

Министерство образования и науки  
Донецкой Народной Республики  
Государственное учреждение  
«Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина»  
Министерство образования и науки  
Луганской Народной Республики  
Государственное образовательное учреждение высшего профессионального  
образования Луганской Народной Республики  
«Луганский национальный университет имени Тараса Шевченко»

На правах рукописи

Тихий Александр Александрович

**ОПТИЧЕСКИЕ И РЕЗИСТИВНЫЕ СВОЙСТВА НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКИХ МАГНИТНЫХ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ МАНГАНИТ-ЛАНТАНОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ**

01.04.07 - физика конденсированного состояния

**Диссертация**  
на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:  
кандидат физико-математических наук,  
доцент, старший научный сотрудник  
Жихарев И.В.

*Идентичность  
всех экземпляров  
диссертации  
заверено*

*Членский секретарь  
диссертационного  
совета А 01.015.01*

*Жар* / *Т.Н. Тарасенко* Донецк – 2018

*Подпись Т.Н. Тарасенко  
заверено,  
зам. директора ГУ ДНР  
по научной работе*



## Оглавление

<b>Введение .....</b>	<b>5</b>
<b>Глава 1. Структура, оптические, электрические и магнитные свойства манганитов .....</b>	<b>13</b>
1.1. Кристаллическая структура манганитов.....	14
1.2. Ион марганца в кристаллическом поле.....	16
1.3. Электронные состояния в манганитах .....	18
1.3.1. Перенос заряда в $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ . Двойной обмен.....	18
1.3.2. Роль ян-теллеровских деформаций .....	20
1.3.3. Полярон малого радиуса .....	21
1.3.4. Оптические переходы в $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ .....	22
1.4. Магнитные свойства манганитов лантана .....	25
1.5. Разделение фаз и связанные с ними эффекты .....	27
1.5.1. Электронное разделение фаз .....	28
1.5.2. Магнитопримесное разделение фаз .....	29
1.5.3. Природа разделения фаз в замещенных манганитах .....	30
1.6. Электрические свойства .....	32
1.7. Колоссальное отрицательное магнитосопротивление .....	35
1.8. Влияние содержания кислорода на электрические и магнитные свойства твердых растворов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ .....	36
1.9. Тонкие пленки манганитов.....	39
1.9.1. Получение пленок .....	39
1.9.2. Эпитаксиальные плёнки .....	41
1.9.3. Поликристаллические плёнки .....	44
<b>Глава 2. Поляризованный свет в слоистых средах. Эллипсометрия .....</b>	<b>49</b>
2.1. Поляризованный свет. Эллипс поляризации.....	49
2.2. Отражение и преломление электромагнитных волн в многослойных проводящих структурах.....	50
2.3. Расчёт оптического пропускания .....	53

2.4. Связь показателя преломления с химическим составом и структурой вещества .....	55
2.5. Эллипсометрия .....	56
2.5.1. Эллипсометрические углы. Основное уравнение эллипсометрии.....	57
2.5.2. Прямая задача эллипсометрии.....	58
2.5.3. Обратная задача эллипсометрии и методы её решения.....	59
2.5.4. Методы измерения эллипсометрических углов.....	62
<b>Глава 3. Разработка специализированных методик решения обратной задачи эллипсометрии.....</b>	<b>68</b>
3.1. Модифицированный метод Малина-Ведама .....	68
3.2. Обобщение модифицированного метода Малина-Ведама для решения обратной задачи эллипсометрии в случае многослойных и сильнопоглощающих систем .....	71
3.3. Использование информации о величине оптического пропускания для повышения однозначности решения обратной задачи эллипсометрии минимизационными методами .....	76
3.4. Моделирование поверхности .....	81
Заключение .....	89
<b>Глава 4. Влияние режимов напыления и термообработки на оптические, магнитные и магниторезистивные свойства тонких плёнок манганитов .....</b>	<b>90</b>
4.1. Эксперимент .....	90
4.1.1. Образцы.....	90
4.1.2. Измерение оптических, магнитных и магниторезистивных свойств.....	92
4.2. Оптические свойства.....	97
4.3. Оценка степени кислородного дефицита LSMO-плёнок по величине показателя преломления .....	103
4.4. Магнитные и магниторезистивные свойства .....	107

4.5. Заключение.....	113
<b>Заключение.....</b>	<b>115</b>
<b>Список сокращений и условных обозначений .....</b>	<b>117</b>
<b>Список литературы.....</b>	<b>121</b>

## Введение

**Актуальность темы.** Соединения семейства манганитов представляют интерес, как с фундаментальной, так и с прикладной точки зрения. Присущие им свойства колоссального магнитосопротивления, спиновой поляризации носителей заряда, а также многофазная диаграмма делают перспективным применение тонких плёнок манганитов в качестве высокочувствительных датчиков температуры и магнитного поля, как компонентов ячеек памяти и устройств спинтроники [1].

