

05,11,13

## Эффект „стабилизации“ кислородного содержания в пленках $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3-\delta}$ при термообработке на воздухе

© Ю.М. Николаенко, Н.Б. Эфрос, Д.О. Федюк, И.Ю. Решидова

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

E-mail: nik@donfti.ru

Поступила в Редакцию 8 ноября 2021 г.

В окончательной редакции 31 марта 2022 г.

Принята к публикации 4 апреля 2022 г.

В серии эпитаксиальных пленок  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3-\delta}$  толщиной 12–75 нм на  $\text{NdGaO}_3$  подложках косвенным методом количественно изучена вариация кислородного содержания в процессе их термообработки на воздухе в диапазоне температур 873–1073 К. Приведены экспериментальные и расчетные временные зависимости изменения кислородного содержания в пленках с учетом эффекта неоднородной диффузии кислорода по толщине пленок, позволяющие сделать оптимальный выбор температуры и продолжительности процедуры термообработки. В пленках толщиной 25–75 нм обнаружен эффект „стабилизации“ кислородного содержания, свидетельствующий о наличии энергетического барьера, препятствующего встраиванию избыточного атома кислорода в приповерхностный слой пленки при оптимальных условиях термообработки.

**Ключевые слова:** эпитаксиальные пленки, механические напряжения, кислородный индекс, неоднородная диффузия кислорода.

DOI: 10.21883/FTT.2022.07.52563.236

### 1. Введение

Термообработка пленочных структур в кислород содержащей газовой среде является важной технологической процедурой, позволяющей изменять кислородное содержание (КС) в материале тонких эпитаксиальных пленок на основе легированных манганитов. Известно, что КС также как и уровень легирования манганитов, радикально изменяет электрические и магнитные характеристики пленок. Основные задачи, которые решаются путем вариации КС в легированных манганитах, имеют фундаментальный и прикладной аспекты — обеспечение стехиометрического КС в материале пленок, предназначенных для изучения свойств сильно коррелированных систем и демонстрирующих эффект колоссального магнитосопротивления; получение пленок с максимально достижимыми значениями электропроводности, температурного коэффициента сопротивления и ключевого параметра  $T_C$  — температуры двойного фазового перехода (магнитного, между ферромагнитным и парамагнитным состоянием и перехода металл–диэлектрик).

По мере развития различных технологий изготовления пленок, условия термообработки выбирались эмпирически, и авторы работ давали рекомендации, позволяющие получать определенные характеристики пленок [1–4]. Тем не менее, корректный выбор условий термообработки для обеспечения в пленках разной толщины стехиометрического кислородного содержания (КС = 3), в отличие от монокристаллов [5–7], оказался очень непростой задачей. Основная проблема заключается в отсутствии прямых методов контроля КС. Поскольку эпитаксиальные пленки выращиваются на оксидных

подложках, то контроль КС в материале пленки, например, с помощью энергодисперсионных спектрометров с необходимой точностью невозможен.

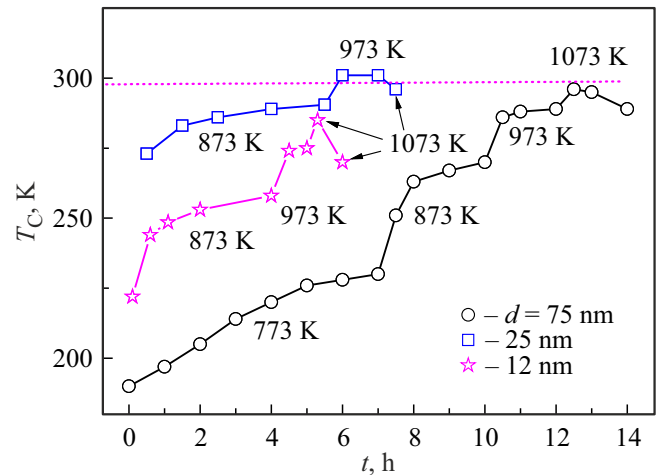
Поиск альтернативных подходов привел к разработке косвенных методов контроля [8,9], а также к попыткам выбора условий термообработки, исходя из теоретических представлений. В частности, в работе [10] были представлены результаты расчетов равновесного состояния материала пленок в зависимости от температуры и парциального давления кислорода для нескольких относительно невысоких уровней легирования  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$  ( $x = 0.05–0.14$ ). Но пленка — более сложный объект, чем монокристалл, и для описания ее характеристик требуется учет дополнительных факторов. В частности, представленные расчеты не учитывают механически напряженное состояние пленок, которое изменяется с толщиной [1,11,12]. Вторая особенность заключается в том, что с толщиной изменяется и структурное качество пленок, изготовленных по различным технологиям — магнетронным методом на постоянном или переменном токе, лазерным методом или методом химического осаждения пленок из паровой фазы.

