

03,04,07,08

Зарождение кластеризованной структуры пленок $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{3-x}$ в магнетронной плазме: влияние электрических полей и ионного звука на левитацию частиц и „замороженные“ колебания параметров пленок

© В.Д. Окунев, З.А. Самойленко, Ю.М. Николаенко, Т.А. Дьяченко,
В.В. Бурховецкий, А.С. Корнеевец

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

E-mail: vladimir.okunev2010@mail.ru

Поступила в Редакцию 6 ноября 2024 г.

В окончательной редакции 6 ноября 2024 г.

Принята к публикации 6 декабря 2024 г.

Исследовано влияние формирующихся в магнетронной плазме разноразмерных кластеров ($D = 50\text{--}400 \text{ \AA}$) на структуру и свойства 36 образцов пленок $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{3-x}$, осажденных на стекло вдоль потока частиц. В результате сопоставления „замороженных“ колебаний параметров пленок с реальными ионно-звуковыми колебаниями в плазме восстановлен сценарий ее кластеризации, невозможной без левитации частиц. Предложено феноменологическое описание этого явления. Показано, что при расстояниях от мишени $L \leq 2.15 \text{ cm}$ кластеризация потока лимитируется левитацией атомных кластеров в результате равновесия между силой тяжести, давлением ионного звука и силой взаимодействия заряженных частиц с электрическими полями; вклад ионного звука в левитацию частиц здесь не превышает 12%. При отсутствии электрического поля ($L \geq 2.45 \text{ cm}$) левитация зависит только от увлечения частиц ионно-звуковыми колебаниями. Результаты расчета критических размеров левитирующих атомных группировок согласуются с экспериментом. Изучено влияние изменений в зарядовом состоянии ионов марганца вдоль потока частиц на формирование кластерной структуры пленок. В интервале $2.15 < L < 2.45 \text{ cm}$, где вдвое уменьшается размер кластеров, качественно меняется связь электрических свойств пленок с их структурой. Для кластеров с размерами, меньшими дебаевского радиуса экранирования ($l_D = 175 \pm 30 \text{ \AA}$), наблюдающиеся в образцах размерные эффекты согласуются с моделью локализации электронных состояний, предложенной Лифшицем.

Ключевые слова: магнетронная плазма, разновалентные ионы марганца, кластеризация потока, левитация частиц, ионно-звуковая волна, аморфные пленки $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$.

DOI: 10.61011/FTT.2025.01.59774.295

1. Введение

Магнетронное распыление мишеней является одним из основных методов генерации низкотемпературной плазмы и широко используется для приготовления тонких пленок [1,2] при возможности получить быстрый результат с невысокими затратами, особенно в случае сложных многокомпонентных химических соединений. С учетом опыта последних десятилетий и многочисленных экспериментальных работ, посвященных получению и исследованию пленок, мы считаем, что универсальность магнетронного распыления по отношению к самым разным материалам связана с кластеризацией плазмы, создающей благоприятные условия для роста пленок: образующиеся в плазме атомные кластеры с большим количеством ненасыщенных связей и высокой химической активностью обеспечивают минимальную концентрацию дефектов на границах, облегчая рост пленок с подходящей для проведения экспериментов структурой. Связующим звеном между этими двумя направлениями (тонкие пленки и низкотемпературная

плазма) служит пылевая плазма [3,4] — плазма, содержащая пылевые частицы размером до нескольких десятков микрон. Частицы обычно вводятся извне, но могут формироваться и в процессе проведения технологических операций, тем самым косвенно подтверждая изложенную выше гипотезу. Такая плазма представляет интерес также для специалистов, изучающих космическое пространство.

В то же время, по кластеризации плазмы, которая предположительно оказывает столь значительное влияние на структуру и свойства пленок, имеется лишь ограниченное число экспериментальных данных, полученных, в основном, при распылении металлов [1–4]. Для металлооксидов, включая $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$, проблема усложняется наличием разновалентных ионов и возможностью генерации ионно-звуковых колебаний [5–7].

Исходя из экспериментальных данных [6,7], в общих чертах было понятно, что существуют две стадии формирования кластеров в пленках: одна начинается еще в плазме и другая реализуется уже в процессе роста пленки на подложке [7]. Наличие первой стадии

подтверждается данными эксперимента, в основном, — косвенными:

- В одинаковых условиях роста для соседних участков пленки шириной по 3 мм, осажденных вдоль потока частиц кластерные структуры всегда разные, а размеры кластеров могут значительно различаться и иметь неодинаковый набор кристаллографических структурных групп [7].

- Интенсивности когерентного рассеяния, характеризующие концентрацию разноразмерных кластеров, для соседних участков различаются в 2–4 раза [7].

- Наблюдающаяся глубокая модуляция параметров кластерной структуры пленок ионно-звуковыми волнами [7] невозможна в процессе роста уже осажденной пленки на подложке и может реализоваться лишь при кластеризации плазмы.

- В непосредственной близости от мишени на подложках осаждаются достаточно крупные фрагменты фрактальных структур, которые легко видеть на изображениях поверхности пленки в сканирующем электронном микроскопе [8].

Необходимая энергия для реализации второй стадии обеспечивается электронной и ионной бомбардировкой осажденных ранее слоев с потерей избыточной энергии частиц, входящих в структуру пленки. Вторая стадия стимулируется также действием механизмов фазового расслоения [9–15] и выявляется в эксперименте. При осаждении крупных фрагментов на подложку вблизи мишени можно прямо наблюдать кинетику изменений в геометрии фрактальных структур в сканирующем электронном микроскопе [8]. Однако с удалением от мишени, где фрактальные структуры уже не образуются, было не ясно, в каком виде осаждается поток распыляемого материала на подложку и каким образом развивается процесс кластеризации дальше. Отсутствие количественных данных — с чего и как реализуется переход из одной стадии кластеризации пленок в другую — мешает пониманию и развитию данного интересного направления. Главная причина этого, на наш взгляд, заключается в отсутствии знаний о механизмах кластеризации плазмы и закономерностях формирования кластеризованной структуры пленок при переходе потока частиц из газовой фазы в конденсированную. Как будет показано далее, некоторые эффекты, наблюдающиеся в пленках, были ошибочно отнесены ко второй стадии роста пленок, в то время как в действительности их возникновение связано с первой стадией.

Цель работы заключалась в получении количественных данных о формировании атомных группировок в магнетронной плазме, используя прежде всего результаты исследований структуры и свойств осажденных пленок. Учитывая возможные факторы, определяющие поведение частиц в потоке распыляемого материала, предполагалось выяснить природу формирования кластеров в плазме, установить связь между первой стадией и структурой осажденных из потока слоев и в конечном итоге понять механизмы кластеризации пленок. В результате,

рассматривая особенности взаимодействия потока частиц с ионно-звуковыми волнами и раскрывая природу „замороженных“ колебаний в пленках $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{3-x}$, мы обнаружили связь кластеризации плазмы с левитацией частиц, обусловленной их взаимодействием с внутренними полями магнетрона и увлечением ионно-звуковыми волнами и решили тем самым вопрос с природой и механизмами реализации первой стадии кластеризации пленок, ликвидируя существующий пробел в понимании природы универсальности технологии магнетронного распыления, подтвердив таким образом изложенную выше гипотезу.

2. Образцы для исследований и методика эксперимента

Распыление мишени $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ диаметром $D = 4$ см осуществлялось при импульсном ($\tau \sim 3$ ms) напряжении (350 V) на электродах в смеси аргона (84%) и кислорода (16%), при их полном давлении $6 \cdot 10^{-3}$ и $1 \cdot 10^{-2}$ Torr [6]. Поток распыленного вещества осаждался на тонкую стеклянную подложку длиной 54 мм, установленную вдоль потока частиц (рис. 1, а), взаимодействующих с электрическим и магнитным полями магнетрона (рис. 1, б, в). После осаждения данная структура была разделена на 18 отдельных образцов шириной по 3 мм. Всего было исследовано 36 образцов, приготовленных при двух давлениях рабочего газа в камере в течение трех ($6 \cdot 10^{-3}$ Torr) и шести ($1 \cdot 10^{-2}$ Torr) часов. На всех рисунках указаны средние расстояния (L) этих образцов от мишени.

Структура образцов, их электронные и оптические свойства исследовались с помощью стандартной аппаратуры. При анализе результатов использовались данные рентгеновского микроанализа и изображения поверхности образцов в сканирующем электронном микроскопе. Изучение характеристик магнетронной плазмы осуществлялось с помощью электрического зонда, позволяющего проводить измерения локальных изменений потенциала в широком диапазоне частот. Примеры таких зависимостей для четырех расстояний от мишени представлены на рис. 1, д. На осциллограмме импульса напряжения на зонде (рис. 1, е) наблюдающиеся колебания имеют характер шумовых осцилляций (они представлены светлой полоской на вершине импульса (рис. 1, е), из которых трудно выделить колебания какой-то определенной частоты.

3. Результаты и обсуждение

Полученные в работе экспериментальные результаты относятся к исследованию структуры, электрических и оптических свойств приготовленных магнетронным распылением пленок $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ при сопоставлении полученных данных с моделью Лифшица, с результатами феноменологического описания левитации