Эпитаксиальные плёнки  $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$  (LSMO) проявляют максимальный магнито- и терморезистивный эффект при температурах, близких к комнатной, при этом типичные значения проводимости указанных плёнок находится в диапазоне удобном для практических применений. В то же время поликристаллические плёнки, обладают большей величиной совокупного магниторезистивного эффекта, а также характеризуются дополнительным параметром – размером зерна, оказывающим существенное влияние на их свойства.

Изучение оптических свойств тонких плёнок манганитов позволяет бесконтактно получать информацию как об электронных состояниях последних, так и о геометрических параметрах плёнок.

Среди методов исследования оптических свойств тонких плёнок эллипсометрия отличается широкими возможностями и наибольшей чувствительностью. В частности, она является практически единственным неразрушающим бесконтактным оптическим методом, позволяющим определять толщины пленок менее половины длины волны зондирующего излучения [2-6]. Однако для эффективного применения эллипсометрии необходимо учитывать специфику исследуемых объектов и способа измерений, что делает актуальной адаптацию приёмов и методов интерпретации результатов эллипсометрических измерений (решения обратной задачи эллипсометрии) к конкретным классам исследуемых покрытий.

**Степень научной проработанности темы.** В 1950 г. Йонкер и Ван Сантен при легировании щелочноземельными элементами исходно диэлектрических марганцевых перовскитов  $\text{LaMnO}_3$  обнаружили корреляцию между появлением электропроводности и ферромагнетизма (ФМ).

Первой успешной попыткой объяснить возникновение проводимости и магнитосопротивления в допированных манганитах стала теория двойного обмена Зинера (ДО) [7, 8], которая показала исключительную роль цепочек  $\text{Mn}^{3+} - \text{O}^{2-} - \text{Mn}^{4+}$  в формировании уникальных свойств допированных манганитов. В дальнейшем эта теория была дополнена учётом ян-теллеровского (ЯТ) характера иона  $\text{Mn}^{3+}$  и представлениями о носителях заряда как о заряженных магнитоупругих поляронах. Помимо прочего, на основании эти представлений описана зонная структура и спектры оптической проводимости манганитов [9].

Масштабные исследования тонких плёнок манганитов в конце прошлого, начале нынешнего века показали существенные отличия их свойств от свойств массивных образцов. Причём, эти отличия тесно связаны как с материалом подложки, так и с технологией получения. Таким образом, имеется большое многообразие сочетаний материалов и технологий, интересных для изучения.

Эллипсометрический метод исследования тонкоплёночных покрытий известен с начала прошлого века, однако его распространение долгое время было ограничено большим количеством рутинных вычислений, необходимых для интерпретации результатов измерений. На сегодняшний день разработано немало методов решения обратной задачи эллипсометрии. Тем не менее, большинство из них применимы лишь к какому-либо одному кругу объектов, а для наиболее универсальных – оптимизационных методов, всё ещё сохраняется проблема локальных минимумов [2].

**Степень разработанности темы исследования.** Тема диссертационной работы соответствует основным научным направлениям ГУ «Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина». Основу диссертации составляют результаты, полученные при выполнении государственной бюджетной темы филиала Донецкого физико-технического института им. А.А. Галкина НАН Украины

при Луганском национальном университете имени Тараса Шевченко «Исследование формирования и свойств наноструктурных материалов» 2003 – 2006 г.г., № госрегистрации 0103V003614.

**Цель и задачи исследования.** Настоящая работа ставит своей целью создание специальных приёмов в оптических исследованиях тонкопленочных покрытий, а также применение этих методов к изучению свойств LSMO плёнок, полученных методом dc-магнетронного распыления мишени состава  $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$  в атмосфере аргон-кислород.