Еще одна важная неучтенная особенность, которую удалось выявить с помощью косвенного метода [9,13], связана с нелинейными свойствами кислородного транспорта в LSMO-пленках. Коэффициент диффузии атомарного кислорода существенно и нелинейно уменьшается по толщине пленки в зависимости от положения между внешним и внутренним интерфейсом, причем в пленках разной толщины его величина в окрестности внешнего интерфейса снижается по мере уменьшения толщины

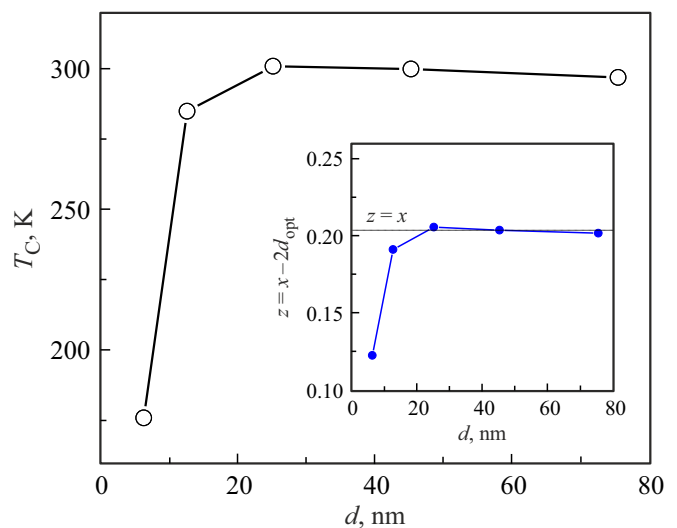
пленок. И это, в частности, приводит к необходимости выбора оптимальной продолжительности процедуры термообработки. Особенно важно учитывать этот факт при термообработке пленок в условиях избыточного парциального давления кислорода, например, на воздухе. Следует отметить, что в литературе представлены многочисленные результаты исследований характеристик пленок в зависимости от температуры и парциального давления кислорода в газовой среде при фиксированной продолжительности процедуры, например, 1 h [14]. В этой работе на примере серии LSMO-пленок разной толщины мы показываем важность оптимального выбора продолжительности термообработки при нескольких фиксированных температурах. Применение пошаговой процедуры и косвенного метода для оценки КС позволило установить интересный эффект „стабилизации“ КС = 3 в пленках, толщиной 25–75 nm при соблюдении оптимальных условий термообработки.

