

03,05,09,12,16

Две стадии роста кластеров $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ в магнетронной плазме при модуляции потока частиц ионно-звуковой волной и осаждении его на стекло

© В.Д. Окунев¹, З.А. Самойленко¹, Н. Szymczak², Т.А. Дьяченко¹, Е.И. Пушенко¹

¹ Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина, Донецк, Украина

² Institute of Physics, Polish Academy of Sciences, Al. Lotnikow 32/46, 02-668 Warsaw, Poland

E-mail: vladimir.okunev2010@mail.ru

Поступила в Редакцию 25 ноября 2020 г.

В окончательной редакции 25 ноября 2020 г.

Принята к публикации 29 ноября 2020 г.

Исследованы пленки с аморфной структурой, полученные магнетронным распылением мишени $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$, что дало возможность изучить кинетику кластеризации магнетронной плазмы при движении потока взаимодействующих частиц, с формированием сначала локальных атомных конфигураций докластерного уровня (первая стадия кластеризации) и последующим осаждением потока на протяженной стеклянной подложке (вторая стадия формирования разномасштабных кластеров). Показано, что немонотонность в изменении атомного порядка и свойств образцов при удалении от мишени обусловлена присутствием в потоке разновалентных ионов марганца и их пространственной модуляцией ионно-звуковой волной. Установлено, что ионы Mn^{3+} и Mn^{4+} содержатся во фрагментах плоскостей $(1\bar{3}\bar{1})\text{-R}$; $(203)\text{-R}$; $(212)\text{-O}$; $(003)\text{-O}$, принадлежащих разномасштабным кластерам.

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

DOI: 10.21883/FTT.2021.04.50707.245

1. Введение

Магнетронное распыление мишеней, известное не одно десятилетие, относится к числу наиболее популярных методов приготовления тонких пленок. Этот сравнительно простой метод, как и импульсное лазерное осаждение, дает быстрый результат при создании технологии многокомпонентных пленок со сложной структурой, что убедительно продемонстрировано при получении пленок высокотемпературных сверхпроводников и манганитов [1–13].

В то же время, несмотря на кажущуюся простоту технологии магнетронного распыления, из-за сложного и многопланового характера самого явления, исследования взаимодействия ионов рабочего газа с мишенью при наличии скрещенных электрического и магнитного полей еще далеки от завершения. Еще менее изучены процессы, связанные с взаимодействием атомов (ионов) в движущемся в магнетронной плазме потоке частиц. В последние годы все больший интерес вызывает генерация кластеров и кластерных пучков [14–22].

Наблюдающийся устойчивый интерес к кластеризации магнетронной плазмы из-за сложности процесса ограничивается, в основном, изучением формирования кластеров простых металлов. Однако, в отличие от технологии импульсного лазерного осаждения, где кластеризация лазерной плазмы проявляется очень ярко и наглядно,

а участие формирующихся в плазме кластеров в процессах роста пленок сомнений не вызывает, образование кластеров в магнетронной плазме не столь очевидно и, в соответствии с аргументами, приведенными в цитированных работах, для этого необходимо создавать специальные условия.

В то же время, учитывая многочисленные косвенные данные, при их сопоставлении с более надежными результатами исследований особенностей импульсного лазерного осаждения — также одной из универсальных пленочных технологий [2,10,12], следует полагать, что наблюдающаяся универсальность техники магнетронного распыления мишеней по отношению к самым различным материалам обусловлена формированием малых атомных группировок в потоке, полученном в ординарном режиме распыления мишеней, еще до осаждения на подложку. В этом случае формирующиеся в магнетронной плазме группировки с атомным порядком, представляющим структуру мишени, при осаждении на подложку играют роль готовых зародышей при формировании кристаллической структуры. Именно это, на наш взгляд, и облегчает получение стехиометрических пленок со сложным химическим составом.

Изучая особенности кластеризации потока частиц в плазме, мы исследовали аморфные пленки $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$, осажденные на стеклянных подложках, установленных вдоль потока атомов (ионов), перпенди-

кулярно поверхности мишени, предполагая вначале, что при осаждении потока на подложке, не имеющей кристаллического поля и низкие температуры роста пленок, структура возникающих в плазме атомных группировок при осаждении на стекле существенно не меняется. Однако оказалось, что ожидающееся „замораживание“ атомных конфигураций не реализуется, и наблюдающееся в аморфных пленках микронной толщины структурное многообразие обусловлено процессами роста аморфных слоев на подложке. Используя импульсный режим работы магнетрона и анализируя пространственную модуляцию структуры и свойств образцов ионно-звуковой волной при определяющей роли разновалентных ионов марганца в этом процессе, мы установили наличие двух стадий формирования кластеров. Первая реализуется в плазме в процессе движения потока взаимодействующих между собой частиц, возникающих при распылении мишени. Из-за малого времени пролета частиц до их полного поглощения, процесс химического взаимодействия частиц ограничивается формированием малых атомных группировок докластерного уровня, размером $D < 20 \text{ \AA}$, обладающих лишь ближним порядком. Прямым доказательством их существования в плазме является наличие протяженной низкочастотной области на зависимости амплитуды ионно-звуковых колебаний от частоты [21]. На второй стадии, при осаждении потока на стекло, в аморфных пленках формируются разномасштабные группировки с различным атомным порядком. Благодаря высокой химической активности возникающих в плазме малых группировок с ненасыщенными связями, обладающих лишь ближним атомным порядком и большими временами жизни по сравнению с временами пролета частиц, они являются эффективными зародышами для последующего роста крупных кластеров с размерами до 400 \AA .

2. Методика эксперимента

Распыление мишени $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ диаметром $D = 4 \text{ см}$ осуществлялось при импульсном ($\tau \approx 3 \text{ мс}$) напряжении (350 В) на электродах в смеси аргона (84%) и кислорода (16%), при их полном давлении $6 \cdot 10^{-3} \text{ Торг}$ [4]. Поток атомов (ионов) осаждался на тонкую стеклянную подложку длиной 54 мм , установленную вдоль потока частиц, перпендикулярно поверхности мишени (рис. 1, *a*). После осаждения данная структура была разделена на 18 образцов. На всех рисунках указаны средние расстояния (L) этих образцов шириной по 3 мм от мишени.

Ослабление потока невзаимодействующих атомов можно описать элементарным дифференциальным уравнением $dn_i/n_i = -\xi_i dL$, где dL — толщина слоя, через который проходят атомы i -го сорта и ξ_i — коэффициент [21]. В этом случае потеря атомов не зависит от их концентрации, и решением уравнения является экспоненциальная зависимость $n_i = f(L)$: $n_i = n_{oi} \exp(-\xi_i L)$,

что приводит также к подобной же зависимости толщины пленок h от L [21]:

$$h = h_0 \exp(-\xi_0 L). \quad (1)$$

Зависимости $h(L)$ для обеих сторон подложки совпадают, а наклон прямой $\log h = f(L)$ зависит от давления рабочих газов. Согласие с экспериментом показано на рис. 1, *b*.

Включение разряда сопровождается появлением на вольт-амперных характеристиках (ВАХ) магнетрона участка с отрицательным дифференциальным сопротивлением (ОДС) S -типа [21]. В системе с ОДС флуктуации тока усиливаются [23], вызывая генерацию колебаний напряжения на электродах. В импульсном режиме работы магнетрона период колебаний на 2 порядка меньше длительности импульса. При наличии в потоке разновалентных ионов марганца эти колебания возбуждают продольную ионно-звуковую волну [24]. Максимальная амплитуда колебаний наблюдается на частотах 23 (DC) и 28 kHz (Pulse) [21].

3. Экспериментальные результаты

Приведены данные о структуре, оптических, магнитных и электрических свойствах образцов с аморфной структурой, осажденных на стеклянных подложках при различных расстояниях от мишени (L). Аморфные слои представляют собой совокупность атомных конфигураций различного масштаба — от малых комплексов, образующих среду с ближним атомным порядком, до группировок с намечающимся дальним порядком (кластеров). Возникающие в плазме атомные конфигурации, несмотря на малые размеры ($D < 20 \text{ \AA}$), во многом определяют структуру и свойства образцов. Осаждаясь на стеклянную подложку, они являются естественными „зародышами“ роста устойчивых кластеров, определяя их структуру и свойства. Наиболее подробные данные представлены по структуре и оптическим свойствам образцов, которые сопоставляются с поведением электропроводности пленок. Их магнитные свойства находятся в соответствии со структурой, электрическими и оптическими свойствами.

3.1. Структура пленок

Судя по результатам изучения аморфных пленок, наиболее устойчивыми докластерными комплексами малого размера ($D < 20 \text{ \AA}$), возникающими в плазме на первой стадии, оказываются образования, соответствующие составу мишени и превращающиеся на второй стадии в стабильные атомные группировки при последующем росте на стеклянных подложках. Эти докластерные формирования, осаждаясь на подложку, несмотря на малые размеры и отсутствие у подложки кристаллического поля, оказывают решающее влияние на структуру и

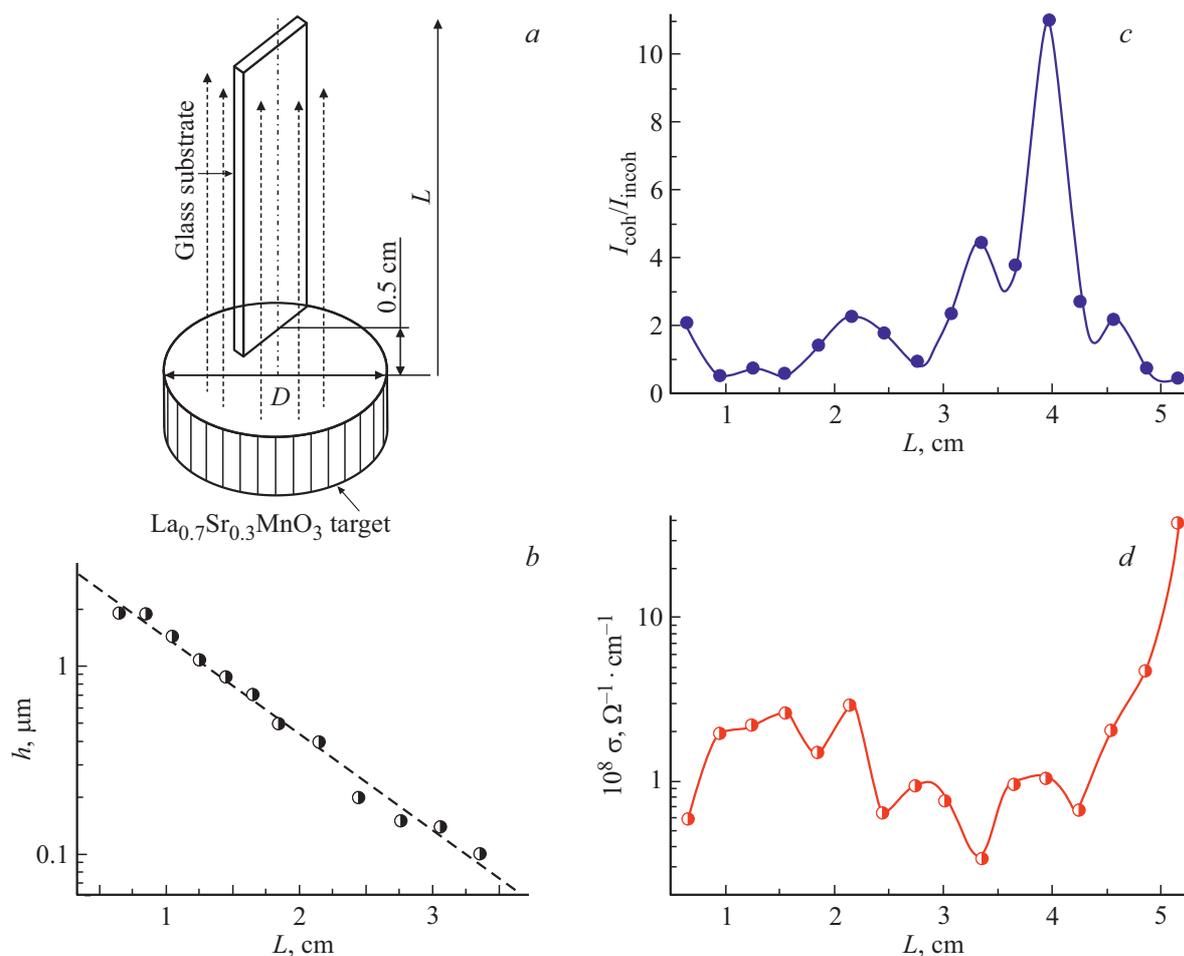


Рис. 1. Условия эксперимента. *a* — схема осаждения потока; *b* — зависимость толщины пленки от расстояния до мишени L ; *c* — изменение в соотношении интенсивностей когерентного и некогерентного рассеяния с L ; *d* — зависимость электропроводности образцов от расстояния до мишени.

