

PACS: 73.50.-h, 66.30.-h

Ю.М. Николаенко, Н.Б. Эфрос, А.С. Корнеевец, Д.О. Федюк

ОСОБЕННОСТИ ИЗМЕНЕНИЯ ФИЗИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК
ПЛЕНОЧНОЙ СТРУКТУРЫ $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}/\text{NdGaO}_3$
В ПРОЦЕССЕ ТЕРМООБРАБОТКИ НА ВОЗДУХЕ

Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина

Статья поступила в редакцию 15 апреля 2020 года

Представлены результаты исследований гальваномагнитных характеристик эпитаксиальной пленки $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ ($x < 0.2$) (LSMO) на подложке NdGaO_3 в зависимости от продолжительности термообработки на воздухе при нескольких фиксированных температурах в интервале $T = 573-107$ К. Установлено, что условия термообработки во всем интервале температур соответствуют избыточному содержанию кислорода ($KC > 3$) в материале пленки. Диапазон изменения KC за время термообработки характеризуется вариацией кислородного индекса $\Delta\delta \approx 0.08$, при этом максимальное значение температуры фазового перехода металл-диэлектрик и максимальная проводимость пленки достигаются при значительном избытке суммарного KC . Обсуждаются аномалии динамики KC при фиксированных температурах термообработки в виде насыщающихся участков временной зависимости $\delta(t)$, которые могут свидетельствовать о значительном изменении величины коэффициента диффузии кислорода по толщине пленки.

Ключевые слова: легированные манганиты, эпитаксиальные пленки, проводимость, магниторезистивный эффект, диффузионный транспорт кислорода, кислородный индекс

Научный интерес к легированным манганитам включает несколько аспектов, связанных с решением фундаментальных и прикладных задач. В первом случае интерес обусловлен большим разнообразием физических явлений и необычных эффектов. К ним относятся: эффект колоссального магнитосопротивления (КМС); возможность управления в широких пределах электропроводностью и магнитными свойствами легированных манганитов за счет как степени легирования, так и изменения KC уже готового химического соединения; наличие фазовых переходов (структурных, магнитных и электрических), а также нетривиальная физика явлений в сильно коррелированных системах.

Прикладной аспект легированных манганитов включает разработку инфракрасных болометров, мультиферроиков и метаматериалов на основе многослойных гетероструктур, изготовление материалов для научных исследований, в частности тонких пленочных покрытий для измерения тепло-

вого сопротивления интерфейсов пленка–подложка, создание элементов цифровых запоминающих устройств [1–4]. Наиболее перспективными в отношении технических приложений являются пленочные структуры.

Высококачественные эпитаксиальные пленки на основе легированных манганитов получают магнетронным или лазерным методом распыления мишеней на диэлектрические подложки из материалов с близкими по отношению к материалу пленки значениями кристаллических параметров, например SrTiO_3 , NdGaO_3 , LaAlO_3 .

Ранее нами были последовательно изучены физические свойства эпитаксиальных пленок LSMO на подложках SrTiO_3 . В данной работе мы представляем результаты исследования пленок LSMO на подложках NdGaO_3 . Один из важных научных вопросов, рассматриваемых в рамках этого исследования, связан с неоднородным по толщине пленки диффузионным транспортом кислорода, который был обнаружен в пленках LSMO на подложках SrTiO_3 . Эффект заключается в изменении коэффициента диффузии кислорода по толщине пленки более чем на порядок величины. В качестве основного физического механизма, вызывающего этот эффект, в работе [5] нами рассмотрены механические напряжения кристаллической решетки материала пленки из-за небольшого ($\sim 1\%$) рассогласования между кристаллическими параметрами материалов пленки и подложки. В случае SrTiO_3 подложка вызывает «растягивающие» механические напряжения пленки, а в случае NdGaO_3 – «сжимающие» [6]. При этом по абсолютной величине рассогласование плоскостных кристаллических параметров примерно одинаковое, т.е. появляется возможность выяснить особенности влияния решеточных искажений на диффузию кислорода в материале пленки. Тем не менее существует еще несколько физических механизмов, которые потенциально могут приводить к эффекту неоднородной диффузии кислорода. В рамках данной работы они не будут подробно обсуждаться, а внимание будет сосредоточено на особенностях гальваномагнитных характеристик относительно толстой пленки LSMO на подложке NdGaO_3 в зависимости от КС.