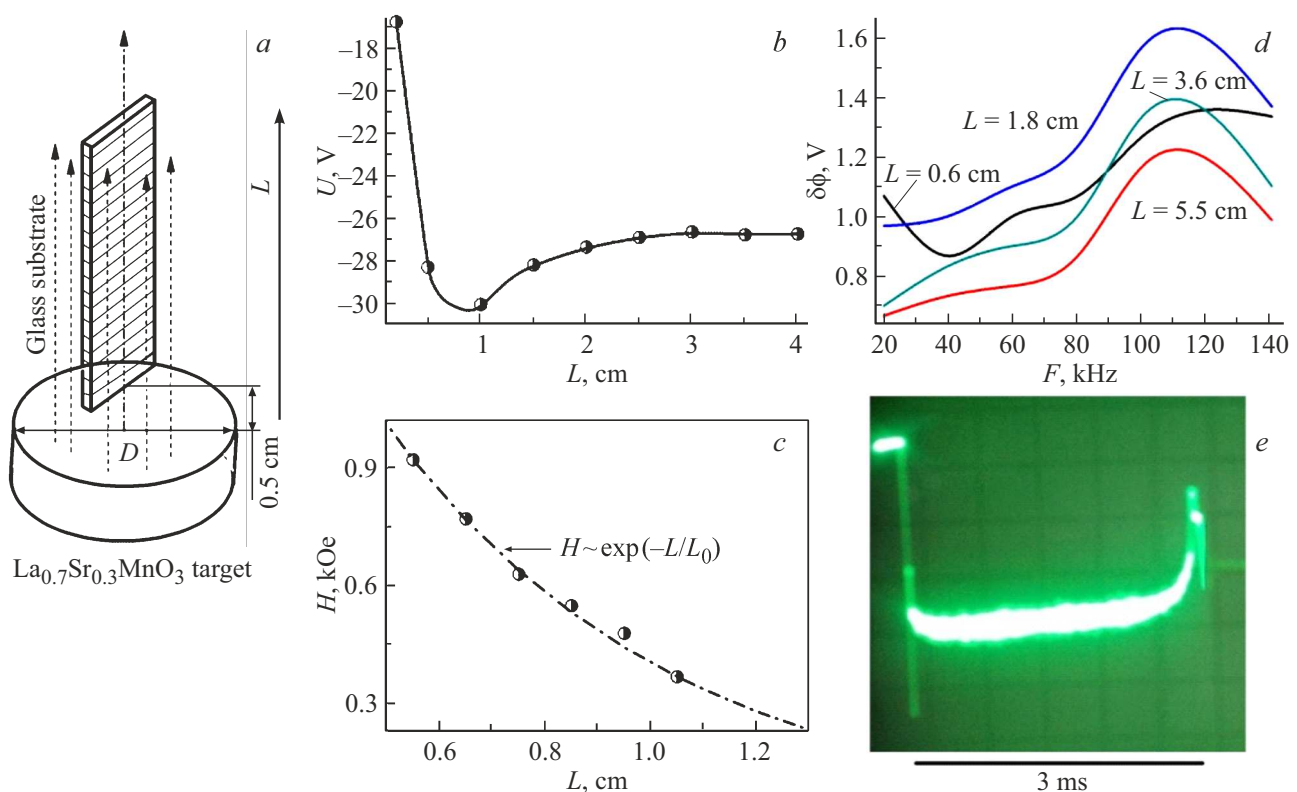


Рис. 1. (а) Схема эксперимента; зависимости (b) потенциала и (c) магнитного поля от расстояния до мишени. Измерения осуществлялись в зоне осаждения — вдоль вертикали, проходящей через центр мишени. (d) — частотные зависимости осциллирующего потенциала для четырех расстояний от мишени; (e) — осциллограмма импульса напряжения на зонде ($L = 2$ см).

частиц и измерений амплитуды колебаний потенциала в низкотемпературной магнетронной плазме (в рабочем режиме распыления мишени) в зависимости от частоты и расстояния от мишени.

3.1. Ионный звук в магнетронной плазме и „замороженные“ колебания в кластерной структуре осажденных пленок

Включение разряда сопровождается появлением на вольт-амперных характеристиках (ВАХ) магнетрона участка с отрицательным дифференциальным сопротивлением (ОДС) S- типа и генерацией колебаний напряжения на электродах. При наличии в потоке ионов эти колебания возбуждают продольные ионно-звуковые волны [5–7].

Как видно из рис. 1, d, колебания наблюдаются в широком диапазоне частот и, в основном, имеют характер шумовых осцилляций, показывающих, что гарантированное нарастание флуктуаций на участке ВАХ с ОДС не обязательно приводит к возникновению регулярных колебаний определенной частоты (рис. 1, e). В то же время, измерения локального потенциала в плазме на различных частотах показывают наличие синусоидальных изменений потенциала с расстоянием от мишени. Лучше всего они выявляются в диапазоне частот 20–60 кГц

(рис. 2, a); длины волн (расстояния между соседними максимумами или минимумами) $\lambda = 0.9 - 1.1$ см.

Амплитуда регистрируемых колебаний потенциала, связанного с ионным звуком в плазме, невелика (рис. 2, a). Коэффициент амплитудной модуляции потенциала ионно-звуковой волной $\eta = (\delta\phi_{\max} - \delta\phi_{\min}) / (\delta\phi_{\max} + \delta\phi_{\min})$, измеряемого в режиме распыления мишени, на фоне возрастающего с приближением к мишени среднего потенциала, находится в пределах 1–2%, достигая 10–12% лишь в окрестности мишени на частоте 20 кГц (рис. 2, a), что указывает на малое число частиц, участвующих в гармонических ионно-звуковых колебаниях. Основной вклад в суммарный потенциал на всех исследуемых частотах дают шумовые колебания. В этом случае можно говорить о наличии в плазме набора ионных компонент с различными массами и зарядами, встроенных в движущийся поток и перемещающихся вместе с ним. Расстояния между взаимодействующими частицами, участвующими в колебаниях определенной частоты, должны быть много меньше длины волны. Однако зарождающиеся колебания, в основном, имеют малую длину распространения и быстро затухают, не встречая на своем пути подходящую для них среду (с близкими массами и зарядами) и являются фактически основными источниками шума. Для поддержания колебаний необ-

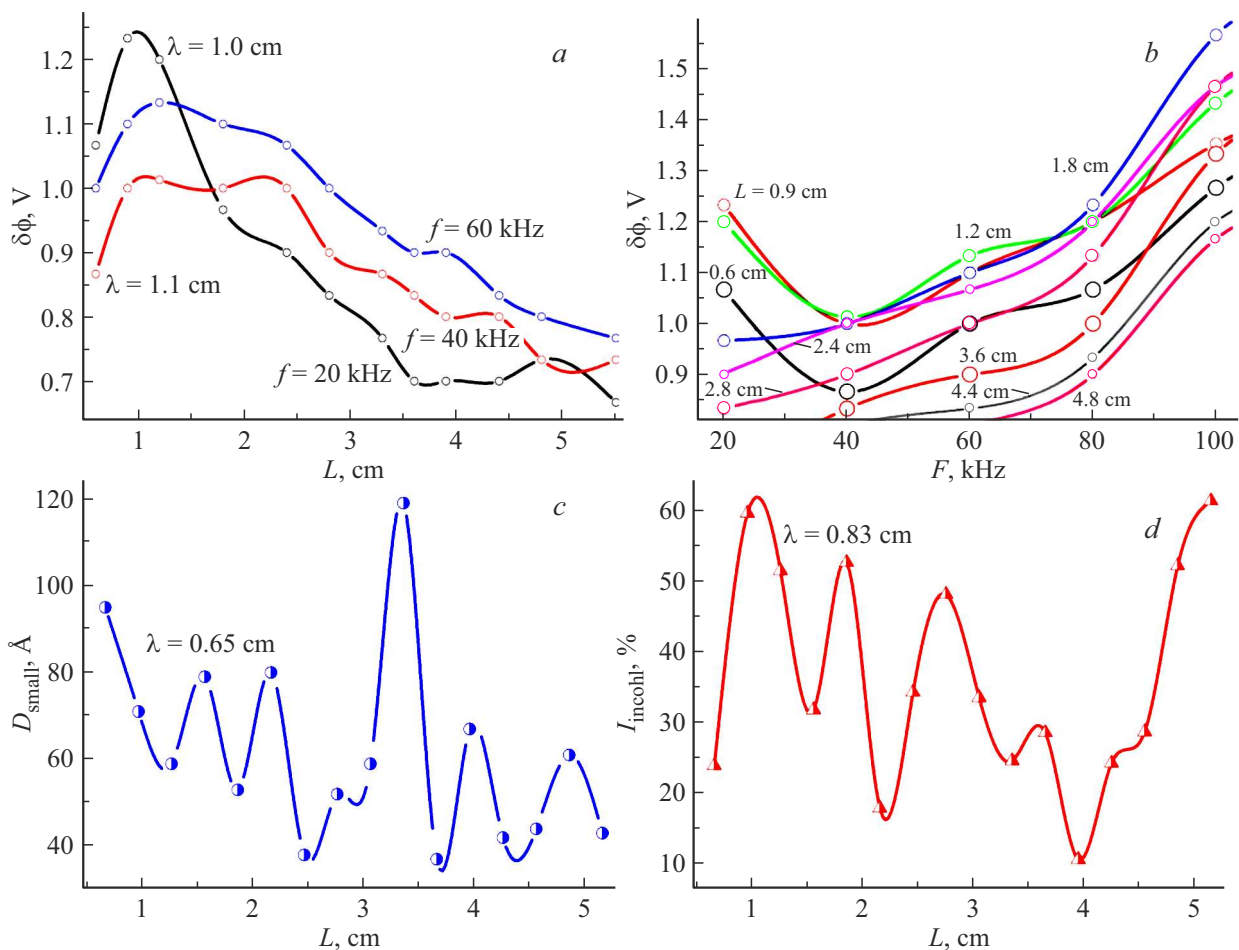


Рис. 2. а) Пространственные, измеренные на трех частотах, распределения потенциала; б) частотные зависимости потенциала, измеренные на различных расстояниях от мишени; в) зависимости размера (D_{small}) малых атомных группировок и д) интенсивности некогерентного рассеяния (I_{incoh}) рентгеновского излучения от расстояния до мишени.

ходимо наличие достаточно протяженных (размером не менее длины волны) участков, содержащих близкие по массе и зарядовому состоянию частицы. Это требование накладывает жесткие ограничения на различия частиц по массе и заряду, определяя частотные характеристики среды. Максимальная амплитуда регистрируемых колебаний вблизи мишени указывает на связь с частицами, образующимися при распылении мишени (см. рис. 2, а при $L = 0.5\text{--}2\text{ см}$).

На частотных зависимостях потенциала наиболее интенсивный, но широкий и размытый максимум, положение которого не зависит от расстояния до мишени, наблюдается на частотах 110–120 kHz (рис. 1, д; на рис. 2, б он не показан). Его мы связываем с участием ионов рабочих газов в колебательном процессе. Однако, наиболее интересные особенности, обусловленные уже непосредственно кластеризацией плазмы, выявляются при более низких частотах. Так, следующий максимум, на частоте $f \approx 60\text{ kHz}$, наблюдается только вблизи мишени ($L = 0.6\text{--}1.2\text{ см}$), причем наиболее интенсивный, — при $L = 1.2\text{ см}$ (рис. 2, б). Его природа обуслов-

лена участием отдельных ионов, покидающих мишень. С увеличением расстояния от мишени их концентрация уменьшается и вклад в суммарную амплитуду потенциала резко ослабевает (рис. 2, б). Наиболее важным результатом является рост амплитуды сигнала вблизи мишени, при $L = 0.6\text{--}1.2\text{ см}$ и $f < 40\text{ kHz}$. Рост амплитуды сигнала с уменьшением частоты характеризует кластеризацию потока, связанную с образованием химических связей между частицами.

Формирующиеся в магнетронной плазме пленки содержат ионы, непосредственно участвующие в ионно-звуковых колебаниях в плазме. В результате усреднения по большому числу импульсов $[(1\text{--}2) \cdot 10^6 \text{ imp.}]$ в осажденных пленках формируются „замороженные“ колебания, на основе отобранных из общего числа гармоник, участвующих в образовании структуры пленок. При этом, исключаются колебания ионов аргона, молекулярного кислорода и т.д. Поэтому амплитуда всех поддающихся измерению „замороженных“ колебаний параметров пленок велика, в первую очередь за счет усреднения вклада однотипных колебаний частиц

с одинаковыми массой и зарядом. В плазме, в течение отдельного импульса, они дают вклад преимущественно в шум.