свойства аморфных пленок, структура которых оказывается сильно кластеризованной. На рис. 2 приведены дифракционные картины, характеризующие структуру аморфных слоев, осажденных вблизи мишени. Наличие на рентгеновской дифракционной картине (рис. 2, *a*) диффузных максимумов в первом ($\theta = 15\text{--}30^\circ$) и втором ($\theta = 30\text{--}40^\circ$) гало, обусловленных когерентным рассеянием рентгеновских лучей фрагментами плоскостей с намечающимся дальним атомным порядком, доказывает присутствие кристаллических кластеров размером $D = 100\text{--}350\text{ \AA}$ [25,26]. 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 неупорядоченной среде [25]. Кластеры меньшего размера, $D = 30\text{--}100\text{ \AA}$

(аморфные кластеры), дают вклад в гало. Особенностью полученных дифракций является наличие трех типов диффузного рассеяния рентгеновских лучей образцами: 1) когерентного от кристаллических кластеров, проявляющегося в виде флуктуационных максимумов над гало (в исследуемых образцах наблюдается 25 типов таких максимумов), 2) когерентного от аморфных кластеров с мезоскопическим порядком, формирующего гало, и 3) некогерентного рассеяния (фон) от групп с ближним атомным порядком (рис. 2). Диффузные максимумы во втором гало или же на склоне первого гало, представляющие фрагменты $\text{Mn}\text{--}\text{O}$ плоскостей, можно характеризовать индексами Миллера и зарядовыми состояниями марганца [25,26] (рис. 2, *a, b, c*).

Ионы марганца, связанные с кислородом, формируют свою собственную субструктуру, встроенную в основную матрицу $(\text{La},\text{Sr})\text{--}\text{O}$, и имеющую в аморфных пленках большее число степеней свободы по сравнению с кристаллом, способствуя тем самым реализации широкого спектра структурных состояний в кластерах, которая обусловлена, в основном, изменением зарядо-

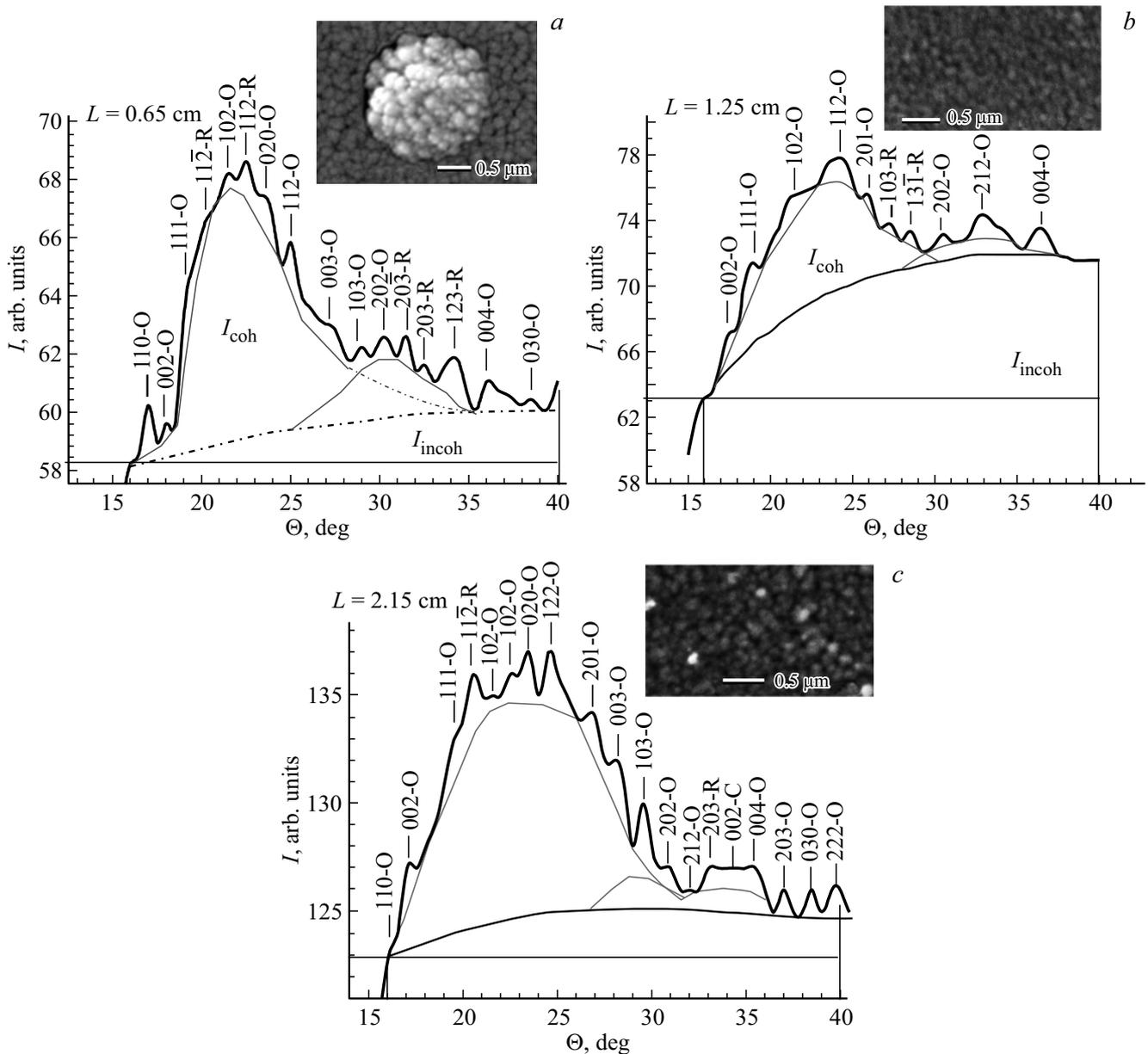


Рис. 2. Изменения дифракционных картин образцов с увеличением L в непосредственной близости от мишени.

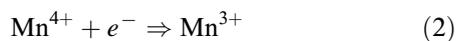
вых состояний ионов марганца при росте концентрации кластеров с удалением от мишени: при $L < 2.8$ см преобладают смешанные состояния в кластерах, Mn^{3+} и Mn^{4+} , а при $L > 2.8$ см наблюдаются, в основном, диффузные максимумы, характеризующие ионы Mn^{3+} .

Как можно видеть на дифракционной картине от образца, осажденного на стекле в непосредственной близости от мишени, $L = 0.65$ см (рис. 2, *a*), в интервале углов $\Theta = (27-40^\circ)$, представляющем отражения от плоскостей, свойственных B -подрешетке с $Mn-O$ связями, преобладают дифракционные отражения от структурных группировок, формирующихся на основе фрагментов плоскостей из семейств перовскитовой решетки либо типа $(h0l)$, параллельных ребру OY , (103) ,

(202) , (203) , либо типа $(00l)$, параллельных плоскости основания решетки (XY) в виде плоскостей (003) и (004) . И те, и другие свидетельствуют о локальном упорядочении атомной структуры указанных структурных фракций. Большая энергия частиц и их высокая плотность вблизи мишени способствуют формированию из кластеров фрактальных структур в форме цветной капусты (см. вставку на рис. 2, *a*) с размерами до нескольких μm [25].

При движении от мишени, с уменьшением энергии и плотности частиц, при $L > 1$ см условия для формирования фрактальных структур недостаточны, и на поверхности пленок наблюдается картина, свойственная колончатой структуре (см. вставки к рис. 2, *b, c*). При

$L > 1$ см изменения в зарядовом состоянии ионов марганца при взаимодействии с электронами



усиливают диэлектрические свойства образцов и вызывают разупорядочение кластерной структуры. При меньших L магнитное поле магнетрона блокирует проникновение электронов в пространство над мишенью [16], сохраняя там ионы Mn^{4+} . На дифракционной картине образца $L = 1.25$ см, на склоне первого гало и во втором гало, присутствуют диффузные максимумы, полученные с участием плоскостей, сформированных атомами основной A -подрешетки с упорядоченными $La(Sr)$ -O-связями (первое гало), и фрагментами плоскостей B -подрешетки с упорядочением $Mn(Sr)$ -O-связей (второе гало). Как и для образца $L = 0.65$ см, наблюдается преобладание дифракционных отражений типа $(h0l)$ от фрагментов из семейств плоскостей (201) , (103) , (202) (203) , либо типа $(00l)$, от плоскостей (004) . И те и другие могут давать вклад в ферромагнетизм и проводимость, в отличие от диагональных плоскостей типа (212) . Следует также отметить, что для образца $L = 1.25$ см увеличивается интенсивность некогерентного рассеяния рентгеновских лучей по сравнению с $L = 0.65$ см, увеличивая интегральную интенсивность фона (рис. 2, *a, b*) и указывая на усиление разупорядочения структуры.

На дифракционной картине от образца $L = 2.15$ см в интервале углов $\Theta = (25-40^\circ)$ также преобладают дифракционные отражения от структурных группировок, формирующихся фрагментами плоскостей из семейств перовскитовой решетки либо типа $(h0l)$, либо $(00l)$: (201) , (103) , (202) , (203) -R, (002) -C, (004) , (203) -O, указывающих на присутствие таких же, как и в образцах $L = 0.65$ см и $L = 1.25$ см, локально упорядоченных структурных атомных состояний, определяющих проводимость и магнитные свойства образцов. При этом, одиночные максимумы орторомбической (O) фазы сравнительно узкие, тогда как в результате суперпозиции максимумов (203) -R ромбоэдрической, (002) -C кубической и (004) -O орторомбической фаз формируется единая область из перекрывающихся максимумов, свидетельствуя о меньших размерах фрагментов плоскостей соответствующих кластеров.

При $L < 2$ см какой-либо заметно выраженной границы между первым и вторым гало на зависимостях $I(\theta)$ нет, чего нельзя сказать об образцах с большими L . Начинается этот процесс с расслоения диффузных максимумов во втором гало на две группы (рис. 2, *c*). Для образца $L = 2.15$ см на дифракционной картине имеется качественное отличие от дифракционных картин образцов $L = 0.65$ см и $L = 1.25$ см, которое заключается в различиях наборов фаз, представляющих фрагменты плоскостей, выявляющихся в области второго гало, $\Theta = (28-40)^\circ$, в котором представлены отражения от атомов B -подрешетки, содержащей ионы разновалентного марганца, что обеспечивает разнообразие химических

взаимодействий в этой подрешетке и вариаций фазового состава в кристаллографической структуре кластеров.

Из рис. 2, *c* видно, что гало 2 отделяется от гало 1, что связано с пространственным разделением атомных группировок $(La-O-Sr)$ и $(Mn-O)$. Во втором гало выявляется обусловленное уменьшением концентрации ионов Mn^{4+} концентрационное расслоение марганца. В интервале углов $\theta = (33-36)^\circ$ на дифракционной картине наблюдается перекрытие диффузных максимумов ромбоэдрической (203) -R, кубической (002) -C и орторомбической (004) -O-фаз; атомные группировки представлены состояниями марганца со смешанной валентностью, $Mn^{(3-4)+}$, присутствие разновалентных ионов марганца в одноподобных плоскостях приводит к изменению межплоскостных расстояний и размытию дифракционных максимумов. В интервале $\theta = 27-33$ и $36-40^\circ$ одиночные максимумы характеризуют атомные группировки индивидуальных фаз и содержат либо малые примеси марганца разной валентности, $Mn^{(3-4)+}$, либо только одной валентности, Mn^{3+} или Mn^{4+} .

При движении от мишени наблюдаются существенные (и немонокотные) изменения размера кластеров. Вблизи мишени, в образце $L = 0.65$ см с фрактальной структурой, в интервалах $\Theta = 17-19^\circ$ в первом гало и $37-39^\circ$ во втором гало выявляются самые крупные фрагменты плоскостей, размером до $350-400$ Å (рис. 3, *a*). Большое количество дифракционных максимумов (16 типов) в различных углах свидетельствует о наличии трехмерного атомного порядка в кластерах. Наиболее крупные кластеры выявляются в малых и средних углах Θ , где расположены группы плоскостей основного гало, представляющие структуру основной A -подрешетки, и второго гало, отражающего группу плоскостей B -подрешетки с ионами $Mn(Sr)$ -O. В образце $L = 1.25$ см с максимально разупорядоченной структурой концентрация кластеров минимальна, что видно по большой интенсивности некогерентного рассеяния, малому количеству дифракционных отражений с их диффузной формой и невысокой интенсивностью (рис. 3, *b*). Размеры кластеров (8 групп), в основном $D \leq D_{crit} \leq 100$ Å; только три типа плоскостей, формирующих максимум основного гало, имеют $D \approx 200$ Å. Структурное упорядочение (при $L = 1.5-4$ см) начинается с $Mn-O$ -подрешетки, и максимальный размер кластеров реализуется в области второго гало (рис. 3, *c*).

