

Synthesis of $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Ir}_x\text{O}_3$ thin-films in search of superconductivity

Byeongjun Seok^{†, a, b}, Youngdo Kim^{†, a, b}, Donghan Kim^{a, b}, Jongho Park^{a, b}, and Changyoung Kim^{*, a, b}

^a Department of Physics and Astronomy, Seoul National University, Seoul, 08826, Korea

^b Center for Correlated Electron Systems, Institute for Basic Science, Seoul, 08826, Korea

(Received 9 June 2023; revised or reviewed 28 June 2023; accepted 29 June 2023)

Abstract

High- T_C superconductivity (HTSC) has been the central issue in the field of condensed matter physics for decades. An essential part of the research on superconductivity is finding new exotic superconductors. It was recently suggested that Ir-substituted $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ (LSMIO) is a new high- T_C superconductor. However, systematic studies to experimentally verify the superconductivity have not been done. Here, we report the growth processes of LSMIO thin films and their electrical transport properties. We observed a clear negative correlation between the intensity of the laser utilized for film deposition and the Curie temperature of the deposited film. We attributed this effect to the suppression of Sr concentration in the LSMIO films as the laser intensity increased. However, our LSMIO films show conventional ferromagnetism instead of HTSC. To realize the HTSC in LSMIO systems, further exploration of diverse compositions of LSMIO compounds is essential.

Keywords: superconductivity, perovskite, synthesis, thin-film, pulsed laser deposition

1. INTRODUCTION

구리 기반 고온 초전도체 (high- T_C superconductivity, HTSC) 및 철 기반 초전도체의 발견 이후 다른 물질 군에서도 새로운 초전도 현상을 찾고자 하는 연구들이 활발히 이루어져 왔다. [1] 구리 기반 초전도 물질의 모체 화합물(mother compound)인 La_2CuO_4 와 유사한 특성을 지니고 있는 Sr_2IrO_4 에서 표면 전자 도핑 방법을 통해 새로운 초전도의 가능성을 보았고, [2] infinite-layer nickelate에서 초전도현상이 발견되어 주목받고 있다. [3] 기존에 보고되어 있는 초전도 물질에서 약간의 구조 및 원소 분율 변화를 주는 것뿐 아니라, 새로운 물질 구조 및 원소 조합으로 고온 초전도 현상을 구현하고자 하는 방향의 시도 또한 이루어지고 있다. [4, 5]

최근 연구에서는 그동안 초전도 연구에서 다루어 지지 않았던 Mn 기반 물질에서 새로운 고온 초전도 현상의 가능성이 실험적으로 제시되었다. [5] 해당 연구에서는 colossal magnetoresistance 및 half metal로 알려져 있는 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ (LSMO)를 모체 화합물로, 전이 금속(transition metal)인 Mn의 위치에 Ir을 다양한 비율로 치환하였고, 그에 따라 초전도현상으로 의심되는 저항 측정결과를 보고하였다. [5, 6] 고온 초전도 특성이 보고되는 반강자성 모트 절연체와는 다르게 LSMO는 강자성 금속 물질로 초전도현상과는 관련이 없는 물질로 여겨져 왔다. 더욱이, LSMO에서 3d 전이금속인 Mn의 위치에 5d 전이금속인 Ir 원소를 치환하는 방법은 이전까지 시도된 사례가 없어 물질 합성의 재현성 및 물리적 특성에 대한 이해가

부족한 상태이다. 그 중에서도 고품질의 시료 및 균일한 박막을 제작하는 것은 다양한 연구의 출발점으로서 중요한 의미를 지닌다.

본 연구에서는 LSMO 화합물에서 Mn 원소를 Ir 원소로 일부 치환하여 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Ir}_x\text{O}_3$ (LSMIO, $x = 0.11 \sim 0.16$) 세라믹 타겟을 합성하였고 최적 조건에서 합성된 타겟을 사용하여 pulsed laser deposition (PLD) 방법으로 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.88}\text{Ir}_{0.12}\text{O}_3$ 박막을 다양한 조건에서 증착 하였다. 또한 세라믹 타겟과 박막의 구조적 특성을 X-ray diffraction (XRD) 측정으로 확인하였으며, 온도에 따른 저항(resistance)은 four-point probe 측정법을 통해 확인하였다.

