагнитными SmTiO_3 [8], LaTiO_3 [9], с максимально возможной плотностью $3 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$. Позже [10] было продемонстрировано образование 2DEG

в гетероструктурах $\text{NdAlO}_3/\text{SrTiO}_3$, $\text{PrAlO}_3/\text{SrTiO}_3$, $\text{NdGaO}_3/\text{SrTiO}_3$, а также в $\text{LaGaO}_3/\text{SrTiO}_3$ [11].

Предполагается, что возникновение проводимости связано со структурной и, как следствие, электронной перестройкой, однако, однозначных причин и неоспоримой модели возникновения проводимости нет до сих пор. При этом полагается, что важную роль в возникновении 2DEG играет локальная поляризация слоев $(\text{LaO})^{+1}$ и $(\text{AlO}_2)^{-1}$ в LAO. В связи с этим в настоящей работе мы выбрали для исследования связи структурных искажений и электронной перестройки с полярными свойствами гетероструктуру типа $\text{BaTiO}_3/\text{LaMnO}_3$ (BTO/LMO), в которой, несмотря на то, что слои BaO и TiO_2 “электронейтральны”, существует сегнетоэлектрическая поляризация, связанная со сдвигом атомов Ti^{4+} из центра симметрии кислородного октаэдра в BTO. Направление такой поляризации можно переключать внешним электрическим полем, чего нельзя сделать в LAO, так как внешним воздействием нельзя поменять местами слои $(\text{LaO})^{+1}$ и $(\text{AlO}_2)^{-1}$. Кроме этого система BTO/LMO интересна тем, что у LaMnO_3 нет ферромагнитного порядка, он является антиферромагнетиком. При этом существует заманчивая идея перевести LaMnO_3 в ферромагнитное состояние за счет увеличения концентрации свободных но-

¹⁾e-mail: mamin@kfti.knc.ru

сителей [12], потому что это приводит к увеличению косвенного ферромагнитного обменного взаимодействия. Это реально осуществляется при легировании ЛМО [12, 13]. То есть можно в дальнейшем ожидать, что увеличение числа носителей на интерфейсе может привести к локальному ферромагнитному состоянию и появлению магниторезистивных свойств [13] в такой системе с 2DEG. Таким образом, в гетероструктуре подобной ВТО/ЛМО возникает возможность переключения электрическим полем как проводимости (тригерный эффект), так и намагниченности (магнитоэлектрический эффект), а кроме этого возможность изменения магнитным полем проводящих свойств (магниторезистивный эффект). В настоящей работе мы представляем результаты моделирования системы $\text{BaTiO}_3/\text{LaMnO}_3$ (ВТО/ЛМО) и результаты исследования проводящих свойств гетероструктуры $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3/\text{LaMnO}_3$ (BSTO/ЛМО) с толщиной слоя BSTO 350 нм.

При экспериментальных исследованиях мы использовали монокристаллы ЛМО, и на их обработанной поверхности методом магнетронного распыления создавались эпитаксиальные пленки BSTO. Выбор этих объектов был прежде всего связан с тем, что технологии получения каждого из них в отдельности были отработаны [14–16], а BSTO с концентрацией Sr равной 0.2 мало отличается от ВТО, и температура перехода в сегнетоэлектрическое состояние T_c для пленок достаточно велика: $T_c \sim 540$ К для пленок толщиной 300 нм [15]. Мы использовали пленки толщиной 350 нм, так как обычно свойства 2DEG мало меняются, начиная с определенной толщины той части системы, которая обладает полярными свойствами, о чем свидетельствуют и результаты нашего моделирования. В настоящей работе было важно обнаружить эффект и надежно его зафиксировать, а влияние толщины слоя сегнетоэлектрика на свойства 2DEG является предметом последующих исследований. Были получены монокристаллические образцы манганита LaMnO_3 , на которые напылялась пленка $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$ (BSTO), и четырехзондовым методом были исследованы их проводящие свойства. Параллельно мы начали моделирование структурных и электронных свойств гетероструктуры ВТО/ЛМО.

