

МИКРОСТРУКТУРА И СВОЙСТВА ТОНКИХ ПЛЕНОК $Y_{0.1}Sr_{0.9}CoO_{3-x}$, ПОЛУЧЕННЫХ ПРИ ВЫСОКОЧАСТОТНОМ ЛАЗЕРНОМ ОСАЖДЕНИИ

Н. А. Босак^{1*}, А. Н. Чумаков¹, М. В. Бушинский², Г. М. Чобот³, Л. В. Баран⁴,
А. А. Шевченок^{3,6}, В. В. Малютина-Бронская⁵, А. А. Иванов¹

УДК 621.373.826; 533.216.2

<https://doi.org/10.47612/0514-7506-2023-90-1-43-47>

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

² НПЦ НАН Беларуси по материаловедению, Минск, Беларусь; e-mail: bushinsky@physics.by

³ Белорусский государственный аграрный технический университет, Минск, Беларусь

⁴ Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь; e-mail: baran@bsu.by

⁵ ГНПО “Оптика, оптоэлектроника и лазерная техника”, Минск, Беларусь;
e-mail: malyutina@oelt.basnet.by

⁶ Белорусский национальный технический университет, Минск, Беларусь; e-mail: alexshev56@mail.ru

(Поступила 24 октября 2022)

Методом высокочастотного импульсно-периодического ($f \sim 8-10$ кГц) лазерного воздействия с длиной волны 1.064 мкм и плотностью мощности $q = 36$ МВт/см² на керамику $Y_{0.1}Sr_{0.9}CoO_{3-x}$ при давлении в вакуумной камере $p = 2 \cdot 10^{-2}$ мм рт.ст. полученыnanostructured тонкие пленки на кремниевой подложке, морфология которых изучена с помощью атомно-силовой микроскопии. Выявлены особенности спектров пропускания в видимой, ближней и средней ИК-областях. Проведен анализ электрофизических свойств структуры $Y_{0.1}Sr_{0.9}CoO_{3-x}$.

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

By the method of high-frequency pulse-periodic ($f \sim 8-10$ kHz) laser action with a wavelength of $\lambda = 1.064 \mu\text{m}$ and a power density of $q = 36 \text{ MW/cm}^2$ on $Y_{0.1}Sr_{0.9}CoO_{3-x}$ ceramics at a pressure in the vacuum chamber of $p = 2 \cdot 10^{-2}$ mm pt. nanostructured thin films on a silicon substrate have been obtained. The morphology of the obtained films has been studied using atomic force microscopy. The features of the transmission spectra in the visible, near and mid-IR regions have been revealed. An analysis of the electrical properties of the $Y_{0.1}Sr_{0.9}CoO_{3-x}$ structure has been carried out.

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

Введение. В настоящее время активно исследуются сложные металлооксидные соединения с воспроизводимыми физико-химическими свойствами при различных внешних воздействиях. Среди многообразия таких соединений сложные оксиды кобальта $Ln_{1-x}A_xCoO_{3-\delta}$ (Ln — лантаноид, А — щелочноземельный ион) со структурой перовскита привлекают к себе повышенный интерес

MICROSTRUCTURE AND PROPERTIES OF $Y_{0.1}Sr_{0.9}CoO_{3-x}$ THIN FILMS PRODUCED BY HIGH-FREQUENCY LASER DEPOSITION

N. A. Bosak^{1*}, A. N. Chumakov¹, M. V. Bushinsky², G. M. Chobot³, L. V. Baran⁴, A. A. Shevchenok^{3,6}, V. V. Malyutina-Bronskaya⁵, A. A. Ivanov¹ (¹B. I. Stepanov Institute of Physics of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus; e-mail: n.bosak@ifanbel.bas-net.by; ²NPC National Academy of Sciences of Belarus for Materials Science, Minsk, Belarus; e-mail: bushinsky@physics.by; ³ Belarusian State Agrarian Technical University, Minsk, Belarus; ⁴ Belarusian State University, Minsk, Belarus; e-mail: baran@bsu.by; ⁵ SSPA “Optics, Optoelectronics, and Laser Technology”, Minsk, Belarus; e-mail: malyutina@oelt.basnet.by; ⁶ Belarusian National Technical University, Minsk, Belarus; e-mail: alexshev56@mail.ru)