2. EXPERIMENTAL

2.1. 결정 구조

LSMIO는 Fig. 1과 같이 LaAlO_3 -type의 rhombohedral 페로브스카이트(perovskite)이며 $R-3c$ (167) 공간군(space group)을 가지고 있다. 모체 화합물인 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 페로브스카이트의 lattice parameter는 $a = b = 5.49 \text{ \AA}$, $c = 13.33 \text{ \AA}$ 이고, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$, 부피는 348.85 \AA^3 이며 edge-sharing MnO_6 가 octahedron을 형성하고 있다. [7] 본 연구에서는 La와 Sr의 비율을 각각 7:3으로 고정하고 octahedron의 중심에 위치한 Mn 원소를 Ir 원소로 11~16%까지 치환하여 결정 구조의 변화와 합성 과정의 최적화 연구를 진행하고자 한다. 또한 소재의 저차원 특성을 파악하기 위하여 합성된 LSMIO 시료를 PLD를 이용해 박막으로 성장하여 최적화 조건에 따른 시료의 전기적 특성의 측정 및 분석을 진행하였다.

* Corresponding author: changyoung@snu.ac.kr

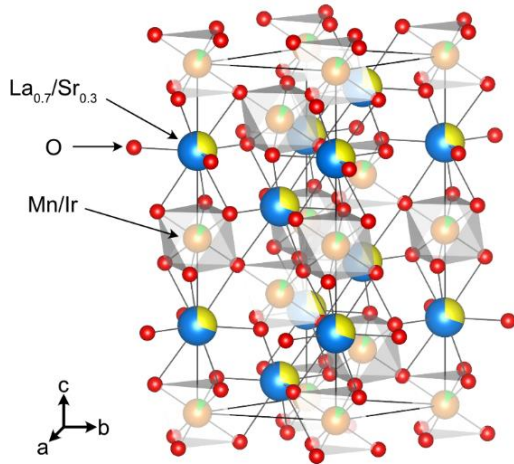


Fig. 1. Crystal structure of LSMIO. Blue- and yellow-colored spheres are the La and Sr atoms, respectively, and they are mutually substituted. Likewise, orange- and green-colored spheres indicate the Mn and Ir atoms, respectively, while red-colored spheres represent the O atoms.

2.2. 세라믹 타겟 합성

LSMIO의 박막을 성장에 앞서, 화학양론적 LSMIO 세라믹 타겟을 합성하기 위하여 고상합성(solid-state reaction) 방식으로 다결정(polycrystalline) LSMIO pellet을 합성하였다. 시료는 La_2O_3 (99.999%, Alfa Aesar), SrCO_3 (99.994%, Alfa Aesar), MnO_2 (99.996%, Alfa Aesar), IrO_2 (99.99%, Alfa Aesar) 상용 분말을 사용하여 합성하였다. 이 중, 흡습성이 높은 La_2O_3 분말의 경우 1000°C 에서 24시간 동안 탈수 과정을 거쳐 물질의 순도를 높였다. 각 파우더들을 LSMIO 세라믹 타겟의 목표 조성에 맞게 몰 비율을 맞춰 혼합하고 30분간 유발로 섞으며 분쇄한 뒤, 1100°C 에서 12시간 동안 calcination 과정을 진행하였다. 이를 다시금 분쇄한 뒤, pellet pressing die를 활용하여 32 톤의 힘으로 압착하고 고온 전기로를 이용하여 1200°C 에서 24시간 동안 소결(sintering) 과정을 진행하였다. 결정성의 향상을 위하여 소결 과정은 2~4번 반복되었다. 이렇게 얻어진 pellet은 지름 2.54 cm, 두께 4~5 mm인 원통 형태이고, single crystal에 비해 약 60%의 질량 밀도를 가진다. 각 소결 과정에서 얻어진 시료들은 분말 XRD (Cu $K\alpha_1$, D8 DISCOVER, Bruker AXS) 패턴의 측정을 통해 Fig. 2(a)와 같이 결정성을 확인하였다. Fig. 2(a)에 나타난 바와 같이, XRD 측정 결과 12시간 calcination 직후에는 나타나지 않는 LSMIO의 peak은 pellet화 후 소결 과정이 반복될수록 강도가 상승하였고, 2회 반복 후에는 불순물(●, ▼)이 모두 사라진 단상(single phase)의 LSMIO를 얻을 수 있게 되었다. 참고문헌 [5]에 따르면 Mn 위치에 Ir이 치환되었을 때 발현되는 초전도성이 최적화된 LSMIO 박막의 Ir concentration은 10.4%으로, 우리는 이 concentration의 LSMIO 박막을 합성하고자 하였다. 하지만 PLD를 활용한 박막 증착 시, Ir이 플라즈마화 된 상태로 진공에 노출되면 다른 원소에 비해 상대적으로 volatile한 성질이 잘 알려져 있기 때문에 이를 대비하여 Ir concentration을 높여 (11%, 12%, 13%, 14%, 그리고 16%) 세라믹 타겟을 준비하였다.

