

МОРФОЛОГИЯ ПОВЕРХНОСТИ, ОПТИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК $\text{La}_{0.4}\text{Ba}_{0.6}\text{CoO}_3$, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ЛАЗЕРНОГО ОСАЖДЕНИЯ

Н. А. Босак ^{1*}, А. Н. Чумаков ¹, М. В. Бушинский ², Г. М. Чобот ³, Л. В. Баран ⁴,
А. А. Шевченко ^{3,6}, В. В. Малютина-Бронская ⁵, А. А. Иванов ¹

УДК 621.373.826:533.9+537.9

<https://doi.org/10.47612/0514-7506-2022-89-5-657-661>

¹ Институт физики НАН Беларуси, Минск, Беларусь; e-mail: n.bosak@ifanbel.bas-net.by

² ГО “НПЦ НАН Беларуси по материаловедению”, Минск, Беларусь

³ Белорусский государственный аграрный технический университет, Минск, Беларусь

⁴ Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь

⁵ ГНПО “Оптика, оптоэлектроника и лазерная техника”, Минск, Беларусь

⁶ Белорусский национальный технический университет, Минск, Беларусь

(Поступила 12 августа 2022)

Методом высокочастотного импульсно-периодического ($f \sim 10\text{--}15$ кГц) лазерного воздействия с длиной волны 1.064 мкм и плотностью мощности $q = 54$ МВт/см² на керамику из $\text{La}_{0.4}\text{Ba}_{0.6}\text{CoO}_3$ при давлении в вакуумной камере $p = 2.2$ Па получены наноструктурированные тонкие пленки на кремниевой подложке. С помощью атомно-силовой микроскопии изучена морфология полученных пленок. Выявлены особенности спектров пропускания в видимой, ближней и средней ИК-областях. Проведен анализ электрофизических свойств структуры $\text{La}_{0.4}\text{Ba}_{0.6}\text{CoO}_3$.

Ключевые слова: высокочастотное лазерное воздействие, структура тонких пленок, спектры пропускания и отражения, электрофизические характеристики.

Nanostructured thin films on a silicon substrate have been obtained by the method of high-frequency repetitively pulsed ($f \sim 10\text{--}15$ kHz) laser action with a wavelength of 1.064 μm and a power density $q = 54$ MW/cm² on $\text{La}_{0.4}\text{Ba}_{0.6}\text{CoO}_3$ ceramics at a pressure in the vacuum chamber $p = 2.2$ Pa. The morphology of the obtained films was studied using atomic force microscopy. The features of the transmission spectra in the visible, near, and mid-IR regions are revealed. An analysis of the electrical properties of the $\text{La}_{0.4}\text{Ba}_{0.6}\text{CoO}_3$ structure was carried out.

Keywords: high-frequency laser irradiation, structure of thin films, transmission and reflection spectra, electrophysical characteristics.

Введение. Редкоземельные кобальтиты со структурой перовскита, замещенные щелочноземельными ионами, благодаря своим уникальным магнитным, электрическим транспортным и оптическим свойствам перспективны для различных технологических приложений, в частности в водородной энергетике, или как термоэлектрические материалы [1]. Они привлекают внимание наличием фазовых переходов, связанных с изменением спинового состояния ионов трехвалентного кобальта, а также с корреляцией магнитных и электротранспортных свойств [1].

SURFACE MORPHOLOGY, OPTICAL, AND ELECTROPHYSICAL PROPERTIES OF $\text{La}_{0.4}\text{Ba}_{0.6}\text{CoO}_3$ FILMS OBTAINED BY LASER DEPOSITION

N. A. Bosak ^{1*}, A. N. Chumakov ¹, M. V. Bushinsky ², G. M. Chobot ³, L. V. Baran ⁴, A. A. Shevchenok ^{3,6}, V. V. Malyutina-Bronskaya ⁵, A. A. Ivanov ¹ (¹ B. I. Stepanov Institute of Physics of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus; e-mail: n.bosak@ifanbel.bas-net.by; ² Scientific-Practical Materials Research Centre of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus; ³ Belarusian State Agrarian Technical University, Minsk, Belarus; ⁴ Belarusian State University, Minsk, Belarus; ⁵ SSPA “Optics, Optoelectronics, and Laser Technology”, Minsk, Belarus; ⁶ Belarusian National Technical University, Minsk, Belarus)