из-за наличия в них взаимосвязи между магнитными и транспортными свойствами [1], эффекта колоссального магнитосопротивления [2], переходов металл-диэлектрик и антиферромагнетик-ферромагнетик [3], спинового кроссовера, необычных типов магнитного упорядочения и т. д. [4—6]. Такие материалы перспективны для твердотельных источников питания, кислородных мембран, термоэлектрических элементов, материалов для катодов, газовых и полевых датчиков, для применения в устройствах спинtronики и др. [7]. Кроме того, оксиды металлов применяются в оптоэлектронике [8, 9].

Интерес представляют составы $R_xSr_{x-1}CoO_3$ (R — редкоземельный ион), кристаллическая структура, магнитные, электрические свойства которых зависят от степени замещения, кислородной стехиометрии и температуры. Наиболее исследованы составы $Y_xSr_{x-1}CoO_3$, так как они проявляют ферромагнитные свойства до комнатных температур [10—13]. Кристаллическая и магнитная структуры, магнитные и магнитно-транспортные свойства этих составов хорошо изучены [9—14], однако их оптические свойства подробно не рассматривались [15].

В настоящей работе исследованы тонкие пленки $Y_{0.1}Sr_{0.9}CoO_{3-x}$, осажденные в вакууме на кремниевую подложку при многоимпульсном высокочастотном лазерном воздействии [16]. Морфология полученных тонких пленок изучена с помощью атомно-силовой микроскопии (ACM), выявлены особенности спектров пропускания в ближней и средней ИК-областях и спектров отражения в видимой и ближней ИК-областях, исследованы вольт-амперные (ВАХ) и вольт-фарадные (ВФХ) характеристики. Данные дополнительных исследований спектров пропускания в ближней и средней ИК-областях и спектров отражения в видимой и ближней ИК-областях кремниевой подложки позволяют выявить особенности спектров кремниевой подложки с наноструктурированной пленкой $Y_{0.1}Sr_{0.9}CoO_{3-x}$.

Эксперимент. Поликристаллическая мишень состава $Sr_{0.9}Y_{0.1}CoO_{3-\gamma}$ изготовлена по керамической технологии твердофазного синтеза на воздухе. Исходные оксиды Y_2O_3 и Co_3O_4 и карбонат $SrCO_3$ высокой степени чистоты (ОСЧ, ЧДА) взяты в стехиометрическом соотношении и тщательно перемешаны в планетарной шаровой мельнице RETSCH PM-100 в течение 30 мин со скоростью 250 об/мин. Перед взвешиванием оксид Y_2O_3 предварительно отожжен при температуре 1000 °C для удаления влаги. Синтез образцов проведен в два этапа. Предварительный синтез осуществлен при температуре 1000 °C. Образец был измельчен, спрессован в таблетку диаметром ~20 мм. Окончательный синтез мишени проходил при температуре 1185 °C в течение 8 ч. Затем мишень охлаждалась в течение 12 ч до температуры 300 °C. Рентгеноструктурные исследования полученной мишени, проведенные при комнатной температуре на дифрактометре ДРОН-3М в $CuK\alpha$ -излучении, показали отсутствие посторонних фаз.

Пленки $Y_{0.1}Sr_{0.9}CoO_{3-x}$ осаждались методом высокочастотного лазерного распыления керамической мишени в вакууме ($p = 2 \cdot 10^{-2}$ мм рт.ст.). Экспериментальная лазерная установка ($\lambda = 1.06$ мкм) с регулируемой частотой повторения 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 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 импульсов на полувысоте $\tau \sim 85$ нс. Осаджение макроскопически однородных тонких пленок достигалось при плотности мощности лазерного излучения $q = 36$ МВт/см² и частоте повторения импульсов $f \sim 8$ —10 кГц.