На рис. 2, *с* показаны изменения размера мелких кластеров (D_{small}) с ближним атомным порядком вдоль потока частиц. Атомные группировки размером D_{small} представляют собой кластеры минимального размера, в которых еще сохраняются особенности структуры в масштабе ближнего порядка, свойственные крупным кластерам $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{3-x}$, кристаллографический порядок которых поддается структурному анализу. Коэффициент модуляции $\eta_D = (D_{small}^{(max)} - D_{small}^{(min)}) / (D_{small}^{(max)} + D_{small}^{(min)})$ „замороженных“ колебаний $D_{small} = f(L)$, в соответствии с данными на рис. 2, *с*, во много раз выше соответствующего коэффициента для реальных колебаний в плазме (рис. 2, *а*), и меняется в пределах 27–72%.

Мелкие кластеры размером D_{small} обычно связывают с некогерентным рассеянием рентгеновского излучения I_{incoh} — важнейшей характеристикой систем с неупорядоченной структурой, проявляющейся в виде фона на рентгеновских дифракционных картинах [7,12]. Величина $I_{incoh} = f(L)$, как и $D_{small} = f(L)$, периодически меняется с расстоянием от мишени (рис. 2, *д*). Коэффициент модуляции $\eta_I = (I_{incoh}^{(max)} - I_{incoh}^{(min)}) / (I_{incoh}^{(max)} + I_{incoh}^{(min)})$ „замороженных“ колебаний $I_{incoh} = f(L)$ изменяется от 32 до 52%.

3.2. Структура пленок

Существование разупорядоченных твердотельных систем, обладающих только ближним атомным порядком, маловероятно, поскольку при их формировании постоянно действуют механизмы самоорганизации, обусловленные наличием сил химической связи и отличной от абсолютного нуля температуры [16,17]. В результате, в разупорядоченной среде возникает разноразмерная и, как правило, сильно неоднородная кластерная структура, характеризующаяся наличием локального порядка различного масштаба. Как показывают эксперименты, во многих случаях можно ставить знак тождества между сильно разупорядоченными и сильно неоднородными системами. Не случайно, наиболее удачной моделью электронной структуры аморфных полупроводников остается модель крупномасштабных флуктуаций потенциала [18].

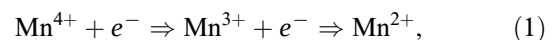
Осажденные на стеклянных подложках пленки характеризуются хорошо развитой кластерной структурой, сформированной разноразмерными атомными группировками трех типов. На рентгеновских дифракционных картинах когерентное рассеяние излучения представлено диффузными максимумами над гало при участии в рассеянии крупных кластеров, размером $D = 150\text{--}400 \text{ \AA}$, и гало, образующимися при рассеянии меньшими кластерами ($D = 80\text{--}150 \text{ \AA}$). Некогерентное рассеяние, в котором участвуют атомные группировки размером $D = 20\text{--}80 \text{ \AA}$, образует фон на рентгенограммах (рис. 3, *а, б, в, с*). Переход от гало к фону реализуется

при $D \sim 100 \text{ \AA}$, что соответствует предельной длине туннелирования в твердом теле, делая возможным переход в описании электронной структуры таких образцов к модели крупномасштабных флуктуаций потенциала.

Эти особенности сохраняются в широком интервале расстояний от мишени. В то же время изменяются зависящие от концентрации кластеров интенсивности гало и диффузных максимумов, их полуширина, характеризующая размеры кластеров, и интенсивность фона, связанная с объемом и дефектностью областей с неупорядоченной структурой, включающих в себя частично и периферийные области самих кластеров. Крупные кластеры, характеризующиеся большим количеством диффузных максимумов (до 25 типов), свидетельствующих о намечающемся дальнем порядке, логично называть кристаллическими кластерами [7]. Они определяют масштаб промежуточного (между ближним и дальним) порядка. Основное отличие таких атомных группировок от кристаллитов обусловлено наличием периферийных областей, сопоставимых по объему с центральными частями кластеров, с плавным переходом от порядка в центральных частях к беспорядку в неупорядоченной межкластерной среде. Их образование прямо связано с механизмами роста кластеров [7,8,19]. Периферийные области, в которых реализуется максимальная концентрация дефектов [20], играют значительную роль в структуре и свойствах кластеров [8,12,13,19] и хорошо выявляются в магнитных измерениях, когда происходит перестройка атомного [21] или магнитного [19] порядка.

Пока на частицы действуют электрическое и магнитное поле магнетрона ($L < 2.15 \text{ см}$), сохраняющие стехиометрию образцов, формируются крупные кластеры, многие из которых, даже при наличии протяженных периферийных областей, имеют трехмерный атомный порядок. Вблизи мишени ($L < 1 \text{ см}$), где велика концентрация частиц, образуются фрактальные структуры сферической формы (рис. 3, *д*), каждая содержит до 10^6 кластеров. Межфрактальная среда (не показана; она подобна изображенной на рис. 3, *е*) представлена колончатой структурой. Из следующего рис. 3, *е* видно наглядное стремление отдельных фрагментов принимать сферическую форму при их взаимодействии на подложке в процессе роста на второй стадии кластеризации пленок. Имея большой объем нанопустот, они обладают необычными магнитными свойствами [8] и интересны для изучения магнитной фрустрации и мезоскопических явлений в манганитах [19].

При $L > 1 \text{ см}$, где собственное магнитное поле магнетрона мало и в плазме возникают условия для взаимодействия ионов с электронами и реакции



наблюдается усиление дефектности образцов, проявляющееся в увеличении фона I_{incoh} (сравним рис. 3, *а* и 3, *б*). С уменьшением концентрации частиц вдоль потока рост фрактальных структур заканчивается, и видны лишь

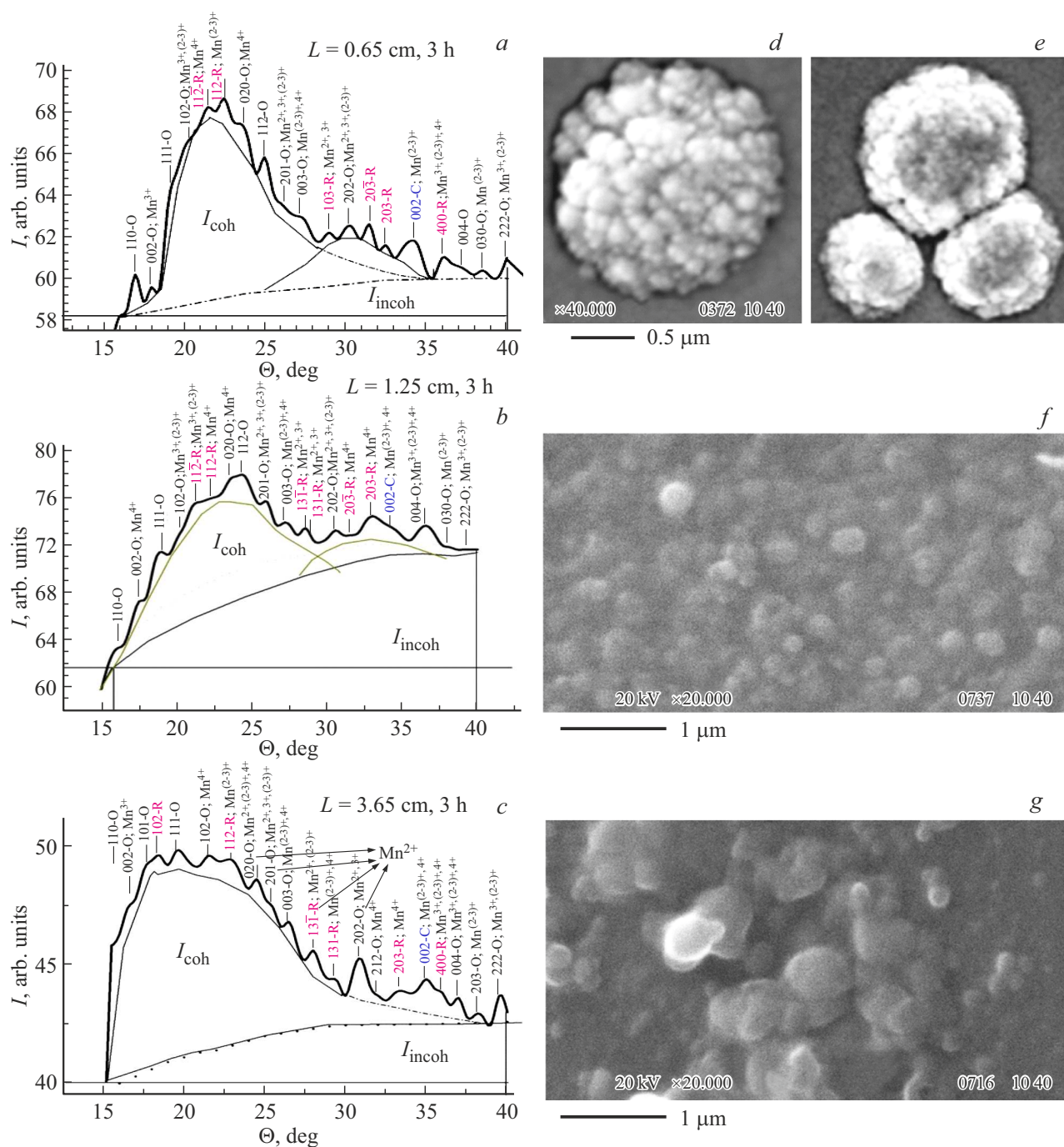


Рис. 3. Рентгеновские дифракционные картины и изображения поверхности образцов в растровом электронном микроскопе.

их отдельные фрагменты на фоне колончатой структуры (см. светлый объект сферической формы в левом верхнем углу рис. 3, f ($L = 1.25$ cm)).

При $L > 2.1$ cm ход реакции (1) ускоряется. Как показали измерения, концентрация ионов Mn^{4+} уменьшается в 3 раза с увеличением L от 1 до 4 cm. С ростом дефектности образцов на дифракционных картинах наблюдаются интенсивные диффузные максимумы, формирующиеся с участием фрагментов плоскостей, включающих ионы Mn^{2+} (рис. 3, c). Одновременно колончатая

структура разрушается, а на поверхности пленок видны протяженные области, содержащие фазу MnO (рис. 3, g).