Fig. 2(b)에 나와 있는 것과 같이 XRD 측정을 진행하였다.

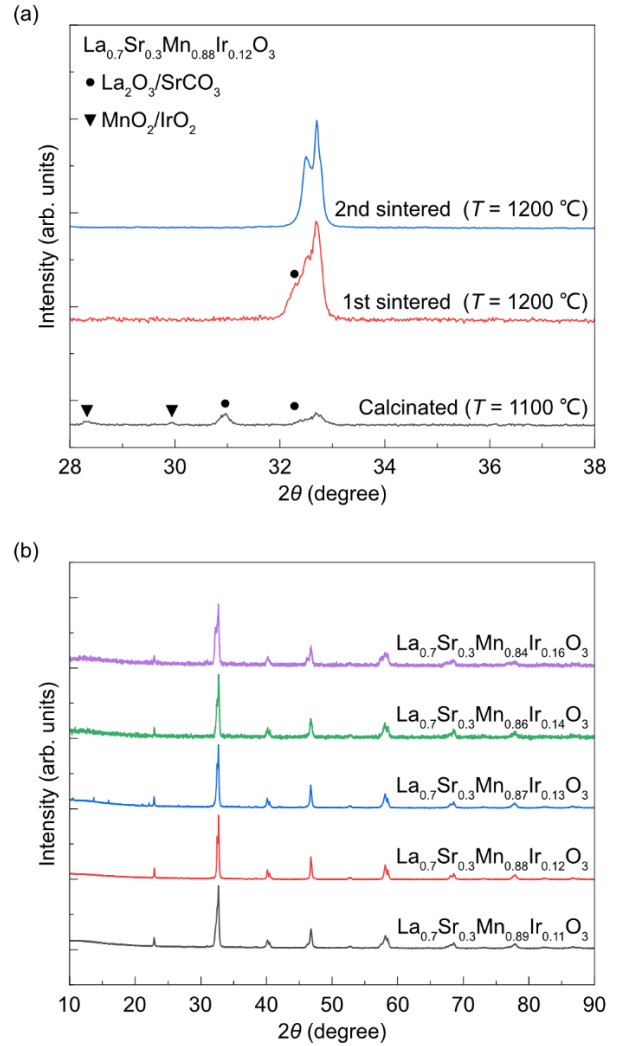


Fig. 2. Powder X-ray diffraction pattern of LSMIO target. (a) (110) diffraction peak of 12% Ir-substituted sample with repeated pelletization and sintering process. A single phase of LSMIO was obtained after the 2nd sintering process. Black circles and triangles indicate impurity peaks. (b) A series of diffraction patterns for LSMIO after 2nd sintering process. Ir substitution varies in the range of 11~16%.

합성 최적화 및 결정 구조 측정 결과 Ir = 12%의 시료가 불순물의 존재 없이 가장 좋은 결정성을 지니는 것을 확인하였다. XRD 측정 결과를 기반으로 박막 성장을 위한 세라믹 타겟은 Ir이 12% 치환된 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.88}\text{Ir}_{0.12}\text{O}_3$ 를 선택하여 연구를 진행하였다.