Магнитные и электрические свойства металлических кобальтитов, как правило, объясняются на основании следующих основных механизмов магнитных взаимодействий: сверхобменная модель, двойной обмен и магнетизм коллективизированных электронов. Каждый из этих механизмов описывает некоторые физические свойства кобальтитов, однако не является универсальным. Известно, что исходный LaCoO_3 при низких температурах ($T < 30$ К) — диамагнитный диэлектрик [1], тогда как эпитаксиальная пленка LaCoO_3 , выращенная на подложке $(\text{LaAlO}_3)_{0.3}(\text{Sr}_2\text{AlTaO}_6)_{0.7}$, демонстрирует ферромагнитное упорядочение ниже критической температуры $T_c \approx 85$ К [2]. Поликристаллические пленки LaCoO_3 , приготовленные таким же образом, не проявляют ферромагнитного порядка вплоть до $T = 5$ К, а их температурно-зависимая восприимчивость идентична объемному LaCoO_3 .

В работе [3] исследованы магнитные свойства тонкой пленки LaCoO_3 на кремнии, полученной методом молекулярно-лучевой эпитаксии, а также проведен рентгеноструктурный анализ. В [4] методом лазерного осаждения в вакууме получены тонкие пленки LaCoO_3 и исследованы их морфологические и рентгеноструктурные характеристики. Для практического применения интерес представляют двойные кобальтаты со структурой перовскита в виде тонких пленок [5].

Кристаллическая структура, магнитные и электрические свойства керамических образцов системы твердых растворов $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ ($0.5 \leq x \leq 0.6$) ранее были изучены в работах [6, 7]. Авторами [8, 9] в системе $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CoO}_3$ ($x = 0.2—0.5$), полученной с помощью высокотемпературной твердофазной реакции на воздухе, обнаружены фазовый переход второго рода и ближний магнитный порядок, связанный с конкуренцией взаимодействия между двумя ферромагнитными и антиферромагнитными фазами из-за сосуществования ионов Co^{3+} и Co^{4+} . При этом тонкие наноструктурированные пленки системы $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CoO}_3$ мало изучены. Необычные физические свойства допированных кобальтитов, такие как магнитосопротивление [10] и высокая ионная проводимость [11], делают их весьма перспективными для потенциального использования в качестве новых электродных материалов к топливным ячейкам, кислородным мембранам и катализаторам химических реакций для утилизации вредных отходов производства, слоистые кислород-дефицитные комплексные оксиды кобальта могут найти применение в устройствах магнитной записи [12, 13].

Цель настоящей работы — исследование свойств наноструктурированных тонких пленок состава $\text{La}_{0.4}\text{Ba}_{0.6}\text{CoO}_3$ на кремниевой подложке, сформированных при многоимпульсном высокочастотном лазерном воздействии на мишень, изучение морфологии полученных тонких пленок с помощью атомно-силовой микроскопии, выявление особенностей спектров пропускания в ближней и средней ИК-областях, отражения в видимой и ближней ИК-областях, исследование вольт-амперных (ВАХ) и вольт-фарадных (ВФХ) характеристик.

Экспериментальная установка и методы исследования. Мишени изготовлены из поликристаллического образца $\text{La}_{0.4}\text{Ba}_{0.6}\text{CoO}_{3-\delta}$, полученного методом твердофазных реакций на воздухе. Исходные реагенты высокой чистоты (ОСЧ, ЧДА) La_2O_3 , BaCO_3 и Co_3O_4 взяты в стехиометрическом соотношении и смешаны в планетарной шаровой мельнице РМ-100 (RETSCH). Предварительный синтез образцов был проведен при температуре 1000 °С, окончательный синтез $\text{La}_{0.4}\text{Ba}_{0.6}\text{CoO}_{3-\delta}$ — при 1200 °С в течение 14 ч. Затем образцы охлаждались со скоростью 100 °С/ч до комнатной температуры. Рентгеноструктурные исследования полученной керамики, проведенные при комнатной температуре на дифрактометре ДРОН-3М в CuK_α -излучении, показали отсутствие посторонних фаз.

