

PACS: 73.50.-h, 66.30.-h

Ю.М. Николаенко

ДИАГНОСТИКА КОСВЕННЫМ МЕТОДОМ КИСЛОРОДНОГО
СОДЕРЖАНИЯ В ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ ПЛЕНКАХ $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3-\delta}$
РАЗНОЙ ТОЛЩИНЫ НА ПОДЛОЖКАХ NdGaO_3

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

Статья поступила в редакцию 12 января 2021 года

Рассмотрены особенности применения косвенного метода [1] для диагностики кислородного содержания (КС) в пленках $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ (LSMO) разной толщины. Показано, что метод обеспечивает достаточно высокое разрешение изменений КС в пленках толщиной $25 < d < 300$ нм, осуществляемых в рамках процедуры пошаговой термообработки пленочных структур. Метод позволил установить ряд особенностей кислородного транспорта, вызванных действием механического стресса вследствие рассогласования кристаллических параметров материалов пленки и подложки. Это относится к сильной зависимости коэффициента диффузии по толщине эпитаксиальных пленок и к эффекту «стабилизации» $\text{КС} \approx 3$ в пленках толщиной 25–75 нм во время их термообработки в газовой среде с избыточным парциальным давлением кислорода. Обсуждаются практическая польза метода и ограничения для его применения.

Ключевые слова: легированные манганиты, эпитаксиальные пленки, проводимость, кислородный индекс, метод оценки кислородного индекса в пленках

Известно, что легированные манганиты допускают варьирование КС по отношению к стехиометрическому составу в достаточно широких пределах в сторону как недостатка, так и избытка кислорода. При этом изменение КС рассматривается в качестве важного инструмента управления электрическими и магнитными характеристиками уже готовых образцов, в том числе в виде эпитаксиальных пленок, для которых существует целый ряд актуальных прикладных аспектов.

Основная проблема, связанная с развитием методов управления характеристиками пленок за счет варьирования КС, заключается в отсутствии прямых методов количественного контроля величины кислородного индекса. В частности, оценка КС с помощью энергодисперсионного спектрометра INCA Energy 350, входящего в состав электронного микроскопа JSM-6490LV, дает слишком низкую точность. Из косвенных методов достаточно высокое разрешение обеспечивает метод, основанный на взаимозависимости КС с температурой двойного фазового перехода T_C – магнитного и перехода

металл–диэлектрик. При фиксированном уровне легирования материала LSMO-пленки ($x = 0.3$) метод позволил подробно характеризовать вариацию КС величиной кислородного индекса δ в пределах 0–0.072 [1].

Первоначально этот метод был разработан для монокристаллов [2], а затем адаптирован авторами работы [1] для контроля КС в пленке толщиной 100 nm. Модификация метода заключалась во введении количественной поправки, учитывающей заниженные на несколько процентов значения T_C в пленках по сравнению с монокристаллами. Калибровка диаграммы T_C-z ($z = x - 2\delta$) осуществлялась по абсолютному максимуму T_C , который достигался путем многоступенчатой процедуры термообработки пленочной структуры в кислородсодержащей газовой среде. В результате была получена последовательная картина изменения гальваномагнитных характеристик кислород-дефицитной пленки в зависимости от КС, а также установлен новый эффект, заключающийся в сильной зависимости коэффициента диффузии кислорода по толщине пленки [1].

Возникает вопрос, каким образом можно использовать данный метод оценки КС применительно к пленкам меньшей и большей толщины, а также в пленках с другим уровнем легирования. В случае кислородного дефицита пленок метод хорошо работает на уровне больше–меньше, но для количественной оценки величины δ требуется калибровка.

Дело в том, что абсолютный максимум T_C при $\delta = 0$ достигается в монокристаллах при $x = 0.33–0.34$ [3]. В работе [1] была изучена LSMO-пленка с $x = 0.3$, а максимум T_C достигался при небольшом избытке КС ($\delta \approx -0.017$). Эффект небольшого избытка КС известен как эффект «самодопирования», он приводит к повышению концентрации носителей заряда (дырок) и к росту T_C . Но избыток КС связан с образованием катион-дефицитных ячеек (грубых кристаллических дефектов). По этой причине зависимость $T_C(z)$ в случае избыточного КС становится немонотонной. После некоторого избытка КС величина T_C начинает снижаться, что хорошо фиксируется в эксперименте и является индикатором избыточного состояния. Поэтому для калибровки метода применительно к пленке заданной толщины, как и работе [1], можно использовать максимально достижимое значение T_C , которое в эксперименте выясняется путем вариации состава и КС.