2.3. 박막 성장

$\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.88}\text{Ir}_{0.12}\text{O}_3$ 세라믹 타겟을 이용하여 PLD로 LSMIO 박막을 증착하였다. 모든 LSMIO 박막은 KrF 엑시머 레이저 ($\lambda = 248$ nm, Coherent)를 이용하여 모두 동일한 $(\text{LaAlO}_3)_{0.3}(\text{Sr}_2\text{AlTaO}_6)_{0.7}$ (LSAT(001)) 단결정 기판 위에 증착 되었다. 증착 과정 중에 LSAT 기판의 온도는 550°C , 산소 분압은 100 mTorr로 유지되었다. 레이저의 강도(I)를 0.4 J/cm^2 에서 1.2 J/cm^2 까지 변화해 가며 증착을 진행하였고, repetition rate은 모두 2 Hz로 유지되었다. 모든 증착 과정은

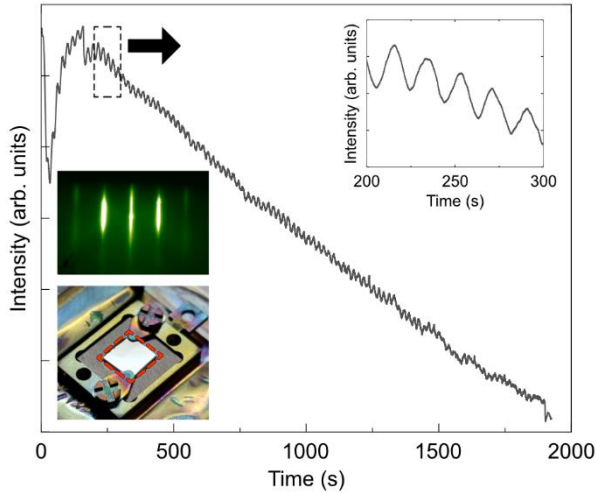


Fig. 3. Reflection high-energy electron diffraction (RHEED) pattern of LSMIO thin film. The inset in the upper right corner shows a magnified graph of RHEED oscillation. The upper inset on the image shows RHEED image along the (100) direction of LSMIO thin film. The lower inset is a photograph of LSMIO thin film.

reflection high-energy electron diffraction (RHEED) 로 실시간으로 모니터링 되었으며, Fig. 3에 보이는 것과 같이 (00) Bragg peak의 intensity oscillation을 통해 박막의 증착 속도와 최종적인 두께를 결정하였다.

본 연구에서는 레이저의 강도를 0.4 J/cm^2 , 0.6 J/cm^2 , 0.8 J/cm^2 , 1.0 J/cm^2 , 그리고 1.2 J/cm^2 까지 변화시키면서 LSMIO 박막을 증착하여 그에 따른 LSMIO 박막의 특성을 조사하였다. 다른 증착 조건은 상술한 증착 조건과 동일하게 유지되었으며 박막의 두께는 RHEED intensity oscillation을 이용하여 모두 100 Unit-Cell(UC)로 유지되었다. 모든 증착 조건에서 RHEED pattern 이미지와 intensity oscillation은 Fig. 3와 같은 형태를 보이며, oscillation의 주기만이 레이저의 강도에 따라 달라지는 것을 확인하였다. RHEED intensity oscillation이 증착 완료 시점까지 유지되며, RHEED 이미지

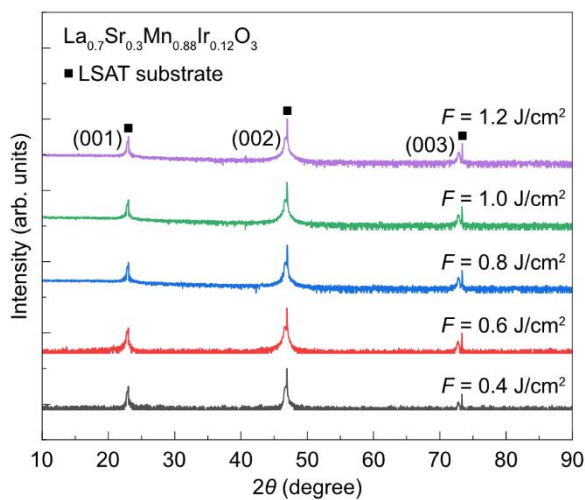


Fig. 4. Thin-film X-ray diffraction patterns of LSMIO samples. Black squares (■) represent diffraction peaks of LSAT substrates.