Пленки $\text{La}_{0.4}\text{Ba}_{0.6}\text{CoO}_3$ осаждались методом высокочастотного лазерного распыления [14] оксидной керамики в вакууме ($p = 2.2$ Па). Экспериментальная лазерная установка ($\lambda = 1.06$ мкм) с регулируемой частотой повторения лазерных импульсов от 5 до 50 кГц содержала источник лазерного излучения, оптическую систему транспортировки лазерного излучения к распыляемой мишени, вакуумную камеру и измерительно-диагностический модуль. Частота повторения лазерных импульсов изменялась за счет варьирования уровня накачки лазера и оптической плотности затвора из радиационно облученного кристаллического фторида лития LiF с F_2^- -центрами окраски; длительность лазерных импульсов на полувысоте $\tau \sim 85$ нс. Осаждение макроскопически однородных тонких пленок достигалось при плотности мощности лазерного излучения $q = 54$ МВт/см² и частоте повторения импульсов $f \sim 8—10$ кГц.

Микроскопические исследования выполнены на сканирующем электронном микроскопе SEM EVO 10 с микрорентгеноспектральным анализатором Oxford Instruments Nanotechnology Tools Ltd. Морфология поверхности образцов исследована с помощью сканирующего зондового микроскопа Solver P47-Pro (НТ-МДТ, Россия) в полуконтактном режиме. Использовались стандартные кремниевые зонды с радиусом кривизны острия < 10 нм. Пропускание оптического излучения тонкими плен-

ками в ближнем ИК-диапазоне спектра измерено на спектрофотометре Cary 500 Scan. Спектры пропускания в средней ИК-области зарегистрированы с помощью ИК-Фурье-спектрометра NEXUS (Thermo Nicolet) в диапазоне $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$. Измерения ВАХ и ВФХ проведены с помощью автоматизированного измерителя иммитанса Е7-20 при комнатной температуре. ВФХ измерены на частотах сигнала 100, 500 и 1000 кГц.

Результаты и их обсуждение. Согласно результатам энергодисперсионного микроанализа, пленка $\text{La}_{0.4}\text{Ba}_{0.6}\text{CoO}_3$ содержит все элементы, присутствующие в распыляемом образце, при этом среднее содержание La, Ba и Co в ней соответствует их содержанию в исходной мишени.

Методом атомно-силовой микроскопии установлено, что при осаждении на кремниевую подложку формируется нанокристаллическая структура тонких пленок $\text{La}_{0.4}\text{Ba}_{0.6}\text{CoO}_3$ (рис. 1, а). Средний латеральный размер структурных элементов 60 нм, при этом среднеквадратичная шероховатость не превышает 6.7 нм. На поверхности наблюдается незначительное количество крупных частиц с латеральным размером 300—700 нм и высотой 60—120 нм (рис. 1, б—г), при этом средняя высота рельефа пленок, определенная в пяти разных точках образца, не содержащих эти частицы, при сканировании области размером $5\times 5\text{ мкм}$, не превышает 8 нм, а среднеквадратичная шероховатость 3.6 нм.

Использование лазерного излучения наносекундной длительности на разных длинах волн представляется перспективным методом получения наночастиц разных размеров [15].

Пропускание лазерно-осажденной пленки $\text{La}_{0.4}\text{Ba}_{0.6}\text{CoO}_3$ на кремниевой подложке в ближней ИК-области (рис. 2, а) спадает от 3.1 % на $\lambda = 1214\text{ нм}$ до 2.5 % на $\lambda = 2400\text{ нм}$. Коэффициент отражения R пленки $\text{La}_{0.4}\text{Ba}_{0.6}\text{CoO}_3$ (рис. 2, б) уменьшается в области 288—495 нм, достигая минимального значения $R_{\text{мин}} = 0.31\%$. Плавный рост коэффициента отражения начинается с $\lambda = 510\text{ нм}$ и достигает максимума $R_{\text{макс}} = 20.5\%$ на $\lambda = 1100\text{ нм}$.