Благодаря наличию в потоке ионов Mn^{3+} и Mn^{4+} , структура и свойства пленок модулируются ионно-звуковыми волнами, увлекающими частицы по пути своего движения. На рис. 4, a показано изменение среднего размера кристаллических кластеров с расстоянием от мишени. Зависимость $D(L)$ на рис. 4, a представлена „замороженными“ колебаниями, образующимися в результате усреднения различных мод реальных колебаний

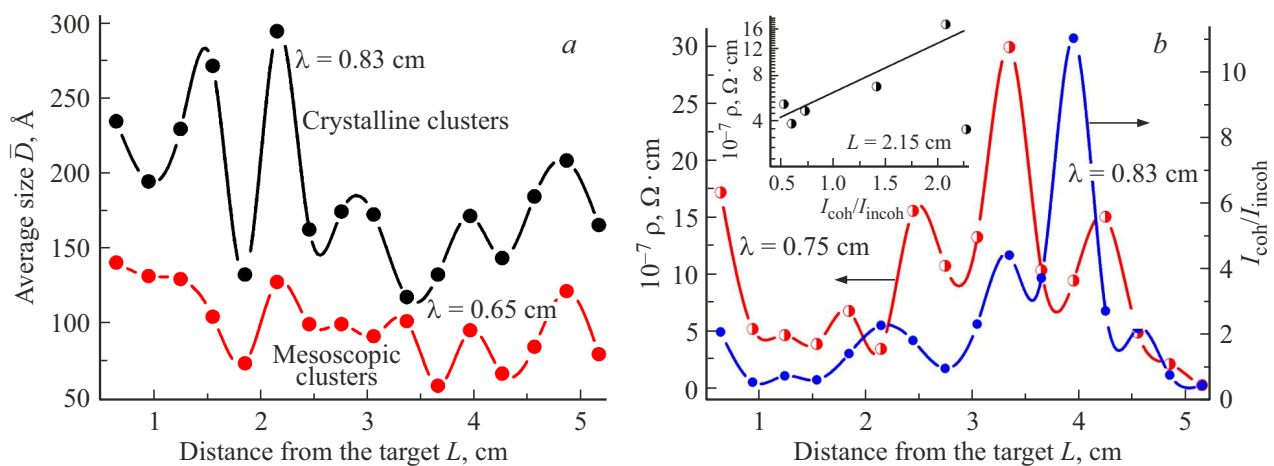


Рис. 4. *a)* Изменение размера кластеров для кристаллических и мезоскопических кластеров. *b)* Зависимость удельного сопротивления (ρ) образцов и параметра $I_{\text{coh}}/I_{\text{incoh}}$ от расстояния до мишени; на вставке показана связь между ρ и параметром $I_{\text{coh}}/I_{\text{incoh}}$ для первых 6 точек.

в плазме с последующей модификацией атомного порядка в пленке на второй стадии роста кластеров.

3.3. Левитация частиц в плазме и кластерная структура осажженных пленок

Формирование кластерной структуры пленок происходит благодаря частичной самоорганизации двух разупорядоченных сред — плазмы и растущего слоя LaSrMnO. Однако, если в LaSrMnO ее механизмы понятны (для этого необходимо наличие сил химической связи и отличная от абсолютного нуля температура), то для самоорганизации плазмы и ее кластеризации этих условий явно недостаточно. В импульсном режиме распыления мишени полная длина пробега частиц не превышает 8 см, но за время импульса ($\tau \sim 3$ ms) поток частиц, если бы он продолжал существовать, мог пройти на порядок большее расстояние [7]. При этом оказалось, что включение разряда и цикл распыления мишени для каждого импульса самостоятельны, а средняя толщина пленки увеличивается за импульс на недопустимо малую величину — не более чем на 0.03 Å. Для образования сплошной пленки или формирования в плазме атомных группировок, которые характеризовали бы основные особенности структуры исследуемого манганита, необходимо участие в процессе осаждения большого количества импульсов.

Анализ экспериментальных данных, связанных с особенностями осаждения и развития фрактальных структур [7,8], показал, что на подложку в ряде случаев осаждаются достаточно крупные атомные группировки и даже скопления кластеров (см. рис. 3, *e*), что невозможно без левитации частиц, которая позволяет их удерживать в режиме свободного парения между мишенью и подложкой в течение большого числа импульсов. Кроме очевидных свидетельств возможности

осаждения на подложку крупных фрагментов фрактальных структур на рис. 3, *e*, важным аргументом в пользу участия левитации в формировании структуры пленок является зависимость размера кристаллических кластеров от расстояния до мишени $D(L)$ на рис. 4, *a*, демонстрирующая резкое уменьшение (вдвое) размера кластеров с изменением L от 2.15 до 2.45 см. При расчетах кластеры представлялись в форме диска диаметром D и толщиной $D/3$ [12,13,22]. Такие изменения $D(L)$ невозможны после осаждения распыляемого материала на подложке при одинаковых условиях роста в этом интервале L — на соседних участках малого размера, в несколько раз меньших длины волны ионно-звуковых колебаний, и происходят как раз там, где электрическое поле уменьшается до малых ($E < 1$ V/cm) значений (рис. 1, *b*). Для мезоскопических кластеров, которые формируют гало на рентгенограммах, изменения $D(L)$ не столь значительны (рис. 4, *a*); их размер меньше, чем у кристаллических кластеров, и соответственно меньше средняя длина волны „замороженных“ колебаний. Для совсем мелких группировок, представленного фоном на дифракционных картинах, различие в размерах для областей $L \leq 2.15$ см и $L \geq 2.45$ см, еще меньше (рис. 2, *c*). Следует обратить внимание на поведение $D(L)$ в одной из особых точек, $L = 3.35$ см, в которой наблюдается максимальное удельное сопротивление (ρ) образцов на всей длине пробега частиц от мишени (рис. 4, *b*). При $L \leq 3.35$ см исследуемые образцы, несмотря на заметное уменьшение концентрации ионов Mn^{4+} (основная причина увеличения ρ), еще сохраняют однофазное состояние. Это необычное разупорядоченное состояние перед фазовым переходом характеризуется близостью размера кластеров (в пределах $100\text{--}115$ Å) для всех трех структурных фракций. С дальнейшим увеличением L и формировани-

ем включений зеленой фазы MnO образцы становятся двухфазными.

Другим существенным фактором, влияющим на левитацию частиц, являются ионно-звуковые волны. Прямым подтверждением их участия в левитации является модуляция размера кластеров на рис. 4, *a*. И если модуляцию свойств образцов в каких-то ограниченных пределах можно объяснить участием отдельных ионов (или простейших заряженных комплексов, состоящих из небольшого количества атомов), то модуляция размера крупных кластеров в уже формирующейся на подложке пленке под действием ионного звука невозможна. Ионный звук участвует в левитации на всей длине пробега частиц, в то время как электрическое поле только в первой трети пробега. В согласии с нашими исследованиями, ионный звук представлен многочисленными гармониками, определяющимися размером и зарядовым состоянием атомных группировок. Все они дают вклад в давление ионного звука. Однако в левитации, очевидно, будут участвовать лишь близкие по фазе ионно-звуковые колебания.

Внутренние поля магнетрона играют значительную роль в формировании структуры пленок, оказывая определяющее влияние на их свойства. Магнитное поле удаляет электроны из пространства вблизи мишени, препятствуя осуществлению реакции (1) и способствуя сохранению стехиометрического состава пленок. Важнейшую роль в формировании и росте кластеров в плазме играет электрическое поле. На частицу, движущуюся от мишени, действуют три силы: электростатическая

$$F_e(L) = Z_d(L)eE_{\text{eff}}(L), \text{ где } E_{\text{eff}} = \left[1 + \frac{(a/\lambda_D)^2}{3(1 + a/\lambda_D)} \right],$$

a — ее радиус, λ_D — длина экранирования Дебая в плазме и E — электрическое поле [3]; гравитационная $F_g = m_{cl}g$, где g — ускорение свободного падения, m_{cl} — масса частицы; и сила увлечения частиц ионным звуком (F_l). Для синусоидальных волн $F_l = \sum_j \chi_{j0}(Z_d, m) \cdot \sin[\omega_j(Z_d, m)t + \varphi_j]$, где χ_{j0} — амплитуда j -ой моды колебаний, ω_j — частота и t — время. В состоянии покоя для $L \leq 2.15$ см силы $F_e + F_l$ и F_g уравнивают друг друга, и тогда можно записать

$$\begin{aligned} Z_deE_{\text{eff}}(L) + \sum_j \chi_{j0}(Z_d, m) \cdot \sin[\omega_j(Z_d, m)t + \varphi_j] \\ = m_{cl}g = p \cdot 1/6\pi \cdot D^3g, \end{aligned} \quad (2)$$

где χ_{j0} — амплитуда j -ой компоненты волны и p — плотность. Для пространства $L \geq 2.45$ см, в котором действует только сила, связанная с ионно-звуковым давлением, имеем

$$\sum_j \chi_{j0}(Z_d, m) \cdot \sin[\omega_j(Z_d, m)t + \varphi_j] = p \cdot 1/6\pi \cdot D^3g \quad (3)$$

Для количественных оценок, из-за трудностей с расчетом F_l для столь сложной системы, влияние F_l можно

учесть, используя экспериментальную зависимость $D(L)$ для кристаллических кластеров на рис. 4, *a*. В первой трети пробега частиц ($L \leq 2.15$ см) на них действуют все три силы (F_e , F_l и F_g), а при $L \geq 2.45$ см только две — F_l и F_g , что приводит к уменьшению размера кластеров вдвое. Таким образом, учитывая соотношение (2), для $L \leq 2.15$ см размер кластеров

$$\begin{aligned} D(L \leq 2.15 \text{ см}) \\ = \left\{ 6\pi \frac{Z_deE_{\text{eff}}(L) + \sum_j \chi_{j0}(Z_d, m) \cdot \sin[\omega_j(Z_d, m)t + \varphi]}{pg} \right\}^{1/3} \\ = \left\{ 6\pi \frac{F_e + F_l}{pg} \right\}^{1/3} \end{aligned} \quad (4)$$

С удалением от мишени ($L \geq 2.45$ см) левитация частиц осуществляется только за счет давления ионного звука, и тогда

$$\begin{aligned} D(L \geq 2.45 \text{ см}) \\ = \left\{ 6\pi \frac{\sum_j \chi_{j0}(Z_d, m) \cdot \sin[\omega_j(Z_d, m)t + \varphi]}{pg} \right\}^{1/3} \\ = \left\{ 6\pi \frac{F_l}{pg} \right\}^{1/3}. \end{aligned} \quad (5)$$

Для оценки способности сил F_e и F_l влиять на левитацию частиц, в соответствии с данными на рис. 4, *a* можно записать приближенное равенство $D(L \leq 2.15 \text{ см}) \approx 2D(L \geq 2.45 \text{ см})$, в соответствии с которым, используя (4) и (5), оно принимает простую форму:

$$\left\{ 6\pi \frac{F_e + F_l}{pg} \right\}^{1/3} \approx 2 \left\{ 6\pi \frac{F_l}{pg} \right\}^{1/3}, \quad (6)$$

откуда получаем

$$F_e + F_l \approx 8F_l \quad (7)$$

Из соотношения (7) видно, что вклад F_l в левитацию частиц при $L \leq 2.15$ см составляет порядка 12%. Судя по изменению амплитуды „замороженных“ колебаний среднего размера кластеров на рис. 4, *a*, такое соотношение между F_e и F_l мало меняется в этом интервале изменения L : по-видимому, уменьшение количества частиц в потоке, сопровождающееся понижением ионно-звукового давления с удалением от мишени, в значительной степени компенсируется ослаблением электрического поля (рис. 1, *b*). Таким образом, при левитации частиц — от отдельных ионов до крупных заряженных скоплений кластеров размером до 10^4 — электрические поля более эффективны для увеличения размера атомных группировок по сравнению с увлечением частиц ионно-звуковыми волнами. В то же время, при $L \geq 2.45$ см сила увлечения частиц ионным звуком

(ионно-звуковое давление) является единственной, обеспечивающей кластеризацию плазмы.