В соответствии с поставленной целью решались следующие задачи:

1. Совершенствование методов решения обратной задачи эллипсометрии (ОЗЭ) в сочетании со спектрофотометрией, предназначенных для изучения оптических свойств однослойных поглощающих плёнок.
2. Совершенствование методов решения ОЗЭ, предназначенных для изучения оптических свойств многослойных структур.
3. Использование предложенных приёмов для изучения оптических, резистивных и магниторезистивных свойств эпитаксиальных и поликристаллических LSMO плёнок в зависимости от их толщины и термообработки.
4. Создание комплексной методики контроля качества наноразмерных LSMO плёнок оптическими методами.

**Предметом** исследования являются оптические, резистивные, магниторезистивные, и структурные свойства наноразмерных LSMO пленок и применение оптических методов к их изучению.

**Объектом** исследования являются наноразмерные LSMO пленки, полученные на подложках  $\text{SrTiO}_3$  (110),  $\text{NdGaO}_3$  (001),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (012) и  $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  (111) методом dc-магнетронного распыления мишени состава  $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$  в атмосфере аргон-кислород.

**Методами** многоугловой отражательной эллипсометрии и спектрофотометрии в соответствии с предложенными моделями и расчётными алгоритмами определялись толщины пленок и также спектральные зависимости оптической прово-

димости (спектральные зависимости показателя преломления и коэффициента затухания).

Магниторезистивные измерения на постоянном токе, проведенные стандартным четырехзондовым методом, позволили получить температурные зависимости сопротивления магниторезистивного эффекта.

Динамический метод измерения магнитной восприимчивости использовался для измерения температурных зависимостей относительной намагниченности.

### **Научная новизна:**

- Экспериментально установлена и объяснена монотонно возрастающая зависимость показателя преломления  $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_{3-\alpha}$  от дефицита кислорода. Предложенный метод расчёта показателя преломления составов  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\alpha}$  применим для всей области существования ферромагнитной фазы.
- Установлено, что величина оптической проводимости ( $\sigma_{\text{opt}}$ ) при энергии кванта излучения 2 эВ является предельно достижимой для минимальной величины dc-проводимости при температуре перехода «металл-полупроводник» ( $\sigma_{\text{dc}}(T_{\text{MI}})$ ) в бездефицитной по кислороду эпитаксиальной пленке, которая определяется плотностью носителей зарядов.
- Для анализа результатов эллипсометрических измерений наноразмерных LSMO плёнок предложена модифицированная версия метода Малина-Ведама, которая позволяет определять характеристики плёнки с высокой степенью точности и учитывать сложную структуру границ.
- Разработан оптимизационный алгоритм решения ОЗЭ с использованием целевой функции, включающей результаты измерений оптического пропускания.
- Установлено наличие ферромагнитной фазы в наноразмерных поликристаллических LSMO плёнках даже при комнатных температурах, в то время как температура Кюри таких плёнок составляет около 180 К

– т. е. наблюдается сильное температурное размытие фазового перехода.

**Положения выносимые на защиту:**

1. Экспериментально установленная монотонно возрастающая зависимость показателя преломления  $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_{3-\alpha}$  от дефицита кислорода  $\alpha$  описывается уравнением Клаузиуса-Моссотти с учётом наличия проводящих цепочек  $\text{Mn}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Mn}^{4+}$ .
2. Спектрофотометрическим методом установлено появление в результате отжига максимума оптической проводимости при энергиях вблизи 1 эВ, коррелирующего с появлением dc-проводимости, магниторезистивного эффекта и ростом магнитной восприимчивости.
3. Для однозначного определения толщины сильно поглощающих тонкоплёночных покрытий и учёта шероховатости поверхности и переходного слоя «плёнка-подложка» был модифицирован метод Малина-Ведама.
4. Установлено, что учёт оптического пропускания при решении обратной задачи эллипсометрии минимизационным методом позволяет однозначно идентифицировать оптические параметры широкого спектра тонкоплёночных покрытий.

**Степень достоверности.** Достоверность результатов и обоснованность выводов диссертационного исследования определяется достаточным количеством экспериментов с использованием общепринятых методов исследований, отвечающих поставленным в работе задачам, а также целенаправленным подбором образцов LSMO плёнок. Результаты обработки экспериментальных данных, с использованием предлагаемых методик, воспроизводимы и согласуются с данными, полученными другими методами исследований, а также с рядом результатов и теоретических моделей, опубликованных в литературе другими авторами.

