

04.1;06;13.1

Формирование кластеров $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ в магнетронной плазме при воздействии ионно-звуковой волны на поток частиц

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

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

E-mail: vladimir.okunev2010@mail.ru

Поступило в Редакцию 19 сентября 2019 г.

В окончательной редакции 8 октября 2019 г.

Принято к публикации 8 октября 2019 г.

Изучена кинетика формирования кластеров в магнетронной плазме при движении потока частиц, полученного распылением мишени $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ с последующим осаждением кластеризованных аморфных слоев на протяженную стеклянную подложку. Выявлено влияние ионно-звуковой волны на пространственную модуляцию локальной структуры и свойств кластеризованной среды при наличии в плазме разновалентных ионов марганца.

Ключевые слова: магнетронная плазма, разновалентные ионы марганца, кластеризация потока частиц, ионно-звуковая волна.

DOI: 10.21883/PJTF.2020.01.48865.18044

Наблюдающийся устойчивый интерес к кластеризации магнетронной плазмы из-за сложности процесса ограничивается в основном изучением формирования кластеров простых металлов [1–3]. В соответствии с существующими представлениями [1] для формирования кластеров и кластерных пучков в магнетронной плазме необходимо создавать специальные условия. Изучая особенности кластеризации потока частиц в плазме, мы исследовали аморфные пленки $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$, осажденные на стеклянные подложки, установленные вдоль потока атомов (ионов), перпендикулярно поверхности мишени в ординарном режиме ее распыления [4]. В этом случае аморфные слои представляют собой совокупность возникающих в плазме и „замороженных“ на стекле атомных конфигураций различного масштаба: от малых комплексов, образующих среду с ближним атомным порядком, до группировок с намечающимся дальним порядком (кластеров). Это позволило изучить кинетику формирования кластеров при движении потока частиц распыляемого материала от мишени. Кроме того, обнаружена пространственная модуляция структуры и свойств образцов ионно-звуковой волной, возникающей в магнетронной плазме с участием разновалентных ионов марганца.

Распыление мишени $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ диаметром $D = 4$ см осуществлялось при импульсном ($\tau \approx 3$ ms) напряжении (350 V) на электродах в смеси аргона и кислорода при их полном давлении $6 \cdot 10^{-3}$ Torr [4]. Рассматривая предельный случай невзаимодействующих атомов, ослабление потока можно описать элементарным дифференциальным уравнением $dn_i/n_i = -\xi_i dL$, где dL — толщина слоя, через который проходят атомы i -го сорта, ξ_i — коэффициент [4]. Потеря атомов в этом случае не зависит от их концентрации, и решением уравнения является экспоненциальная зависимость

$n_i = n_{oi} \exp(-\xi_i L)$, что приводит к подобной зависимости толщины пленок h от L : $h = h_0 \exp(-\xi_0 L)$. Согласно с экспериментом [4] обусловлено малой долей атомов (ионов) распыленного вещества, не превышающей 15–20% от полной концентрации частиц в плазме вблизи мишени и 5% при $L \approx 1$ см; их распределение лимитируется в основном столкновениями с атомами (ионами) аргона и кислорода в камере.

Включение разряда сопровождается появлением на вольт-амперных характеристиках магнетрона участка с отрицательным дифференциальным сопротивлением (ОДС) S -типа. В системе с ОДС флуктуации тока усиливаются [5], вызывая генерацию колебаний напряжения на электродах. В импульсном режиме работы колебания напряжения представлены на экране осциллографа светлой полоской на вершине импульса (период колебаний

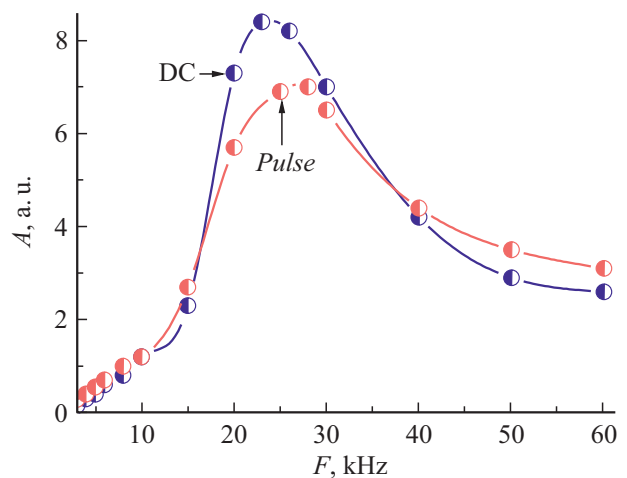


Рис. 1. Частотные зависимости амплитуды ионно-звуковых колебаний при питании магнетрона постоянным (DC) и импульсным (*Pulse*; $\tau \approx 3$ ms) напряжением.