На рис. 4, *a* выделяются две области: $L \leq 2.15$ см и $L \geq 2.45$ см. В обеих областях наблюдается тенденция к увеличению размера кластеров с L : уменьшение энергии частиц даже при значительном снижении их концентрации в потоке приводит к увеличению вероятности их химического взаимодействия и к росту кластеров до критического размера, определяемого соотношениями (4) — для области $L \leq 2.15$ см и (5) — для $L \geq 2.45$ см.

Согласно рис. 1, *b*, отрицательно заряженные (при $L > 0.9$ см) и положительно заряженные (при $L < 0.75$ см) частицы левитируют над мишенью, осаждаясь на подложку при столкновении с ней. После окончания импульса гравитационная сила, из-за малости члена $(\delta\tau)^2$, лишь незначительно влияет на расстояние частицы до мишени:

$$L = L_0 + V_0 \cdot \delta\tau - \frac{g(\delta\tau)^2}{2}, \quad (8)$$

где V_0 — начальная скорость частицы и $\delta\tau = 4$ мс — интервал между импульсами. Пространство, в котором может наблюдаться левитация частиц, зависит от энергии и массы частиц. В соответствии с нашими результатами, при участии электрического поля это реализуется в интервале L от 0.2 до 2.1 см. В этом пространстве частицы могут находиться длительное время — в течение большого числа импульсов, увеличивая размеры и совершенствуя свой атомный порядок.

В соответствии с рис. 1, *b*, при участии электрического поля левитация возможна как для положительно заряженных (при $L < 0.75$ см), так и отрицательно заряженных частиц (в интервале $L = 0.9–2.15$ см). В малом интервале изменения $L = 0.75–0.9$ см, где производная $dU/dL \approx 0$, возможно изменение знака заряда частиц — их перезарядка. Для каждого значения L существует свой максимальный размер (D_{crit}) атомных группировок, которые могут находиться в состоянии левитации. Необходимое число импульсов определяется величиной D_{crit} и зависит от концентрации частиц и их заряда в потоке. В области $L \leq 2.15$ см, если не учитывать малый вклад ионно-звуковых волн в левитацию частиц, то согласно формуле (4), при $Z = 1$ и $L = 0.95–1.25$ см, размер левитирующих атомных группировок $D_{crit} = 0.13$ мкм. Светлый шарообразный фрагмент фрактальной структуры на рис. 3, *f* образуется при $Z \approx 16$. С удалением от мишени на расстояние $L = 2.15$ см D_{crit} уменьшается до 0.075 мкм. Для положительно заряженных частиц величина D_{crit} выше: в окрестности $L = 0.5$ см размер $D_{crit} = 0.19$ мкм. Это согласуется с данными на рис. 3, *e* при $Z \approx 60–300$.

Критическая область в окрестности $L \sim 2.15$ см выявляется также в поведении удельного сопротивления (ρ) и параметра I_{coh}/I_{incoh} (вставка к рис. 4, *b*).

Ионно-звуковые колебания модулируют приток частиц на подложку, не влияя на рост пленки после

осаждения на стекло, обеспечивая прямую связь между явлениями в плазме, структурой и свойствами пленки. В результате, все параметры образцов представляют „замороженные“ колебания, реальные характеристики которых наблюдались в плазме. Эксперименты показали, что частота „замороженных“ колебаний в пленках, как и частота ионно-звуковых колебаний в плазме, зависит от давления рабочего газа.

3.4. Ионно-звуковые колебания и оптические свойства пленок

На рис. 5 показаны зависимости эффективной оптической ширины запрещенной зоны (E_0) исследуемых образцов от расстояния до мишени для двух давлений рабочего газа. Величина E_0 определялась с помощью универсального для аморфных полупроводников соотношения Тауца [23]

$$\alpha = B \frac{(\hbar\omega - E_0)^2}{\hbar\omega} \quad (9a)$$

$$B = \frac{4\pi\sigma_{min}}{nC\delta E}, \quad (9b)$$

где α — коэффициент поглощения, E_0 — оптическая ширина запрещенной зоны, σ_{min} — минимальная металлическая проводимость, δE — ширина зоны локализованных состояний и C — скорость света. Наблюдаются периодические изменения E_0 с L . Из рисунка видно, что обе кривые качественно подобны, а их основные изменения связаны с уменьшением амплитуды и длины волны „замороженных“ колебаний от 0.83 см до 0.6 см при увеличении давления в камере. Для большей наглядности кривые сдвинуты относительно друг друга на 0.22 см — так, чтобы первые отчетливо выявляющиеся и наиболее близкие к мишени максимумы (указаны на рисунке вертикальной жирной чертой) совпали; для обеспечения одинакового масштаба, длины осей L (4.7 см) в обоих случаях были равными. Хорошо видно, что расстояние между подобными максимумами увеличивается с L : $\delta E_1 < \delta E_2 < \delta E_3$, характеризую уменьшение длины волны с ростом давления в камере.

С увеличением времени роста щель E_0 увеличивается: увеличение размера атомных группировок приводит к уменьшению хвостов плотности состояний и ожидаемому росту E_0 для образцов, выращенных в течение 6 часов. Исходя из представленных данных, можно было бы предполагать, что с увеличением времени осаждения происходит диффузионное размытие неоднородностей, возникающих в плазме при модуляции потока частиц ионно-звуковой волной, что нивелирует пространственные различия в локальном атомном порядке и свойствах образцов, ослабляя память о процессах кластеризации плазмы, и является наглядным примером изменений в структуре и свойствах образцов на второй стадии кластеризации. Такой механизм предполагает повышение температуры подложки за счет лучистого нагрева от

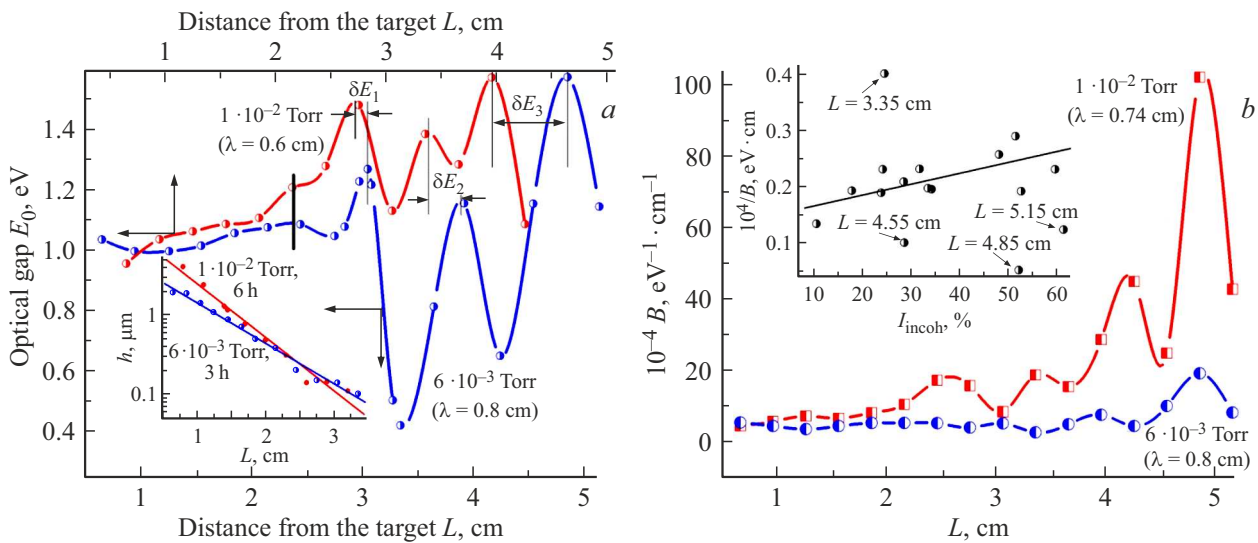


Рис. 5. *a)* Зависимость эффективной оптической ширины запрещенной зоны исследуемых образцов от расстояния до мишени (L) для двух давлений рабочего газа; на вставке показаны зависимости толщины этих образцов от расстояния до мишени; 6h — рост пленки в течение 6 часов и 3h — 3-х часовой рост. *b)* Изменение параметра B с расстоянием от мишени для двух давлений рабочего газа — $6 \cdot 10^{-3}$ Torr (рост пленки в течение 3-х часов) и $1 \cdot 10^{-2}$ Torr (рост пленки в течение 6 часов). На вставке показана связь между параметрами B и I_{incoh} .

разогретой мишени и термализации частиц, осаждающихся на подложке. При недостаточно эффективном теплоотводе, чем больше время роста, тем выше температура, и наиболее ярко это должно проявляться вблизи мишени, однако, как видно из рис. 5, *a*, в интервале $L \leq 2.15$ см значения E_0 для 3-х и 6 часов практически одинаковы, и, следовательно, природа влияния времени роста на E_0 другая.

На рис. 5, *b* показаны изменения параметра B в формуле Тауца (9), который при постоянстве значений σ_{min} и n обратно пропорционален ширине зоны локализованных состояний, участвующих в оптических переходах. Следует обратить внимание на колоссальное влияние времени роста на величину B для образцов $L > 2.15$ см. Это хорошо согласуется с поведением оптической ширины запрещенной зоны E_0 на рис. 5, *a*. Отсутствие такого же влияния на оба параметра образцов, попадающих в область $L \leq 2.15$ см, где возможно повышение их температуры (в условиях эксперимента не выше 150°C), показывает, что значительное снижение величины δE и увеличение E_0 с увеличением времени роста не связано с нагревом образцов и, скорее всего, обусловлено зависящей от времени роста пленок левитацией частиц. Из рис. 5 также видно, что при участии электрических полей магнетрона в левитации и формировании атомных группировок в плазме параметры E_0 и δE не зависят от времени роста при временах 3 и 6 часов. Это значит, что критические (максимальные) времена формирования атомных группировок в процессе левитации при воздействии электрических полей оказываются меньше 3-х часов. В то же время, при $L > 2.15$ см, где единственным механизмом левитации частиц остаются ионно-звуковые

волны, существенно меньшие влияющие на левитацию по сравнению с электрическими полями, критические времена формирования частиц больше 6 часов, а параметры E_0 и δE сильно зависят от времени роста.