Представим вначале результаты, полученные при моделировании свойств гетероструктуры ВТО/ЛМО. В качестве инструмента моделирования был выбран метод теории функционала плотности [17]. Обменные и корреляционные эффекты учитывались с помощью приближения обобщенного градиента (GGA) [18]. Уравнения Кона–Шема были решены с помощью базиса плоских волн (PAW) [19],

реализованных в программе VASP [20], интегрированной в программу MedeA [21]. Ограничение по энергии было выбрано равным 400 эВ, остаточные силы – 0.05 эВ, и сходимость по энергии – 10^{-5} эВ. Зона Бриллюэна была разделена с использованием сетки $5 \times 5 \times 1$. При моделировании электронных свойств оксидов переходных металлов необходимо учитывать сильные корреляции между электронами d и f -орбиталей, поэтому был выбран метод $\text{GGA} + U$ с введением поправок по методу, предложенному в работе [23]. Параметр U был добавлен на орбитали $\text{La } 4f$, $\text{Ti } 3d$ и $\text{Mn } 4d$ ($U = 8$ эВ, 2 эВ и 4 эВ соответственно). При этом была учтена магнитная природа данного материала.

На рис. 1а представлена структура половины элементарной ячейки гетероструктуры ЛМО/ВТО с

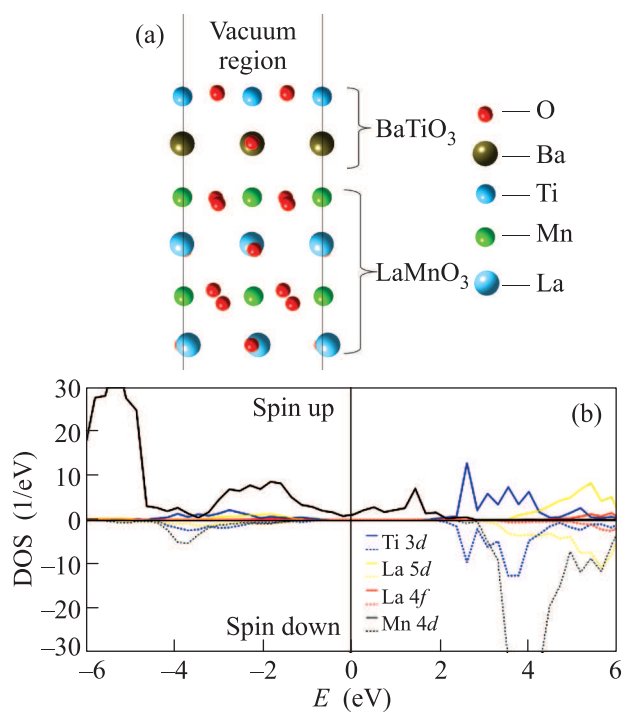


Рис. 1. (Цветной онлайн) (а) – Структура половины элементарной ячейки гетероструктуры ЛМО/ВТО с интерфейсным слоем BaO. (б) – Спектр плотности состояний гетероструктуры ЛМО/ВТО с интерфейсным слоем BaO

интерфейсным слоем BaO. Для решетки объемного LaMnO_3 орторомбической структуры постоянные $a = 5.650 \text{ \AA}$, $b = 5.616 \text{ \AA}$, $c = 7.935 \text{ \AA}$ были получены в ходе оптимизации (для сравнения экспериментальные значения: $a = 5.537 \text{ \AA}$, $b = 5.749 \text{ \AA}$, $c = 7.665 \text{ \AA}$). При моделировании гетероструктуры элементарная ячейка ЛМО была увеличена в 1.5 раза, и с обеих сторон окружена переменным количе-

ством слоев BaTiO_3 со слоями BaO на интерфейсе и TiO_2 на поверхности или наоборот. Вторая половина показанной на рис. 1а ячейки – зеркальное отражение относительно центрального слоя LaO . Такой вид исследуемой структуры гарантирует отсутствие поляриности и возникающего вследствие несимметричности ячейки дипольного момента. Чтобы избежать нежелательного взаимодействия поверхностей с их периодическими копиями, в систему была также добавлена область вакуума, равная $\approx 20 \text{ \AA}$, в направлении перпендикулярном интерфейсу. Для имитации “жесткости” подложки ЛМО параметры a и b решетки были зафиксированы, а положения атомов могли меняться в процессе оптимизации гетероструктур.