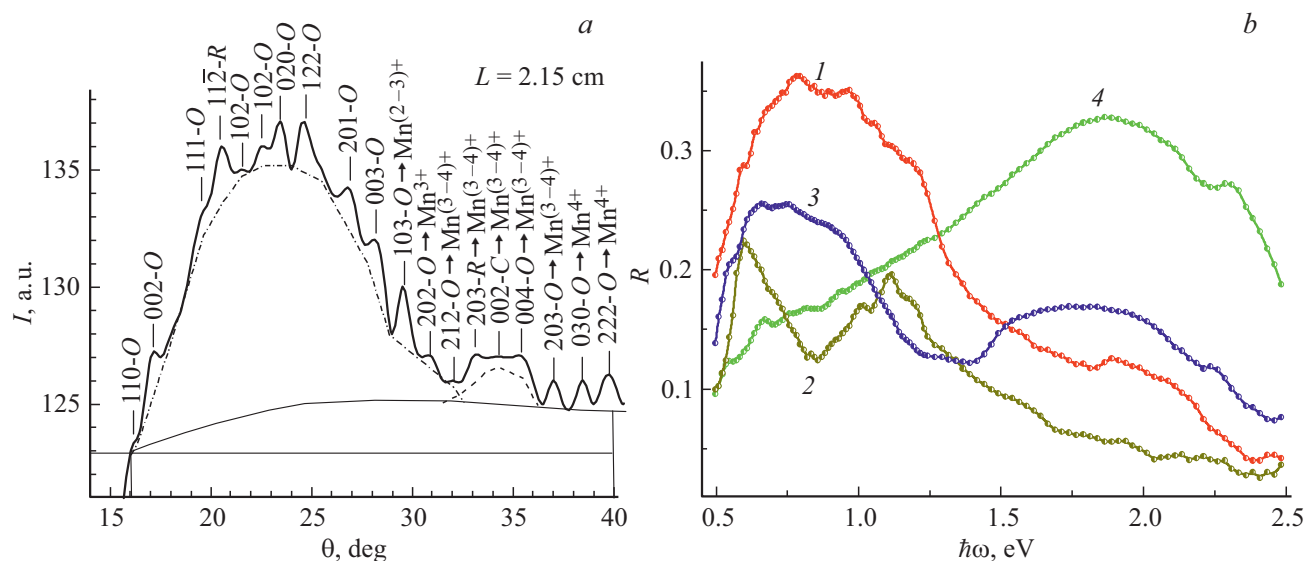


Рис. 2. *a* — рентгеновская дифракционная картина участка аморфной пленки на расстоянии от мишени $L = 2.15$ см. При доле интегральной интенсивности когерентного рассеяния $I_{coh}/(I_{coh} + I_{incoh}) = 82\%$ вклад диффузных максимумов над гало I ($\theta = 15-30^\circ$) равен 14%, над гало II ($\theta = 30-40^\circ$) — 6% (для кристаллических кластеров). Вклад аморфных кластеров в гало I равен 60%, в гало II — 2%. *b* — спектры отражения аморфных образцов при $L = 1.25$ (1), 2.15 (2), 2.45 (3) и 3.95 см (4).

на два порядка меньше длительности импульса). При наличии в потоке разновалентных ионов марганца эти колебания возбуждают продольную ионно-звуковую волну [6]. На рис. 1 представлены частотные зависимости амплитуды колебаний, измеренных уже непосредственно в плазме, при питании магнетрона постоянным и импульсным напряжением. Максимальная амплитуда колебаний наблюдается на частотах 23 kHz (DC) и 28 kHz (Pulse).