Пленка изготовлена магнетронным методом путем распыления керамической мишени на нагретую до $T = 873$ К подложку NdGaO_3 . В эксперименте использована высококачественная монокристаллическая подложка фирмы «Mateck» (Germany) с ориентацией кристаллических осей (100). По данным фирмы изготовителя, поверхность подложки NdGaO_3 характеризуется очень малой шероховатостью $\sim 1 \text{ nm/cm}^2$. Пленки, получаемые в соответствии с нашей технологией, описанной в работе [7], характеризуются недостатком кислорода. Для устранения кислородного дефицита в материале пленки используется термообработка в кислородсодержащей газовой среде, в данном случае – на воздухе.

Процедура эксперимента заключалась в периодическом повторении термообработки при относительно высокой температуре в течение 0.5–2 h. После охлаждения пленочной структуры на каждом шаге термообработки на

пленку наносили гальванические контакты и проводили гальваномагнитные измерения в области температур 77–360 К. Контакты наносили серебряным контактолом фирмы «Electrolube» (Germany) и перед каждой последующей процедурой термообработки снимали с помощью растворителя, чтобы предотвратить проникновение серебра в материал пленки диффузионным путем. Продолжительность всей процедуры термообработки составляла 27 h, при этом фиксированную в рамках одной серии термообработок температуру периодически последовательно повышали в пределах от 573 до 1073 К. Контроль толщины пленки осуществляли несколькими методами, описанными в работе [8].

На рис. 1 приведена серия температурных зависимостей проводимости материала относительно толстой ($d = 303.7 \text{ nm}$) пленки LSMO, а на рис. 2 – последовательность температур фазового перехода металл–диэлектрик T_c , соответствующих температурному минимуму проводимости, а также удельного сопротивления пленки при этих значениях температуры. Кривые $\sigma(T)$ на рис. 1 зарегистрированы на нескольких этапах пошаговой термообработки пленочной структуры на воздухе.

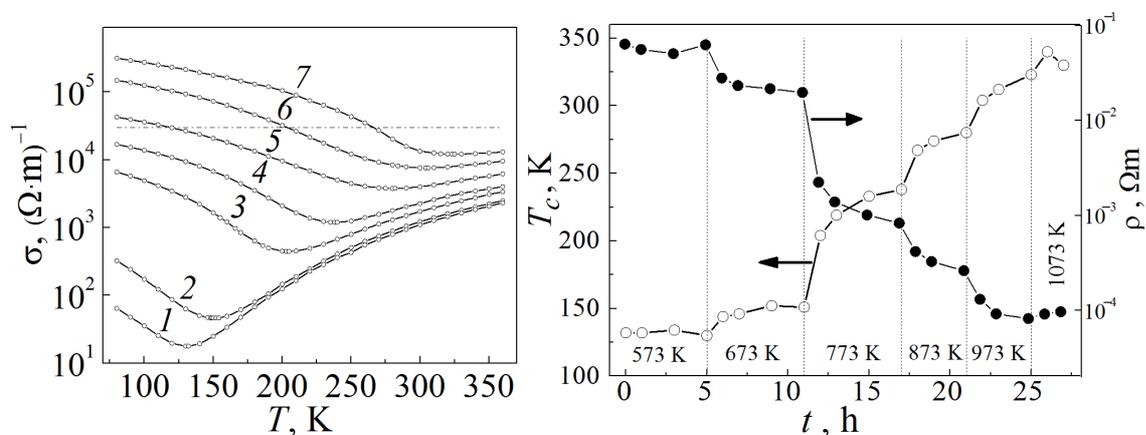


Рис. 1. Температурные зависимости проводимости LSMO-пленки на подложке NdGaO_3 . Кривые 1–7 соответствуют продолжительности пошаговой термообработки 1, 11, 12, 17, 21, 25 и 26 h (подробности процедуры термообработки см. на рис. 2)

Рис. 2. Изменение температурного минимума проводимости T_c (\circ) и значений удельного сопротивления пленки ρ (\bullet) при этих температурах в зависимости от продолжительности термообработки t . Над горизонтальной осью указаны значения фиксированных температур пленочной структуры в ходе пошаговой термообработки