На рис. 3, *d, e, f* представлены угловые зависимости интенсивностей когерентного рассеяния рентгеновских лучей кристаллическими кластерами, что позволяет провести индентификацию их кристаллографических параметров. Для образца $L = 0.65$ см с фрактальной структурой интенсивности рассеяния фрагментами плоскостей основной A -подрешетки с $La-O-Sr$ ионами ($\theta < 30^\circ$) и B -подрешетки с участием ионов $Mn(Sr)$ ($\theta > 30^\circ$) достаточно велики и сопоставимы по величине (рис. 3, *d*), что указывает на весьма развитую для аморфного состояния образцов структуру кристаллических кластеров. Для образца $L = 1.25$ см с разупорядоченной структурой

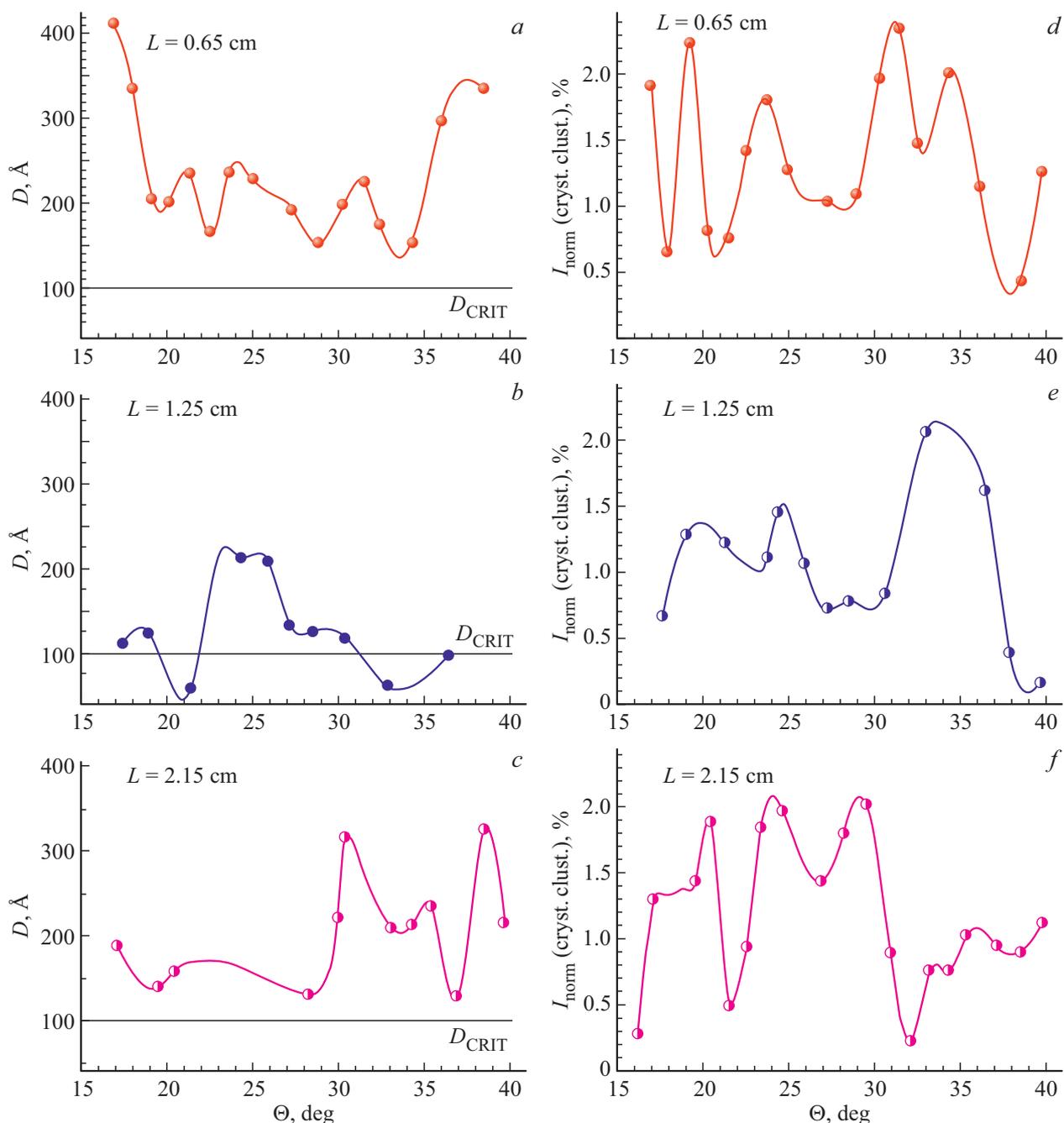


Рис. 3. Изменения в угловом распределении размеров кластеров и нормированных интенсивностей рассеяния излучения кристаллическими кластерами с удалением от мишени.

картина явно изменилась: интенсивность в группе А заметно уменьшилась по сравнению с интенсивностью от химически активных кластеров В-подрешетки (рис. 3, е). С удалением от мишени, $L = 2.15$ см, наблюдается увеличение интенсивностей рассеяния для А-подрешетки, но не в области низкоиндексных (hkl) комплексов, как в 3, d, а ближе к максимуму гало (слева и справа от его центра), а вторая группа, от $\theta > 30^\circ$ с Mn–O-связями ослабевает, набирая интенсивность от $\theta > 35^\circ$, указывая на активизацию ионов $Mn^{(3-4)+}$.

Высокая подвижность элементов структуры образцов наблюдается на всей длине пробега частиц в плазме. Изменения в наиболее характерных точках для второй половины пробега показаны на рис. 4, а–d. Дифракционная картина образца $L = 2.45$ см (рис. 4, а) имеет два гало. Первое содержит 9 диффузных максимумов слабой интенсивности, что означает присутствие в структуре основной А-подрешетки, сформированной из La(Sr)–O-узлов кристаллических кластеров небольшого размера. Второе гало содержит меньшее количество,

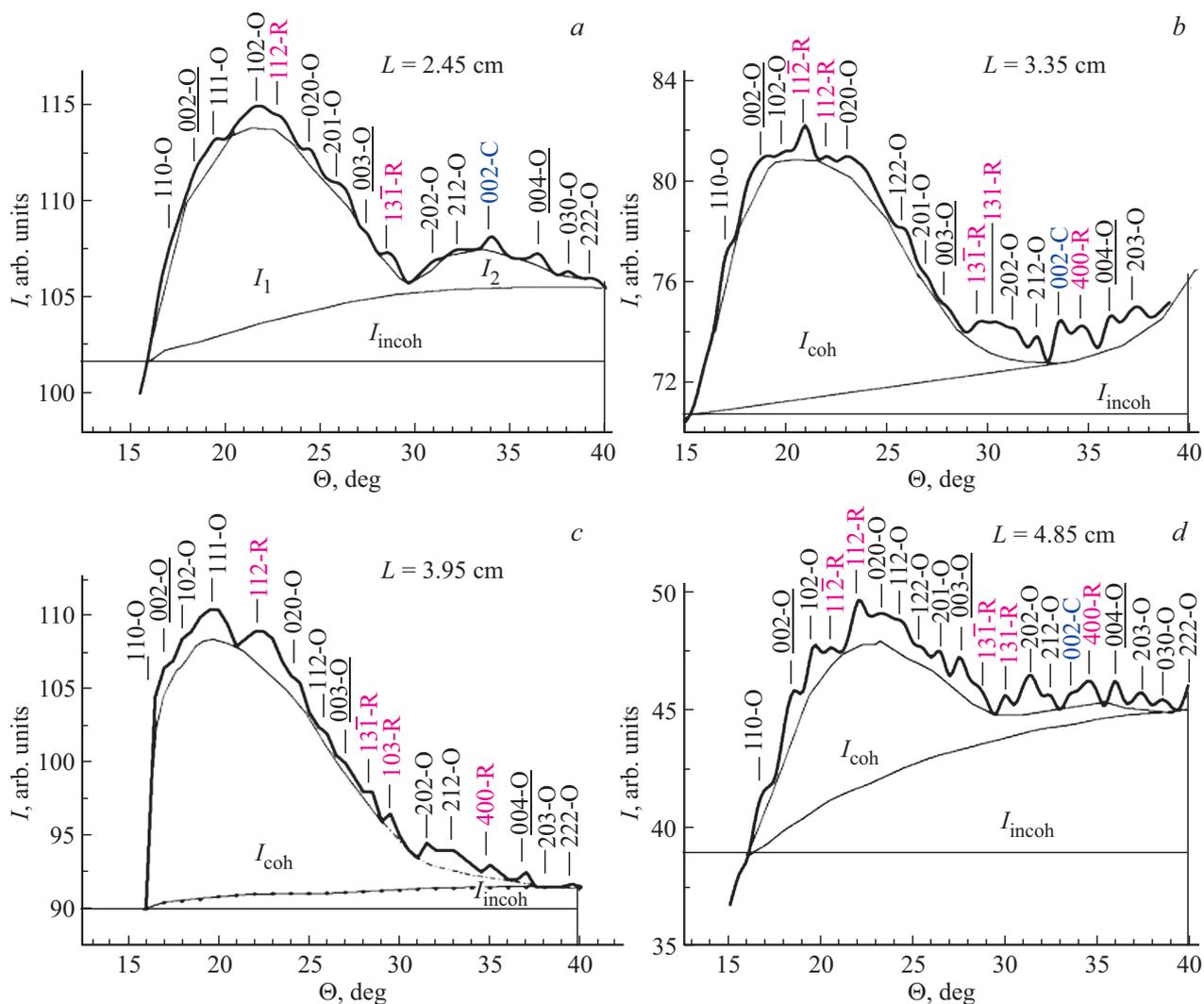


Рис. 4. Изменения дифракционных картин образцов с удалением от мишени, во второй половине пробега частиц.

всего 6 максимумов, также очень слабой интенсивности, характеризуя малый размер кристаллических кластеров также и во второй, внутренней, более дефектной (до 30% незанятых, пустых узлов) подрешетке, сформированной из $\text{Mn}(\text{Sr})\text{-O}$ -узлов кристаллических кластеров.

Несмотря на малый размер кристаллических кластеров в обоих структурных образованиях, уже достаточно отчетливо выявляется их пространственное обособление, что доказывает присутствие двух отдельных дифракционных максимумов (двух гало). Образец $L = 2.45$ см является трехфазным и содержит 12 типов плоскостей орторомбической (O)-фазы, два — ромбоэдрической (R)-фазы и один — кубической (C)-фазы (см. рис. 4, a).

Дифракционная картина образца $L = 3.35$ см также имеет два гало (рис. 4, b), первое из которых заметно интенсивнее второго. Первое гало содержит 8 диффузных максимумов слабой интенсивности, но один из них (в центре гало) уже и интенсивнее других, означает присутствие группировки из более крупных плоскостей

в структуре основной A-подрешетки. Второе гало разделяется на три структурные группы, представленные диффузными максимумами с различными вершинами, но с перекрывающимися основаниями, что указывает на своеобразное расслоение структуры B-подрешетки на разнофазные подгруппы из близкорасположенных плоскостей ($13\bar{1}\text{-R}$, 131-R , 202-O , 212-O) — одна группа, (002-C , 400-R) — другая, (004-O , 203-O) — третья группа (см. рис. 4, b), область углов $\theta > 29^\circ$, характерная для второго гало.

Дифракционная картина образца $L = 3.95$ см имеет два неравноценных гало (рис. 4, c), первое из которых явно доминирует по объему и совершенству атомного упорядочения соответствующих кластеризованных атомных групп. Оно содержит 10 диффузных максимумов средней и слабой интенсивности, при этом первый максимум (110-O) орторомбической фазы, узкий и резкий по форме, означает присутствие в структуре основной A-подрешетки, из атомов $\text{La}(\text{Sr})\text{-O}$, в среде мелких кристаллических кластеров также и крупных прослоек

из указанных фрагментов кристаллических плоскостей формирующейся структуры металлооксида.

Второе гало, расположенное на затянутом склоне первого гало со стороны больших углов дифракционной картины, $\Theta > 30^\circ$, представлено всего 6 диффузными максимумами с быстро убывающей интенсивностью, так что два крайних отражения, (203)–О (222)–О, едва просматриваются над линией фона. Ослабление интенсивности второго гало означает плохую организацию межатомного взаимодействия атомов Mn(Sr)–О, формирующих атомный порядок в В-подрешетке. При этом, исчезающая интенсивность последних максимумов второго гало указывает на малость концентрации ионов Mn^{4+} в данном образце.

Дифракционная картина образца $L = 4.85$ см (рис. 4, d) также содержит два гало. Первое имеет симметричную форму склонов и 11 диффузных максимумов слабой интенсивности, что означает присутствие в структуре основной А-подрешетки (сформированной из La(Sr)–О узлов) кристаллических кластеров небольшого размера, что видно по обобщенным основаниям диффузных максимумов, объединенных в виде нескольких рядом расположенных максимумов. При $\Theta > 29^\circ$ второе гало, как и первое, выглядит вполне самостоятельной областью. При этом следует обратить внимание на подобие формы диффузных максимумов над первым и вторым гало, что указывает на близость размеров кластеризованных групп в обеих подрешетках.

