

УДК 537.9  
DOI: 10.7868/S25000640230304

## МНОГОСЛОЙНЫЕ ГЕТЕРОСТРУКТУРЫ ТИТАНАТА БАРИЯ-СТРОНЦИЯ И МАНГАНИТА ЛАНТАНА НА МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОДЛОЖКАХ ОКСИДА МАГНИЯ

© 2023 г. В.М. Мухортов<sup>1</sup>, Ю.И. Головко<sup>1</sup>

**Аннотация.** Представлены результаты получения и рентгенодифрактометрического исследования структуры многослойных гетероструктур титаната бария-стронция и манганита лантана на монокристаллических подложках оксида магния с различной ориентацией кристаллитов в слоях относительно плоскости подложки. Для создания многослойных пленочных структур применялся метод высокочастотного катодного распыления керамических мишеней  $Ba_{0,8}Sr_{0,2}TiO_3$  и  $LaMnO_3$  при высоких давлениях рабочего газа кислорода (~1 Торр). В зависимости от условий роста и последовательности расположения слоев  $Ba_{0,8}Sr_{0,2}TiO_3$  и  $LaMnO_3$  можно получать монокристаллические или поликристаллические пленки. При использовании в качестве первого слоя  $LaMnO_3$  пленки  $LaMnO_3$  и  $Ba_{0,8}Sr_{0,2}TiO_3$  являются поликристаллическими с ярко выраженной текстурой (001) и (011). Для многослойной гетероструктуры с первым слоем  $Ba_{0,8}Sr_{0,2}TiO_3$  пленки  $Ba_{0,8}Sr_{0,2}TiO_3$  и  $LaMnO_3$  являются эпитаксиальными, кристаллографические оси которых ориентированы параллельно кристаллографическим осям подложки. Разориентировки кристаллографических осей не превышают  $0,7^\circ$ . Во всех слоях многослойных пленочных структур в плоскости подложки присутствуют сжимающие напряжения.

**Ключевые слова:** тонкие пленки, сегнетоэлектрик, сегнетоэлектрические гетероструктуры.

### MULTILAYER HETEROSTRUCTURES OF BARIUM-STRONTIUM TITANATE AND LANTHANUM MANGANITE ON MONOCRYSTALLINE MAGNESIUM OXIDE SUBSTRATES

V.M. Mukhortov<sup>1</sup>, Yu.I. Golovko<sup>1</sup>

**Abstract.** The results of obtaining and X-ray diffractometric studies of the structure of multilayer heterostructures of barium-strontium titanate and lanthanum manganite on monocrystalline magnesium oxide substrates with different orientation of crystallites in layers relative to the substrate plane are presented. To create multilayer film structures, the method of high-frequency cathode sputtering of ceramic targets  $Ba_{0,8}Sr_{0,2}TiO_3$  and  $LaMnO_3$  was used at high pressures of oxygen working gas (~1 Torr). Depending on the growth conditions and the sequence of the layers  $Ba_{0,8}Sr_{0,2}TiO_3$  and  $LaMnO_3$ , monocrystalline or polycrystalline films can be obtained. When used as the first layer of  $LaMnO_3$ ,  $LaMnO_3$  and  $Ba_{0,8}Sr_{0,2}TiO_3$  films are polycrystalline with a pronounced texture (001) and (011). For a multilayer heterostructure with the first layer  $Ba_{0,8}Sr_{0,2}TiO_3$ ,  $Ba_{0,8}Sr_{0,2}TiO_3$  and  $LaMnO_3$  films are epitaxial, the crystallographic axes of which are oriented parallel to the crystallographic axes of the substrate. The disorientations of the crystallographic axes does not exceed  $0.7^\circ$ . Compressive stresses are present in all layers of multilayer film structures in the substrate plane.