Общий вид кривых на рис. 1 и последовательное уменьшение удельного сопротивления в зависимости от продолжительности термообработки на рис. 2 являются ожидаемым результатом, поскольку демонстрируют поведение, характерное для процесса последовательного устранения кислородного дефицита в материале пленки. Аналогичные характеристики ранее наблюдались нами при последовательном насыщении кислородом эпитаксиальной

пленки LSMO с составом $x = 0.3$ на подложке SrTiO_3 [9]. Вид зависимостей $\sigma(T)$ (рис. 1) характеризуется наличием минимума проводимости при температуре T_c , которая по мере уменьшения кислородного дефицита в ходе термообработки последовательно растет, достигает максимального значения и затем начинает снижаться. На рис. 2 видно, что процедура длительной термообработки завершается после небольшого снижения T_c и возрастания сопротивления при $t > 25$ h, что свидетельствует о повышении дефектности материала пленки по причине избыточного КС. Что касается количественных характеристик, то удельное сопротивление исследуемой пленки более чем на порядок выше, чем у пленок на подложках SrTiO_3 , а значения T_c – ниже. Причиной этого факта могут быть структурные особенности пленки на подложке NdGaO_3 и относительно низкая концентрация носителей заряда вследствие меньшего уровня легирования стронцием.

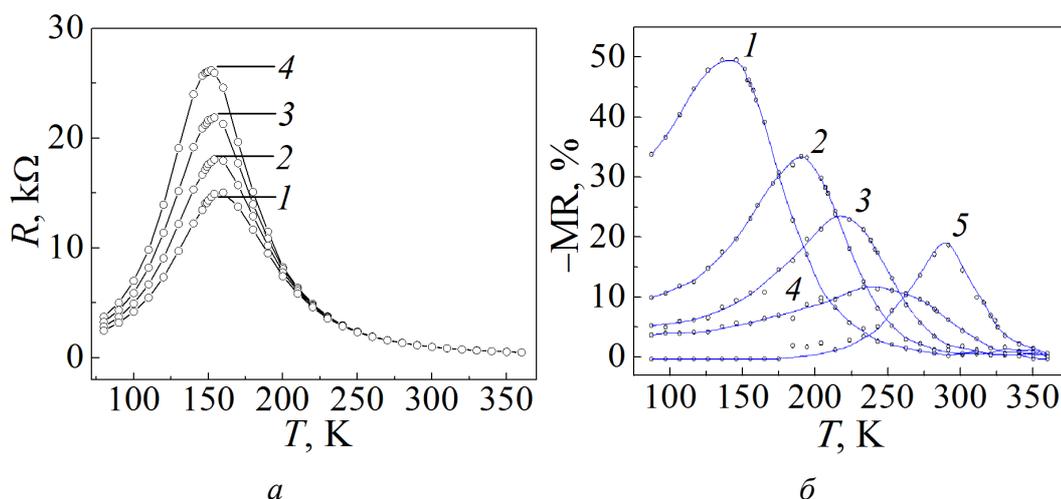


Рис. 3. Эффект КМС: *a* – температурные зависимости сопротивления пленки при наличии внешнего магнитного поля после термообработки при $T = 573$ К на воздухе в течение 1 h. Кривые 1–4 соответствуют величине магнитного поля 0, 5, 10, 15 кОе; *б* – температурные зависимости магнитосопротивления $\text{MR} = (R(H) - R(0))/R(0)$ пленки. Кривые 1–5 соответствуют времени термообработки 9, 12, 17, 21, 25 h

На рис. 3,*a* в линейном масштабе приведены температурные зависимости сопротивления пленки, соответствующие кривой 1 на рис. 1 в присутствии внешнего магнитного поля. Как видно, кривые на рис. 3,*a* демонстрируют значительный эффект КМС. В поле 15 кОе максимальная амплитуда магниторезистивного эффекта $\text{MR} = 100\% \cdot (R(H) - R(0))/R(0)$ достигает величины, близкой к 50%. По мере увеличения продолжительности термообработки и роста КС величина эффекта КМС снижается (рис. 3,*б*), причем немонотонно. При промежуточных значениях продолжительности термообработки наблюдается минимум магнитосопротивления. В принципе такое поведение MR в зависимости от КС свидетельствует о действии двух физических механизмов магнитосопротивления, которые обусловлены: 1) простым смещением

T_c под действием магнитного поля в однородной пленке легированного марганита и 2) дополнительными эффектами в неоднородной магнитной среде, обусловленными так называемым «замороженным беспорядком» [10].