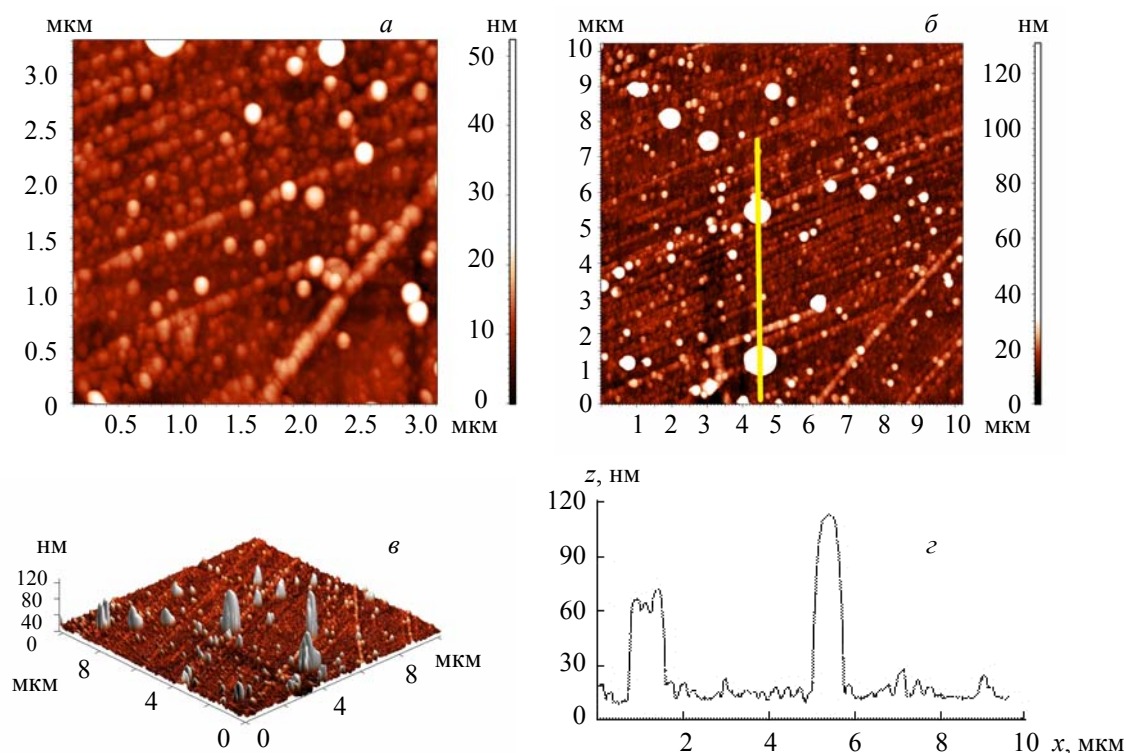


Рис. 1. Морфология поверхности (а—г) и профиль сечения (з) вдоль выделенной линии лазерно-осажденной тонкой пленки $\text{La}_{0.4}\text{Ba}_{0.6}\text{CoO}_3$ на кремниевой подложке

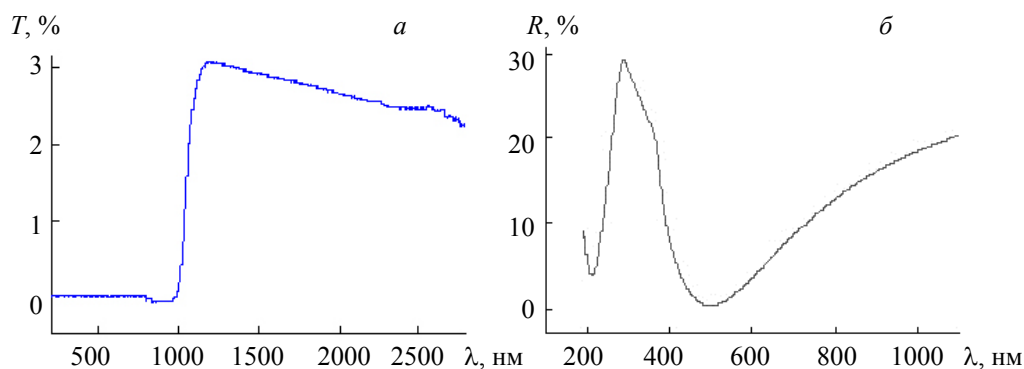


Рис. 2. Спектры пропускания (а) и отражения (б) лазерно-осажденной пленки $\text{La}_{0.4}\text{Ba}_{0.6}\text{CoO}_3$ на кремниевой подложке в видимой и ближней ИК-областях