**Практическая ценность.** Предложенные методики обработки результатов эллипсометрических и спектрофотометрических измерений могут быть использованы для промышленного контроля качества LSMO плёнок при изготовлении вы-

сокочувствительных наноразмерных малоинерционных датчиков температуры и магнитного поля, электродов ввода спин-поляризованного тока в устройствах спинтроники, для получения плёнок с заданным содержанием кислорода, поверхностными свойствами, а также в процессе изготовления гетероструктур.

**Личный вклад соискателя** состоит в непосредственном участии в: определении способов решения поставленных задач, подготовке и проведении экспериментальных исследований свойств наноразмерных плёнок, проведении численных расчетов, обсуждении и анализе результатов. Соискатель принимал активное участие в написании статей и докладов, непосредственно выступал с докладами на научных конференциях.

Автором предложены усовершенствованные методики обработки результатов эллипсометрических измерений и создан основанный на них комплекс программ для ПЭВМ.

В работах [10-19] соискатель проводил обработку результатов эллипсометрических измерений.

В работах [20-24] соискатель участвовал в обсуждении влияния содержания кислорода и процессов диффузии на оптические свойства плёнок.

В работах [25-38] соискатель проводил эллипсометрические и спектрофотометрические измерения, обрабатывал их результаты, готовил подложки для напыления и производил отжиг полученных плёнок.

В работах [39, 40] автором предложено дополнить минимизационный алгоритм решения ОЗЭ учётом данных об оптическом пропускании, а также способ учёта сложной структуры границ [41, 42], разработаны соответствующие программы для ПЭВМ, выполнены вычисления.

**Апробация результатов диссертации.** Основные результаты представленной диссертации апробированы на следующих конференциях:

1. Eighth International Young Scientists Conference “Optics & High Technology Material Science SPO 2007”, (Киев, Украина 2007);
2. Міжнародна науково-практична конференція «Структурна релаксація у твердих тілах», (Вінниця, Україна, 2009);

3. Международная научная конференция «Актуальные проблемы физики твёрдого тела ФТТ-2009, 2013», (Минск, Беларусь, 2009, 2013);
4. International Workshop “Magnetic Phenomena in Micro- and Nano- Structures 2010”, (Donetsk, Ukraine, 2010);
5. International Conference of Young Scientists “Low Temperature Physics”, (Kharkiv, Ukraine, 2010);
6. International Conference “Functional Materials” ICFM-2011, (Partenit, Crimea, Ukraine, 2011);
7. Всеукраїнська конференція «Відкриті фізичні читання», (Алчевськ, Україна, 2012, 2014);
8. Joint European Magnetic Symposia JEMS 2012, (Parma, Italy, 2012);
9. European Materials Research Society Fall Meeting E-MRS 2012, 2014, (Warsaw, Poland, 2012, 2014);
10. Всеукраїнська конференція «Відкриті фізичні читання», (Луганськ, Україна, 2013);
11. Joint European Magnetic Symposia JEMS 2013, (Rhodes, Greece, 2013);
12. International research and practice conference “Nanotechnology and nanomaterials” (NANO-2013), (Bukovel, Ukraine, 2013);
13. SCN 2013 Fifth Seeheim Conference on Magnetism, (Frankfurt, Germany, 2013);
14. 4-th International Conference on Superconductivity and Magnetism ICFM 2014, (Antalya, Turkey, 2014);
15. European Materials Research Society Spring Meeting E-MRS 2015, (Lille, France, 2015);
16. Региональная научно-практическая конференция «Открытые физические чтения», (Луганск, 2015);
17. Пятая Международная научная конференция “ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И КИНЕТИКА”, (Великий Новгород, Россия, 2015);
18. Международная научно-практическая конференция «Открытые физические чтения», (Луганск, 2016).

19. International Conference on "Physics, Mechanics of New Materials and Their Applications" (Surabaya, Indonesia, 2016)
20. Седьмая Международная научная конференция “Химическая термодинамика и кинетика” (Великий Новгород, Россия, 2017).
21. «Физика поверхностных явлений межфазных границ и фазовые переходы» PSP&PT-7 (Нальчик – Ростов-на-Дону – пос. Южный, 2017).

Материалы диссертации также регулярно докладывались на семинарах отделов и ежегодных отчетных научных конференциях ДонФТИ им. А.А. Галкина.

**Публикации.** Результаты диссертационной работы опубликованы в 10 статьях в реферируемых научных журналах, в том числе 7 статей – в журналах, внесенных в базу данных SCOPUS и Web of Science, а также в 21 тезисе научных конференций, в том числе в сборниках трудов конференций – 2. *H*-индекс автора 3.