**Keywords:** thin films, ferroelectric, ferroelectric heterostructures.

<sup>1</sup> Федеральный исследовательский центр Южный научный центр Российской академии наук (Federal Research Centre the Southern Scientific Centre of the Russian Academy of Sciences, Rostov-on-Don, Russian Federation), Российская Федерация, 344006, г. Ростов-на-Дону, пр. Чехова, 41, e-mail: mukhortov1944@mail.ru

## ВВЕДЕНИЕ

Возможность объединения нескольких физических свойств, таких как ферромагнетизм, сегнетоэлектричество и сверхпроводимость, в одном материале является одной из многообещающих альтернатив для поддержания постоянного прогресса в электронике нового поколения.

В качестве примера можно привести случай, когда на границе двух непроводящих оксидов  $\text{LaAlO}_3$  (LAO) и  $\text{SrTiO}_3$  (STO) возникает двумерный электронный газ (2DEG) с чрезвычайно высокой подвижностью носителей заряда [1]. Более того, интерфейс LAO/STO демонстрирует такие свойства, как сверхпроводимость [2], магнетизм [3] и электронное фазовое разделение [4].

Несмотря на значительный объем исследований таких гетероструктур за последние два десятилетия, эта область по-прежнему увлекательна и привлекает внимание открытием новых явлений [2; 5–6]. Например, перспективным является управление проводящими состояниями внешним электрическим полем с помощью сегнетоэлектрических материалов [7], а также реализация обратного магнитоэлектрического эффекта, когда намагниченность может изменяться электрическим полем. В свою очередь, дальнейшие исследования предусматривают поиск новых функциональных материалов при создании на их основе оксидных гетерограниц. Решение таких задач во многом определяется возможностями технологического решения создания гетероструктур с заданным структурным совершенством.

К таким новым материалам относится антиферромагнитный изолятор  $\text{LaMnO}_3$  (LMO), который может быть переведен в состояние q2DEG путем увеличения концентрации свободных носителей в области интерфейса с сегнетоэлектрической пленкой. Это означает, что увеличение плотности свободных носителей заряда может привести к локальному ферромагнитному состоянию и магнетосопротивлению в системе с q2DEG. Следовательно, есть возможность переключать проводимость как электрическим полем (триггерный эффект), так и магнитным порядком (магнитоэлектрический эффект) в гетероструктурах  $\text{Ba}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{TiO}_3/\text{LaMnO}_3$  (BSTO/LMO).

Целью данной работы является исследование возможности создания гетероэпитаксиальной многослойной структуры  $\text{Ba}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{TiO}_3/\text{LaMnO}_3/\text{Ba}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{TiO}_3$

на монокристаллической подложке MgO на двух установках «Плазма 50 СЭ» с использованием прерывистого нанесения слоев.

## ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

Для создания многослойных пленочных структур применялся разработанный нами способ осаждения сегнетоэлектрических сложных оксидов [8; 9], принципиальное отличие которого от известных аналогов состоит в том, что рост пленок происходит из дисперсной фазы оксида, образующейся в плазме сильноточного ( $>100$  Вт/см<sup>2</sup>) высокочастотного разряда при распылении керамической мишени при высоких давлениях кислорода ( $\sim 1$  Торр) на кластерном уровне с последующим ростом их до пылевого состояния.

Формирование пленочных структур на монокристаллических подложках (001)MgO проводили на двух установках высокочастотного распыления «Плазма 50 СЭ». В качестве мишеней использованы керамики  $\text{Ba}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{TiO}_3$  (BST08) и  $\text{LaMnO}_3$  (LMO). Рентгенограммы, полученные от мишеней, приведены на рисунке 1. Состав мишеней BST08 и LMO является однофазным, так как на рентгенограммах лишних линий, свидетельствующих о наличии примесей, нет. Из рентгенограмм определены параметры тетрагональной ячейки BST08,  $a = b = 0,3937$  нм,  $c = 0,3997$  нм, и параметры орторомбической ячейки LMO,  $a = 0,54498$  нм,  $b = 0,55036$  нм и  $c = 0,7758$  нм.