상에서 3D island peak이 나타나지 않는 것으로 보아 LSMIO 박막이 결함(defect) 없이 epitaxial하게 성장하였다는 것을 확인할 수 있었다. [8]

Fig. 4는 LSMIO 박막 XRD 측정 결과이다. 모든 LSMIO 박막에서 LSAT 기판과 LSMIO 박막의 X-ray 회절 peak이 잘 나타나며, 다른 상의 X-ray 회절 peak은 전혀 나타나지 않는 것으로 보아 LSMIO 박막이 단일상으로 증착 된 것을 확인할 수 있다. 또한 LSMIO의 X-ray 회절 peak 주변에서 나타나는 fringe 패턴을 통해 LSMIO 박막이 균일한 두께를 갖고 박막과 기판 경계면이 잘 정의되어 있다는 것을 알 수 있다. [9]

2.4. 전기 전도도 측정

LSMIO 박막의 전기적 특성을 알아보기 위해 LSMIO 박막의 온도에 따른 저항을 physical property measurement system (PPMS, Quantum Design)을 이용하여 측정하였다. 정확한 저항 측정 및 박막의 표면을 보호하기 위해 Fig. 5 내부 사진과 같이 E-beam evaporator를 사용하여 박막의 표면에 four-point probe 형태로 Au 전극을 증착 하였다. 증착 된 전극 위로 wire welder를 사용해 Al-wire를 부착하여 저항 측정을 진행하였다.

증착 조건에 따른 LSMIO 박막의 비저항은 Fig. 5에 나타난 바와 같이 Ir 치환이 없는 LSMO와 매우 유사한 특성을 보인다. LSMO의 경우 Curie 온도에서 강자성체로의 전이가 일어나며 비저항이 급격하게 감소하는데, LSMIO 박막 역시 동일한 특성을 보인다. LSMO와 동일한 방식으로 비저항의 변곡점을 Curie 온도라고 해석하여 각 LSMIO 박막의 Curie 온도를 얻었다. [10, 11]

Fig. 6는 LSMIO 박막 증착 시에 사용한 레이저의 강도와 LSMIO 박막의 Curie 온도 사이의 관계를 나타낸 그래프이다. 증착 시 사용한 레이저의 강도가 강할수록 Curie 온도가 낮아지는 경향이 명확하게 나타나며, 비저항 그래프에서도 레이저의 강도가 강할수록 전반적인 비저항의 크기가 증가하는 경향이 나타난다. Curie 온도가 낮아지고 비저항이

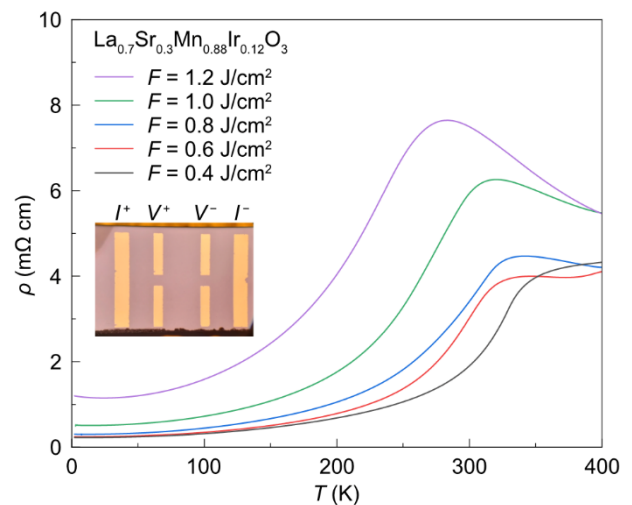


Fig. 5. Temperature-dependent resistivity of LSMIO thin films grown with different laser fluences. The photo in the inset shows Au electrodes on the thin film in four-point probe configurations.