При взаимодействии движущихся от мишени расплывенных атомов (ионов) сначала возникают докластерные комплексы малого размера ($D = 15-30$ Å). Наиболее устойчивыми оказываются группировки, соответствующие составу мишени и превращающиеся в стабильные кластеры. На рис. 2 приведены кривые, характеризующие структуру и оптические свойства осажденных аморфных слоев. Наличие на рентгеновской дифракционной картине (рис. 2, *a*) диффузных максимумов над гало I ($\theta = 15-30^\circ$) и гало II ($\theta = 30-40^\circ$), обусловленных когерентным рассеянием рентгеновских лучей фрагментами плоскостей с намечающимся дальним атомным порядком, доказывает присутствие кристаллических кластеров размером $D = 100-250$ Å [7,8]. Несмотря на значительные размеры, у кластеров в отличие от кристаллитов нет устойчивого трехмерного порядка в расположении атомов. Без четких границ, поверхности или огранки, но с протяженными периферийными областями, обеспечивающими плавный переход от порядка в центральных частях таких группировок к беспорядку в межкластерной среде, они качественно отличаются от кристаллитов. Природа широких периферийных областей связана с механизмом роста кластеров в разупорядоченной среде [7]. Кластеры меньшего размера,

$D = 30-100$ Å (аморфные кластеры), вносят вклад в гало II. При удалении от мишени отношение интенсивности когерентного рассеяния излучения кластерами к интенсивности некогерентного рассеяния разупорядоченной межкластерной средой (I_{coh}/I_{incoh}) увеличивается, что указывает на усиление кластеризации потока с уменьшением энергии частиц.

Диффузные максимумы на дифракционных картинах в гало II или же на склоне гало I, представляющие фрагменты плоскостей Mn—O, можно характеризовать индексами Миллера и зарядовыми состояниями марганца [7,8] (рис. 2, *a*). Ионы марганца, связанные с кислородом, формируют преимущественно кристаллические кластеры со своей собственной субструктурой, встроенной в основную матрицу (La,Sr)—O и имеющей в аморфных пленках большее число степеней свободы, чем в кристалле. Группировки со связями (La,Sr)—O более склонны к образованию аморфных кластеров. С удалением от мишени рост концентрации кластеров сопровождается изменением зарядовых состояний ионов марганца: при $L < 2.8$ см преобладают смешанные состояния в кластерах (Mn^{3+} и Mn^{4+}), а при $L > 2.8$ см наблюдаются в основном диффузные максимумы, характеризующие ионы Mn^{3+} .

Оптические спектры аморфных пленок демонстрируют наличие двух групп электронных состояний, участвующих в оптических переходах. Одна, при $\hbar\omega < 1.5$ eV, лучше всего выявляющаяся в спектрах отражения (рис. 2, *b*), связана с состояниями, обусловленными наличием ионов Mn^{3+} и Mn^{4+} , ответственных за проводящие и магнитные свойства образцов; область $\hbar\omega > 1.7$ eV определяет преимущественно оптические спектры основной матрицы [9,10].