Представленные на рис. 5, *a* и 5, *b* данные являются наглядной иллюстрацией участия ионно-звуковых волн в левитации частиц. При $L \leq 2.15$ см их участие в левитации и формировании структуры пленок минимально, и поэтому на зависимостях $E_0 = f(L)$ и $B = f(L)$ „замороженные“ колебания практически не выявляются. В то же время, в области $L \geq 2.45$ см, в которой ионно-звуковые волны играют главную роль в левитации частиц, в формировании, развитии и модуляции потока перед осаждением на подложку, „замороженные“ колебания параметров пленок оказываются весьма выразительными.

Изучение возможной связи между шириной зоны локализованных состояний δE , определяющей параметром B , и интенсивностью некогерентного рассеяния рентгеновского излучения (I_{incoh}) дало положительный результат (см. вставку на рис. 5, *b*), что указывает на прямую зависимость величины δE от структурного разупорядочения.

3.5. Зарядовые состояния ионов марганца, левитация частиц в плазме и особые состояния в кластерной структуре пленок, осаждаемых вдоль потока частиц

Под влиянием внутренних полей магнетрона, с изменением концентрации и энергии левитирующих частиц в потоке создаются условия для роста пленок с большим разнообразием структуры и свойств образцов.

В непосредственной близости от мишени ($L < 1$ см), где магнитное поле (рис. 1, *с*) ограничивает воздействие реакции (1) на состав потока частиц и способствует сохранению стехиометрического состава образцов, возможен рост фрактальных структур (рис. 3, *д*), в которых кластеры обладают металлической проводимостью и ферромагнетизмом [7,8]. В интервале $1 \leq L \leq 2.15$ см заметно уменьшается концентрация ионов Mn^{4+} с потерей ферромагнетизма [19]. При $L > 2.15$ см, с окончанием действия электрических полей, изменяется режим левитации частиц, что качественно меняет связь между электропроводностью и параметром I_{coh}/I_{incoh} . Происходит дальнейшее снижение концентрации ионов Mn^{4+} , сопровождающееся увеличением структурного разупорядочения и все большим отличием от состояния образцов, осажденных вблизи мишени, но все же при сохранении основных особенностей их структуры. Этот интервал замыкает образец $L = 3.35$ см с максимальным удельным сопротивлением (рис. 4, *б*).

Из 16 экспериментальных точек, характеризующих связь между шириной зоны локализованных состояний и интенсивностью некогерентного рассеяния на вставке к рис. 5 только 4 явно выпадают из представленной зависимости. Причем, 3 из них можно отнести к большим ошибкам в определении параметров пленочных образцов малой толщины ($d \leq 200$ Å при $L \geq 4.55$ см). И лишь одна точка ($L = 3.35$ см), являясь критической в поведении многих параметров пленок, представляет интерес для обсуждения. В этой точке с необычным сочетанием минимальной оптической щели (рис. 5, *а*) и максимального удельного сопротивления образцов (рис. 4, *б*) наблюдается примерное равенство размеров атомных группировок для всех трех типов структурных фракций (рис. 2, *а*, 4, *а*). Высокое удельное сопротивление, по-видимому, связано с низкой плотностью состояний, участвующих в прыжковой проводимости. При значительном разупорядочении структуры образцов возможно существенное увеличение δE и значительное сужение щели E_0 . Столь сильное разупорядочение, как показали измерения, возникает с изменением в соотношении между концентрациями ионов Mn^{3+} и Mn^{4+} (оно определялось с помощью рентгено-спектральных измерений концентрации стронция), которое изменяется за счет реакции (1) более чем в 2 раза в пользу ионов Mn^{3+} , и в химической формуле $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ вместо 0.3 индекс, характеризующий концентрацию стронция в пленочных образцах, заведомо достигает критического значения 0.15, при котором реализуется переход образцов из ромбоэдрической в свойственную нелегированному $LaMnO_3$ орторомбическую структуру [24], что и является причиной сильного разупорядочения.

В интервале $3.35 < L \leq 3.95$ см усиливается неоднородность образцов и зарождается двухфазное состояние. Все три рассматриваемые в работе структурные фракции взаимозависимы и взаимодействуют между собой. Наибольшее влияние на структуру образцов и плотность локализованных состояний оказывают крупные

(кристаллические) кластеры (рис. 6, *а*). Из этого рисунка видно, что есть 2 области изменений в соотношении I_{coh}/I_{incoh} . Локализованные состояния в пленках, как схематично показано на простой модели двумерного кластера на вставке к рис. 6, *а*, сосредоточены, в основном, в периферийных областях кластеров, и поэтому, предполагая наличие связи между I_{incoh} и дефектами структуры, мы ищем зависимости параметра I_{coh}/I_{incoh} от площади поверхности кластеров, пропорциональной D^2 . Вначале, с увеличением D^2 , наблюдается заметное уменьшение (в 4–4.5 раз) в величине I_{coh}/I_{incoh} (рис. 6, *а*), а затем в широком интервале D^2 оно уже не меняется. По-видимому, уменьшение поверхностной плотности дефектов обусловлено ограничениями, связанными с величиной свободной энергии, которая, если не ограничивать ее рост, ставит под сомнение само существование крупных кластеров с развитой поверхностью в неупорядоченной среде. Для мезоскопических кластеров и малых атомных группировок связи I_{coh}/I_{incoh} с D качественно подобны (рис. 6, *б* и 6, *с*), но менее выражены и сопровождаются большим разбросом экспериментальных точек. Критический размер кластеров, выше которого I_{coh}/I_{incoh} не зависит от D , уменьшается от 160 Å для кристаллических кластеров до 50 Å для малых группировок.

На рис. 6 для всех трех структурных фракций имеется точка $L = 3.95$ см, в которой наблюдается значительное изменение (в 7 раз) параметра I_{coh}/I_{incoh} . Выявленное упорядочение кластерной структуры, сопровождается резким увеличением электропроводности образцов (рис. 4, *б*), не свойственным аморфному состоянию этих пленок [7]. В этом случае единственной возможной причиной наблюдающихся изменений может быть формирование включений второй фазы, связанное с действием реакции (1), реализующейся за пределами влияния электрического и магнитного полей магнетрона, и возникновением в значительных количествах (при наличии ионов Mn^{2+}) фазы MnO , которой не должно быть в материале данного состава. Ее электропроводность выше по сравнению с основной структурой [25]. В образце $L = 3.95$ см фаза MnO (из-за цвета кристаллов ее называют зеленой фазой [25]), выявляется в спектре отражения [7]. Полученный на их основе спектр показателя преломления, кроме основного максимума, при более высоких энергиях кванта содержит дополнительный и действительно соответствующий зеленому цвету в оптическом спектре максимум, который на рис. 7, *а* ограничен двумя вертикальными пунктирными линиями.

Наличие атомных группировок с преобладанием связей Mn^{2+} -О, параметры которых соответствуют зеленой области спектра, подтверждается подробным изучением спектров поглощения. Для двухфазной системы, в соответствии с правилом аддитивности коэффициентов поглощения, соотношение Тауца (9а) можно переписать

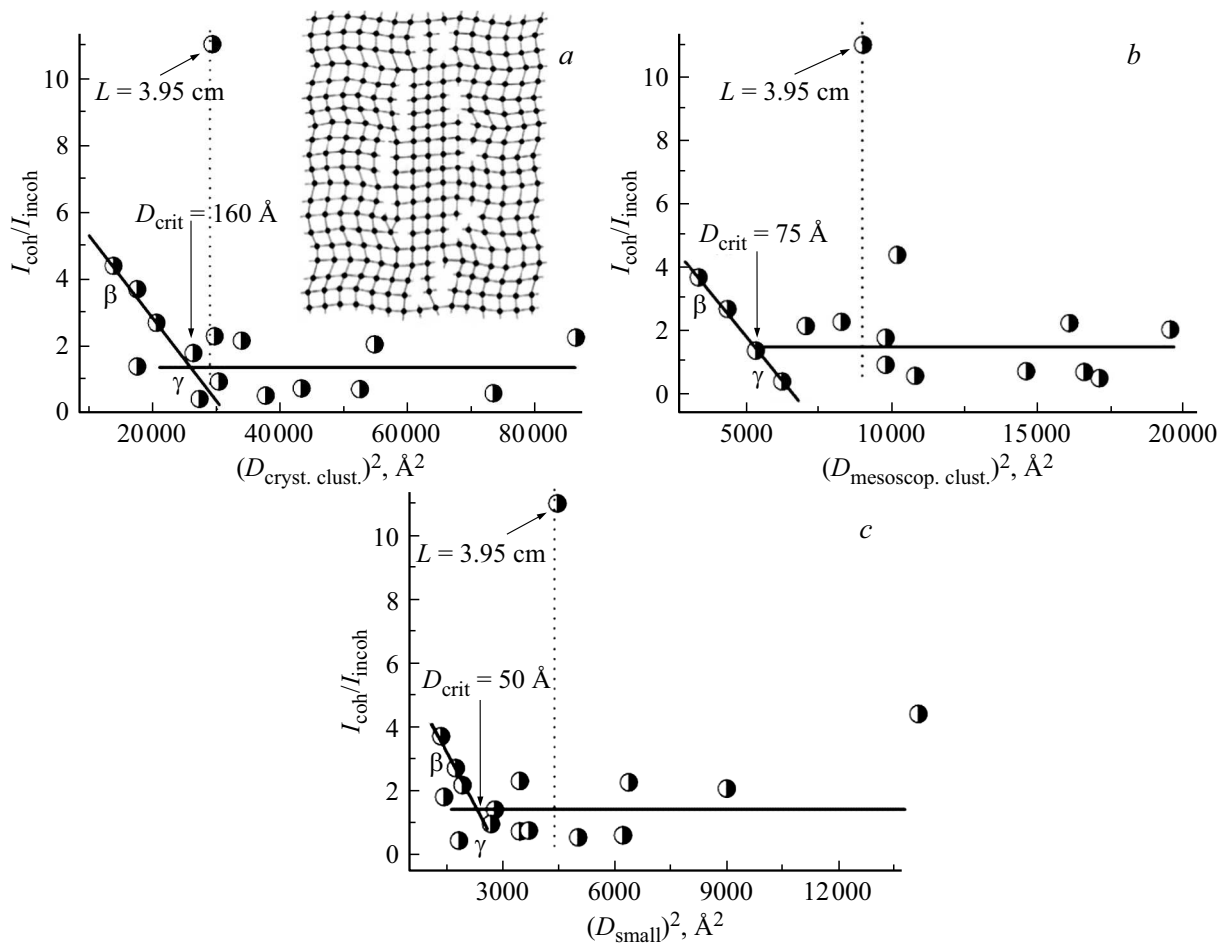


Рис. 6. Связь параметра I_{coh}/I_{incoh} с размерами кристаллических (a), мезоскопических (b) и мелких (c) кластеров.