На рис. 3 представлены ВАХ и ВФХ тонкой пленки $\text{La}_{0.4}\text{Ba}_{0.6}\text{CoO}_3$ на Si-подложке. При положительном потенциале, прикладываемом к пленке, протекающий ток ниже предела измерения прибора (не показано). При отрицательном потенциале, прикладываемом к пленке, на ВАХ (рис. 3, а) можно выделить два участка, которые описываются степенной зависимостью тока от напряжения (характерно для тока, ограниченного пространственным зарядом, в пленке окисла с глубокими ловушками): $I \sim U^m$, где $m = 1.83$ от -1 до -6 В и $m = 2.6$ от -6 до -16 В. ВФХ измерены на частотах 100, 500 и 1000 кГц (рис. 3, б). ВФХ исследуемой системы имеет вид, характерный для МОП-структуры, причем с частотой переменного напряжения емкость диэлектрика в области отрицательных напряжений и емкость всей структуры не меняются. Это связано с тем, что при достаточно высоких частотах переменного напряжения процесс накопления неосновных носителей заряда не успевает за изменением напряжения.

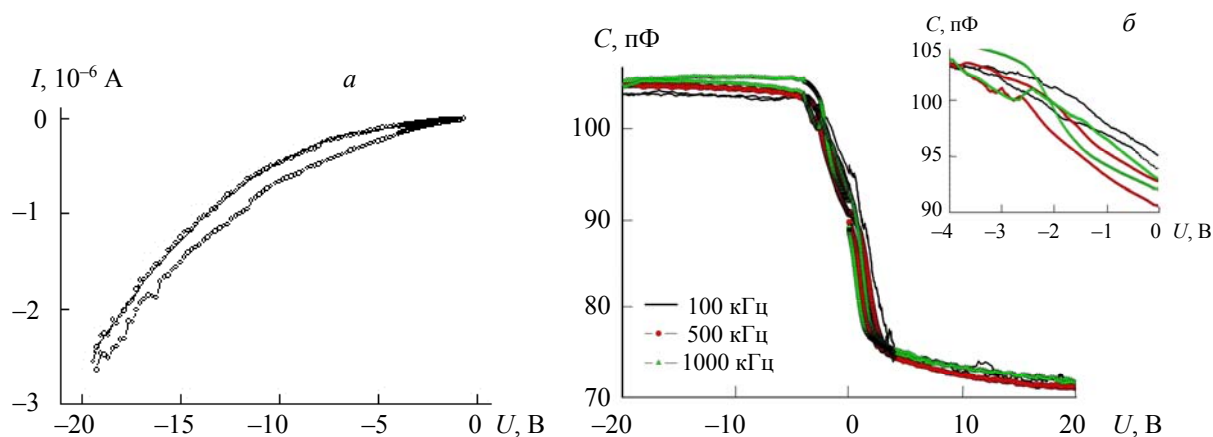


Рис. 3. Вольт-амперная (а) и вольт-фарадная (б) характеристики тонкой пленки $\text{La}_{0.4}\text{Ba}_{0.6}\text{CoO}_3$ на кремниевой подложке

В области модуляции емкости от 0 до -4 В наблюдаются максимумы и в зависимости от частоты сигнала они имеют разную амплитуду (рис. 3, б, вставка). Положения максимумов относительно напряжения смещения также различаются. Это свидетельствует о том, что вклад в емкость при разных частотах вносят моноэнергетические поверхностные состояния (глубокие ловушки) с разным уровнем залегания в запрещенной зоне. Данные поверхностные состояния обусловлены кристаллической структурой пленки оксида и границей раздела $\text{La}_{0.4}\text{Ba}_{0.6}\text{CoO}_3/\text{Si}$.