## 2. Экспериментальные детали

Пленки получены dc магнетронным методом путем распыления керамической мишени на нагретые до 873 K высококачественные монокристаллические подложки (Mateck, Germany) с ориентацией (110) в атмосфере газовой смеси (20% кислорода и 80% аргона) [15]. Состав пленок контролировался с помощью энергодисперсионного спектрометра INCA Energy-350. Толщина пленок контролировалась несколькими методами, включая оригинальный [16], основанный на вычислении толщины по относительному содержанию разнородных катионов в пленке и в микроскопическом слое подложки. Для устранения кислородного дефицита пленки подвергались пошаговой термообработке на воздухе. Продолжительность каждого шага термообработки при нескольких фиксированных температурах в интервале 673–1073 K составляла 0.5–1 h. После термообработки пленка охлаждалась, далее на нее серебряной краской фирмы „Electrolube“ (Germany) наносились контактные площадки и проводились измерения температурных зависимостей сопротивления в диапазоне  $T = 77\text{--}360\text{ K}$  и в магнитном поле  $H = 0\text{--}15\text{ kOe}$ . Перед каждым следующим шагом термообработки контактные площадки удалялись. Нагревание и охлаждение пленочных структур на каждом шаге термообработки осуществлялось со скоростью примерно 30 K/min. Это позволило избежать большого механического стресса пленок. Отметим также, что с учетом сильной температурной зависимости коэффициента диффузии, диффузионный транспорт кислорода в пленку становится относительно неэффективным в течение 4–5 min после начала охлаждения. Температура фазового перехода металл–диэлектрик  $T_C$  определялась как температурный минимум проводимости пленки при  $H = 0$ .



**Рис. 1.** Изменение температуры фазового перехода металл-диэлектрик в пленках  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3-\delta}$  в процессе пошаговой термообработки на воздухе при нескольких фиксированных температурах в интервале 673–1073 K.



**Рис. 2.** Зависимость максимально достижимых значений  $T_C$  от толщины пленок  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3-\delta}$  на подложках  $\text{NdGaO}_3$ . На вставке: зависимость от толщины пленок параметра  $z = x - 2\delta_{\text{opt}}$ .

## 3. Результаты исследований и обсуждение

Последовательное изменение значений  $T_C$  в процессе пошаговой термообработки трех пленок толщиной 12, 25 и 75 nm представлено на рис. 1. Как видно, в рамках каждого этапа термообработки при фиксированной температуре значения  $T_C$  нелинейно растут в виде насыщающейся по времени зависимости. После ступенчатого повышения температуры на 100 K скорость роста  $T_C$  резко возрастает, а затем снижается. Формально такая зависимость хорошо описывается теоретически с учетом существенного уменьшения величины коэффициен-

та диффузии атомарного кислорода по толщине пленки [9]. Исследования кислородного транспорта в пленках разной толщины показали, что коэффициент диффузии значительно снижается и при уменьшении толщины пленок [13], что в основном связано с неоднородным распределением по толщине пленок механических напряжений.

Термообработка пленочных структур проводилась в воздухе в условиях соответствующих равновесному избыточному КС в материале пленок [10]. Поэтому, как и ожидалось, последовательное повышение температуры приводит сначала к достижению максимального значения, а затем, к последующему снижению  $T_C$ . Рост  $T_C$  объясняется уменьшением концентрации кислородных вакансий, а снижение на последнем этапе термообработки — образованием чрезмерного избытка КС, который связан с формированием катион-дефицитных элементарных ячеек. Т.е. в процессе термообработки одновременно может происходить снижение концентрации кислородных вакансий в объеме пленки, и формирование дефектных катион-дефицитных ячеек в приповерхностном слое.

На рис. 2 представлены максимально достижимые значения  $T_C$  для серии пленок  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3-\delta}$  толщиной 6–75 нм на подложках  $\text{NdGaO}_3$ . Там же представлены значения параметра  $z = x - 2\delta_{\text{opt}}$ , рассчитанные с помощью косвенного метода [9]. Оптимальными значениями  $\delta_{\text{opt}}$  мы называем величину кислородного индекса, соответствующую максимальной температуре фазового перехода.

Наиболее интересным является тот факт, что в пленках толщиной 25–75 нм максимальное значение  $T_C$  соответствует стехиометрическому содержанию кислорода  $\text{КС} = 3$ ,  $\delta = 0$ . Это свидетельствует о достаточно высоком качестве кристаллической структуры в этих пленках, а также о том, что при температуре  $T = 873$  К в условиях высокого парциального давления кислорода процесс образования избыточного КС путем формирования дополнительных катион-дефицитных кристаллических ячеек не реализуется. Это, в свою очередь, указывает на то, что кристаллическая структура с  $\text{КС} = 3$  является энергетически наиболее устойчивой, и встраиванию избыточного атома кислорода в приповерхностный слой пленки препятствует энергетический барьер, который при этой температуре не преодолевается. Действительно, заметное понижение  $T_C$ , как это следует из данных на рис. 1, проявляется при более высоких температурах. В результате, наблюдается эффект „стабилизации“  $\text{КС} = 3$ . Максимальное значение  $T_C$  достигается при более высокой температуре, при 973 или 1073 К, но за счет небольшой продолжительности термообработки в этих условиях, рост концентрации кристаллических дефектов ограничен.