Подобное поведение демонстрируют и пленки LSMO на подложках SrTiO₃. Эффект обусловлен изменением КС материала пленки во время термообработки. Кислород-дефицитные пленки демонстрируют эффект КМС в более широкой области температур, чем пленки с КС, близким к стехиометрическому содержанию.

Последовательность изменения КС в процессе термообработки пленки можно оценить количественно, исходя из взаимозависимости между значениями температуры фазового перехода металл–диэлектрик T_c , соответствующей температурному минимуму проводимости пленки, и параметром $z = x - 2\delta$, где x – состав твердого раствора замещения, а δ – кислородный индекс [5,11]. Зависимость $z(t)$, соответствующая зависимости $T_c(t)$ на рис. 2, представлена на рис. 4.

Как видно, по мере увеличения продолжительности термообработки параметр z последовательно растет, но с непостоянной скоростью. Поскольку суммарный катионный состав в материале пленки не изменяется ($x = \text{const}$), причиной последовательного роста z является вариация КС. Следует отметить, что на отдельных этапах термообработки при фиксированной температуре наблюдается тенденция к насыщению кривых. Это может свидетельствовать о присутствии эффекта неоднородной диффузии кислорода [5].

С помощью энергодисперсионного спектрометра INCA Energy 350, входящего в состав электронного микроскопа JSM-6490 LV, проведены исследования катионного состава пленочных структур с пленками разной толщины в интервале $d = 6.3\text{--}303.7$ nm, которые дали неоднозначный результат. В плоскости каждой из пленок существенной неоднородности распределения Sr не наблюдается, но в зависимости от толщины пленок концентрация стронция изменяется и характеризуется вариацией x в пределах от 0.14 до 0.2. Такой результат является неожиданным и требует дополнительного изучения. Можно предположить, что одна из причин вариации состава связана с ошибкой измерений, поскольку контроль состава осуществляется в двухслойной среде и в относительно тонких пленках. Вторая причина, возможно, обусловлена технологией изготовления пленок, и позволим себе предполо-

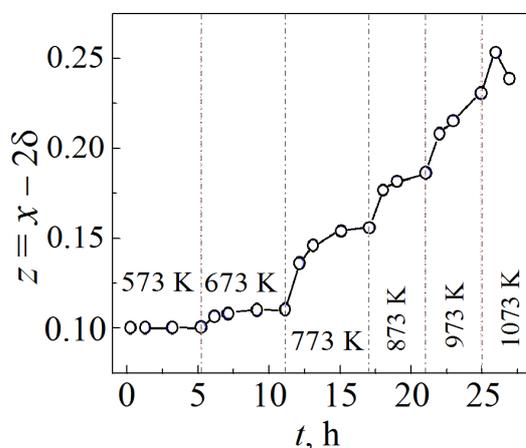


Рис. 4. Изменение параметра z в процессе многократной пошаговой термообработки пленки

жить, что в процессе распыления многокомпонентной мишени состав пленки может изменяться во времени.

Исходя из данных, приведенных на рис. 3, параметр z изменяется в пределах примерно от 0.1 до 0.26, что соответствует вариации кислородного индекса $\Delta\delta = (z_{\max} - z_{\min})/2 = 0.08$. В зависимости от значения x формально определяется область избыточного и недостаточного КС. Так, при $x = 0.2$ кислородный индекс изменяется от $\delta = 0.05$ в начале термообработки до $\delta = -0.03$ в конце процедуры, а при $x = 0.14$ – соответственно от $\delta = 0.02$ до $\delta = -0.06$.

Авторы работы [12] допускают в принципе возможность роста концентрации ионов Mn^{+4} за счет столь значительного избытка кислорода. В то же время избыточное КС разрушает материал пленки, порождая катиондефицитные кристаллические ячейки, свойства которых не очень ясны.