В ходе оптимизации обоих типов интерфейсов (первый случай – с интерфейсным слоем BaO , второй – со слоем TiO_2) было получено, что в первом случае система обладает более низкой энергией, т.е. структура более стабильна. В связи с этим все дальнейшие рассуждения будут представлены именно для него. На рис. 1а видно, что в приповерхностном слое TiO_2 атомы Ti выходят из кислородной плоскости на $\approx 0.15 \text{ \AA}$, вследствие чего образуется дипольный момент, направленный к границе раздела. Для более полного понимания характера структурных искажений ведутся расчеты с большим числом слоев ВТО.

Для определения электронных свойств исследуемой структуры был рассчитан спектр плотности состояний с учетом магнитных свойств ЛМО. На рис. 1б представлены результаты такого расчета отдельно для атомов Mn , La и Ti исследуемой гетероструктуры. Видно, что уже при одном слое ВТО щель закрыта, уровни Mn пересекают уровень Ферми. Также образуется суммарный магнитный момент, приходящийся главным образом на атомы Mn .

Измерения проводились на трех видах образцов: образцы N1 – монокристаллы ЛМО с пленкой BSTO , нанесенной на поверхность, в плоскости которой лежит ось c монокристалла; образцы N2 – монокристаллы ЛМО с пленкой BSTO , нанесенной на поверхность в плоскости, перпендикулярной оси c монокристалла; образцы N01 и N02 – монокристаллы ЛМО аналогичные образцам N1 и N2, но без пленки. Рентгеноскопические измерения показали, что для образцов N1 ось c пленки, вдоль которой направлена спонтанная электрическая поляризация сегнетоэлектрика, расположена в плоскости пленки, а для образцов N2 ось c пленки расположена перпендикулярно плоскости пленки. Такое явление связано с тем, что в первом случае подложка ЛМО является растягивающей по отношению к пленке, а во втором случае подлож-

ка сжимает пленку [16]. В обоих случаях это обусловлено соотношением элементарных ячеек монокристалла и пленки. На рис. 2 представлены резуль-

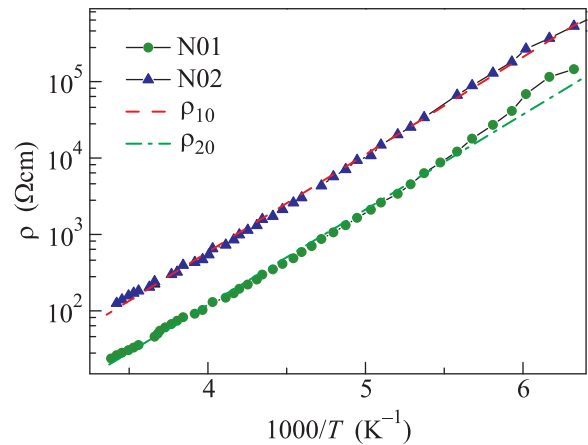


Рис. 2. (Цветной онлайн) Температурная зависимость удельного электросопротивления $\rho(T)$ LaMnO_3

таты измерений четырехзондовым методом удельного электросопротивления $\rho(T)$ на образце N01 и N02 при направлении тока перпендикулярно оси c . Как видно, удельное электросопротивление имеет активационное поведение, характерное для полупроводникового вида проводимости, и соответствует поведению электросопротивления ЛМО, измеренному на аналогичных образцах [13, 14]. При моделировании поведения удельного электросопротивления по формулам $\rho_{10}(T) = \rho_{01} \cdot \exp(T_{a1}/T)$, $\rho_{20}(T) = \rho_{02} \times \exp(T_{a2}/T)$ (показано на рис. 2 красной штриховой и зеленой штрих-пунктирной линиями, соответственно для ориентаций плоскости перпендикулярно и параллельно оси c) мы получили следующие значения: $\rho_{01} = 4.64 \cdot 10^{-3} \text{ Ом} \cdot \text{см}$, $T_{a1} = 2938 \text{ К}$ и $\rho_{02} = 1.25 \cdot 10^{-3} \text{ Ом} \cdot \text{см}$, $T_{a2} = 2869 \text{ К}$.