Толщину пленок определяли по высоте ступеньки после удаления части пленки, измеренной на

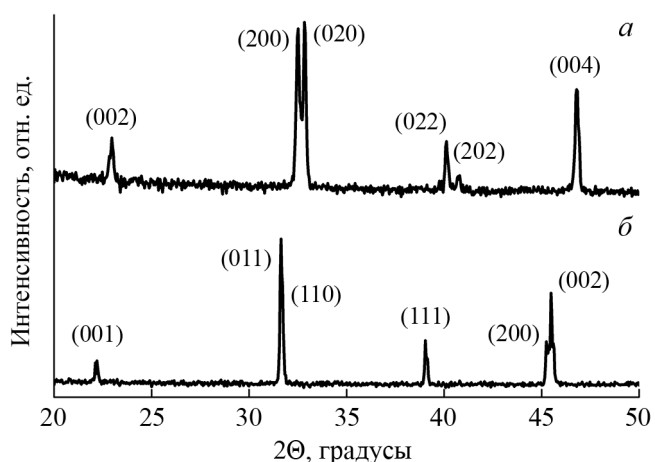


Рис. 1. Рентгенограммы  $\text{LaMnO}_3$  (а) и  $\text{Ba}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{TiO}_3$  (б).  
Fig. 1. X-ray diffraction patterns of the  $\text{LaMnO}_3$  (а) and  $\text{Ba}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{TiO}_3$  (б).

атомном силовом микроскопе «Интегра» фирмы «НТ-МДТ». Структурное совершенство структур, параметры элементарной ячейки в направлении нормали к плоскости подложки и вдоль плоскости подложки, а также эпитаксиальные соотношения между слоями пленки и подложкой при комнатной температуре определяли рентгенографированием на дифрактометре «ДРОН-4-07» с использованием  $\text{CuK}\alpha$ -излучения и приставки для текстурированных образцов ( $\Theta$ - $2\Theta$ -метод, съемка симметричных и асимметричных брэгговских отражений).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

При выполнении работы были изготовлены и исследованы три серии многослойных структур на монокристаллических подложках  $\text{MgO}(001)$  (параметр кубической ячейки  $a = 0,4211 \text{ nm}$ ), различающиеся последовательностью расположения слоев BST08 и LMO. Первая серия – BST08/LMO/MgO, вторая – LMO/BST08/MgO и третья – BST08/LMO/BST08/MgO. После напыления каждого слоя записывали рентгенограммы. По результатам рентгендифракционных исследований этих многослойных структур следы примесных фаз не обнаружены, а присутствуют только отражения от слоев LMO, BST08 и подложки MgO.

Дифрактограммы однослойной структуры LMO/MgO и двухслойной структуры BST08/LMO/MgO (нижний слой LMO, верхний слой BST08) показаны на рисунке 2. Из рентгенограмм видно, что пленки LMO и BST08 являются поликристаллическими с

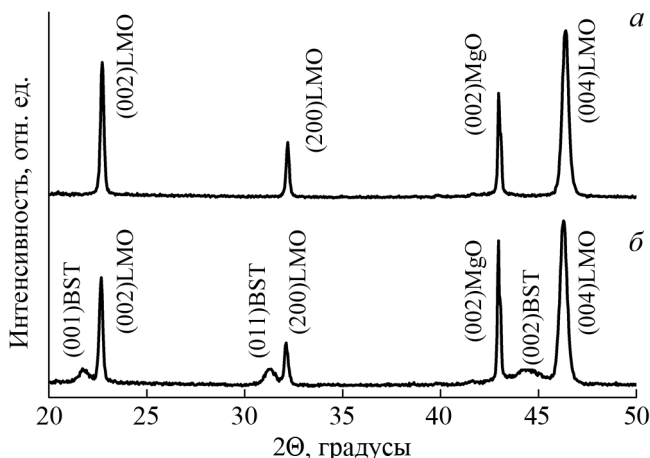


Рис. 2. Рентгенограммы однослойной структуры LMO/MgO (а) и двухслойной структуры BST08/LMO/MgO (б).

Fig. 2. X-ray diffraction patterns of the single-layer LMO/MgO structure (a) and two-layer BST08/LMO/MgO structure (b).