Для образца $L = 2.45$ см, во всем интервале Θ , размер кристаллических кластеров изменяется в пределах 110–240 Å, оставаясь больше критического, $D > 100$ Å (рис. 5, a), что характеризует достаточно устойчивую организацию атомного порядка в А- и В-подрешетках. В крупные кластеры В-подрешетки входят ионы Mn^{4+} , которым соответствуют и более короткие длины межатомных связей, проявляющиеся в больших углах $\Theta = 38\text{--}40^\circ$ (см. рис. 5, a).

Для образца $L = 3.35$ см (рис. 5, b) кристаллические кластеры по размерам представлены двумя группами. Одна, в интервале углов ($\Theta = 16\text{--}27\text{--}28\text{--}29^\circ$), с набором мелких (60–90 Å) и крупных (200–300 Å) кластеров перовскитовой структуры А-подрешетки сформировалась из крупных ионов $La^{3+}(Sr^{2+})$ и кислорода. Вторая группа проявляется в интервале углов ($\Theta = 28\text{--}29\text{--}30\text{--}38^\circ$) с набором средних и крупных (150–180 и 200–300 Å) кластеров перовскитовой структуры В-подрешетки, которые сформировались из ионов кислорода и более мелких ионов $Mn^{(2-3-4)+}$ (вероятно, с примесью ионов Sr^{2+} в приграничных фрагментах плоскостей В-подрешетки (на дифракционной картине это максимумы в области ($\Theta = 29 \pm 1^\circ$)).

На рис. 5, c, для образца $L = 3.95$ см выявляются достаточно крупные кристаллические кластеры ($D = 150\text{--}250$ и даже 400 Å). В интервале углов $\Theta = (18\text{--}35)^\circ$ наблюдается переход от средних и крупных кластеров, $D = (150\text{--}200)$ Å, в средней части этого интервала к мелким, $D = (75\text{--}90\text{--}105)$ Å, по его краям

(см. рис. 4, c). Замеченная особенность указывает на нарушения атомного порядка в области склона первого гало и подъема второго гало, характеризующих атомные группировки в приграничной области структур подрешеток А- и В-типов, где проявляется активное участие ионов Sr^{2+} и Mn^{2+} в формировании перовскитовой структуры.

Для образца $L = 4.85$ см характерно достаточно однородное распределение кристаллических кластеров по размерам (рис. 5, d), в пределах значений $D = (150\text{--}250)$ Å практически во всех углах Θ . В области второго гало, $\Theta = (32\text{--}40)^\circ$, судя по многочисленным экспериментальным точкам, группировки В-подрешетки содержат ионы марганца с различным зарядовым состоянием.

С изменением расстояния от мишени выявляются различия в количестве сформировавшихся разнообразных кристаллографических группировок ($n = 14\text{--}20$) и значениях нормированных интенсивностей $I_{\text{Norm}} = 0.6\text{--}1.5\%$ (рис. 5, e–h), отражающих концентрацию кластеров в образцах. Для одного из 15 типов фрагментов кристаллографических плоскостей в образце $L = 3.95$ см с максимальной интенсивностью когерентного рассеяния (рис. 1, c) экспериментально получено значение $I_{\text{Norm}} = 6.0\%$ (рис. 5, g), значительно отличающееся от всех остальных.

3.2. Структура и электропроводность образцов

И структура и электропроводность исследуемых пленок обусловлены состоянием ионов марганца, что позволяет изучить связь атомного порядка с электрическими свойствами образцов. Поскольку основным механизмом их электропроводности в широком температурном интервале является прыжковая проводимость с переменной длиной прыжка [26], то эта связь может быть обусловлена двумя факторами. Первый связан с влиянием беспорядка в атомной подсистеме на перекрытие локализованных состояний, обеспечивающих прыжковую проводимость, и другой — с концентрацией ионов Mn^{3+} и Mn^{4+} , участвующих в туннелировании электронов. Проще всего оказалось установить связь между удельным сопротивлением и степенью беспорядка в атомной подсистеме. В качестве чувствительного параметра было взято соотношение интенсивностей когерентного и некогерентного рассеяния $I_{\text{coh}}/I_{\text{incoh}}$.

На рис. 6 показана редко наблюдающаяся для твердотельных систем прямая связь между структурой и удельным сопротивлением. Корреляция в поведении функций $I_{\text{coh}}/I_{\text{incoh}} = f(L)$ и $\rho = f(L)$ обусловлена влиянием локальной структуры на электропроводность образцов. Согласно результатам измерений, хорошим приближением является линейная связь величины ρ с $I_{\text{coh}}/I_{\text{incoh}}$ (рис. 6). В образцах с высокой концентрацией кластеров, когда соотношение $I_{\text{coh}}/I_{\text{incoh}}$ значительно, плотность состояний на уровне Ферми, связанных с ионами Mn^{3+} и Mn^{4+} и обеспечивающих прыжковую проводимость,

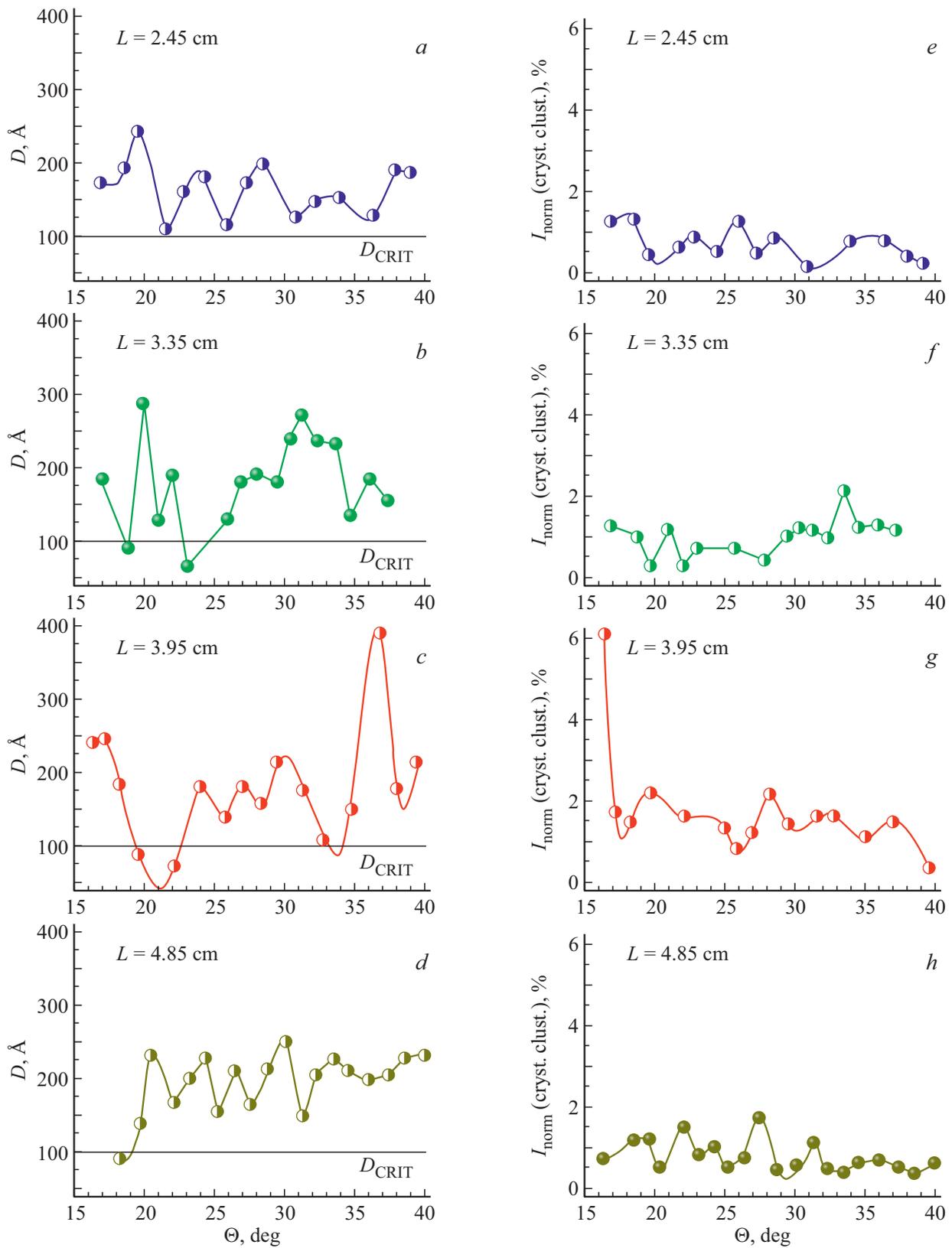


Рис. 5. Изменения в угловом распределении размеров фрагментов плоскостей и нормированных интенсивностей рассеяния излучения кристаллическими кластерами с удалением от мишени, во второй половине пробега частиц.

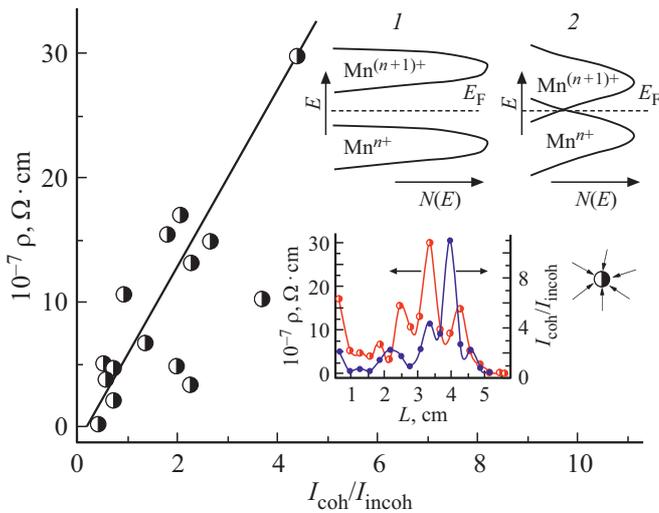


Рис. 6. Связь между удельным сопротивлением образцов и интенсивностью когерентного рассеяния.

минимальна (схема 1 на рис. 6), а удельное сопротивление велико. Структурное разупорядочение, характеризующееся малыми значениями $I_{\text{coh}}/I_{\text{incoh}}$, наоборот, приводит к перекрытию локализованных состояний на уровне Ферми, (схема 2 на рис. 6), усиливая прыжковую проводимость и уменьшая тем самым величину ρ .

Линейная связь между ρ и $I_{\text{coh}}/I_{\text{incoh}}$ наблюдается во всем интервале изменения ρ — от $1 \cdot 10^5$ до $3 \cdot 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$. И лишь одна точка (окруженная на рис. 6 стрелками), с максимальным соотношением $I_{\text{coh}}/I_{\text{incoh}} \sim 11$, является исключением, свидетельствуя об изменении механизма электропроводности в образце с максимально упорядоченной структурой.

Сложнее оказалось выявить элементы структуры, содержащие центры, участвующие в прыжковой проводимости. Основное внимание уделялось фрагментам плоскостей крупных кластеров, поскольку только они позволяют определить конкретные параметры структуры (hkl). При этом, понимая, что не они определяют величину электропроводности (доля крупных кластеров не превышает нескольких процентов) мы полагали, что такое же соотношение структурных параметров реализуется и в более мелких группировках атомов.

Согласно теории прыжковой проводимости [27], величина удельного сопротивления экспоненциально уменьшается с ростом концентрации центров, участвующих в прыжках

$$\rho = \rho_0 \exp\left(\frac{\alpha}{(N_c)^{1/3} a}\right) = \rho_0 \exp\left(\frac{\alpha}{(\gamma C_{\text{planes}}^{(i)})^{1/3} a}\right), \quad (3)$$

где $N_c = \gamma C_{\text{planes}}^{(i)}$, N_c — концентрация центров, $C_{\text{planes}}^{(i)}$ — концентрация фрагментов плоскостей i -типа, a — радиус локализации и $\alpha = 1.73$. Мы построили пробные зависимости $\sigma = f([C_{\text{planes}}^{(i)}]^{-1/3})$ (рис. 7), характеризующие зависимость электропроводности от концентрации

крупных кластеров в образцах, определяющейся по интенсивности диффузных максимумов на их дифракционных картинах. Параметр $[C_{\text{planes}}^{(i)}]^{-1/3}$ пропорционален расстоянию между центрами, относящимися к i -ой плоскости кластеров. Для квазидвухмерных кластеров, при упорядочении атомов в одной системе плоскостей, $C_{\text{planes}}^{(i)} = C_{\text{cryst.clust.}}$ (см. обозначения осей на рис. 7).