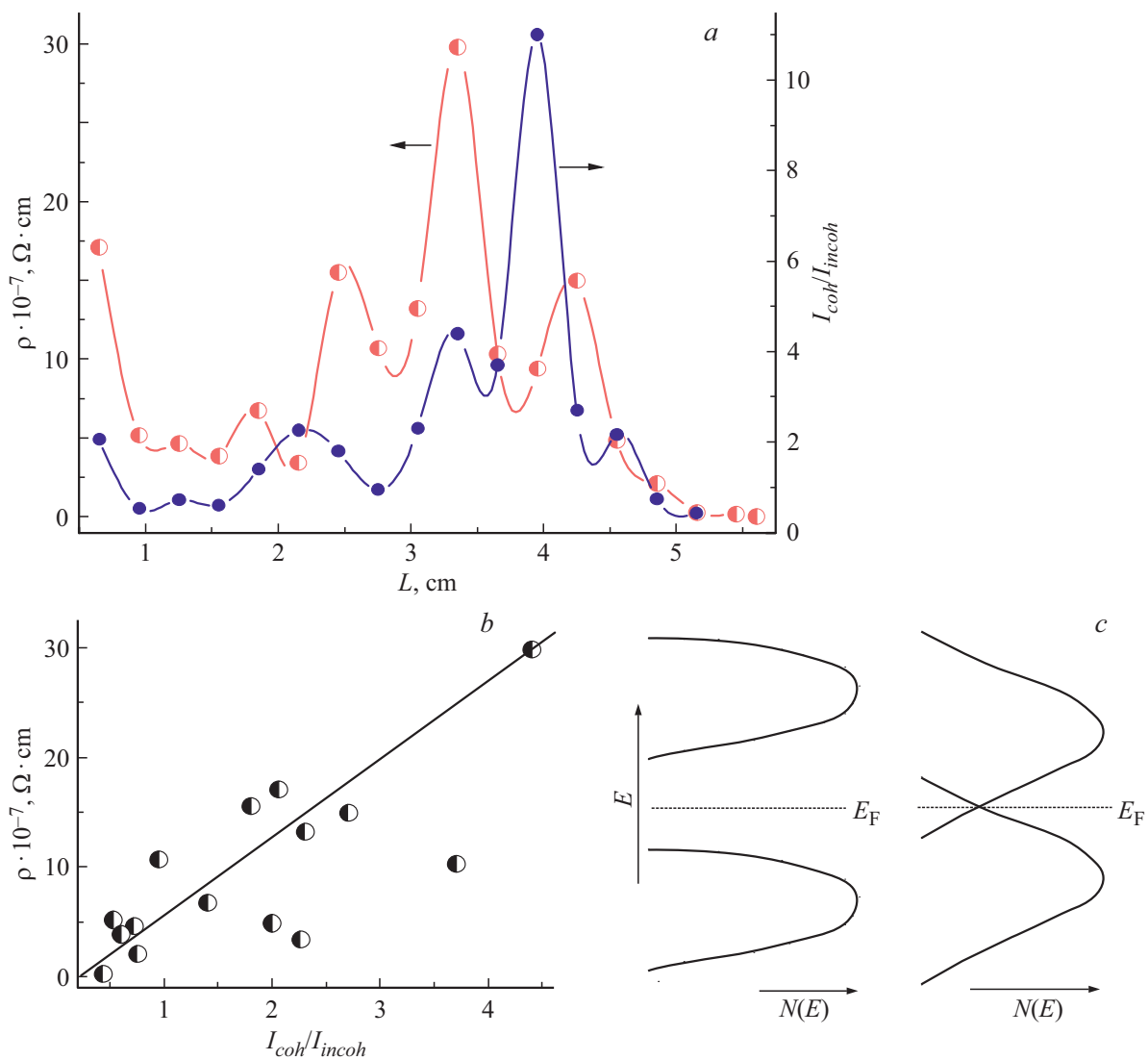


Рис. 3. *a* — изменение удельного сопротивления ρ ($T = 293 \text{ K}$) образцов с аморфной структурой ($\rho = f(L)$) и отношения интенсивностей когерентного и некогерентного рассеяния ($I_{coh}/I_{incoh} = f(L)$) при удалении от мишени. I_{coh} определяется суммой интегральных интенсивностей гало и диффузных максимумов. *b* — связь между ρ и I_{coh}/I_{incoh} . *c* — модели плотности состояний в кластеризованной аморфной среде, поясняющие связь ρ с I_{coh}/I_{incoh} .

В соответствии с изменениями концентрации частиц, их энергии и зарядового состояния пространство, в котором распространяется поток, можно разделить на несколько участков. Вблизи мишени ($L < 1 \text{ cm}$) атомный порядок и свойства кластеризованной среды определяются формированием фрактальных структур [7]. Кластеры имеют значительную поверхностную энергию и связанную с этим высокую реакционную способность [1]. Взаимодействие кластеров при высокой химической активности вызывает их объединение, что возможно при высокой плотности кластеров в потоке — там, где плотность частиц в плазме максимальна.

В окрестности $L \approx 1.2 \text{ cm}$ формируется наиболее однородная область с минимальной концентрацией кластеров. Отношение I_{coh}/I_{incoh} здесь невелико и соответствует минимуму удельного сопротивления ρ на

зависимости $\rho(L)$ (рис. 3, *a*). Эта область, представляющая интерес для технологии эпитаксиальных пленок, характеризуется ярко выраженной интерференционной картиной в спектрах пропускания, что свидетельствует о высокой однородности образцов [11].