Морфология поверхности образцов исследована с помощью сканирующего зондового микроскопа Solver P47-Pro (НТ-МДТ, Россия) в амплитудно-модуляционном режиме. Пропускание оптического излучения тонкими пленками в ближнем ИК-диапазоне спектра измерено на спектрофотометре Carry 500 Scan. Спектры пропускания в средней ИК-области зарегистрированы с помощью ИК-Фурье-спектрометра NEXUS (Thermo Nicolet) в диапазоне 400—4000 см⁻¹. Измерения ВАХ и ВФХ проведены с помощью автоматизированного измерителя имmittанса E7-20 при комнатной температуре. ВФХ измеряли на частотах сигнала 100, 500 кГц и 1 МГц.

Результаты и их обсуждение. Методом ACM установлена нанокристаллическая структура тонких пленок $Y_{0.1}Sr_{0.9}CoO_{3-x}$, полученных методом высокочастотного лазерного распыления керамической мишени (рис. 1). Средний перепад высот, определенный в пяти разных точках образца (область сканирования 10×10 мкм), составляет 57 нм при средней квадратичной шероховатости 14.5 нм. На поверхности пленок наблюдается незначительное количество крупных частиц высотой до 130 нм и латеральным размером 100—200 нм, при этом средний латеральный размер структурных элементов пленки составляет 40 нм.