Оказалось, что при (сравнительно) больших концентрациях из 25 крупных фрагментов плоскостей (hkl) только 4 соответствуют условию (3): $(13\bar{1})\text{—R}$; $(203)\text{—R}$; $(212)\text{—O}$; $(003)\text{—O}$, что видно по положению отрезков красных линий на рис. 7, a, b, c (последняя, $(003)\text{—O}$, на рисунке не показана). Начиная с некоторой критической ($\sim 1\%$) концентрации $C_{\text{planes}}^{(i)}$ наблюдается рост σ с уменьшением $C_{\text{planes}}^{(i)}$ (см. отрезки синих прямых на рис. 7, a, b, c). Очевидно, что наблюдающиеся аномалии в поведении $\sigma = f(C_{\text{cryst}})$ не имеют отношения к указанным на рисунке плоскостям и связаны совсем с другими отражениями. Например, крайняя правая точка на рис. 7, c ($L = 2.15 \text{ cm}$) для линии $(212)\text{—O}$ на самом деле (рис. 7, c), относится к линии $(13\bar{1})\text{—R}$, проявляющейся, конечно, в том же самом образце $L = 2.15 \text{ cm}$ (крайняя точка слева на рис. 7, a). Из рис. 7, a, b также видно, что проводящие свойства образца $L = 0.65 \text{ cm}$ обеспечиваются электронными состояниями, связанными с фрагментами кристаллоподобных плоскостей двух типов — $(13\bar{1})\text{—R}$ и $(203)\text{—R}$, а электропроводность образца $L = 3.95 \text{ cm}$ связана уже с тремя типами кристаллографических плоскостей — $(13\bar{1})\text{—R}$; $(203)\text{—R}$ и $(212)\text{—O}$ (рис. 7, a, b, c).

Для плоскостей $(400)\text{—R}$ и $(202)\text{—O}$ картина совершенно иная (рис. 7, d, e). Вначале, при больших концентрациях, для них наблюдается рост σ , очевидно никак не связанный с фрагментами этих плоскостей, электрическая активность которых при больших концентрациях минимальна. Учитывая обозначения образцов, на представленных рисунках несложно найти те плоскости, которые действительно ответственны за рост σ . Однако наиболее интересным здесь является снижение σ после достижения максимума (рис. 7, d, e), обусловленное активацией этих плоскостей при достижении критических значений концентраций.

Наконец третий тип поведения (рис. 7, f) для линии $(004)\text{—O}$ показывает отсутствие сколько-нибудь выраженной связи между σ и $C_{\text{planes}}^{(i)}$.

Экспериментальные точки, группирующиеся вокруг красных линий, принадлежат преимущественно образцам, соответствующим локальным максимумам электропроводности (рис. 1, b), указывая тем самым на значительную роль ионно-звуковой волны в наблюдающихся эффектах. Под ее воздействием, при благоприятной фазе волны, реализуется необходимое для проводящих свойств образцов пространственное разделение ионов Mn^{3+} и Mn^{4+} .

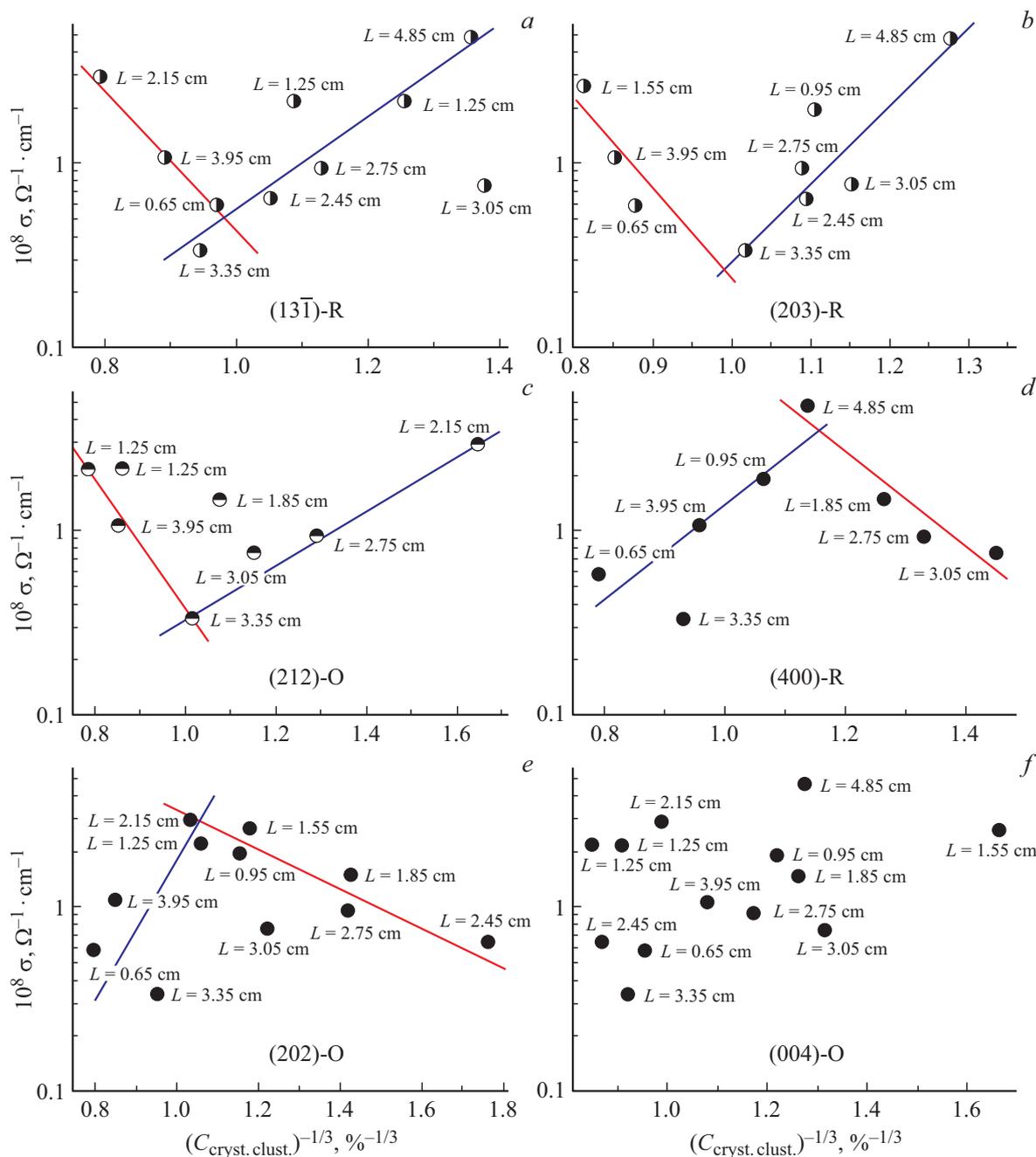


Рис. 7. Пробные зависимости электропроводности аморфных пленок от концентрации крупных кластеров различных типов, представленных диффузными максимумами на дифракционных картинах. Индексы (hkl) для каждой из зависимостей $\sigma(C_{\text{cryst.clust.}})$ указаны на рисунке.

3.3. Магнитные свойства

Структурные изменения в кластерах приводят к качественному изменению магнитных свойств образцов уже в непосредственной близости от мишени. На рис. 8 представлены результаты измерений температурных зависимостей намагниченности в двух характерных точках, при средних расстояниях от мишени $L = 0.65$ см и $L = 1.25$ см, измеренные в режимах FC (после охлаждения в магнитном поле)

и ZFC (измерения после охлаждения в нулевом поле). Для образца $L = 0.65$ см при низких температурах наблюдается очевидное различие между кривыми FC и ZFC, что обычно характеризует наличие ферромагнитных (FM) взаимодействий в образцах. Слабый ферромагнетизм, свойственный крупным кластерам, наблюдается при $L < 1.3$ см и только в слабых полях (рис. 8, a). При $H > 1$ кОе разница в поведении FC и ZFC кривых быстро исчезает с увеличением поля (рис. 8, b).

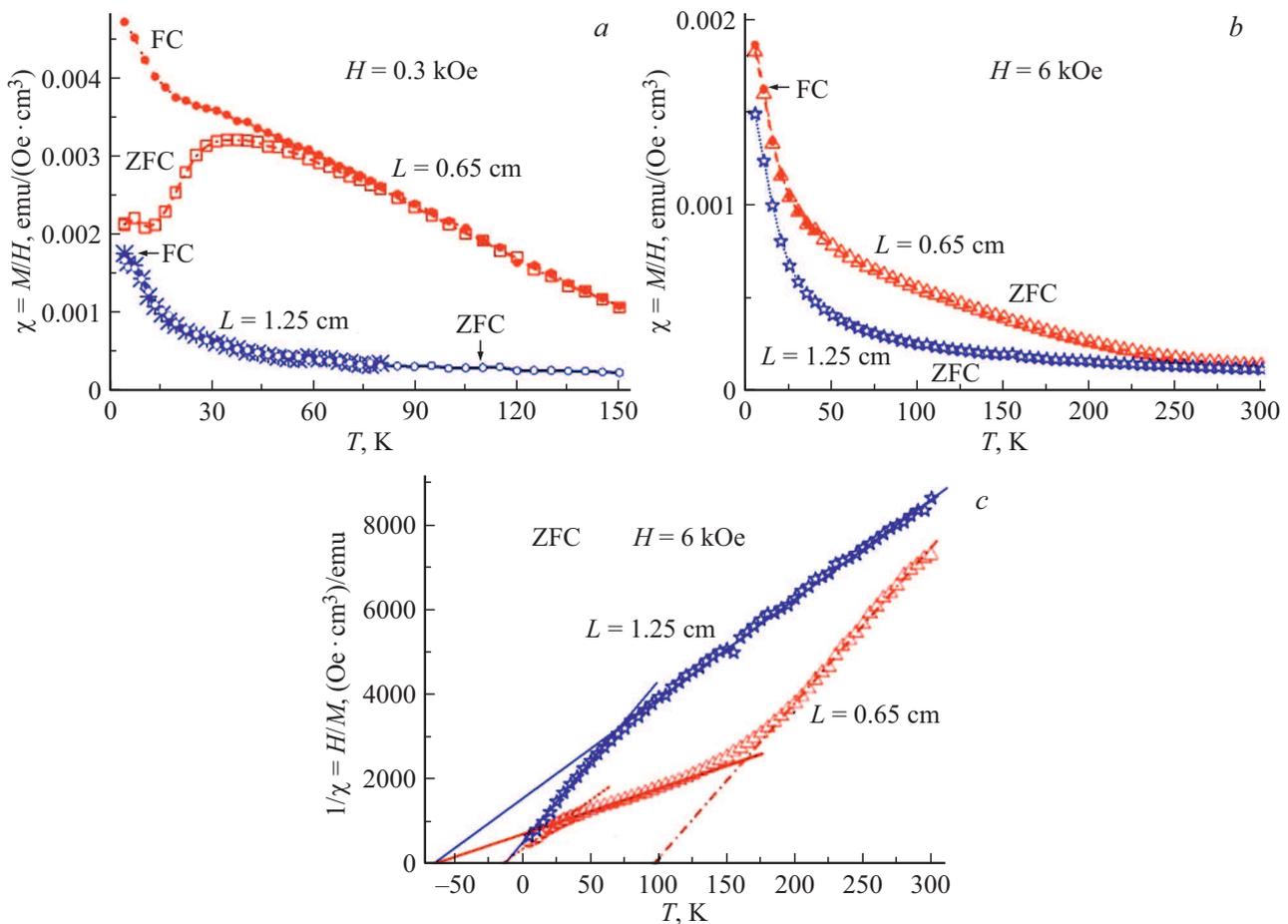


Рис. 8. Температурные зависимости магнитной восприимчивости образцов $L = 0.65$ см и $L = 1.25$ см в FC и ZFC режимах при $H = 0.3$ кОе (а) и $H = 6$ кОе (б). (с) — температурные зависимости обратной магнитной восприимчивости.

При $L < 1$ см магнитная восприимчивость образцов в слабых полях существенно меняется с полем, а начиная с $L = 1.25$ см величина χ уже не зависит от поля. Температурные зависимости обратной магнитной восприимчивости, построенные в соответствии с законом Кюри–Вейса

$$\chi(T) = \frac{M}{H} = \frac{C}{T - \theta_p}, \quad (4)$$

позволяют выявить их отклонения от закона Кюри. Для образца $L = 0.65$ см характерны 2 значения θ_p . Одно ($\theta_p = 100$ К) очевидно характеризует ферромагнитную (FM) фазу. Другое состояние, с отрицательным значением $\theta_p = -60$ К указывает на явно антипараллельную ориентацию локальных магнитных моментов и характеризует основную антиферромагнитную (AFM) фазу (рис. 8, с). Для образца с $L = 1.25$ см также наблюдаются 2 значения θ_p , но оба отрицательные. Одно ($\theta_p = -60$ К) характеризует матричную AFM-фазу и совпадает со значением для предыдущего образца. Другое ($\theta_p = -10$ К) указывает на слабую тенденцию к антипараллельной ориентации магнитных моментов и относится к диэлектрическим кластерам. Это является

прямым следствием преобладания ионов Mn^{3+} в образце $L = 1.25$ см за счет последовательного превращения части ионов Mn^{4+} в Mn^{3+} при их движении от мишени.

В парамагнитном состоянии исследуемых образцов (при $L > 1.2$ см) разница между FC- и ZFC-кривыми не проявляется не только в сильных полях (рис. 8, б), но и в слабых полях (рис. 8, а); при любых температурах измерений наблюдается свойственная парамагнетикам линейная зависимость намагниченности от поля.