На рис. 3 продемонстрированы результаты измерений электросопротивления четырехзондовым методом на образце N1 в конфигурации, когда ось c монокристаллов ЛМО направлена перпендикулярно направлению тока. Видно, что сопротивление образца N1 демонстрирует активационное поведение во всем температурном интервале измерений. На рис. 4 представлены результаты измерений электросопротивления на образце N2. Так как ось c монокристаллов ЛМО направлена перпендикулярно плоскости пленки, то ток течет в направлении перпендикулярном оси c . Электросопротивление образца N2 при высоких температурах проявляет поведение, подобное активационному, а при температурах ниже 160 К переходит к режиму, характерному для металличе-

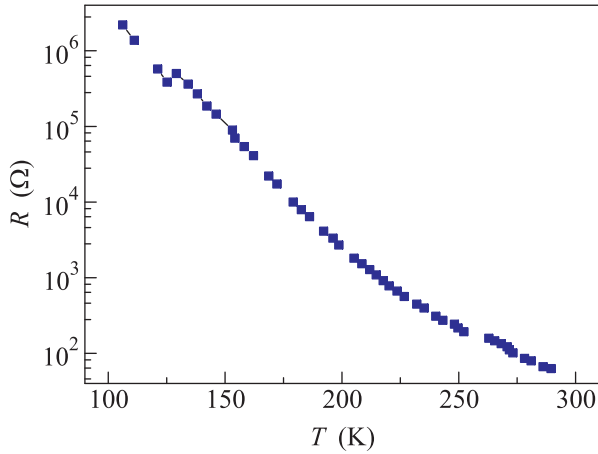


Рис. 3. (Цветной онлайн) Температурная зависимость электросопротивления $R(T)$ образца N1 с гетероструктурой $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3/\text{LaMnO}_3$ с толщиной слоя $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$ 350 нм

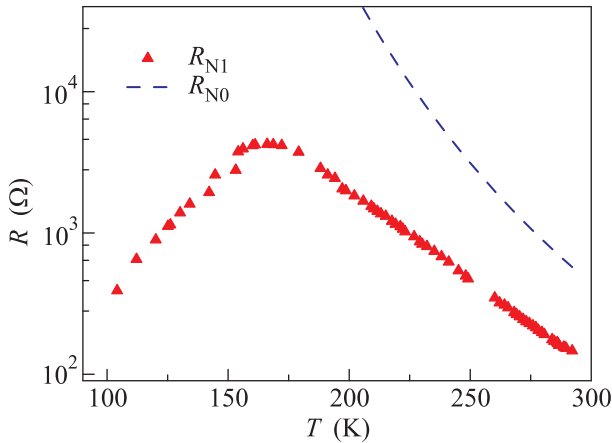


Рис. 4. (Цветной онлайн) Температурная зависимость сопротивления $R(T)$ образца N2 гетероструктуры $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3/\text{LaMnO}_3$ с толщиной слоя $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$ 350 нм; пунктирной линией показана температурная зависимость сопротивления аналогичного образца LaMnO_3 без пленки

ского поведения. При этом общее электросопротивление образца N2 меньше электросопротивления R_0 , которое было бы у образца без пленки (на рис. 4 показано штриховой линией – эта линия получена на основе данных по удельному сопротивлению, представленному на рис. 2), в несколько раз на всем температурном интервале измерений. Резкое понижение проводимости при низких температурах свидетельствует, по нашему мнению, о переходе в состояние с 2DEG.