в виде [26]

$$\begin{aligned}
 \alpha_{Full} &= (1 - C_{MnO})\alpha_{LSMO} + C_{MnO}\alpha_{MnO} \\
 &= B_{LSMO}(1 - C_{MnO}) \frac{(\hbar\omega - E_0^{LSMO})^2}{\hbar\omega} \\
 &\quad + B_{MnO}C_{MnO} \frac{(\hbar\omega - E_0^{MnO})^2}{\hbar\omega}
 \end{aligned} \quad (10)$$

где индексы LSMO и MnO относятся к основной матричной фазе и к включениям фазы MnO, соответственно, а C_{MnO} — концентрация MnO. Для получения спектра поглощения MnO с помощью простейшей процедуры вычитания, используя (10), необходимо выполнение двух условий: 1) спектры обеих фаз поддаются аппроксимации соотношением Тауца (9a) и 2) в области малых $\hbar\omega$ возможным вкладом MnO в суммарный спектр поглощения можно пренебречь. Оба этих условия выполняются. Из рис. 7, a видно, что край поглощения второй фазы находится в зеленой области спектра и соответствует спектру $n(\hbar\omega)$.

Фаза MnO возникает не сразу. Вначале, ионы Mn^{2+} , входя в состав пленки, образуют связи Mn^{2+} -O. Если они прямо соседствуют с ионами Mn^{3+} , которых согласно

реакции (1) уже очень много на больших L , то из соображений локальной электронейтральности велика вероятность перехода электрона от иона Mn^{3+} к ближайшему иону кислорода с образованием иона Mn^{4+} . Таким образом, может наблюдаться соседство ионов Mn^{2+} , Mn^{3+} и Mn^{4+} без образования второй фазы, возникающей с ростом локальных напряжений при больших количествах ионов Mn^{2+} в составе пленки. Образец $L = 3.95$ cm представляет это критическое состояние. На его дифракционной картине, наряду с отражениями основной ромбоэдрической фазы, наблюдаются отражения орторомбической фазы (рис. 7, b), свидетельствующие о нарушениях длин межатомных связей, обусловленных наличием разнозарядовых состояний марганца, являющихся источниками локальных напряжений в структуре образцов. В результате, под действием реакции (1), с удалением от мишени формирующиеся в В-подрешетке манганита связи Mn-O образуются ионами марганца с постоянно изменяющимся набором зарядовых состояний: Mn^{2+} , $\text{Mn}^{(2-3)+}$, Mn^{3+} и Mn^{4+} . При $L > 3.95$ cm начинают формироваться включения фазы MnO.

На дифракционной картине образца $L = 3.95$ cm (рис. 7, b) интенсивность второго гало мала, а его

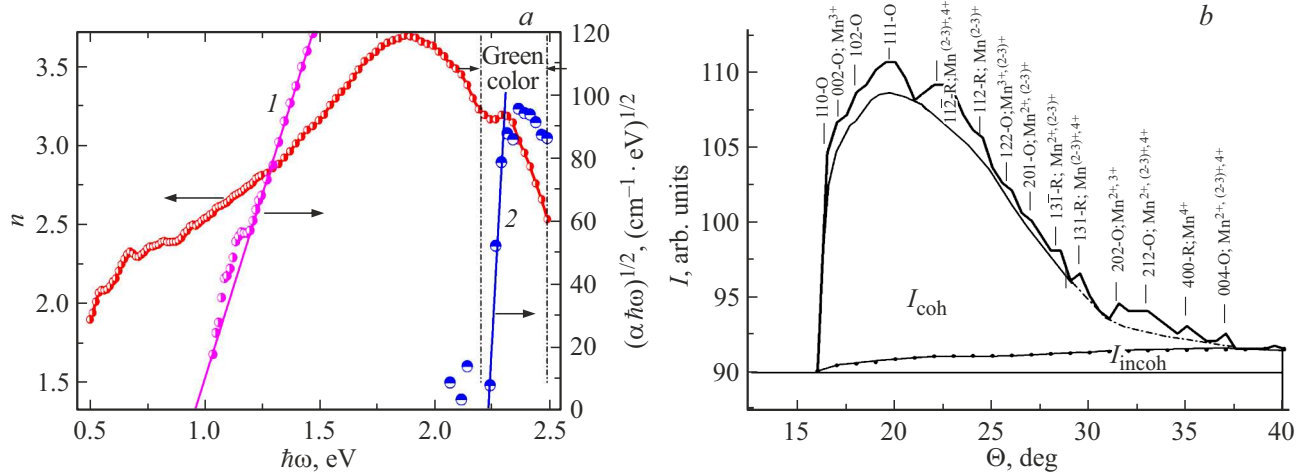


Рис. 7. *a)* Спектры показателя преломления, оптического поглощения в координатах Тауца $(\alpha\hbar\omega)^{1/2} - \hbar\omega$ и *b)* дифракционная картина образца $L = 3.95$ см.

контуры слабо выражены на фоне хвоста основного дифракционного максимума первого гало, что указывает на малую концентрацию группировок Mn-содержащих ионов в В-подрешетке манганита. Рост электропроводности (рис. 4, *b*) происходит за счет шунтирования основной диэлектрической матрицы группировками со связями Mn-O с более высокой электропроводностью [25]. Из сравнения поведения кривых $I_{\text{coh}}/I_{\text{incoh}}$ и ρ на рис. 4, *b* видно, что изменения в электронной структуре опережают изменения в атомном порядке. При доминировании в структуре ионов Mn^{2+} образец $L = 3.95$ см характеризуется большим количеством плоскостей со смешанными зарядовыми состояниями. Очень слабый фон по сравнению с окружающими его образцами подтверждает наличие высокоупорядоченного состояния с малой концентрацией дефектов, напоминая тем самым эффекты, наблюдающиеся при структурных резонансах в многокомпонентных аморфных сплавах [16].

3.6. Электропроводность разноразмерной кластерной структуры и модель Лифшица

Удельная электропроводность (σ) исследуемых образцов на 8–10 порядков меньше минимума металлической проводимости, и основным механизмом их электропроводности является прыжковая проводимость [22], зависящая от концентрации ионов Mn^{3+} и Mn^{4+} и от перекрытия связанных с ними локализованных состояний [7]. Могут также реализоваться иные типы туннельных переходов, но при наличии локальной металлической проводимости, которая наблюдалась в оптических спектрах образцов, содержащих кластеры размером не менее 350 Å [7]. Во всех других случаях ионы Mn^{3+} и Mn^{4+} в кластерах участвуют в проводимости порознь. Однако, коллективные явления все же сказываются на величине σ за счет снижения (при наличии ферромагнитных взаимодействий, включающихся в этом материале при

$T < 350$ К) или увеличения (если есть локальный антиферромагнетизм) энергии активации прыжковой проводимости [22,27]. Для электропроводности наноструктур, к которым относятся исследуемые образцы с крупными кластерами, это имеет существенное значение при низких температурах [13,19,28].

Ключевую роль в электропроводности образцов играет состояние кластерной структуры. Для ее характеристики самым чувствительным параметром является соотношение $I_{\text{coh}}/I_{\text{incoh}}$ (рис. 4, *b*). Наиболее ярко это проявляется в одной из особых точек $L = 3.35$ см (вставка на рис. 5, *b*). Связь электропроводности образцов с размерами кластеров менее очевидна и выявляется косвенно, по влиянию размера кластеров D на параметр $I_{\text{coh}}/I_{\text{incoh}}$ — за счет изменения D в интервале $L = 2.15\text{--}2.45$ см на вставке к рис. 4, *b* или же на рис. 6, на котором выделяется особая точка $L = 3.95$ см.

Кластеры с малой концентрацией ионов Mn^{4+} по своим свойствам мало отличаются от неупорядоченной межкластерной среды, и потенциальный рельеф в образцах создается преимущественно кластерами, в которых в значительных количествах присутствуют ионы Mn^{4+} , существенная часть состояний которых благодаря наличию протяженных периферийных областей кластеров локализована. Критический размер определяется дебаевским радиусом экранирования (l_D) и может быть сопоставим с длиной прыжка. Поскольку известно, что при $D < 350$ Å металлическая проводимость в кластерах исчезает [7], можно с уверенностью утверждать, что величина $l_D = 175 \pm 30$ Å, которая превышает предельную длину туннелирования в твердом теле — 100–120 Å. При неоднородном распределении ионов Mn^{3+} и Mn^{4+} в периферийных областях кластеров с $D > l_D$ неизбежно возникновение встроенных электрических полей. В средах с крупными кластерами сильнее проявляется и кулоновская блокада при переносе заряда [13], что

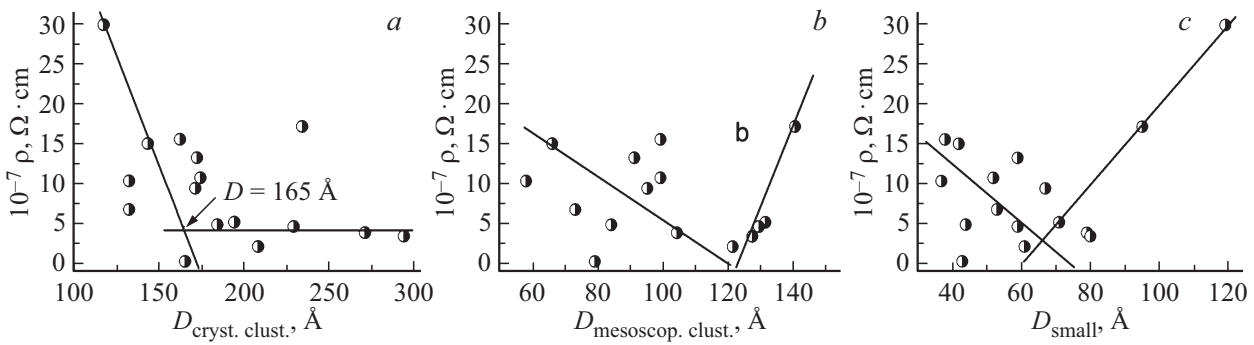


Рис. 8. Связь между удельным сопротивлением образцов и размерами кластеров для разных структурных групп.