Судя по литературным данным, максимальное значение T_C может зависеть от вида подложки. Наиболее актуальными для получения высококачественных эпитаксиальных пленок являются монокристаллические подложки на основе SrTiO₃, NdGaO₃ и LaAlO₃. Они характеризуются относительно малым рассогласованием кристаллических параметров, но вызывают механически напряженное состояние материала пленки.

Влияние механических напряжений, в том числе на температуру фазового перехода T_C в таких объектах, в течение длительного времени периодически изучалось в целом ряде работ. Но легированные манганиты представляют

собой многофакторные сильно коррелированные системы, сложные как для экспериментальных исследований, так и для количественного описания. По этой причине часть вопросов остается до конца невыясненными.

Известно, что и «растягивающие», и «сжимающие» плоскостные механические искажения всегда приводят к снижению T_C [4–8]. Известно также, что механические напряжения по толщине пленки распределены неравномерно. Они присутствуют на достаточно больших (до 300 nm) расстояниях от подложки, при этом наиболее значительные изменения наблюдаются в непосредственной близости от интерфейса пленка–подложка (рис. 1).

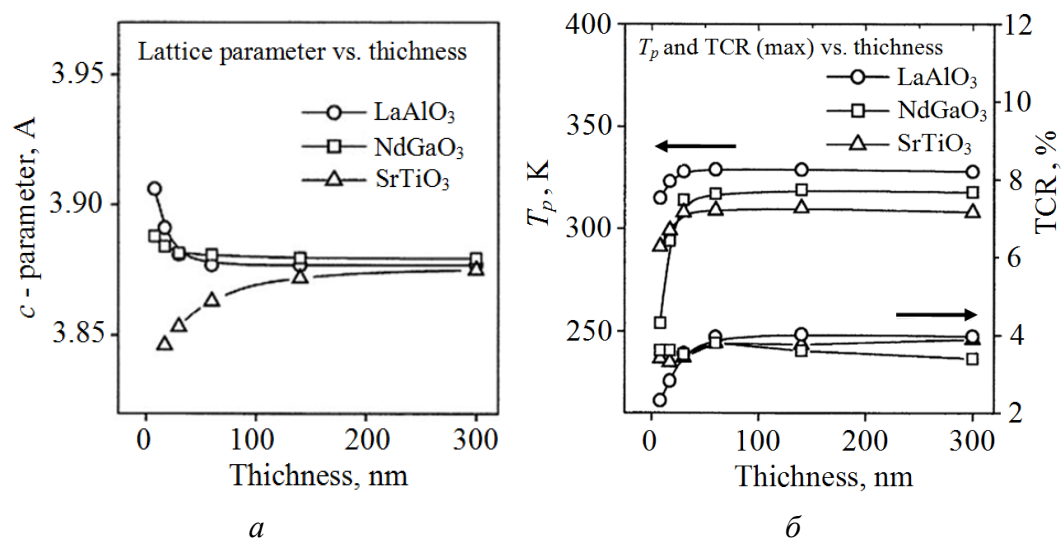


Рис. 1. Изменения кристаллического c -параметра (a), температуры фазового перехода металл–диэлектрик T_p^* и максимального значения температурного коэффициента сопротивления TCR (b) в зависимости от толщины d LSMO-пленок ($x = 0.3$), выращенных на трех видах подложек (рисунок из работы [8])

На рис. 1, a показана зависимость от толщины пленок кристаллического c -параметра LSMO-пленок ($x = 0.3$), выращенных на трех видах подложек. Соответствующие значения T_C пленок, которые демонстрируют влияние механического стресса в пленках разной толщины, приведены на рис. 1, b .

В тонких пленках толщиной $d < 30$ nm величина T_C достаточно резко убывает с уменьшением толщины, подобно поведению c -параметра на рис. 1, a . То есть наблюдается явная связь между изменением T_C и плоскостными ис-

* Отметим, что в работе [8] символом T_p обозначена температура перехода металл–диэлектрик, которую авторы отличают от T_C – температуры перехода между ферро-(ФМ) и парамагнитным (ПМ) состояниями пленки. В достаточно совершенных объектах (монокристаллах и эпитаксиальных пленках) значения T_p и T_C практически совпадают [2], по этой причине T_C часто называют температурой двойного фазового перехода.