Еще одним важным обстоятельством, которое обычно не обсуждается в литературе, является однородность распределения КС по толщине пленки. Избежать неоднородного распределения КС можно при условии, если достаточно продолжительную термообработку проводить в газовой среде, обеспечивающей равновесное содержание на поверхности кислород-дефицитной пленки, близкое к КС = 3. В нашем эксперименте это условие не выполняется, парциальное давление кислорода в воздушной среде соответствует избыточному равновесному КС в материале пленки [12]. По этой причине во время термообработки происходят два эффекта – уменьшение кислородного дефицита в объеме пленки и формирование в окрестности внешнего интерфейса пленки слоя с избыточным КС.

К свидетельствам таких процессов можно отнести немонотонность двух участков зависимости $\rho(t)$ на рис. 2. Сопrotивление пленки на двух последних шагах термообработки ($t > 25$) не убывает, а возрастает по причине избыточного КС. Кроме того, такой же эффект наблюдается на 4-м шаге термообработки при $T = 573$ К, что можно трактовать как появление значительного избытка КС в приповерхностном слое пленки. Более ярко этот факт проявляется на последнем шаге термообработки ($t = 27$ h) в данных, приведенных на рис. 4. Формально величина z резко понижается, при этом ясно, что КС уменьшаться не может. Следовательно, эффект связан с изменением свойств материала пленки в окрестности внешнего интерфейса.

Для уточнения особенностей кислородного транспорта в пленке необходимо провести численное моделирование диффузионного процесса. Тем не менее ясно, что процесс термообработки при повышенном парциальном давлении кислорода, вызывающем избыточное КС на поверхности пленки, является более сложным и оптимизация процедуры изменения КС связана с компромиссом по выбору нужных физических характеристик.

Если же пользоваться обычным интегральным подходом, который не учитывает влияние градиента КС на характеристики пленки, то следует заключить, что максимальное значение $T_c = 340$ К в пленке $La_xSr_{1-x}MnO_{3-\delta}$ ($x \leq 0.2$) толщиной $d = 303.7$ nm при термообработке на воздухе достигается при значительном суммарном избытке кислорода в интервале $\delta = (-0.03) - (-0.06)$.

В заключение следует отметить еще одно обстоятельство. По существующим данным, пространственные искажения, вызванные рассогласованием между кристаллическими параметрами пленки и подложки, проявляются на расстоянии от интерфейса, равном 30–60 nm [13]. При толщинах пленки больше 100 nm искажения уменьшаются, и кристаллические параметры становятся близкими к значениям, характерным для монокристаллов. В этом плане наша пленка толщиной $d = 303.7$ nm является достаточно толстой, и наличие признаков неоднородной диффузии свидетельствует о действии некоторого дополнительного и общего (в том числе для монокристаллических образцов) физического механизма, связанного с транспортом кислорода в условиях избыточного парциального давления кислорода в газовой среде.

Выводы

1. Проведены исследования гальваномагнитных характеристик LSMO-пленки ($x \leq 0.2$) толщиной 303.7 nm на подложке NdGaO₃ в процессе длительной пошаговой термообработки пленочной структуры на воздухе в интервале температур 573–1073 K.

Качественный вид серии температурных зависимостей проводимости и эффекта КМС соответствует последовательному изменению КС в материале пленки во время термообработки и свидетельствует о достаточно высоком качестве материала пленки.

2. Установлено, что вариация суммарного КС в пленке изменяется в широких пределах и характеризуется изменением кислородного индекса $\Delta\delta \approx 0.08$, при этом максимальные величины проводимости и температуры фазового перехода металл–диэлектрик достигаются при значительном избытке суммарного КС.

3. Обнаружены особенности вариации КС в процессе термообработки в виде насыщающихся участков временной зависимости $\delta(t)$ при фиксированной температуре, которые могут свидетельствовать о неоднородной диффузии кислорода по толщине пленки.