ярко выраженной текстурой по (001) и (011) как для пленки LMO, так и для пленки BST08. Параметр элементарной ячейки пленки LMO  $c = 0,784 \text{ nm}$ , который больше параметра элементарной ячейки объемного образца, что свидетельствует о наличии сжимающих напряжений в плоскости подложки. Микродеформации данного слоя  $\Delta c/c = 0,002$ . Параметр элементарной ячейки верхнего слоя BST08  $c = 0,4041 \text{ nm}$ , что также больше параметра элементарной ячейки объемного образца. Следовательно, и в этом слое в плоскости присутствуют сжимающие напряжения. Микродеформации данного слоя больше, чем у слоя LMO, и составляют  $\Delta c/c = 0,007$ .

При использовании в качестве первого слоя BST08 вид дифрактограмм существенно изменяется (рис. 3). На рисунке 3а представлена рентгенограмма слоя BST08 на подложке MgO, на которой присутствуют в интервале углов  $2\theta$  от 20 до 50° только отражения (001), (002) от BST08 и отражение (002) от MgO.

С использованием  $\phi$ -сканирования рефлексов (113) слоев BST08 и подложки MgO был доказан эпитаксиальный рост пленок BST08, все кристаллографические оси ориентированы параллельно осям подложки, то есть (001)BST08//((001)MgO), (010)BST08//((010)MgO) и (100)BST08//((100)MgO). Из анализа угловых положений линий (002) были определены параметры элементарных ячеек вдоль направления нормали к поверхности подложки  $c$  BST08 = 0,4002 nm. Микродеформации данного слоя  $\Delta c/c = 0,003$ .

На рисунке 3б представлена рентгенограмма двухслойной пленки LMO/BST08/MgO. В отличие от двухслойной структуры BST08/LMO/MgO в структуре LMO/BST08/MgO пленка LMO является эпитаксиальной. Кристаллографические оси ориентированы параллельно осям подложки, то есть (001)LMO(001)//BST08//((001)MgO), (010)LMO//((010)BST08//((010)MgO) и (001)LMO//((001)BST08//((001)MgO). Параметры элементарных ячеек вдоль направления нормали к поверхности подложки для BST08  $c = 0,4011 \text{ nm}$  и для LMO  $c = 0,7799 \text{ nm}$ . Микродеформации слоя BST08  $\Delta c/c = 0,005$ , а слоя LMO  $\Delta c/c = 0,005$ . По сравнению с объемным материалом параметры решетки как первого слоя BST08, так и второго слоя LMO увеличены, следовательно, в этих слоях присутствуют сжимающие напряжения в плоскости подложки, но величина их меньше по сравнению со случаем BST08/LMO/MgO. Слои гетероструктуры имеют высокое кристаллическое

совершенство и малую дефектность структуры, что проявляется в узких линиях при  $\theta$ - $2\theta$ - и  $\phi$ -сканировании. Разориентировки кристаллографических осей незначительные и не превышают  $0,7^\circ$ . Для определения параметров ячейки в плоскости сопряжения были сняты серии рефлексов (113) слоя LMO в асимметричной геометрии съемки. В рамках точности полученных рентгенодифракционных данных наиболее вероятной для LMO является тетрагональная элементарная ячейка  $a = b = 0,5421$  nm и  $c = 0,7799$  nm.

На рисунке 3в представлена рентгенограмма трехслойной пленки BST08/LMO/BST08/MgO. Как и в случае двухслойной структуры BST08/LMO/MgO, в трехслойной структуре BST08/LMO/BST08/MgO все три слоя структуры являются эпитаксиальными. Кристаллографические оси ориентированы параллельно осям подложки, то есть (001)BST08//((001)LMO//((001)BST08//((001)MgO, (010)BST08//((010)LMO//((010)BST08//((010)MgO и (100)BST08//((001)LMO//((001)BST08//((001)MgO. Параметры элементарных ячеек вдоль направления нормали к поверхности подложки для первого слоя BST08  $c = 0,4008$  nm,  $c$  LMO = 0,7799 nm, для верхнего слоя BST08  $c = 0,4006$  nm. Микродеформации нижнего слоя BST08  $\Delta c/c = 0,005$ , слоя LMO  $\Delta c/c = 0,005$ , верхнего слоя BST08  $\Delta c/c = 0,006$ . Следовательно, во всех слоях в плоскости подложки присутствуют сжимающие напряжения.