кажениями элементарной ячейки материала пленок с уменьшением их толщины вплоть до 10 nm.

Пленки меньшей толщины следует рассматривать отдельно ввиду эффектов, связанных именно с малой толщиной. Иными словами, это еще не двумерные, но уже и не трехмерные объекты. Часть результатов ранних исследований тонких пленок собрана в работе [4]. Один из обсуждаемых эффектов в тонких пленках – это наличие «мертвого слоя» в окрестности интерфейса пленка–подложка, который является немагнитным и/или непроводящим. По данным работы [9], экспериментальные оценки минимальной толщины «мертвого слоя» для LSMO-пленки на NGO- и LAO-подложках составляют примерно 3 и 5 nm соответственно. Необходимо отметить, что и в отсутствие механического стресса на поверхности кристалла авторы [10] теоретически объясняют наличие тонкого немагнитного и непроводящего слоя размером в несколько постоянных кристаллической решетки, который образуется в результате ослабления обменного взаимодействия на границе кристалла (см. также [11]). Следовательно, область толщин меньше 5 или (с запасом) 10 nm нужно считать отдельной областью для рассмотрения. В интервале $d = 10\text{--}30$ nm механические напряжения и соответственно T_C в LSMO-пленках изменяются резко и нелинейно, ввиду чего для оценки КС необходима трехмерная номограмма или набор двумерных для каждой толщины пленки.

Для пленок толщиной 30–300 nm ситуация тоже не очень простая. Данные, представленные на рис. 1, свидетельствуют, что в этой области величины и кристаллического c -параметра, и температуры фазового перехода T_C от толщины пленок зависят слабо, но заметно отличаются от соответствующих показателей для пленок, выращенных на разных подложках. Учитывая этот факт, можно предположить, что для оценки КС рассматриваемым методом в диаграмму $T_C\text{--}z$ для пленок толщиной $d > 30$ nm необходимо вносить количественные поправки, соответствующие виду подложки. В принципе, тот факт, что максимально достижимое значение $T_C(z)$ в LSMO-пленках зависит от вида подложки, отмечается в ряде работ. Но для выяснения значения T_C необходимо убедиться в том, что при заданном уровне легирования $\delta = 0$. В результате данные в отношении пленок на актуальных подложках количественно не совпадают, причем не совпадает даже последовательность вида подложек с максимальным значением T_C (см., напр., данные работ [7,8]). Причина таких различий связана с непростым выбором условий для термообработки, предназначенной для устранения кислородного дефицита в материале уже готовых пленок или для создания условий, обеспечивающих КС = 3 в процессе их выращивания.

Наш опыт заключается в следующем. При использовании магнетронного метода [12] полученные пленки характеризуются кислородным дефицитом, который затем устраняется путем термообработки пленки в кислородсодержащей газовой среде. Поиск оптимальных условий для термообработки пле-

нок показал ряд особенностей, которые не позволяют решить вопрос «прямолинейно». Во-первых, необходимо иметь в виду тот факт, что теория [13], не учитывающая механические напряжения в пленке, дает неверные параметры и закономерности, характеризующие равновесное состояние материала пленки в зависимости от парциального давления кислорода и температуры. Во-вторых, необходимо учитывать наличие сильной зависимости коэффициента диффузии атомарного кислорода по толщине пленки. Дело в том, что если термообработка осуществляется при избыточном парциальном давлении кислорода (например, на воздухе или в атмосфере чистого кислорода), то в объеме пленки снижается концентрация вакансий кислорода, а в приповерхностном слое при достаточно высокой температуре формируется область с избыточным КС. Последнее характеризуется наличием катион-дефицитных ячеек, процесс образования которых может быть необратимым. Поэтому обеспечить однородное распределение кислорода по толщине пленки путем ограничения времени термообработки невозможно.

Наконец, в-третьих, следует учитывать структурные особенности пленок относительно большой толщины. Дело в том, что в рамках применяемых технологий с ростом толщины образуется рельеф на поверхности пленки и, как следствие, в относительно толстых пленках возникают дополнительные кристаллические дефекты [4]. Авторы характеризуют свои пленки как наиболее качественные с ограниченной толщиной до 50–140 nm (см., напр., [1,7,8]).