1. *J.-H. Kim, A.M. Grishin, Appl. Phys. Lett.* **87**, 033502 (2005).
2. *Ю.В. Медведев, Ю.М. Николаенко, А.М. Гришин, С.И. Харцев, ЖТФ* **72**, вып. 1, 117 (2002).
3. *Патент на корисну модель UA 100008, F28F 13/18, Конструкційний тепловий матеріал з низькою теплопровідністю, Ю.М. Ніколаєнко, О.Б. Мухін, Н.Ю. Старостюк, Н.Б. Ефрос, Н.В. Шишкова; Заявл. 05.05.2014; Опубл. 10.07.2015, Бюл. № 13.*
4. *P.M. Leufke, A.K. Mishra, A. Beck, Di Wang, C. Kubel, R. Kruk, H. Hahn, Thin Solid Films* **520**, 5521 (2012); DOI: 10.1016/j.tsf.2012.04.064.
5. *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: Appl. Phys.* **49**, 375302 (2016).
6. *G.A. Ovsyannikov, A.M. Petrzhik, I.V. Borisenko, A.A. Klimov, Yu.A. Ignatov, V.V. Demidov, S.A. Nikitov, JETP* **108**, 48 (2009).
7. *Ю.М. Николаенко, А.Б. Мухин, В.А. Чайка, В.В. Бурховецкий, ЖТФ* **80**, № 8, 115 (2010).

8. Ю.М. Николаенко, А.С. Корнеевец, Н.Б. Эфрос, В.В. Бурховецкий, И.Ю. Решидова, Письма в ЖТФ **45**, вып. 13, 44 (2019).
9. 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. Корчикова, А.А. Тихий, Письма в ЖТФ **35**, вып. 20, 19 (2009).
10. Ю.М. Николаенко, Ю.В. Медведев, Н.Б. Эфрос, А.С. Корнеевец, Н.Ю. Старостюк, ФТВД **27**, № 1, 90 (2017).
11. Yu.M. Nikolaenko, E.I. Nikulin, B.T. Melekh, V.M. Egorov, Phys. Solid State **46**, 2086 (2004).
12. K. Nakamura, M. Xu, M. Kläser, G. Linker, J. Solid State Chem. **156**, 143 (2001).
13. A. Abrutis, V. Plausinaitiene, V. Kubilius, A. Teiserskis, Z. Salyte, R. Butkute, J.P. Senateur, Thin Solid Films **413**, 32 (2002).

Yu.M. Nikolaenko, N.B. Efros, A.S. Kornievets, D.O. Fedyuk

FEATURES OF CHANGES IN THE PHYSICAL CHARACTERISTICS OF THE FILM STRUCTURE OF $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}/\text{NdGaO}_3$ IN THE COURSE OF HEAT TREATMENT IN AIR

The results of the study of galvanomagnetic characteristics of epitaxial film $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ ($x < 0.2$) (LSMO) on the NdGaO_3 substrate with respect to the duration of heat treatment in air at several fixed temperatures in the range of $T = 573\text{--}1073$ K are presented. It is found that the conditions of heat treatment in the whole temperature range correspond to the excess oxygen content in the film material ($\text{OC} > 3$). The range of OC during the heat treatment is characterized by oxygen index variation $\Delta\delta \approx 0.08$. The maximum value of metal-dielectric phase transition temperature and the maximum of film conductivity are achieved at significant excess of the total OC. The anomalies of OC dynamics at fixed temperatures of heat treatment in the form of saturated time dependence $\delta(t)$, which may indicate a significant change in the value of oxygen diffusion coefficient across the film thickness, are discussed.

Keywords: doped manganites, epitaxial films, conductivity, effect of magnetoresistance, diffusion transport of oxygen, oxygen index

Fig. 1. Temperature dependencies of conductivity of the LSMO film on the NdGaO_3 substrate. Curves 1–7 correspond to heat treatment duration of 1, 11, 12, 17, 21, 25 and 26 h

Fig. 2. Variation of the temperature of minimum of conductivity T_c (\circ) and the values of specific resistance of the film (\bullet) at these temperatures vs the duration of heat treatment. The temperature values of the film structure during the heat treatment steps are shown at the bottom of the figure

Fig. 3. Effect of CMR: a – temperature dependencies of the film resistance in the presence of an external magnetic field after heat treatment in the air for 1 h. Curves 1–4 correspond to the value of magnetic field 0, 5, 10, 15 kOe; b – temperature dependencies of magnetoresistance of the film $\text{MR} = (R(H) - R(0))/R(0)$. Curves 1–5 correspond to heat treatment duration 9, 12, 17, 21, 25 h

Fig. 4. Variation of the values $z = x - 2\delta$ parameter during multiple step-by-step heat treatment of the film