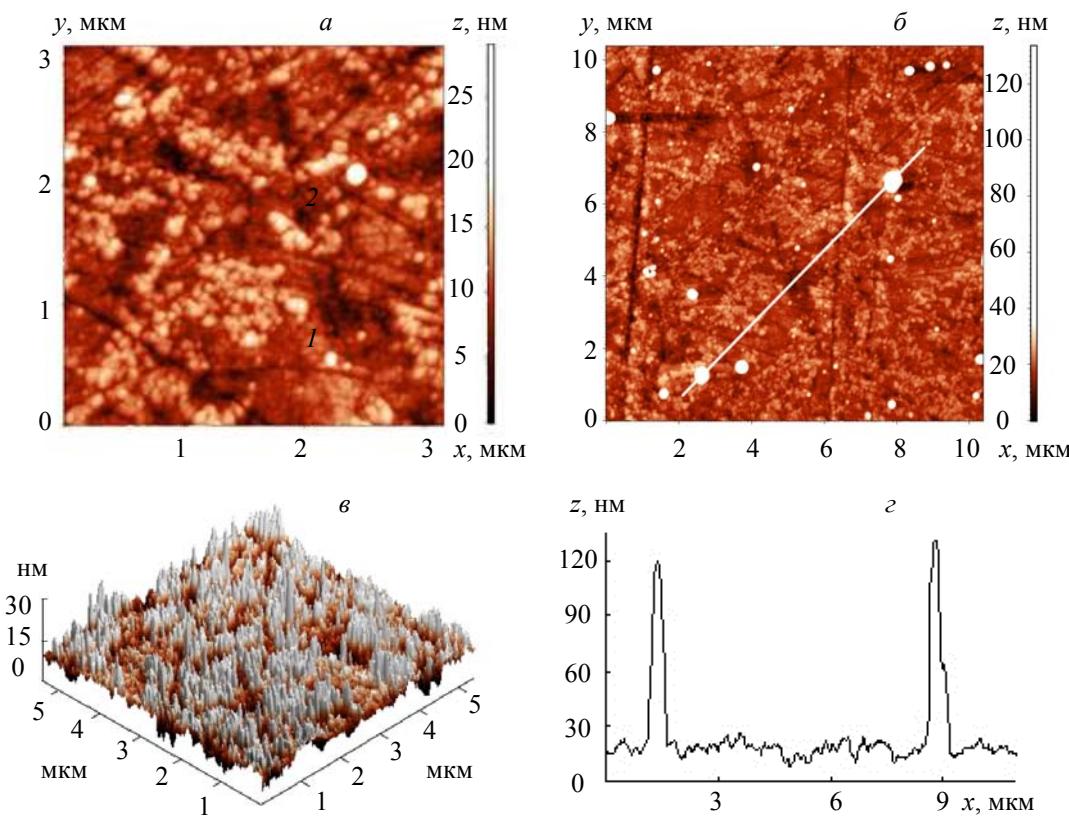


Рис. 1. ACM-изображения поверхности лазерно-осажденной тонкой пленки $Y_{0.1}Sr_{0.9}CoO_{3-x}$ (а—с) и профиль сечения рельефа вдоль выделенной линии (д)

Пропускание лазерно-осажденной пленки $Y_{0.1}Sr_{0.9}CoO_{3-x}$ на кремнии в ближней ИК-области падает от $T = 3.1\%$ на $\lambda = 1198$ нм до $T = 2.3\%$ на $\lambda = 2400$ нм (рис. 2, а). Коэффициент отражения пленки $Y_{0.1}Sr_{0.9}CoO_{3-x}$ достигает максимального значения $R_{\max} = 26.5\%$ на $\lambda = 361$ нм с последующим уменьшением до $R_{\min} = 1.03\%$ на $\lambda = 631$ нм и увеличивается до $R_{\max} = 14.3\%$ на $\lambda = 1100$ нм (рис. 2, б). В спектре отражения наблюдаются две широкие полосы поглощения вблизи 227 и 631 нм.

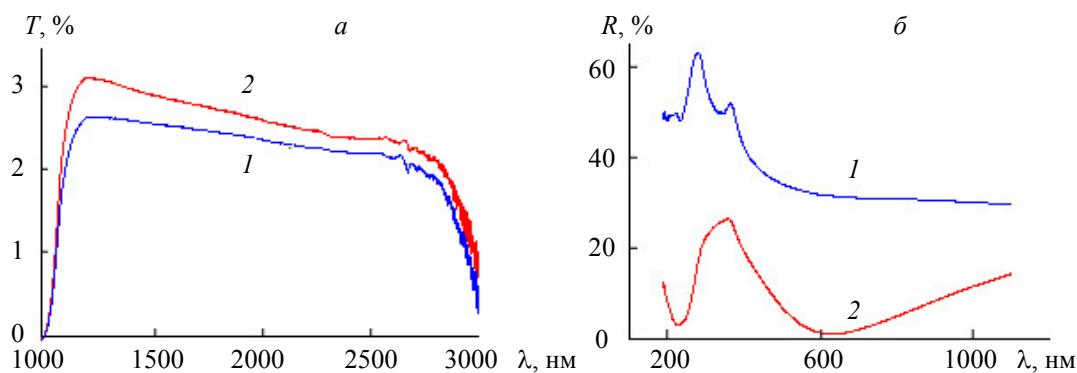


Рис. 2. Спектры пропускания (а) и отражения (б) кремния (1) и лазерно-осажденной пленки $Y_{0.1}Sr_{0.9}CoO_{3-x}$ на кремниевой подложке (2) в видимой и ближней ИК-областях