еще больше усложняет понимание результатов эксперимента.

Для $L < 2.15$ см на рис. 4, *b* наблюдается качественное соответствие в поведении параметра I_{coh}/I_{incoh} и ρ , понятное в рамках модели прыжковой проводимости, однако оно ограничивается данными для пяти образцов, близких к мишени (см. вставку на рис. 4, *b*). В области больших L , в которой для кристаллических кластеров на рис. 4, *a* наблюдается резкое уменьшение D , подобная связь между I_{coh}/I_{incoh} и ρ отсутствует. Наиболее сложными для понимания оказались результаты, связанные с влиянием размера кластеров на электрические свойства образцов.

Из известных моделей локализации электронных состояний (Мотта, Андерсона и Лифшица), которые мы привлекали для интерпретации полученных результатов, наиболее приемлемой является модель Лифшица [29], известная как „модель со структурным беспорядком“ [18]. В этом случае каждому кластеру, содержащему ионы Mn^{4+} , соответствует своя потенциальная яма. Для глубоких ям зависимость плотности состояний от энергии $g(\varepsilon)$ дается выражением [29]

$$g(\varepsilon) \approx \frac{2\pi N^2}{\alpha^3} \frac{[\ln(|\varepsilon|/\lambda\alpha)]^2}{|\varepsilon|}, \quad (11)$$

где N — концентрация ям, α^{-1} — радиус состояния и λ — параметр, зависящий от асимптотики волновых функций. В нашем случае ямы создаются в крупных кластерах состояниями Mn^{3+} и Mn^{4+} , возникающими в манганите при легировании его стронцием за счет фазового расслоения. Для случая малых ε , свойственных кластерам меньших размеров,

$$g(\varepsilon) \propto \exp\left[-\frac{\pi N}{6\alpha^3} (\ln(\varepsilon_0/|\varepsilon|))^3\right]. \quad (12)$$

Мы провели изучение влияния размера кластеров для всех трех структурных фракций, считая, что есть определенная связь между размером кластеров и глубиной потенциальной ямы, по крайней мере, до размеров, меньших удвоенного дебаевского радиуса экранирования. Это условие выполняется практически для всех

исследуемых образцов. Можно было бы ожидать, что при наличии металлической проводимости глубина потенциальной ямы насыщается с D , но это возможно при наличии кластеров с $D > 400$ Å, которых в исследуемых образцах нет.

На рис. 8 приведены зависимости удельного сопротивления образцов от размера кластеров. Наблюдается влияние всех трех типов атомных группировок на электропроводность образцов. Для крупных кластеров согласия с моделью Лифшица нет: после уменьшения удельного сопротивления с ростом размера кластеров, начиная с величины D , соответствующей дебаевскому радиусу экранирования, значения ρ не зависят от D . По-видимому, это связано с ростом плотности локализованных состояний с D , который модель Лифшица не учитывает: генерация локализованных состояний фактически подавляет механизм, предложенный Лифшицем. Следует отметить, что точка пересечения отрезков двух прямых ($D = 165$ Å) на рис. 8, *a* соответствует $D_{crit} = 160$ Å на рис. 6, *a*. Этот результат свидетельствует о том, что в интервале $D = 100–160$ Å происходит формирование кластеров с устойчивой структурой.

Для кластеров меньших размеров связь между размером и электропроводностью образцов находится в согласии с моделью Лифшица (рис. 8, *b, c*): при малых D сначала наблюдаются участки уменьшения сопротивления, обусловленные ростом плотности участвующих в проводимости локализованных состояний с D (см. рис. 6, на котором представлены зависимости параметра I_{coh}/I_{incoh} от D^2), а затем происходит рост сопротивления с увеличением D . Большой разброс экспериментальных точек на рис. 8 мы связываем с активным участием в электропроводности всех трех структурных фракций.

4. Заключение

Изучая структуру и свойства пленок, осажденных на стеклянных подложках в магнетронной плазме вдоль потока частиц, возникающих при распылении мишени $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{3-x}$, мы показали, что основную роль в формировании атомных группировок в плазме и в зарождении кластерной структуры пленок играет левитация

частиц, обусловленная двумя причинами: наличием электрических полей (только в первой трети пробега частиц) и действием ионно-звуковых волн, влияющих на поток по всей длине пробега частиц. Расчетные критические размеры атомных группировок в низкотемпературной плазме согласуются с экспериментальными значениями размеров фрактальных структур на поверхности пленок $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{3-x}$. В рабочем режиме распыления мишени возникает квазистационарный левитирующий поток, из которого уходят группировки, не удовлетворяющие соотношениям (4) и (5), но постоянно пополняющийся частицами, возникающими при распылении мишени. Зарядовое состояние кластеров в плазме является случайной величиной (и здесь, прежде всего в окрестности мишени, велика роль магнитного поля) и главным фактором, определяющим особенности локальной структуры и размер атомных группировок в пленках. „Замороженные“ колебания в пленках $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{3-x}$ отражают реальные колебания в плазме. Наблюдающаяся зависимость параметров пленок от времени роста и давления в рабочей камере является наглядной иллюстрацией процессов, происходящих в течение первой (в плазме) и второй (уже непосредственно в осажденных пленках) стадий кластеризации. Близость значений дебаевского радиуса экранирования ($l_D = 175 \pm 30 \text{ \AA}$) и предельной длины туннелирования в твердых телах (100–120 $\text{\AA}$) к размерам кластеров, а также разнообразие структуры и свойств образцов делают исследованные в работе пленки $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{3-x}$ привлекательными для более широкого изучения размерных эффектов. Результаты исследований совокупности большого количества образцов, различающихся структурой и свойствами, осажденных одновременно, в едином технологическом процессе, вдоль потока частиц, полезны для диагностики низкотемпературной плазмы и определения параметров пленок, которые сложно или же невозможно получить с помощью традиционных методов. Этому способствовала и сама логика проведения данного исследования: любые возможные сценарии кластеризации плазмы и формирования кластерной структуры пленок сразу же сопоставляются с экспериментом.

Финансирование работы

Данная работа финансировалась за счет средств бюджета Дон ФТИ.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] П.В. Каштанов, Б.М. Смирнов, Р. Хипплер. УФН **177**, 5, 473 (2007).
- [2] M. Panjan, A. Anders. J. Appl. Phys. **121**, 6, 063302 (2017).

- [3] В.Е. Фортов, А.Г. Храпак, С.А. Храпак, В.И. Молотков, О.Ф. Петров. УФН **174**, 5, 495 (2004).
- [4] W.D. Suranga Ruhunusiri, J. Goree. Physics of Plasmas **21**, 5, 053702 (2014).
- [5] Б.Б. Кадомцев. Коллективные явления в плазме. Наука, М (1988). 303 с.
- [6] В.Д. Окунев, З.А. Самойленко, Ю.М. Николаенко, Т.А. Дьяченко, А.С. Корнеевец, Е.И. Пушенко. Письма в ЖТФ **46**, 1, 47 (2020).
- [7] В.Д. Окунев, З.А. Самойленко, H. Szymczak, Т.А. Дьяченко, Е.И. Пушенко. ФТТ **63**, 4, 433 (2021).
- [8] V.D. Okunev, Z.A. Samoilenko, H. Szymczak, R. Szymczak, V.V. Burkhovetski, S.J. Lewandowski. J. Appl. Phys. **113**, 16, 164309 (2013).
- [9] E.L. Nagaev. Phys. Rep. **346**, 6, 387 (2001).
- [10] L.P. Gor'kov and V.Z. Kresin. Phys. Rep. **400**, 3, 149 (2004).
- [11] A.L. Rakhmanov, K.I. Kugel, Y.M. Blanter, M.Y. Kagan. Phys. Rev. B **63**, 17, 174424 (2001).
- [12] В.Д. Окунев, З.А. Самойленко, R. Szymczak, S.J. Lewandowski. ЖЭТФ **128**, 1, 150 (2005).
- [13] V.D. Okunev, R. Szymczak, M. Baran, H. Szymczak, P. Gierłowski. Phys. Rev. B **74**, 1, 014404 (2006).
- [14] К.И. Кугель, А.Л. Рахманов, А.О. Сбойчаков, М.Ю. Каган, И.В. Бродский, А.В. Клапцов. ЖЭТФ **125**, 3, 648 (2004).
- [15] M.Yu. Kagan, K.I. Kugel, A.L. Rakhmanov, A.O. Sboychakov. Electronic Phase Separation in Magnetic and Superconducting Materials. Springer Series in Solid-State Sciences. **201**, (2024). 385 с.
- [16] В.Д. Окунев, З.А. Самойленко. Письма в ЖЭТФ **53**, 1, 42 (1991).
- [17] В.Д. Окунев, З.А. Самойленко. Письма в ЖТФ **20**, 9, 1 (1994).
- [18] Б.И. Шкловский, А.Л. Эфрос. Электронные свойства легированных полупроводников. Наука, М. (1979), 416 с.
- [19] V.D. Okunev and H. Szymczak. J. Appl. Phys. **133**, 8, 084301 (2023).
- [20] В.Д. Окунев, S.J. Lewandowski, Т.А. Дьяченко, А. Abal'oshev, P. Gierłowski, В.А. Исаев, ФТТ **53**, 1, 15 (2011).
- [21] В.Д. Окунев, З.А. Самойленко, R. Szymczak, H. Szymczak, A. Szweczyk, A. Malinowski, J. Wieckowski, M. Wolny-Marszałek, M. Jezabek, И.А. Антошина. ЖЭТФ **153**, 6, 945 (2018).
- [22] V.D. Okunev, Z.A. Samoilenko, N.N. Pafomov, A.L. Plehov, R. Szymczak, H. Szymczak, S.J. Lewandowski. Phys. Lett. A. **373**, 8–9, 894 (2009).
- [23] Н. Мотт, Э. Дэвис. Электронные процессы в некристаллических веществах, Мир, М. (1982). 663 с.
- [24] Э.Л. Нагаев. УФН **166**, 8, 833 (1996).
- [25] David B. Wellbeloved, Peter M. Craven, John W. Waudby. Manganese and Manganese Alloys. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. **22**, 175 (2000).
- [26] В.Д. Окунев, З.А. Самойленко. ФТТ **33**, 10, 2811 (1991).
- [27] Э.А. Нейфельд, В.Е. Архипов, Н.А. Тумалевич, Я.М. Муковский. Письма в ЖЭТФ **74**, 11–12, 630 (2001).
- [28] Е.Л. Ивченко. УФН **182**, 8, 869 (2012).
- [29] И.М. Лифшиц. УФН **83**, 8, 617 (1964).

Редактор Т.Н. Василевская