3.4. Оптические свойства

Оптические спектры аморфных пленок демонстрируют наличие двух групп электронных состояний, участвующих в оптических переходах (рис. 9). Одна, при $\hbar\omega < 1.5$ эВ, лучше выявляющаяся в спектрах отражения (рис. 9, б), связана с состояниями, обусловленными наличием ионов Mn^{3+} и Mn^{4+} , ответственных за проводящие и магнитные свойства образцов; область $\hbar\omega > 1.7$ эВ определяет, в основном, оптические спектры основной матрицы [28,29].

Спектры оптического пропускания многофазных систем, для которых имеется не один край поглощения,

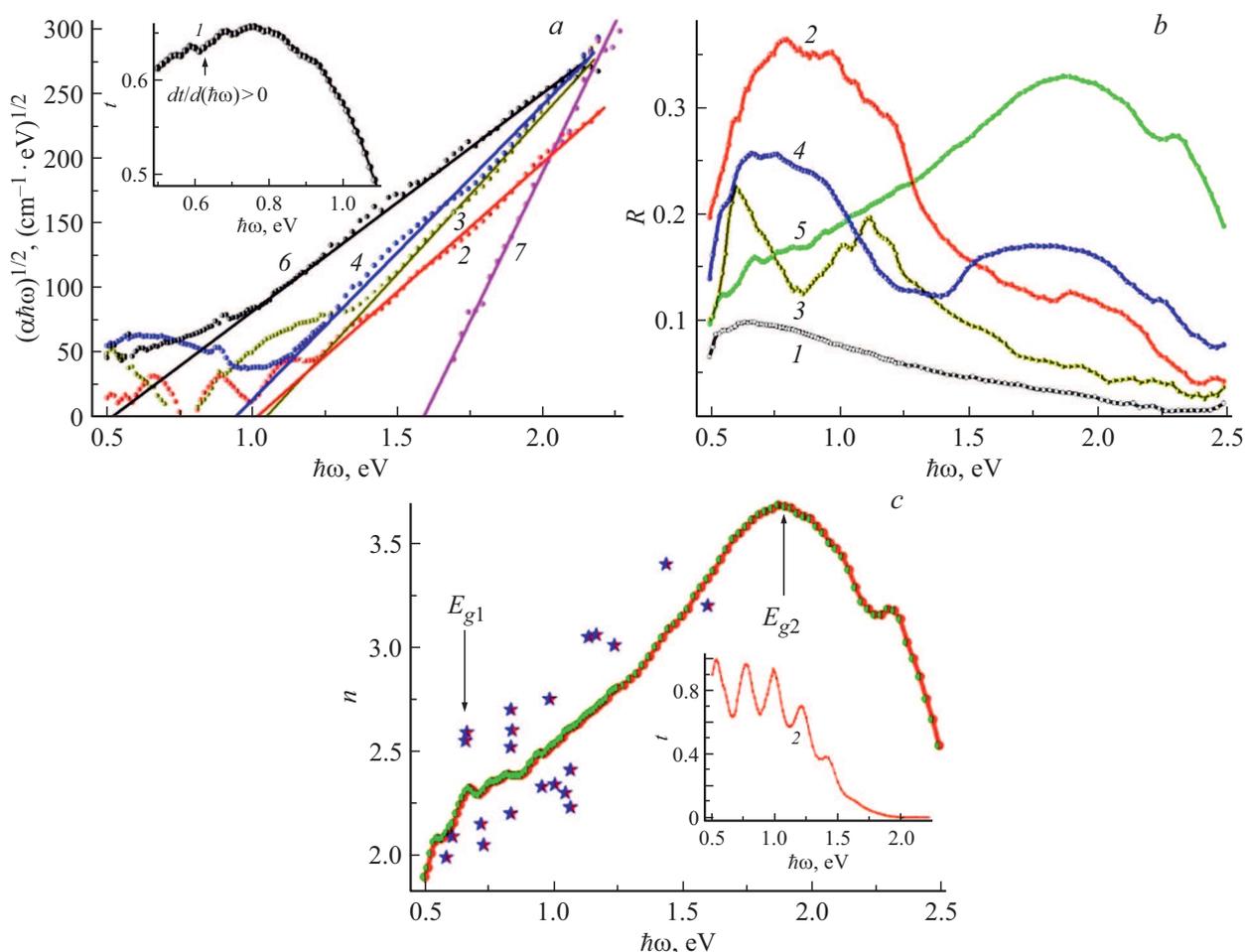


Рис. 9. Оптические спектры аморфных образцов LaSrMnO : *a* — спектры $(\alpha\hbar\omega)^{1/2} = f(\hbar\omega)$, полученные с использованием соотношения Тауца (5); *b* — спектры отражения, и *c* — спектры преломления. L , см: 1 — 0.65; 2 — 1.25; 3 — 2.15; 4 — 2.45; 5 — 3.95; 6 — 3.35; 7 — 4.85.

оказываются малоинформативными. В спектрах пропускания образцов с $L < 1$ см наблюдается участок, характеризующий поглощение свободными носителями заряда, где $dt/d(\hbar\omega) > 0$ (вставка к рис. 9, *a*), что связано обычно с наличием металлической проводимости, в нашем случае — локальной, реализующейся исключительно в кластерах. Оптические спектры всех остальных образцов с $L > 1$ см являются типичными для полупроводников и диэлектриков.

Спектры, относящиеся к обеим группам электронных состояний, достаточно обособлены и легко выделяются по их положению и характерной форме (рис. 9, *b*). Для образца $L = 2.15$ см широкий максимум на кривой $R(\hbar\omega)$ расщепляется на два узких максимума (рис. 9, *b*). Это является следствием усиления неоднородности образцов с уменьшением концентрации ионов Mn^{4+} и концентрационным перераспределением марганца: $\text{Mn}^{(3-4)+} = \alpha\text{Mn}^{(3-4)+} + \beta\text{Mn}^{3+}$, что проявляется в разделении второго гало (рис. 2, *c*). С усилением неоднородности в образце $L = 2.45$ см наблюдается уже обособление первого и второго гало на дифракционной

картине (рис. 4, *a*), а вклады проводящих и диэлектрических состояний в спектре отражения оказываются сопоставимы (рис. 9, *b*). В области малых энергий кванта ($\hbar\omega$) при движении от мишени наблюдается некоторое увеличение значений R до расстояний $L = 1.25$ см, где, в соответствии с максимальной электропроводностью образцов, коэффициенты отражения максимальны. С удалением от мишени, при $L > 1.25$ см, коэффициенты отражения при малых $\hbar\omega$ постепенно уменьшаются, в то же время увеличиваясь в интервале больших $\hbar\omega$, с ростом удельного сопротивления. В диэлектрической области, $\hbar\omega > 1.7$ eV, максимальное значение R реализуется при $L \approx 4$ см. Для образцов, удаленных от мишени, коэффициенты отражения в области малых $\hbar\omega$ существенно ниже по сравнению со значениями при больших $\hbar\omega$ (рис. 9, *b*).

Из-за взаимного влияния оптических переходов, связанных с разными фазами и дающих вклад в коэффициент поглощения в одном и том же спектральном интервале (это хорошо видно по спектрам отражения на рис. 9, *b*), выделить их в спектрах оптического погло-

шения, как правило, не удается, ограничиваясь определением некоторого эффективного значения оптической щели, полученного при усреднении экспериментальных данных. Эффективная оптическая ширина запрещенной зоны образцов $E_g = f(L)$ определялась с использованием универсального для аморфных полупроводников и диэлектриков соотношения Тауца [30]:

$$\alpha = B \frac{(\hbar\omega - E_g)^2}{\hbar\omega}, \quad (5)$$

где α — коэффициент поглощения, $B = \frac{4\pi\sigma_{\min}}{nC\delta E}$, E_g — оптическая ширина запрещенной зоны, δE — ширина зоны локализованных состояний и C — скорость света [30]. Величина B является одной из фундаментальных характеристик веществ с неупорядоченной структурой, составляя $(4-8) \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{eV}^{-1}$ [30]. Спектры поглощения получены при использовании известной связи между пропусканием (t), коэффициентами отражения (R) и поглощения (α) [31]:

$$t = \frac{(1-R)^2[1+(\lambda\alpha/4\pi n)^2]}{\exp(ad) - R^2 \exp(-ad)}, \quad (6)$$

где n — действительная часть коэффициента преломления и d — толщина образца.

Примеры поведения функции $(\alpha\hbar\omega)^{1/2} = f(\hbar\omega)$ приведены на рис. 9, а. Для образца, характеризуемого кривой б, основную роль в спектре играет фаза, определяющая электрические и магнитные свойства LaSrMnO. Напротив, кривая 7 характеризует, в основном, диэлектрическую матрицу, но дает несколько заниженные значения ширины щели из-за влияния туннельных переходов с участием проводящих кластеров в оптическом поглощении [2]. Об этом свидетельствуют существенно заниженные значения параметра B (см. формулу (5)).

Значения B ($3 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{eV}^{-1} \leq B \leq 2 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{eV}^{-1}$) меньше обычно наблюдающихся для веществ с неупорядоченной структурой ($B = (4-8) \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{eV}^{-1}$ [30]), что мы связываем с сильной неоднородностью образцов, в диэлектрической среде которых присутствуют кластеры с металлической проводимостью, и влиянием встроенных электрических полей на оптические переходы. Наиболее надежные данные о действительных значениях оптических щелей для многофазных образцов можно получить из измерений спектров преломления $n = n(\hbar\omega)$. По положениям максимумов функции $n(\hbar\omega)$ определяются значения оптической ширины запрещенной зоны и идентифицируется фазовый состав образцов [32–34]. Для исследуемых пленок, учитывая возрастающую роль диэлектрического состояния с удалением от мишени, спектр $n(\hbar\omega)$ можно найти, используя соотношения классической электродинамики. Как известно [33,35], коэффициент отражения R можно выразить через показатель преломления (n), магнитную проницаемость (μ) и показатель поглощения (k):

$$R_m = \frac{(n - \mu)^2 + k^2}{(n + \mu)^2 + k^2}. \quad (7)$$

Зависящие от частоты величины $n(\omega)$ и $k(\omega)$ определяют комплексную диэлектрическую проницаемость $\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2$, где $\varepsilon_1(\omega) = n^2 - k^2$ и $\varepsilon_2(\omega) = 2nk$. Значения n обычно получают из экспериментальных данных для ε [36]. В диэлектриках $\mu = 1$, $k = 0$, и тогда (1) упрощается

$$R_i = \frac{(n-1)^2}{(n+1)^2}, \quad (8)$$

откуда можно определить показатель преломления

$$n = \frac{1 + R^{1/2}}{1 - R^{1/2}}. \quad (9)$$

Согласно данным по электропроводности и оптическим свойствам образцов, с удалением от мишени ($L > 1 \text{ cm}$) происходит (постепенное и немонокотное) уменьшение σ и усиление роли диэлектрических свойств. Полного соответствия между этими данными нет, и поэтому интереснейшая проблема оказалась связана с выбором образца, пригодного для роли „идеального“ диэлектрика, в котором вклад проводящих состояний минимален. В качестве критерия пригодности мы искали максимальное соответствие с данными для коэффициента преломления, полученными независимо, по положению экстремумов на интерференционной картине, определяющихся только толщиной пленок (d) и показателем преломления (n). В этом случае, в спектрах прозрачности при длинах волн $\lambda_{\max} = 4nd/m$ ($m = 2, 4, 6, \dots$) наблюдаются максимумы, а при длинах волн $\lambda_{\min} = 4nd/m$ ($m = 1, 3, 5, \dots$) — минимумы. Проще и удобнее всего, показатель преломления, согласно [31], определяется по формуле

$$n = \frac{\lambda_m \lambda_{m-1}}{2d(\lambda_{m-1} - \lambda_m)}. \quad (10)$$

Полученные таким образом результаты показаны на рис. 9, с звездочками. Точность в определении положения экстремумов в спектрах невелика, особенно если они попадают в область края поглощения, однако полученные данные для $n(\hbar\omega)$, мало пригодные для самостоятельного использования (см. звездочки на рис. 9, с), хорошо выполняют контрольную функцию. Наилучшее соответствие данных для $n(\hbar\omega)$, полученных по формуле (10), с результатами обработки экспериментальных спектров $R(\hbar\omega)$ по соотношению (9) достигнуто для образца $L = 3.95 \text{ cm}$, для которого наблюдается предельно возможное структурно упорядоченное состояние с максимальной интенсивностью когерентного рассеяния (рис. 1, с).