На рисунке 4 приведена микрофотография скола трехслойной гетероструктуры BST08/LMO/BST08/MgO. Видно, что дислокации несоответствия образуются только на границе BST08/MgO, при слоевом механизме роста каждого слоя.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе получены многослойные пленки  $\text{LaMnO}_3$  и  $\text{Ba}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{TiO}_3$  на монокристаллической подложке (001)MgO с различным чередованием слоев и проведены их структурные исследования. Показано, что только в случае использования в качестве первого слоя  $\text{Ba}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{TiO}_3$  получаются эпитаксиальные структуры  $\text{LaMnO}_3$  и  $\text{Ba}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{TiO}_3$ . Слои гетероструктуры имеют высокое кристаллическое совершенство и малую дефектность структуры, и в них присутствуют сжимающие напряжения в плоскости подложки. Полученные эпитаксиальные гетероструктуры  $\text{Ba}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{TiO}_3/\text{LaMnO}_3$  с заданным структурным совершенством позво-

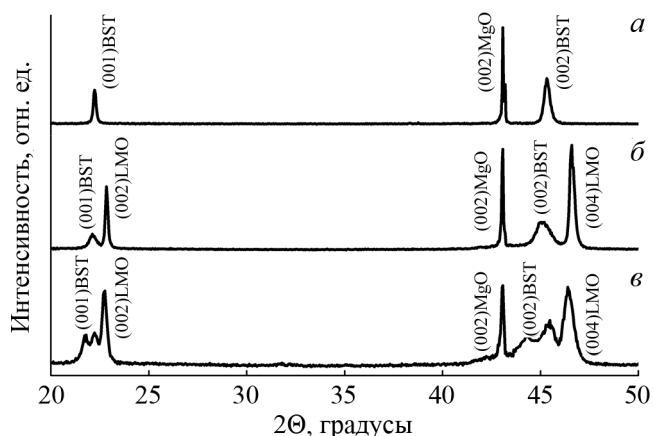


Рис. 3. Рентгенограммы однослойной структуры LMO/BST08/MgO (а), двухслойной структуры BST08/LMO/BST08/MgO (б) и трехслойной структуры BST08/LMO/BST08/MgO (в).

Fig. 3. X-ray diffraction patterns of the single-layer BST08/MgO structure (a) and two-layer LMO/BST08/MgO structure (b) and three-layer BST08/LMO/BST08/MgO structure (c).

ляют объединить несколько физических свойств, таких как ферромагнетизм, сегнетоэлектричество и сверхпроводимость, в одной структуре, которая является перспективной для создания электронных устройств нового поколения.

Работа выполнена в рамках реализации государственного задания ЮНЦ РАН по проекту № 122020100294-9.

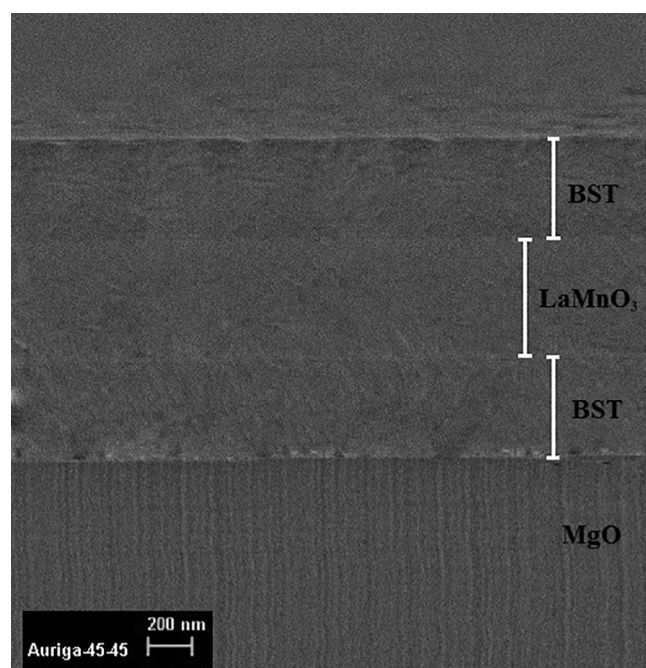


Рис. 4. Микрофотография скола BST08/LMO/BST08/MgO.  
Fig. 4. Micrograph of the BST08/LMO/BST08/MgO chip.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ (REFERENCES)