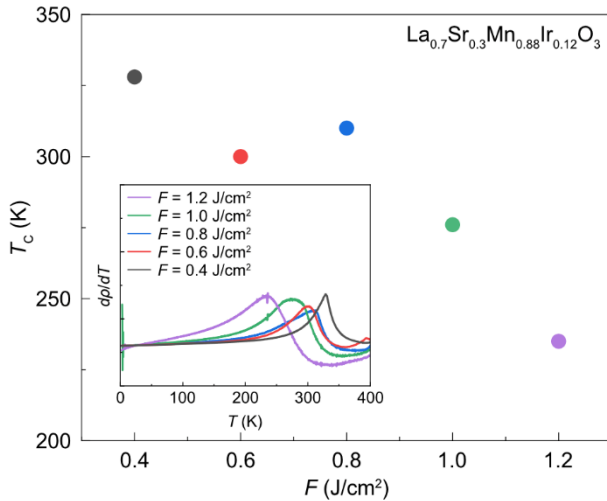


Fig. 6. Curie temperature of LSMIO thin films as a function of the laser intensity for thin film growth. Inset graph shows differentiated resistivity data of LSMIO thin films.

증가하는 현상은 LSMO에서 La의 Sr 치환 비율이 낮아질 때 나타난다. [12] 또한, PLD를 이용한 LSMO 박막 증착 시 레이저의 강도가 증가함에 따라 박막의 Sr/La 비율이 감소하는 특성을 보인다. [13] LSMIO 박막과 LSMO의 유사성을 고려하면, LSMIO 박막에서도 레이저의 강도가 증가함에 따라 박막의 Sr 치환 정도가 낮아지는 것으로 생각된다.

3. SUMMARY

본 연구에서는 현재까지 연구된 HTSC와 다른 새로운 HTSC 물질군으로 제시된 LSMIO에 대한 합성 및 박막 성장과 물성 측정을 진행하였다. LSMIO는 기존의 HTSC 물질들과 비교하여 초전도처럼 보이는 현상의 기작이 상이한 것으로 예상되어 초전도 현상에 대한 이해의 폭을 넓히는데 도움이 될 것으로 기대되는 물질이다. 박막 성장을 위해 고상 합성법을 적용하여 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Ir}_x\text{O}_3$ 세라믹 타겟을 합성하였으며, XRD 패턴 분석 결과 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.88}\text{Ir}_{0.12}\text{O}_3$ 샘플을 1200°C 에서 2회 소결하는 것이 최적의 합성 조건임을 찾아내었다. 해당 조성의 LSMIO 세라믹 타겟을 사용하여 레이저 강도를 0.4 J/cm^2 에서 1.2 J/cm^2 까지 조절하며 PLD를 사용해 박막을 증착 하였다. 모든 LSMIO 박막은 동일한 단결정 LSAT 기판 위에 같은 두께로 성장하여 기판과 시료 두께에 의한 효과는 배제하였다. RHEED 패턴과 박막 XRD 측정 결과 성장된 박막들은 epitaxial하게 100 UC로 성장되었음을 확인할 수 있었으며, 각 박막들은 저항 측정 결과 모체 화합물인 LSMO와 비슷한 저항 특성을 보이며, 레이저 강도가 강할수록 Curie 온도가 낮아지는 결과가 나타났다. LSMIO와 LSMO가 유사한 전기적 특성을 가지는 것을 볼 때, Curie 온도의 하락은 박막의 Sr 치환 비율의 감소에 의한 것으로 사료된다.