Таким образом, компромисс при выборе температуры и продолжительности процедуры термообработки заключается в том, чтобы минимизировать количество

Величина коэффициентов диффузии, соответствующих внешнему интерфейсу пленок разной толщины при двух фиксированных температурах

$d$ , nm	$D \cdot 10^{-19}$ , $\text{m}^2/\text{s}$	
	$T = 873$ К	$T = 973$ К
25	0.516	17
45	1.83	60.4
75	2.5	82.4

дополнительных кристаллических дефектов, снижающих  $T_C$ .

На рис. 2 также представлены данные для пленки толщиной  $d \approx 6$  нм, которую следует рассматривать отдельно как объект со значительно ослабленным обменным взаимодействием [17–19]. В отношении данных для пленки толщиной 12 нм на рис. 2, следует отметить, что заниженное значение  $z < x$  можно отнести на счет неточности косвенного метода, использующего единую поправку для учета влияния механических напряжений [13].

На рис. 3 приведены расчетные временные зависимости кислородного индекса LSMO-пленок на подложках  $\text{NdGaO}_3$  в процессе термообработки при  $T = 873$ , 923 и 973 К. Начальное значение кислородного индекса в материале трех пленок соответствует величине  $\delta = 0.03$ , а для коэффициента диффузии учтена зависимость его значений от толщины и по толщине пленок [13]. Величина коэффициентов диффузии на внешнем интерфейсе для трех пленок приведена в таблице.

Как видно из данных на рис. 3 пленка толщиной  $d = 25$  нм требует большей продолжительности термообработки, чем пленка, толщиной 75 нм. Это следствие

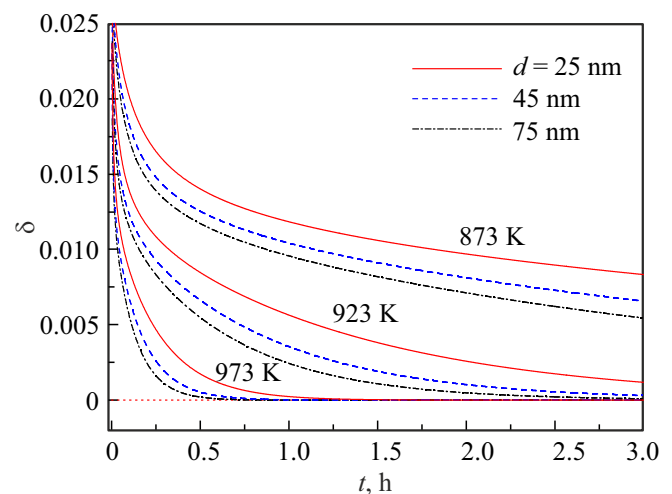


Рис. 3. Временные зависимости изменений кислородного индекса в LSMO-пленках толщиной 25, 45 и 75 нм при трех фиксированных температурах в интервале 873–973 К.

различий величины коэффициента диффузии в пленках разной толщины. При  $T = 873$  К необходимое время термообработки превышает сутки, при  $T = 923$  К снижается до 5–6 h, а при  $T = 973$  К составляет примерно 1.5 h.

#### 4. Заключение

Установленная ранее зависимость коэффициента диффузии от толщины и по толщине пленок [9,13] существенно влияет на корректный выбор параметров термообработки пленок разной толщины. В частности, учет этого эффекта показывает, что требуемая продолжительность термообработки пленок растет при уменьшении толщины от 75 до 25 нм. Чтобы избежать образования в материале пленок дополнительных дефектов в виде катионных вакансий при термообработке в условиях избыточного парциального давления кислорода важным является согласованный выбор температуры и продолжительности процедуры. При температуре 873 К в пленках толщиной 25–75 нм наблюдается эффект „стабилизации“  $KS = 3$ , свидетельствующий о наличии энергетического барьера, препятствующего встраиванию избыточного атома кислорода в приповерхностный слой пленки.

#### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### Список литературы

- [1] A. Abrutis, V. Plausinaitiene, V. Kubilius, A. Teiserskis, Z. Saltyte, R. Butkute, J.P. Senateur. *Thin Solid Films* **413**, 1–2, 32 (2002).
- [2] P.M. Leufke, A.K. Mishra, A. Beck, D. Wang, C. Kubel, H. Hahn, R. Kruk. *Thin Solid Films* **520**, 5521 (2012).
- [3] В.Н. Варюхин, Ю.В. Медведев, Ю.М. Николаенко, А.Б. Мухин, Б.В. Беляев, В.А. Грицких, И.В. Жихарев, С.В. Кара-Мурза, Н.В. Корчинова, А.А. Тихий. *ПЖТФ* **35**, 20, 19 (2009).
- [4] S.I. Khartsev, P. Johnsson, A.M. Grishin. *J. Appl. Phys.* **87**, 5, 2394 (2000).
- [5] J.H. Kuo, H.U. Anderson, D.M. Sparlin. *J. Solid State Chem.* **83**, 1, 52 (1989).
- [6] Ю.М. Байков, Е.И. Никулин, Б.Т. Мелех, В.М. Егоров. *ФГТ* **46**, 11, 2018 (2004).
- [7] A. Urushibara, Y. Moritomo, T. Arima, A. Asamitsu, G. Kido, Y. Tokura. *Phys. Rev. B* **51**, 20, 14103 (1995).
- [8] L. Malavasi, M.C. Mozzati, C.B. Azzoni, G. Chiodelli, G. Flor. *Solid State Commun.* **123**, 321 (2002).
- [9] Yu.M. Nikolaenko, A.N. Artemov, Yu.V. Medvedev, N.B. Efros, I.V. Zhikharev, I.Yu. Reshidova, A.A. Tikhii, S.V. Kara-Murza. *J. Phys. D* **49**, 37, 375302 (2016).
- [10] K. Nakamura, M. Xu, M. Klaser, G. Linker. *J. Solid State Chem.* **156**, 1, 143 (2001).
- [11] Г.А. Овсянников, А.М. Петржик, И.В. Борисенко, А.А. Климов, В.В. Демидов, С.А. Никитов. *ЖЭТФ* **135**, 1, 56 (2009).
- [12] F. Tsui, M.C. Smoak, T.K. Nath, C.B. Eom. *Appl. Phys. Lett.* **76**, 17, 2421 (2000).
- [13] Ю.М. Николаенко, Н.Б. Эфрос, А.Н. Артемов. *ЖТФ* **91**, 12, 1957 (2021).
- [14] L. Yin, C. Wang, Q. Shen, L. Zhang. *RSC Advances* **6**, 96093 (2016).
- [15] Ю.М. Николаенко, А.Б. Мухин, В.А. Чайка, В.В. Бурховецкий. *ЖТФ* **80**, 8, 115 (2010).
- [16] Ю.М. Николаенко, А.С. Корнеевец, Н.Б. Эфрос, В.В. Бурховецкий, И.Ю. Решидова. *Письма в ЖТФ* **45**, 13, 44 (2019).
- [17] Y. Feng, K. Jin, L. Gu, X. He, C. Ge, Q. Zhang, M. He, Q. Guo, Q. Wan, M. He, H. Lu, G. Yang. *Sci. Rep.* **6**, 22382 (2016).
- [18] J.Z. Sun, D.W. Abraham, R.A. Rao, C.B. Eom. *Appl. Phys. Lett.* **74**, 20, 3017 (1999).
- [19] S. Koohfar, Y. Ozbek, H. Bland, Z. Zhang, D.P. Kumah. *J. Appl. Phys.* **129**, 055301 (2021).

Редактор Т.Н. Василевская