3.5. Модуляция кластеризованного потока ионно-звуковой волной

Все параметры образцов изменяются немонокотно с удалением от мишени (рис. 1, 10), что обусловлено модуляцией потока частиц ионно-звуковой волной. Согласно периодическим изменениям параметров с изменением L , длина волны $\lambda = 0.82 \mp 0.1 \text{ cm}$. При частоте

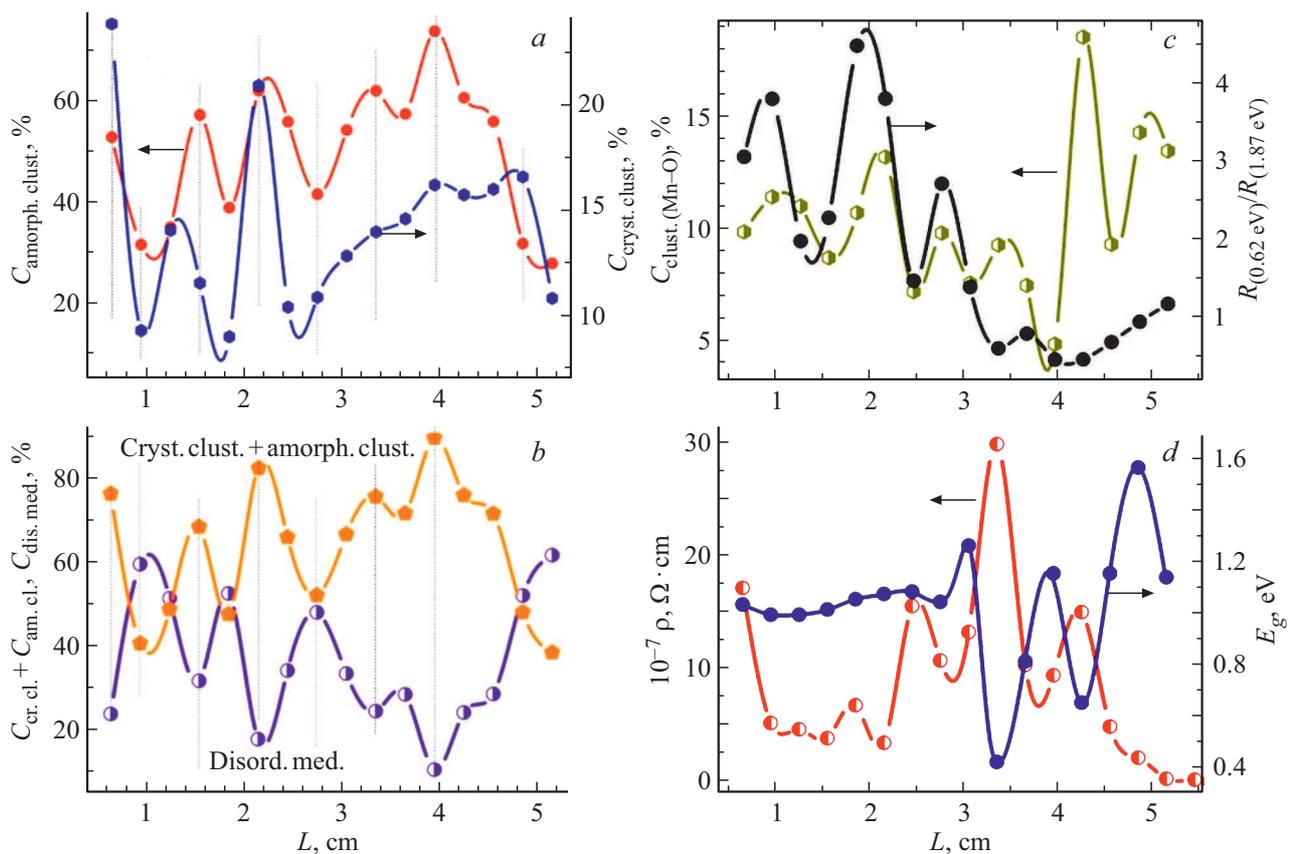


Рис. 10. Изменение параметров образцов с расстоянием от мишени: *a* — концентраций крупных ($C_{cryst.clust.}$) и мелких ($C_{amorph.clust.}$) кластеров; *b* — суммарной концентрации кластеров ($C_{cryst.clust.} + C_{amorph.clust.}$) и доли неупорядоченной межкластерной среды ($C_{dis.med.}$); *c* — концентрации кластеров, упорядоченных в системе плоскостей Mn–O, и соотношения коэффициентов отражения $R(0.62\text{ eV})/R(1.87\text{ eV})$; *d* — оптической ширины запрещенной зоны E_g в сравнении с изменениями удельного сопротивления ρ ($T = 293\text{ K}$).

колебаний 28 kHz [21] скорость ее распространения в магнетронной плазме $v = 228 \pm 29\text{ m/s}$.

Распределения вдоль потока концентраций крупных (кристаллических) кластеров и мелких кластеров, содержащих основную долю ионов Mn^{3+} и Mn^{4+} и формирующих гало на дифракционных картинах образцов, демонстрируют качественное подобие (рис. 10, *a*), тем самым показывая, что логика, изложенная в разделе 3.2, и методика обработки экспериментальных данных по структуре и электропроводности образцов (см. результаты на рис. 7), соответствуют реальности и оказываются оправданными. Изменения концентрации неупорядоченной межкластерной среды с L , как и следовало ожидать, имеют противоположный характер по сравнению с изменениями суммарной концентрации кластеров (рис. 10, *b*).

Сопоставляя концентрацию кластеров, содержащих ионы марганца, с соотношением коэффициентов отражения $R(\hbar\omega = 0.62\text{ eV})/R(\hbar\omega = 1.87\text{ eV})$ (рис. 10, *c*), видим соответствие в поведении этих параметров для первой половины пробега частиц ($L < 2.8\text{ cm}$). Это является демонстрацией связи плотности состояний при малых энергиях кванта (в окрестности $\hbar\omega \sim 0.62\text{ eV}$) с ионами марганца Mn^{3+} и Mn^{4+} . С удалением от мишени,

при $L > 2.8\text{ cm}$, картина меняется на противоположную: максимумам в концентрации кластеров соответствуют минимумы коэффициента отражения при $\hbar\omega = 0.62\text{ eV}$, характеризующего проводящие состояния образцов. Такое поведение кривых с охлаждением потока и уменьшением энергии ионов при удалении пробных образцов от мишени является еще одним свидетельством смены смешанных состояний марганца, Mn^{3+} и Mn^{4+} , в пользу Mn^{3+} с увеличением L . Это подтверждается наличием соответствующих экстремумов на зависимости $\rho = f(L)$, см. рис. 10, *d*).

На рис. 10, *d* показаны изменения эффективной оптической ширины запрещенной зоны $E_g = f(L)$, зависящей от основной матрицы, вместе с поведением удельного сопротивления образцов $\rho = f(L)$. Для $L < 2.7\text{ cm}$ связи между зависимостями $E_g = f(L)$ и $\rho = f(L)$ нет, поскольку величина ρ лимитируется прыжковой проводимостью, зависящей от концентрации ионов Mn^{3+} и Mn^{4+} [20]. При $L > 2.8\text{ cm}$ начинают преобладать электронные состояния, ответственные за диэлектрические свойства образцов, и связь между ρ и E_g становится более определенной: рост E_g сопровождается уменьшением ρ (рис. 10, *c*). Это обусловлено взаимным

влиянием Mn- и La-подрешеток: упорядочение Mn–O-подрешетки в кластерах с уменьшением концентрации ионов Mn^{4+} вызывает рост удельного сопротивления образцов (см. схему на рис. 6) и разупорядочение структуры основной матрицы ((La,Sr)–O), которое, в свою очередь, сопровождается уменьшением E_g . В результате получаем необычную для полупроводников и диэлектриков с неупорядоченной структурой зависимость — рост ρ с уменьшением E_g (рис. 10, *d*). И, наоборот, упорядочение атомов в основной подрешетке кластеров приводит к увеличению E_g , вызывая разупорядочение в Mn–O-подрешетке, которое и является причиной снижения величины ρ .

4. Обсуждение результатов

Интерпретация представленных результатов существенно облегчается, если использовать импульсный режим распыления. За время импульса ($\tau \approx 3 \cdot 10^{-3}$ s) ионно-звуковая волна может распространяться на расстояние до 70 см, что более чем на порядок превышает размер области (~ 6 см), в которой поток ослабляется на 3 порядка: толщина пленки уменьшается от $2.65 \cdot 10^4$ Å при $L = 0.5$ см до ~ 40 Å при $L = 6$ см. Это значит, что процесс распыления мишени и движение частиц вещества в плазме, сопровождающиеся генерацией ионно-звуковой волны (рис. 1, 10), реализуется для каждого из импульсов независимо от количества предшествующих циклов.

При значительной амплитуде колебаний параметров образцов (рис. 1, 10), неоднократные измерения зависимости толщины пленок h от расстояния до мишени L (рис. 1, *b*) показали, что в разбросе точек, несколько превышающем ошибку измерений и характеризующем отклонение от экспоненты $h \sim \exp(-L/L_0)$, невозможно выделить регулярные колебания $h(L)$, поскольку основная часть потока, представляющая, главным образом, электро-нейтральные частицы, в этом не участвует, и наблюдающиеся колебания действительно обусловлены колебаниями ионов марганца в плазме, определяющих параметры кластеризованных образцов.

Время прохождения частицами расстояния, соответствующего длине пробега (~ 6 см), оказывается порядка 10^{-4} s, поэтому трудно ожидать, что за столь малые времена (химического) взаимодействия между атомами (ионами) распыленного вещества при их движении от мишени возможно за один импульс формирование крупных (~ 300 – 400 Å) кластеров. В этом случае следует ожидать образование малых атомных группировок, а основной рост кластеров с устойчивой структурой связан с процессами на подложке. Таким образом, образование кластеров в аморфных пленках LaSrMnO отчетливо разделяется на 2 стадии.

На первой происходит формирование в плазме докластерных группировок малого размера при значительном воздействии на этот процесс ионно-звуковой волны.

Первые попытки выявления малых атомных группировок в магнетронной плазме были связаны с анализом изменения толщины пленок с удалением от мишени, $h = f(L)$. Экспоненциальная зависимость h от L реализуется в предельном случае невзаимодействующих атомов. Согласно с экспериментом (рис. 1, *b*) на первый взгляд, характеризует отсутствие кластеризации плазмы: формирование любых группировок должно приводить к изменениям в механизмах рассеяния частиц и отклонению от зависимости (1), однако этого не наблюдается. В то же время, оценки показали, что доля распыленных атомов (ионов) в плазме не превышает 15–20% вблизи мишени и 5% при $L \approx 1$ см; их распределение лимитируется, в основном, столкновениями с атомами (ионами) аргона и кислорода, концентрация которых составляет более 80% от полной концентрации частиц в плазме. Поэтому взаимные столкновения атомов (ионов), выбитых из мишени, не оказывают заметного влияния на их распределение, и, следовательно, сохранение экспоненциальной зависимости h от L не может служить доказательством отсутствия кластеризации плазмы. Наоборот, зависимость (1) косвенно свидетельствует о начале формирования кластеров: чтобы реализовалась экспоненциальная зависимость h от L при независимом движении атомов, необходимо обеспечить независимость коэффициента ξ_i от сорта атомов. При существенной разнице в атомных весах лантана, стронция и марганца это невозможно, и поэтому очевидно, что в движении потока принимают участие более сложные комплексы, начиная уже с небольших расстояний от мишени.

Чтобы движущиеся атомы вступили между собой в химическое взаимодействие в процессе столкновений, необходимо, чтобы разница их кинетических энергий не превышала энергию связи. После многочисленных актов разрушения и воссоздания комплексов из них вырастают докластерные группировки атомов малого размера, $D < 10$ – 20 Å. Наиболее устойчивыми оказываются группировки стехиометрического состава, свойственного распыляемой мишени.

Полученные результаты весьма рельефно выявили роль ионов марганца и изменений в их зарядовом состоянии $Mn^{4+} \Rightarrow Mn^{3+} \Rightarrow Mn^{2+}$, определяющих практически все наблюдающиеся изменения в структуре и свойствах образцов. Ионно-звуковые колебания реализуются в широком спектре частот [21], поскольку в плазме присутствует большое количество разных частиц с различными массами и зарядом. Однако, судя по распределению различных параметров аморфных образцов вдоль потока (рис. 1, 6, 10), длина волны во всех случаях остается, в пределах 10%, постоянной, что меньше возможной ошибки измерений. Для нашего случая только ионы марганца могут оказывать столь сильное влияние как на структуру образцов, так и на их электронные, оптические и магнитные свойства.