1. Ohtomo A., Hwang H.Y. 2004. A high-mobility electron gas at the LaAlO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> heterointerface. *Nature*. 427: 423–426. doi: 10.1038/nature02308
2. Reyren N., Thiel S., Caviglia A.D., Fitting Kourkoutis L., Hammerl G., Richter C., Schneider C.W., Kopp T., Rüetschi A.-S., Jaccard D., Gabay M., Muller D.A., Triscone J.-M., Mannhart J. 2007. Superconducting interfaces between insulating oxides. *Science*. 317(5842): 1196–1199. doi: 10.1126/science.1146006
3. Brinkman A., Huijben M., van Zalk M., Huijben J., Zeitler U., Maan J.C., van der Wiel W.G., Rijnders G., Blank D.H.A., Hilgenkamp H. 2007. Magnetic effects at the interface between non-magnetic oxides. *Nature Materials*. 6: 493–496. doi: 10.1038/nmat1931
4. Lin W.-N., Ding J.-F., Wu S.-X., Li Y.-F., Lourembam J., Shannigrahi S., Wang S.-J., Wu T. 2013. Electrostatic modulation of LaAlO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> interface transport in an electric doublelayer transistor. *Advanced Materials Interfaces*. 1(1): 1300001. doi: 10.1002/admi.201300001
5. Thiel S., Hammerl G., Schmehl A., Schneider C.W., Mannhart J. 2006. Tunable quasi-two-dimensional electron gases in oxide heterostructures. *Science*. 313(5795): 1942–1945. doi: 10.1126/science.1131091
6. Pavlov D.P., Piyanzina I.I., Mukhortov V.M., Balbashov A.M., Tayurskii D.A., Garifullin I.A., Mamin R.F. 2017. Two-dimensional electron gas at the interface of Ba<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>TiO<sub>3</sub> ferroelectric and LaMnO<sub>3</sub> antiferromagnet. *JETP Letters*. 106(7): 460–464. doi: 10.1134/S0021364017190109
7. Chambers S.A., Engelhard M.H., Shutthanandan V., Zhu Z., Droubay T.C., Qiao L., Sushko P.V., Feng T., Lee H.D., Gustafsson T., Garfunkel E., Shah A.B., Zuo J.-M., Ramasse Q.M. 2010. Instability, intermixing and electronic structure at the epitaxial LaAlO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> (001) heterojunction. *Surface Science Reports*. 65(10–12): 317–352. doi: 10.1016/j.surfrep.2010.09.001
8. Mukhortov V.M., Golovko Y.I., Tolmachev G.N., Klevtzov A.N. 2000. The synthesis mechanism of complex oxide films formed in dense RF-plasma by reactive sputtering of stoichiometric targets. *Ferroelectrics*. 247(1): 75–83. doi: 10.1080/00150190008214943
9. Мухортов В.М., Юзюк Ю.И. 2008. *Гетероструктуры на основе наноразмерных сегнетоэлектрических пленок: получение, свойства и применение*. Ростов н/Д, изд-во ЮНЦ РАН: 224 с.  
Mukhortov V.M., Yuzyuk Yu.I. 2008. *Geterostruktury na osnove nanorazmernykh segnetoelektricheskikh plenok: poluchenie, svoystva i primeneniye*. [Heterostructures based on nanoscale ferroelectric films: preparation, properties and applications]. Rostov-on-Don, Southern Scientific Centre of the Russian Academy of Sciences Publishers: 224 p. (In Russian).

*Поступила 30.05.2023*