В этой связи в качестве полезного примера необходимо обсудить результаты исследований кислородного транспорта в LSMO-пленках ($x = 0.2$) разной толщины на подложках NdGaO_3 при нескольких фиксированных температурах на воздухе [14]. На рис. 2 представлена зависимость параметра $z = x - 2\delta_{\text{opt}}$ от толщины пленок. Оптимальным значением δ_{opt} называем величину кислородного индекса, при котором достигается максимум T_C в процессе многократной пошаговой термообработки пленки при нескольких фиксированных температурах на воздухе. После достижения максимума величина T_C начинает уменьшаться.

По толщине пленок на рис. 2 можно выделить три области с разным поведением $T_C(d)$. Наиболее «благополучным» является интервал толщин пленок $d = 25\text{--}75$ nm, где максимум T_C достигается при $z \approx 0.2$ ($\delta \approx 0$). При меньших толщинах пленки 12.6 и 6.3 nm в этой области метод, по-видимому, дает ошибочные значения z , соответствующие кислородному дефициту. Наконец, при толщинах $d = 150.7$ и 303.7 nm получаем кислородизбыточное состояние в материале пленки. Последний факт как раз можно связать с дефектной структурой относительно толстых пленок, в которых механические напряжения ослаблены, а высокие значения z (и T_C) вызваны эффектом «самодопирования». В дефектной (более «рыхлой») структуре легче образуется кислородизбыточное состояние.

Пленки толщиной 25–75 nm характеризуются механически напряженной и наиболее совершенной кристаллической структурой. В этих условиях, не

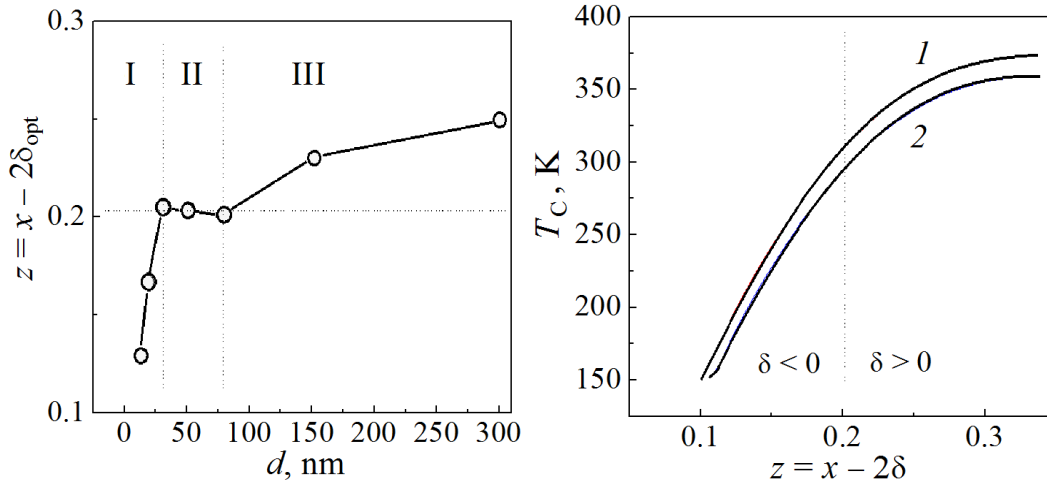


Рис. 2. Вариация параметра z в зависимости от толщины пленок [14]

Рис. 3. Зависимость температуры фазового перехода от параметра $z = x - 2\delta$ для монокристаллов (кривая 1) и для пленок (кривая 2)

смотря на избыточное парциальное давление кислорода в газовой среде, при не очень высокой (873–973 К) температуре термообработки избыточный кислород не встраивается в приповерхностный слой пленки. Фактически это означает, что состояние материала пленки с $\delta \approx 0$ при наличии относительно невысоких механических напряжений является наиболее энергетически устойчивым, а для образования избыточного КС важен температурный фактор.

Расчет значений z проводили в соответствии с диаграммой T_C – z из работы [1]. Как видно на рис. 3, кривая 1 для монокристаллов соответствует соотношению $T_C(z) = T_0(z_{\max} - z)^n$, где $T_{\max} = 375$ К, $T_0 = 6300$ К, $z_{\max} = 0.334$, $n = 2.3$.

Кривая 2 для пленок получена путем смещения кривой 1 по шкале температур вниз на 15 К. В результате временная зависимость изменения z в ходе термообработки пленки толщиной 75 нм имеет вид, представленный на рис. 4. Здесь форма кривых 1 и 2 из-за нелинейности зависимостей (см. рис. 3) изменяется слабо, в основном происходит смещение кривой 2 по шкале z . Максимальное значение z на кривой 1 (как отмечено выше) правдоподобное – соответствует КС, близкому к стехиометрическому составу, в отличие от максимального значения z на кривой 2, соответствующего кислород-дефицитному состоянию, что неверно.