Интенсивность когерентного рассеяния рентгеновского излучения, характеризующего концентрацию кластеров в аморфных пленках, растет с L (рис. 1, *c*), пря-

мо указывая на увеличение вероятности формирования атомных группировок в плазме и усиление кластеризации потока с уменьшением энергии частиц при удалении от мишени. Из рис. 1, *c* видно, что с уменьшением энергии частиц, с изменением L от 1 до 4 см, величина I_{coh}/I_{incoh} , определяющая эффективность кластеризации пленок, увеличивается в 30–50 раз. Это легко реализуется в плазме при столкновениях частиц, но совершенно невозможно на подложке, где должна наблюдаться прямо противоположная картина: обычно формирование упорядоченных структур облегчается с увеличением энергии частиц, поступающих в зону роста. Наиболее ярко это проявляется в образцах, осажденных вблизи мишени, где еще велика энергия частиц, определяющая высокую диффузионную подвижность атомов (ионов), что способствует перестройке локальных атомных групп с неправильными связями и приводит к формированию наиболее крупных кластеров и росту фрактальных структур. Следует также отметить, что при $L = 3.95$ см возможен рост весьма крупных кластеров, $D = 400$ Å (рис. 5, *c*) при их высокой концентрации (рис. 5, *g*), что возможно лишь при наличии в осаждающемся на подложке потоке уже сформированных в плазме малых атомных группировок, но абсолютно исключается, если на подложку поступает поток в виде отдельных атомов (ионов).

Согласно результатам, представленным в разделах 3.1–3.4, пространство, в котором распространяется поток, можно разделить на 4 части. Вблизи мишени ($L < 1$ см), где собственное магнитное поле магнетрона блокирует проникновение электронов к мишени [16] и сохраняется концентрация ионов Mn^{4+} , атомный порядок и свойства образцов определяются формированием фрактальных структур [25], что возможно при высокой концентрации кластеров в плазме. В окрестности $L \approx 1.2$ см формируется область с минимальной концентрацией кластеров, для которой величины $I_{coh}/I_{incoh} = f(L)$ и $\rho = f(L)$ минимальны (рис. 1, *c*, 10, *c*) и характеризуется ярко выраженной интерференционной картиной в спектрах пропускания (вставка к рис. 9, *c*), указывая на высокую однородность образцов [30].

С уменьшением энергии частиц вероятность образования химических связей между атомами (ионами) возрастает, усиливая кластеризацию плазмы. Однако формирование атомных группировок ограничивается уменьшением концентрации частиц в движущемся потоке. Поэтому и концентрация кластеров в пленках, определяемая величиной I_{coh} , должна иметь максимум в зависимости $I_{coh}(L)$. Максимальное значение функции $I_{coh}/I_{incoh} = f(L)$ реализуется при $L \approx 4$ см (рис. 1, *c*), где полная концентрация кластеров достигает 80–90%.

В интервале $1.5 < L < 4$ см 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 Mn^{4+}).

В конце пробега, где высока вероятность появления двухвалентных ионов марганца, наблюдается катастрофическое разупорядочение структуры образцов со снижением величины I_{coh}/I_{incoh} от 11 при $L = 3.95$ см до 0.4 при $L = 5.15$ см (рис. 1, *c*) и резким уменьшением величины ρ (рис. 10, *d*). На дифракционных картинах этих образцов имеются групповые, по 2–3–4 рядом расположенные максимумы во втором гало, где обязательно присутствуют отражения типа $(h0l)$ с участием проводящих цепочек $\dots Mn^{2+}-Mn^{3+}-Mn^{2+}-Mn^{3+} \dots$, параллельных кристаллографической оси OY (рис. 4, *d*) и подобных магнитным цепочкам $\dots Mn^{3+}-Mn^{4+}-Mn^{3+}-Mn^{4+} \dots$ [38,39].

Атомные комплексы $LaSrMnO$ малого размера с различной массой и зарядом непосредственно выявляются в низкочастотной части ($F = 3-20$ kHz) спектра колебаний [21]. Параметры таких группировок можно было бы найти, используя полученные авторами [37] дисперсионные соотношения для пылевой плазмы и спектр колебаний [21], однако имеющихся данных для этого пока недостаточно. При самой грубой оценке на основе результатов [37] можно лишь утверждать, что размер образующихся в плазме группировок не превышает 20 Å. Кроме простейших комплексов из нескольких атомов, связанных с кислородом, и докластерных группировок, уже представляющих основные структурные элементы мишени, в плазме присутствуют отдельные атомы и 8 типов ионов (3 относятся к ионам Ag^+ , O^+ , O_2^+ , и 5 — к ионам $LaSrMnO$). Легкие ионы рабочих газов формируют высокочастотную ветвь колебаний [21].

При малых временах взаимодействия частиц в магнетронной плазме ($< 10^{-4}$ с) перестройка поверхностных связей в образующихся малых группировках атомов не успевает реализоваться. Поэтому данные формирования имеют значительную поверхностную энергию и связанную с этим высокую реакционную способность [16]. При большом количестве оборванных связей и высокой химической активности это приводит к их беспрепятственному присоединению к уже осажденным на подложке группировкам, вызывая рост все более крупных кластеров без образования характерных поверхностей раздела. Таким образом, основной рост кластеров реализуется на подложке, даже при отсутствии у нее кристаллического поля, но, как показали описанные результаты, при генетическом влиянии на их структуру докластерных группировок, формирующихся в плазме. Ионно-звуковая волна определяет тип, качество, структуру, зарядовое состояние и пространственное распределение частиц, поступающих на подложку, не влияя на сам процесс роста аморфных пленок. Крупные кластеры с устойчивым трехмерным атомным порядком образуются только вблизи мишени. Объединяясь во фрактальные структуры, они показывают наличие металлической проводимости и ферромагнетизма.

5. Заключение

Мы показали, что в магнетронной плазме при осаждении потока на стекле аморфные пленки LaSrMnO формируются на основе докластерных атомных группировок малого масштаба, которые, благодаря высокой химической активности, превращаются в устойчивые кластеры размером до нескольких сотен Ангстрем с промежуточным атомным порядком. Содержащиеся в потоке отдельные атомы (ионы) и простейшие атомные комплексы из двух-трех атомов образуют неупорядоченную межкластерную среду, из которой со временем, уже в процессе роста на стеклянной подложке, могут формироваться кластеры меньших размеров.

Представленные результаты наглядно иллюстрируют процесс кластеризации магнетронной плазмы при распылении мишени $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$. Установлено, что наличие разновалентных ионов марганца стимулирует генерацию в плазме ионно-звуковой волны, вызывающей, в свою очередь, модуляцию потока частиц. Выявлено, что основные изменения структуры и свойств образцов связаны с изменениями в зарядовых состояниях ионов марганца.

Анализ пространственных изменений структуры аморфных слоев, их электрических и оптических свойств, характеризующих кинетику формирования кластеров, предоставляет не известные ранее возможности для диагностики магнетронной плазмы.

Мы показали, что при осаждении движущегося от мишени потока частиц на расстояние до 6 см на стеклянной подложке реализуется весь возможный спектр структурных и электронных состояний манганитов; результаты этих исследований могут быть полезны для технологии эпитаксиальных пленок, в частности, при выборе оптимальных зон роста.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] V.D. Okunev, N.N. Pafomov, V.M. Svistunov, S.J. Lewandowski, P. Gierłowski, W. Kula. *Physica C* **262**, 75 (1996).
- [2] V.D. Okunev, Z.A. Samoilenko, V.M. Svistunov, A. Abaloshev, E. Dynowska, P. Gierłowski, A. Klimov, S.J. Lewandowski. *J. Appl. Phys.* **85**, 7282 (1999).
- [3] J.M.D. Coey, M. Viret, S. von Molnar. *Adv. Phys.* **48**, 167 (1999).
- [4] V.D. Okunev, R. Szymczak, M. Baran, H. Szymczak, P. Gierłowski. *Phys. Rev. B* **74**, 014404 (2006).
- [5] В.Д. Окунев, З.А. Самойленко, R. Szymczak, S.J. Lewandowski. *ЖЭТФ* **128**, 150 (2005).
- [6] В.Д. Окунев, S.J. Lewandowski, R. Szymczak, H. Szymczak, Т.А. Дьяченко, В.А. Исаев, Ю.М. Николаенко, А. Abal'oshev, P. Gierłowski, H. Bielska-Lewandowska. *Письма в ЖТФ* **38**, 63 (2012).
- [7] J.M.D. Coey, S.A. Chambers. *MRS Bull.* **33**, 1053 (2008).
- [8] L.P. Gor'kov, V.Z. Kresin. *Phys. Rep.* **400**, 3, 149 (2004).
- [9] E.L. Nagaev. *Phys. Rep.* **346**, 387 (2001).
- [10] T. Venkatesan, X.D. Wu, R. Muenchausen, A. Pique. *MRS Bull.* **17**, 54 (1992).
- [11] V.D. Okunev, Z.A. Samoilenko, A. Abal'oshev, I. Abal'osheva, P. Gierłowski, A. Klimov, S.J. Lewandowski, V.N. Varyukhin, S. Barbanera. *Phys. Rev. B* **62**, 696 (2000).
- [12] V.D. Okunev, Z.A. Samoilenko, A. Abaloshev, P. Gierłowski, A. Klimov, S.J. Lewandowski. *Appl. Phys. Lett.* **75**, 1949 (1999).
- [13] Э.Л. Нагаев. *УФН* **166**, 833 (1996).
- [14] Б.М. Смирнов *УФН* **167**, 1169 (1997).
- [15] Е.И. Бурьлин, А.А. Веселов, А.Г. Веселов, А.С. Джумалиев, С.Н. Иванов, О.А. Кирясова. *Письма в ЖТФ* **26**, 31 (2000).
- [16] П.В. Каштанов, Б.М. Смирнов, Р. Хипплер. *УФН* **177**, 473 (2007).
- [17] О.К. Alexeeva, V.N. Fateev. *Int. J. Hydrogen Energy* **41**, 3373 (2016).
- [18] А.Х. Абдуев, А.К. Ахмедов, А.Ш. Асваров, Н.М. Алиханов, Р.М. Эмиров, А.Э. Муслимов, В.В. Беляев. *Кристаллография* **62**, 130 (2017).
- [19] О.Б. Гусев, Ю.С. Вайнштейн, Ю.К. Ундалов, О.С. Ельцина, И.Н. Трапезникова, Е.И. Теруков, О.М. Сресели. *Письма в ЖЭТФ* **94**, 402 (2011).
- [20] M. Vaidulych, J. Hanuš, J. Kousal, S. Kadlec, A. Marek, I. Khalakhan, A. Shelemin, P. Solař, A. Choukourov, O. Kylián, H. Biederman. *Plasma Proc. Polymers* **16**, 1900133 (2019).
- [21] В.Д. Окунев, З.А. Самойленко, Ю.М. Николаенко, Т.А. Дьяченко, А.С. Корнеевец, Е.И. Пушенко. *Письма в ЖТФ* **46**, 47 (2020).
- [22] В.Д. Окунев, S.J. Lewandowski, R. Szymczak, H. Szymczak, Т.А. Дьяченко, В.А. Исаев, Ю.М. Николаенко, А. Abal'oshev, P. Gierłowski, H. Bielska-Lewandowska. *Письма в ЖТФ* **38**, 63 (2012).
- [23] В.В. Владимиров, А.Ф. Волков, Е.З. Мейлихов. *Плазма полупроводников. Атомиздат, М.* (1979). 256 с.
- [24] Б.Б. Кадомцев. *Коллективные явления в плазме. Наука, М.* (1988). 304 с.
- [25] V.D. Okunev, Z.A. Samoilenko, H. Szymczak, R. Szymczak, V.V. Burkhovetski, S.J. Lewandowski. *J. Appl. Phys.* **113**, 164309 (2013).
- [26] V.D. Okunev, Z.A. Samoilenko, N.N. Pafomov, A.L. Plehov, R. Szymczak, H. Szymczak, S.J. Lewandowski. *Phys. Lett. A.* **373**, 894 (2009).
- [27] Б.И. Шкловский, А.Л. Эфрос. *Электронные свойства легированных полупроводников. Наука, М.* (1979). 416 с.
- [28] В.Д. Окунев, З.А. Самойленко, Т.А. Дьяченко, R. Szymczak, S.J. Lewandowski, H. Szymczak, M. Baran, P. Gierłowski. *ФТТ* **46**, 1831 (2004).
- [29] Jun Jiang, Qing-Ming Chen, Xiang Liu. *Current Appl. Phys.* **18**, 200 (2018).
- [30] Н. Мотт, Э. Дэвис. *Электронные процессы в некристаллических веществах. Мир, М.* (1982). 662 с.
- [31] Ю.И. Уханов. *Оптические свойства полупроводников. Наука, М.* (1977). 366 с.

- [32] В. Velický. Czech. J. Phys. **11**, 787 (1961).
- [33] А.И. Ансельм. Введение в теорию полупроводников. Наука, М. (1978). 618 с.
- [34] В.Д. Окунев, Т.А. Дьяченко, В.В. Бурховецкий. ФТТ **59**, 1583 (2017).
- [35] М. Garbuny. Optical Physics. Academic Press, N.Y. and London (1965). 496 с.
- [36] I. Vozovic. Phys. Rev. B **42**, 1969 (1990).
- [37] W.D. Suranga Ruhunusiri, J. Goree. Phys. Plasmas **21**, 053702 (2014).
- [38] М.Ю. Каган, К.И. Кугель. УФН **171**, 577 (2001).
- [39] M.B. Salamon, M. Jaime. Rev. Mod. Phys. **73**, 583 (2001).

Редактор К.В. Емцев