С уменьшением энергии частиц вероятность образования химических связей между атомами (ионами) возрастает, усиливая кластеризацию плазмы. Однако формирование кластеров ограничивается потерей частиц и уменьшением их концентрации в движущемся потоке. Поэтому зависимость I_{coh}/I_{incoh} от L , характеризующая концентрацию кластеров, должна иметь максимум. Согласно эксперименту, функция $I_{coh}/I_{incoh} = f(L)$ имеет максимальное значение при $L \approx 4 \text{ cm}$ (рис. 3, *a*), где полная концентрация кластеров достигает 80–90%. В интервале $1.5 < L < 4 \text{ cm}$ в соответствии с измене-

ниями электрических и оптических свойств образцов наблюдается постоянное уменьшение роли проводящих состояний, связанных с ионами Mn^{3+} и Mn^{4+} , и усиление диэлектрических свойств образцов с постепенным превращением ионов Mn^{4+} в Mn^{3+} при взаимодействии с электронами в плазме (время жизни ионов Mn^{3+} больше, чем для Mn^{4+}). Изменение параметров пленок при $L > 4$ см обусловлено отклонениями от стехиометрии уже за счет превращения ионов Mn^{3+} в Mn^{2+} .

Рис. 3, а демонстрирует немонотонные изменения параметров кластеризованной аморфной среды с L , что обусловлено модуляцией потока частиц ионно-звуковой волной. Согласно периодическим изменениям ρ и I_{coh}/I_{incoh} с L , длина волны $\lambda = 0.82 \pm 0.1$ см. При частоте колебаний 28 kHz (рис. 1) скорость ее распространения в магнетронной плазме $v = 228 \pm 29$ м/с.

Корреляция в поведении функций $I_{coh}/I_{incoh} = f(L)$ и $\rho = f(L)$ на рис. 3, а обусловлена влиянием локальной структуры на электропроводность образцов. Согласно результатам измерений, хорошим приближением является линейная связь величины ρ с I_{coh}/I_{incoh} (рис. 3, б). Увеличение ρ с ростом I_{coh} обусловлено тем, что электрические свойства аморфных пленок LaSrMnO определяются прыжковой проводимостью с переменной длиной прыжка при участии в этом локализованных состояний ионов Mn^{3+} и Mn^{4+} в окрестности уровня Ферми [8]. В результате в образцах с высокой концентрацией кластеров, когда отношение I_{coh}/I_{incoh} значительно, плотность состояний на уровне Ферми минимальна (левая часть рис. 3, в), а удельное сопротивление велико. Структурное разупорядочение, характеризующееся малыми значениями I_{coh}/I_{incoh} , наоборот, приводит к перекрытию локализованных состояний на уровне Ферми (правая часть рис. 3, в), что усиливает прыжковую проводимость и уменьшает тем самым величину ρ .

Периодические изменения концентрации ионов марганца вдоль потока под воздействием ионно-звуковой волны вызывают периодические изменения не только I_{coh}/I_{incoh} и ρ , но и других параметров: оптической ширины запрещенной зоны, коэффициентов отражения и др. Сопоставляя изменение концентрации кластеров, содержащих ионы марганца, с изменением коэффициента отражения $R(\hbar\omega = 0.62$ eV), характеризующего проводящие состояния образцов, мы обнаружили соответствие в их поведении для первой половины пробега частиц ($L < 2.8$ см). Это демонстрирует связь плотности состояний при малых энергиях кванта с ионами марганца Mn^{3+} и Mn^{4+} . При $L > 2.8$ см картина меняется на противоположную: периодическим максимумам концентрации кластеров соответствуют минимумы коэффициента отражения при $\hbar\omega = 0.62$ eV. Эти изменения с уменьшением энергии ионов являются еще одним свидетельством в пользу смены смешанных состояний ионов марганца (Mn^{3+} и Mn^{4+}) на Mn^{3+} с увеличением L .