Проанализируем полученные результаты и проведем некоторые оценки параметров возникающего

состояния. Полагаем, что электрический ток в измеряемой области течет по трем слоям с различными проводящими свойствами: слою монокристалла LMO с электросопротивлением R_0 (показано штриховой линией на рис. 4); слою сегнетоэлектрика с очень большим сопротивлением (тока практически нет) и слою с высокой плотностью носителей на интерфейсе – в приграничной области в LMO с характерным размером Δ , который имеет сопротивление R_S . Тогда сопротивление R_S можно определить по формуле $R_S = R_0 R / (R_0 - R)$, где R – измеренное сопротивление образца. Вблизи температуры жидкого азота $R_S \approx R \approx 200$ Ом. Теперь примем во внимание, что для R_S можно записать:

$$R_S = \frac{\rho_m l}{d\Delta}, \tag{1}$$

где ρ_m – удельное электросопротивление манганита в металлическом состоянии, l – длина участка измерения сопротивления (расстояние между потенциальными контактами, $l = 0.14$ см), d – поперечный размер области измерения электросопротивления ($d = 0.33$ см).

Для поверхностной концентрации носителей заряда можно записать $n_s = n_v \Delta$, где n_v – объемная концентрация носителей заряда. Тогда, приняв во внимание (1), получим

$$n_s = \frac{\rho_m n_v l}{R_S d}. \tag{2}$$

Возьмем число носителей (уровень легирования) на элементарную ячейку порядка $x_0 = 0.175-0.3$, что характерно для металлического характера проводимости в манганитах лантана при низких температурах, и запишем $n_v = x_0(abc)^{-1}$ (a, b, c – значения параметров элементарной ячейки LMO). Тогда, воспользовавшись известными значениями для удельного электросопротивления манганита, $\rho_m = 2 \cdot 10^{-4} \div 6 \cdot 10^{-5}$ Ом см вблизи температуры жидкого азота, для составов с такой плотностью носителей [14], получим поверхностную концентрацию носителей заряда $n_s = 1.65 \cdot 10^{14} \div 3.03 \cdot 10^{14}$ см⁻². В результате это даст следующие значения при оценке толщины слоя $\Delta = n_s \cdot n_v^{-1}$, в котором образовался электронный газ высокой подвижности: $\Delta \approx 1.65 \div 5.51 c_e = 1.265 \div 4.216$ нм (здесь $c_e = 7.665 \text{ \AA}$ – размер элементарной ячейки LMO в направлении оси c).

В заключении отметим, что режимы нанесения пленок BSTO отработаны таким образом, что не происходит легирования подложек элементами, входящими в состав пленок [15, 16]. Поэтому можно быть

уверенными, что наблюдаемые эффекты не связаны с внедрением посторонних элементов, например Sr, в приповерхностные слои монокристалла LMO. Об этом, косвенно, свидетельствует и тот факт, что электронный газ высокой подвижности наблюдается при одной ориентации LMO (образцы N2) и не наблюдается при другой ориентации (образцы N1). Проявление магнитных свойств системы BSTO/LMO, влияние магнитного поля на проводящие свойства 2DEG в этой гетероструктуре, а также влияние толщины слоя сегнетоэлектрика на свойства 2DEG будет представлено в следующих публикациях.

Таким образом, в данной работе проведено моделирование структурных и электронных свойств гетероструктуры сегнетоэлектрик–антиферромагнетик: $\text{BaTiO}_3/\text{LaMnO}_3$. Выявлена роль структурной перестройки в образовании металлического состояния на границе раздела. Измерено электросопротивление монокристаллических образцов антиферромагнетика LaMnO_3 , и после этого на них была нанесена эпитаксиальная пленка сегнетоэлектрика $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$ методом магнетронного распыления. Исследование проводящих свойств полученных образцов показало, что в образцах с пленкой сопротивление сильно падает и, при понижении температуры ниже 160 К, переходит к металлическому характеру поведения в том случае, когда ось поляризации сегнетоэлектрика расположена перпендикулярно поверхности монокристалла. Это соответствует случаю, когда пленка наносится на поверхность, перпендикулярную оси c монокристалла LaMnO_3 , и тогда подложка является сжимающей по отношению к пленке.

Авторы благодарны Ю.И. Головки за помощь в характеристике образцов и С.А. Мигачеву за подготовку монокристаллов для нанесения пленок. Работа частично выполнена за счет средств субсидии, выделенной в рамках государственной поддержки Казанского (Приволжского) федерального университета в целях повышения его конкурентоспособности среди ведущих мировых научно-образовательных центров. Моделирование было выполнено с использованием ресурсов суперкомпьютерного комплекса МГУ им. М.В. Ломоносова.