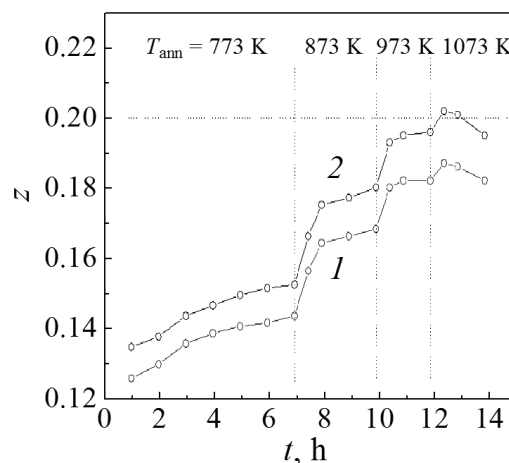


Рис. 4. Временная зависимость изменения параметра z в ходе термообработки пленки толщиной 75 нм при нескольких фиксированных температурах T_{ann} на воздухе

Действительно, последовательное снижение z (и T_C) на двух последних шагах термообработки связано именно с избыточным КС.

Следует иметь в виду тот факт, что уменьшение величины T_C в тонких пленках и в объемных монокристаллах может быть вызвано наличием химических и структурных несовершенств. В частности, 20%-ный избыток Mn приводит к существенному понижению T_C [15]. Но это вопросы, решаемые технологически. А наличие механических напряжений в пленках приводит к необычным эффектам, существование которых трудно предусмотреть заранее, однако необходимо учитывать при решении практических задач.

В заключение следует отметить, что косвенный метод, предложенный автором в работе [1], представляет собой практически важный инструмент для количественной оценки КС и исследования транспортных характеристик атомарного кислорода в эпитаксиальных LSMO-пленках толщиной $d = 30\text{--}300$ nm при различных условиях термообработки (различных температуре и парциальном давлении кислорода в газовой среде).

Несмотря на то, что пока нет независимой калибровки кривой 2 на рис. 3 с учетом вида подложки, факт «стабилизации» КС ≈ 3 в пленках толщиной 25–75 nm можно рассматривать как свидетельство в пользу адекватности количественной оценки КС рассматриваемым методом. Иными словами, оснований для уточнения поправки к кривой 2 на рис. 3 в настоящее время нет.

Наиболее интересными в прикладном отношении являются LSMO-пленки с температурой фазового перехода, близкой к «комнатной» и выше нее ($T_C = 290\text{--}360$ K), что соответствует уровню легирования $x = 0.19\text{--}0.33$. В этом случае с повышением температуры реализуется фазовый переход из ФМ- в ПМ-состояние, а при $T = T_C$ наблюдается температурный минимум проводимости (максимум электрического сопротивления).

Физически ФМ-состояние соединения LSMO и величина T_C связаны с энергией двойного обменного взаимодействия, которая, в свою очередь, зависит от концентрации ионов Mn^{+4} (от параметра $z = x - 2\delta$), а также от длины и угла связи атомных цепочек $\text{Mn}^{+3}\text{--O--Mn}^{+4}$. При уменьшении содержания Sr от $x = 0.33$ до $x = 0.175$ кристаллическая структура этого соединения характеризуется плавным изменением линейных размеров ромбоэдрической элементарной ячейки и углов наклона осей. При $x < 0.175$ элементарная ячейка преобразуется в орторомбическую. По причине уменьшения концентрации носителей заряда (дырок) понижается проводимость, и в соответствии с критерием Мотта фазовый переход характеризуется как переход между ФМ- и ПМ-состояниями диэлектрика. Тем не менее на температурной зависимости сопротивления наблюдается максимум, соответствующий T_C вплоть до $T = 150$ K ($x \approx 0.1$) [2,3], что отражено на рис. 3. Для LSMO-пленок с составом $x = 0.2$ состояние с $z = 0.1$ соответствует $\delta = -0.05$.

Таким образом, если не претендовать на высокую точность оценки КС в данной области, метод позволяет контролировать последовательность изменения КС в рамках процедуры термообработки пленки. Это позволяет ре-

шать практически полезные задачи, например при заданной температуре термообработки экспериментально устанавливать величину парциального давления кислорода в газовой среде, соответствующую равновесному КС пленки.