Заключение. Методом высокочастотного лазерного распыления получены нанокристаллические пленки $\text{La}_{0.4}\text{Ba}_{0.6}\text{CoO}_3$ на кремниевой подложке со средним латеральным размером структурных элементов 60 нм и среднеквадратичной шероховатостью 6.7 нм. Пропускание пленки $\text{La}_{0.4}\text{Ba}_{0.6}\text{CoO}_3$ в ближней ИК-области спектра уменьшается от 3.1 % на длине волны 1214 нм до 2.5 % на $\lambda = 2400$ нм.

Коэффициент отражения пленки уменьшается в области от 288 до 495 нм, достигая минимального значения 0.31 %. Электрические свойства исследуемой пленки на кремниевой подложке обусловлены наличием моноэнергетических поверхностных состояний с разным уровнем залегания в запрещенной зоне. Данные поверхностные состояния обусловлены кристаллической структурой пленки оксида и границей раздела $\text{La}_{0.4}\text{Ba}_{0.6}\text{CoO}_3/\text{Si}$.

- [1] **Н. Б. Иванова, С. Г. Овчинников, М. М. Коршунов, И. М. Еремин, Н. И. Казак.** УФН, **179**, (2009) 837
- [2] **D. Fuchs, C. Pinta, T. Schwarz, P. Schweiss, P. Nagel, S. Schuppler, R. Schneider, M. Merz, G. Roth, H. V. Löhneysen.** Phys. Rev. B, **75** (2007) 144402
- [3] **A. Posadas, M. Berg, H. Seo, A. de Lozanne, A. A. Demkov, D. Smith, A. P. Kirk, D. Zhernokletov, R. M. Wallace.** Appl. Phys. Lett., **98** (2011) 053104
- [4] **M. Jedrusik, L. Cieniek, A. Kopia, Ch. Turquat, Ch. Leroux.** Arch. Metallurgy Mater., **65**, N 2 (2020) 793—797
- [5] **M. Liu, S. P. Ren, R. Y. Zhang, Z. Y. Xue, C. R. Ma, M. L. Yin, X. Xu, S. Y. Bao, C. L. Chen.** Sci. Rep., **5** (2015) 10784
- [6] **I. O. Troyanchuk, M. V. Bushinsky, A. V. Nikitin, L. S. Lobanovsky, A. M. Balagurov, V. Sikolenko, V. Efimov, D. V. Sheptyakov.** J. Appl. Phys., **113** (2013) 053909
- [7] **I. O. Troyanchuk, M. V. Bushinsky, N. Tereshko, C. Ritter, V. Sikolenko, M. Silibin.** Phys. Status Solidi b, **255**, N 10 (2018) 1800315
- [8] **T. L. Phan, T. V. Manh, H. R. Park, B. W. Lee, S. C. Yu, H. Yang, C. Li, H.-G. Piao, Y. D. Zhang, D. H. Manh, N. T. Dang.** J. Magnetism and Magnetic Mater., **539** (2021) 168378
- [9] **T. L. Phan, D. N. Petrov, J. Ćwik, N. T. Dang, V. Dongquoc.** Current Appl. Phys., **18**, N 11 (2018) 1248—1254
- [10] **T. Saitoh, T. Mizokawa, A. Fujimori, M. Abbate, Y. Takeda.** Phys. Rev. B, **55** (1997) 4257
- [11] **A. Mineshige, M. Inaba, T. Yao, Z. Ogumi, K. Kikuchi, M. Kawase.** J. Sol. Stat. Chem., **121** (1996) 423
- [12] **B. Raveau, M. Seikh.** Cobalt Oxides, from Crystal Chemistry to Physics, Wiley-VCH (2012)
- [13] **S. Mitrovski, D. M. Drazic.** J. Serb. Chem. Soc., **65**, N 7 (1998) 555—564
- [14] **Л. Я. Минько, А. Н. Чумаков, Н. А. Босак.** Квант. электрон., **17**, № 11 (1990) 1480—1484
- [15] **А. В. Буцень, Н. В. Тарасенко.** Квант. электрон., **40**, № 11 (2010) 986—1003