본 연구에서는 HTSC의 후보군인 LSMO에 Ir을 치환하여 결정 및 전자 구조의 다양한 변화 시도하고 그 특성을 관찰하였다. LSMIO 페로브스카이트 시스템에서는 자기 양자 불안정 (magnetic quantum instability) 상태 부근에서 강자성

요동 (ferromagnetic fluctuation)에 의해 초전도가 발현될 수 있다고 보고되었지만, [5, 14] 본 연구에서 성장된 LSMIO 박막은 일반적인 강자성 특성을 보이며 초전도 현상은 관찰되지 않았다. 차후, 아직은 시작 단계인 LSMIO 소재에 관한 연구 저변을 확대하고 다양한 조성비의 박막을 성장하여 물리적 특성과 근원에 대한 연구가 필요할 것으로 사료된다. 비록 초전도는 발현되지 않았지만 manganite 페로브스카이트 시스템에서 전이금속 원소의 치환 및 세라믹 타겟 합성, 그리고 박막 성장과 특성 분석에 걸친 전과정에 대한 연구를 진행하였다. 이를 바탕으로 차후 다양한 HTSC 소재의 합성 및 박막화와 그 특성을 평가하는 연구에 대한 통찰을 제공하기를 기대한다.

ACKNOWLEDGMENT

B. Seok and Y. Kim contributed equally to this work. This work was supported by the National Research Foundation of Korea (NRF) grant funded by the Korea government (MSIT) (No. 2022R1A3B1077234) and the Institute for Basic Science in Korea (Grant No. IBS-R009-G2).

REFERENCES

- [1] J. Orenstein and A. Millis, "Advances in the physics of high-temperature superconductivity", *Science* 288, pp. 468-474, 2000.
- [2] Y. K. Kim, N. Sung, J. Denlinger, and B. Kim, "Observation of ad-wave gap in electron-doped Sr_2IrO_4 ", *Nature Physics* 12, pp. 37-41, 2016.
- [3] D. Li, K. Lee, B. Y. Wang, M. Osada, S. Crossley, H. R. Lee, Y. Cui, Y. Hikita, and H. Y. Hwang, "Superconductivity in an infinite-layer nickelate", *Nature* 572, pp. 624-627, 2019.
- [4] A. Drozdov, M. Erements, I. Troyan, V. Ksenofontov, and S. I. Shylin, "Conventional superconductivity at 203 Kelvin at high pressures in the sulfur hydride system", *Nature* 525, pp. 73-76, 2015.
- [5] Y. Matsumoto, K. Kaminaga, K. Suzuki, and S. Maruyama, "Possible high- T_c superconductivity exceeding 100 K in Ir-substituted perovskite-type manganese oxides", DOI: <https://doi.org/10.21203/rs.3.rs-1856661/v1>, 2022.
- [6] M. B. Salamon and M. Jaime, "The physics of manganites: Structure and transport", *Reviews of modern physics* 73, pp. 583, 2001.
- [7] A.N. Petrov, V.I. Voronin, T. Norby, P. Kofstad, "Crystal Structure of the Mixed Oxides $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Co}_{1-z}\text{Mn}_z\text{O}_{3+y}$ ($0 \leq z \leq 1$)", *Journal of Solid State Chemistry* 143, pp. 52-57, 1999.
- [8] S. Hasegawa, "Reflection high-energy electron diffraction", *Characterization of Materials* 97, pp. 1925-1938, 2012.
- [9] D. De Boer, A. Leenaers, and W. Van den Hoogenhof, "Glancing-incidence x-ray analysis of thin-layered materials: A review", *X-Ray Spectrometry* 24, pp. 91-102, 1995.
- [10] Y. Wenhao et al., "Highly orientated growth and characterization of $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ thin films with different orientations on SrTiO_3 substrates by chemical solution deposition method", *Journal of Applied Physics* 117, p. 17E102, 2015.
- [11] C. Hartinger, F. Mayr, A. Loidl, and T. Kopp, "Cooperative dynamics in doped manganite films: Phonon anomalies in the ferromagnetic state", *Physical Review B* 70, pp. 134415, 2004.
- [12] S. Majumdar and S. van Dijken, "Pulsed laser deposition of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$: thin-film properties and spintronic applications", *Journal of Physics D: Applied Physics* 47, pp. 034010, 2013.
- [13] J. H. Song, T. Susaki, and H. Y. Hwang, "Enhanced Thermodynamic Stability of Epitaxial Oxide Thin Films", *Advanced Materials* 20, 2528, 2008.
- [14] J. Choi et al., "Unveiling Unequivocal Charge Stripe Order in a Prototypical Cuprate Superconductor", *Physics Review Letters* 128, pp. 207002, 2022.