1. 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).
2. Ю.М. Байков, Е.И. Никулин, Б.Т. Мелех, В.М. Егоров, ФТТ **46**, 2018 (2004).
3. A. Urushibara, Y. Moritomo, T. Arima, A. Asamitsu, G. Kido, Y. Tokura, Phys. Rev. **B51**, 14103 (1995).
4. A.-M. Haghiri-Gosnet, J.-P. Renard, J. Phys. D: Appl. Phys. **36**, R127 (2003).
5. A.J. Millis, T. Darling, A. Migliori, J. Appl. Phys. **83**, 1588 (1998).
6. T. Kanki, H. Tanaka, T. Kawai, Phys. Rev. **B64**, 224418 (2001).
7. G.A. Ovsyannikov, A.M. Petrzhhik, I.V. Borisenko, A.A. Klimov, Yu.A. Ignatov, V.V. Demidov, S.A. Nikitov, JETP **108**, 48 (2009).
8. A. Abrutis, V. Plausinaitiene, V. Kubilius, A. Teiserskis, Z. Saltyte, R. Butkute, J.P. Senateu, Thin Solid Films **413**, 32 (2002).
9. J.Z. Sun, D.W. Abraham, R.A. Rao, C.B. Eom, Appl. Phys. Lett. **74**, 3017 (1999).
10. J.W. Freeland, K.E. Gray, L. Ozyuzer, P. Berghuis, E. Badica, J. Kavich, H. Zheng, J.F. Mitchell, Nat. Mater. **4**, 62 (2005).
11. Ю.М. Николаенко, М.А. Белоголовский, Ю.В. Медведев, Н.И. Мезин, А.Е. Пугур, Ю.Ф. Ревенко, В.М. Свистунов, Н.Ю. Старостюк, ФТВД **16**, № 2, 63 (2006).
12. Ю.М. Николаенко, А.Б. Мухин, В.А. Чайка, В.В. Бурховецкий, ЖТФ **80**, № 8, 115 (2010).
13. Keikichi Nakamura, Mingxiang Xu, M. Kläser, G. Linker, J. Solid State Chem. **156**, 143 (2001).
14. Ю.М. Николаенко, Н.Б.Эфрос, А.С. Корнеевец, Материалы V Международной научной конференции «Донецкие чтения 2020: образование, наука, инновации, культура и вызовы современности» (Донецк, 17–18 ноября 2020 г.), С.В. Беспалова (ред.), Изд-во ДонНУ, Донецк (2020), т. 1, ч. 2, с. 111–113.
15. V.D. Okunev, R. Szymczak, M. Baran, H. Szymczak, P. Gierłowski, Phys. Rev. **B74**, 014404 (2006).

Yu.M. Nikolaenko

INDIRECT DIAGNOSTICS OF OXYGEN CONTENT IN EPITAXIAL FILMS OF $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3-\delta}$ OF VARIED THICKNESS ON THE NdGaO_3 SUBSTRATES

The specific features of an indirect method of diagnostics of oxygen content (OC) in the films of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ (LSMO) of varied thickness are analyzed. It is shown that the method provides sufficiently high resolution of OC variations realized within the frameworks of step-by-step thermal treatment of film structures in the films of thickness $25 < d < 300$ nm. The method allows registration of a number of features of oxygen transport generated by mechanical stress due to misfit of crystal parameters of the film and the substrate. The effect is exhibits in strong film thickness dependence of the diffusion coefficient and in «stabilization» of $\text{OC} \approx 3$ in the films 25–75 nm thick in the course of thermal treatment in gas environment with an excess partial pressure of oxygen. The practical efficiency of the method and limitations for the application are discussed.

Keywords: doped manganites, epitaxial films, conductivity, oxygen index, diffusion transport of oxygen, method of estimation of oxygen index in films

Fig. 1. Changes in crystal c -parameter (a), temperature of metal-dielectric phase transition T_p^* and the maximum temperature coefficient of resistance TCR (β) with respect to the thickness of LSMO-films d ($x = 0.3$). The films have been grown on three types of substrate (the figure is borrowed from [8])

Fig. 2. Film thickness dependence of z parameter [14]

Fig. 3. Temperature of phase transition with respect to parameter $z = x - 2\delta$ in single crystals (curve 1) and in films (curve 2)

Fig. 4. Time dependence of parameter z in the course of thermal treatment of the film of 75 nm thickness at fixed temperatures T_{ann} in air