Присутствие локализованных электронных состояний вnanoструктурированной пленке может влиять на процесс установления тока через структуру. На рис. 3, *a* представлена ВАХ тонкой пленки $\text{Y}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{CoO}_{3-x}$ на кремнии. При отрицательном потенциале, подаваемом на пленку, можно выделить наличие гистерезиса и двух участков, которые описываются степенной зависимостью тока от напряжения (характерно для тока, ограниченного пространственным зарядом, в пленке окисла с глубокими ловушками): $I \sim U^m$, где $m = 3$ при потенциале U от -4 до 7.8 В, $m = 4.6$ при U от -8 до -14.8 В, $m = 2.7$ при U от -15 до -21 В [17]. Для подтверждения наличия глубоких электронных состояний в слое тонкой пленки $\text{Y}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{CoO}_{3-x}$ и на границе раздела измерены ВФХ при различных частотах. На рис. 3, *б* представлена ВФХ структуры $\text{Y}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{CoO}_{3-x}/\text{Si}$. На ВФХ в области модуляции емкости при отрицательных напряжениях наблюдается гистерезис, который при частоте сигнала 100 кГц составляет ~ 1 В, при частоте сигнала 500 кГц ~ 3 В, а на частоте 1 МГц отсутствует. Это может быть связано с поверхностными состояниями, вносящими вклад в общую емкость именно на этой частоте, причем после 500 кГц емкость МОП-структурь не изменяется. Следовательно, 500 кГц — достаточно высокая частота переменного напряжения, когда процесс накопления неосновных носителей заряда не успевает за изменением напряжения. Особенность ВФХ в области модуляции емкости от -3 до 0 В виде ступеньки также может быть связана с нанокристаллической структурой пленки, обусловливающей присутствие глубоких ловушек в диэлектрике, которые и дают наличие гистерезиса на ВФХ и ВАХ [18].

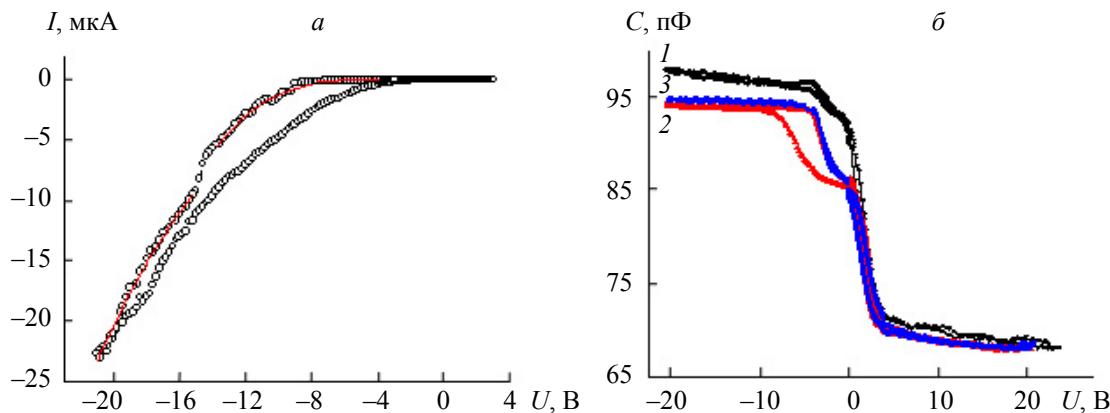


Рис. 3. Вольт-амперная (*а*) и вольт-фарадная (*б*) характеристики тонкой пленки $\text{Y}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{CoO}_{3-x}$ на кремниевой подложке при частотах сигнала 100 (1), 500 (2) и 1000 кГц (3)

Заключение. Методом высокочастотного лазерного распыления получены нанокристаллические пленки $\text{Y}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{CoO}_{3-x}$ со средним латеральным размером структурных элементов 40 нм и средней квадратичной шероховатостью 14.5 нм. Пропускание лазерно-осажденной пленки $\text{Y}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{CoO}_{3-x}$ на кремнии в ближней ИК-области спектра падает от $T = 3.1\%$ на длине волны $\lambda = 1198$ нм до $T = 2.3\%$ на $\lambda = 2400$ нм. Коэффициент отражения пленки $\text{Y}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{CoO}_{3-x}$ достигает максимального значения $R_{\max} = 26.5\%$ на $\lambda = 361$ нм и минимального $R_{\min} = 1.03\%$ на $\lambda = 631$ нм. В спектре отражения наблюдаются две широкие полосы поглощения вблизи 227 и 631 нм. Электрические свойства исследуемой пленки на кремнии показали наличие моноэнергетических поверхностных состояний в запрещенной зоне. Данные поверхностные состояния обусловлены кристаллической структурой пленки оксида и границей раздела $\text{Y}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{CoO}_{3-x}/\text{Si}$.