Эффективная оптическая ширина запрещенной зоны образцов $E_g = f(L)$, зависящая главным образом от состояния основной подрешетки (La,Sr)—O, определялась

с использованием универсального для аморфных полупроводников и диэлектриков соотношения Тауца [11]:

$$\alpha[B(\hbar\omega - E_g)^2]/\hbar\omega,$$

где α — коэффициент поглощения. Значения параметра $B(3 \cdot 10^4 \leq B \leq 2 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{eV}^{-1})$ в нашем случае несколько меньше свойственных разупорядоченным веществам ($B = (4-8) \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{eV}^{-1}$ [11]), что мы связываем с сильной неоднородностью образцов и влиянием встроенных электрических полей на оптические переходы. Для $L < 2.7$ см прямой связи между зависимостями $E_g = f(L)$ и $\rho = f(L)$ не обнаружено: величина ρ лимитируется прыжковой проводимостью, зависящей от концентрации ионов Mn^{3+} и Mn^{4+} [8]. При $L > 2.8$ см начинают преобладать электронные состояния, ответственные за диэлектрические свойства образцов, и связь между ρ и E_g оказывается более определенной: рост E_g сопровождается уменьшением ρ . Такое поведение параметров образцов с увеличением L обусловлено взаимным влиянием Mn- и La-подрешеток: упорядочение подрешетки Mn—O в кластерах при уменьшении концентрации ионов Mn^{4+} вызывает рост удельного сопротивления образцов (см. схему на рис. 3, в) и разупорядочение основной подрешетки (La,Sr)—O, которое сопровождается уменьшением E_g . В результате получаем необычную для полупроводников и диэлектриков с разупорядоченной структурой зависимость: рост ρ с уменьшением E_g . И наоборот, упорядочение атомов в основной подрешетке кластеров приводит к увеличению E_g , вызывая также разупорядочение подрешетки Mn—O, которое и является причиной снижения величины ρ .

В заключение следует отметить, что представленные нами результаты наглядно иллюстрируют процесс кластеризации магнетронной плазмы при распылении $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$. Установлено, что наличие разновалентных ионов марганца стимулирует генерацию в плазме ионно-звуковой волны, вызывающей в свою очередь модуляцию потока частиц. Показано, что анализ пространственных изменений структуры, а также электрических и оптических свойств кластеризованных аморфных слоев, характеризующих кинетику формирования кластеров, предоставляет новые возможности для диагностики магнетронной плазмы и может быть полезен для технологии приготовления кристаллических пленок при выборе зоны роста.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Каптанов П.В., Смирнов Б.М., Хитлер Р. // УФН. 2007. Т. 177. № 5. С. 473–510.
- [2] Бурьлин Е.И., Веселов А.А., Веселов А.Г., Джумалиев А.С., Иванов С.Н., Кирясова О.А. // Письма в ЖТФ. 2000. Т. 26. В. 7. С. 31–34.

- [3] Абдуев А.Х., Ахмедов А.К., Асваров А.Ш., Алиханов Н.М., Эмиров Р.М., Муслимов А.Э., Беляев В.В. // Кристаллография. 2017. Т. 62. № 1. С. 130–136.
- [4] Окунев В.Д., Lewandowski S.J., Szymczak R., Szymczak H., Дьяченко Т.А., Исаев В.А., Николаенко Ю.М., Abal'oshev A., Gierłowski P., Bielska-Lewandowska H. // Письма в ЖТФ. 2012. Т. 38. В. 5. С. 63–70.
- [5] Владимиров В.В., Волков А.Ф., Мейлихов Е.З. Плазма полупроводников. М.: Атомиздат, 1979. 256 с.
- [6] Кадомцев Б.Б. Коллективные явления в плазме. М.: Наука, 1988. 304 с.
- [7] Okunev V.D., Samoilenko Z.A., Szymczak H., Szymczak R., Burkhovetski V.V., Lewandowski S.J. // J. Appl. Phys. 2013. V. 113. N 16. P. 164309.
- [8] Okunev V.D., Samoilenko Z.A., Pafomov N.N., Plehov A.L., Szymczak R., Szymczak H., Lewandowski S.J. // Phys. Lett. A. 2009. V. 373. N 8-9. P. 894–900.
- [9] Окунев В.Д., Самойленко З.А., Дьяченко Т.А., Szymczak R., Lewandowski S.J., Szymczak H., Baran M., Gierłowski P. // ФТТ. 2004. Т. 46. В. 10. С. 1831–1840.
- [10] Jiang J., Chen Q.-M., Liu X. // Current Appl. Phys. 2018. V. 18. N 2. P. 200–208.
- [11] Мотт Н., Дэвис Э. Электронные процессы в некристаллических веществах. М.: Мир, 1982. 662 с.