1. A. Ohtomo and H. Y. Hwang, *Nature* **427**, 423 (2004), **5**, 204 (2006).
2. S. Thiel, G. Hammerl, A. Schmehl, C. W. Schneider, and J. Mannhart, *Science* **313**, 1942 (2006).
3. N. Reyren, S. Thiel, A. D. Caviglia, L. Fitting Kourkoutis, G. Hammerl, C. Richter, C. W. Schneider, T. Kopp, A.-S. Rüetschi, D. Jaccard, M. Gabay,

- D. A. Muller, J.-M. Triscone, and J. Mannhart, *Science* **317**, 1196 (2007).
4. A. Brinkman, M. Huijben, M. Van Zalk, J. Huijben, U. Zeitler, J. C. Maan, W. G. van der Wiel, G. Rijnders, D. H. A. Blank, and H. Hilgenkamp, *Nature Mater.* **6**, 493 (2007).
5. A. Kalabukhov, R. Gunnarsson, J. Börjesson, E. Olsson, T. Claeson, and D. Winkler, *Phys. Rev. B* **75**, 121404 (2007).
6. W. Chen, L. Li, J. Qi, Y. Wang, and Z. Gui, *J. Am. Ceram. Soc.* **81**, 2751 (1998).
7. P. Moetakef, T. A. Cain, D. G. Ouellette, J. Y. Zhang, D. O. Klenov, A. Janotti, Ch. G. Van de Walle, S. Rajan, S. J. Allen, and S. Stemmer, *Appl. Phys. Lett.* **99**, 232116 (2011).
8. C. A. Jackson and S. Stemmer, *Phys. Rev. B* **88**, 180403 (2013).
9. J. Biscaras, N. Bergeal, A. Kushwaha, T. Wolf, A. Rastogi, R. C. Budhani, and J. Lesueur, *Nature Communications* **1**, 89 (2010).
10. A. Annadi, A. Putra, Z. Q. Liu, X. Wang, K. Gopinadhan, Z. Huang, S. Dhar, T. Venkatesan, and Ariando, *Phys. Rev. B* **86**, 085450 (2012).
11. P. Perna, D. Maccariello, M. Radovic, U. Scotti di Uccio, I. Pallecchi, M. Codda, D. Marré, C. Cantoni, M. Varela, S. J. Pennycook, and F. M. Granozio, *Appl. Phys. Lett.* **97**, 152111 (2010).
12. P.-G. de Gennes, *Phys. Rev.* **118**, 141 (1960).
13. E. Dagotto, T. Hotta, and A. Moreo, *Phys. Rep.* **344**(1–3), 1 (2001).
14. А. А. Мухин, В. Ю. Иванов, В. Д. Травкин, С. П. Лебедев, А. Пименов, А. Лоидл, А. М. Балбашов, *Письма в ЖЭТФ* **68**, 331 (1998).
15. Ю. И. Головки, В. М. Мухортов, Ю. И. Юзюк, Р. Е. Janolin, В. Dkhil, *ФТТ* **50**, 467 (2008).
16. А. С. Сигов, Е. Д. Мишина, В. М. Мухортов, *ФТТ* **52**, 709 (2010).
17. P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev. B* **136**, 864 (1964).
18. J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
19. Medea^{AM}-2.20, Materials Design, Inc., San Diego, CA, USA (2015).
20. G. Kresse and J. Furthmüller, *Comp. Mat. Sci.* **6**, 15 (1996).
21. I. I. Piyanzina, T. Kopp, Yu. V. Lysogorskiy, D. Tayurskii, and V. Eyert, *J. Phys.: Condens. Matter* **29**, 095501 (2017).
22. J. Rodriguez-Carvajal, M. Hennion, F. Moussa, A. H. Moudden, L. Pinsard, and A. Revcolevschi, *Phys. Rev. B* **57**, R3189 (1998).
23. S. L. Dudarev, G. A. Botton, S. Y. Savrasov, C. J. Humphreys, and A. P. Sutton, *Phys. Rev. B* **57**, 1505 (1998).