- [1] Н. Б. Иванова, С. Г. Овчинников, М. М. Коршунов, И. М. Ерёмин, Н. В. Казак. УФН, **179** (2009) 837—860
- [2] A. Maignan, C. Martin, D. Pelloquin, N. Nguyen, B. Raveau. J. Solid State Chem., **142**, N 2 (1999) 247—260
- [3] I. O. Troyanchuk, N. V. Kasper, D. D. Khalyavin, H. Szymczak, M. Baran. Phys. Rev. Lett., **80** (1998) 3380—3383
- [4] I. O. Troyanchuk, D. V. Karpinsky, A. P. Sazonov, V. Sikolenko, V. Efimov, A. Senyshyn. J. Mater. Sci., **44** (2009) 5900—5908

- [5] I. O. Troyanchuk, M. V. Bushinsky, N. V. Tereshko, R. A. Lanovsky, V. V. Sikolenko, C. Ritter, Yu. S. Orlov, S. G. Ovchinnikov. Mater. Res. Express, **6** (2019) 026105
- [6] D. D. Khalyavin, D. N. Argyriou, U. Amann, A. A. Yaremchenko, V. V. Kharton. Phys. Rev. B, **75** (2007) 134407
- [7] C. A. Hancock, R. C. T. Slade, J. R. Varcoe, P. R. Slater. J. Solid State Chem., **184** (2011) 2972—2977
- [8] G. Blasse. Mater. Chem. Phys., **16**, N 3-4 (1987) 201—236
- [9] C. Greskovich, S. Duclos. Annu. Rev. Mater. Sci., **27** (1997) 69—88
- [10] S. Fukushima, T. Sato, D. Akahoshi, H. Kuwahara. Appl. Phys., **103** (2008) 07F705—07F709
- [11] И. О. Троянчук, М. В. Бушинский, В. М. Добрянский, Н. В. Пушкирев. Письма в ЖЭТФ, **94**, вып. 12 (2011) 930—933
- [12] И. О. Троянчук, М. В. Бушинский, Р. А. Лановский, В. В. Сиколенко, К. Риттер. ФТТ, **60**, вып. 10 (2018) 1957—1963
- [13] R. Lanovsky, N. Tereshko, O. Mantytskaya, V. Fedotova, D. Kozlenko, C. Ritter, M. Bushinsky. Phys. Status Solidi (b) (2022) 2100636
- [14] V. Sikolenko, I. Troyanchuk, M. Bushinsky, V. Efimov, L. Keller, J. S. White, F. R. Schilling, S. Schorr. J. Phys.: Cond. Matter, **27** (2015) 046005
- [15] A. A. Moez, A. I. Ali. J. Mater. Sci.: Mater. Electron., **32** (2021) 19275
- [16] Л. Я. Минько, А. Н. Чумаков, Н. А. Босак. Квант. электрон., **17**, № 11 (1990) 1480—1484
- [17] Н. А. Босак, А. Н. Чумаков, А. А. Шевченок, Л. В. Баран, В. В. Малютина-Бронская, А. Г. Кароза, А. А. Иванов. Журн. Бел. гос. ун-та. Физика, **2** (2020) 10—18
- [18] Н. А. Босак, А. Н. Чумаков, М. В. Бушинский, Г. М. Чобот, Л. В. Баран, А. А. Шевченок, В. В. Малютина-Бронская, А. А. Иванов. Материалы междунар. симпозиума “Перспективные материалы и технологии”, 23—27 августа 2021 г., Минск, Беларусь (2021) 187—189