## Глава 1. Структура, оптические, электрические и магнитные свойства манганитов

Большой практический интерес к допированным манганитам состава  $A_{1-x}B_x\text{MnO}_3$  (где  $A$  – редкоземельный элемент, а  $B$  – щелочной металл) возник благодаря обнаруженному в них так называемому колоссальному магнетосопротивлению (КМС) [43-48].

Эффект КМС наблюдается в том же интервале концентраций  $x$ , что и металлическая ферромагнитная фаза. – При приложении магнитного поля удельное сопротивление  $\rho$  уменьшается, а отношение  $(\rho(H) - \rho(0))/\rho(H)$  в полях величиной  $H = 1$  Тл может составлять порядка десяти процентов. Эффект достигает максимальной величины в окрестности температуры Кюри  $T_C$  и сопровождается различными аномалиями физических свойств [49-51].

Первой успешной попыткой объяснить возникновение проводимости и магнетосопротивления в допированных манганитах стала теория двойного обмена Зинера [7, 8], которая показала исключительную роль цепочек  $\text{Mn}^{3+} - \text{O}^{2-} - \text{Mn}^{4+}$  в формировании уникальных свойств допированных манганитов. В дальнейшем эта теория была дополнена учётом ян-теллеровского (ЯТ) характера иона  $\text{Mn}^{3+}$  и представлениями о носителях заряда как о заряженных магнитоупругих поляронах [52]. Помимо прочего, на основании этих представлений авторам работ [53, 54, 9] удалось описать спектры оптической проводимости и зонную структуру манганитов.

Изучение свойств тонких плёнок манганитов нанесённых на различные подложки выявило ряд особенностей их свойств обусловленных влиянием механических напряжений [55-61] и пространственным ограничением подвижности зарядов [62, 63]. При этом большое значение имеют способы и режимы получения таких плёнок.

### 1.1. Кристаллическая структура манганитов

Общий вид и фрагменты идеальной структуры кристаллической решётки соединений семейства манганитов показан на Рис. 1.1. Основным её блоком является достаточно жесткий октаэдр  $MnO_{6/2}$ , при этом каждый лиганд разделен между ближайшими октаэдрами. Это делает невозможными изолированные или независимые деформации или повороты отдельных октаэдров.

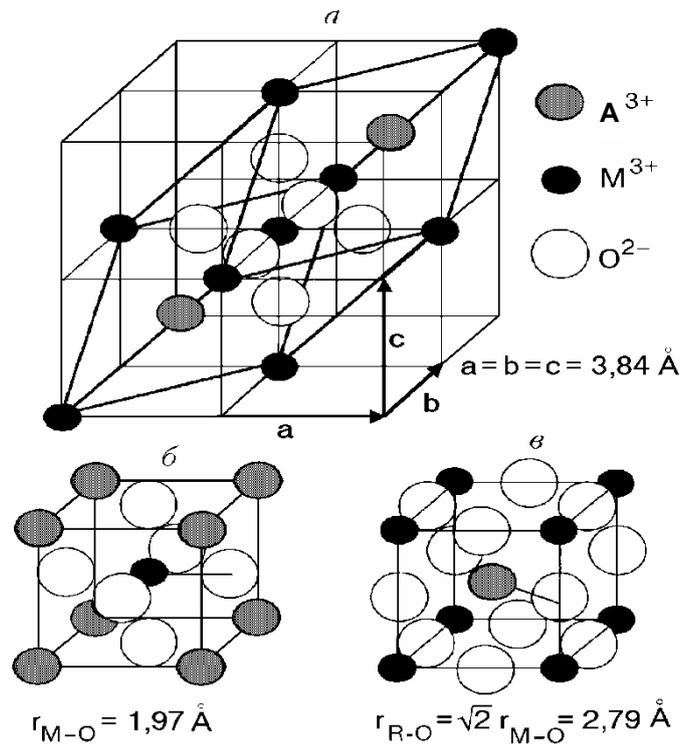


Рис. 1.1. Идеальная кубическая структура перовскита  $RMnO_3$  (а) и её основные элементы: кубические ячейки с центральными ионами переходных металлов М (б) и редкоземельными ионами А (в) [64].

Из Рис. 1.1 а, видно, как и насколько можно понизить кубический кристаллический класс, смещая ионы из своих положений равновесия с помощью таких регулярных поворотов и деформации октаэдров, что ионы переходных металлов по-прежнему остаются в их центрах.

В большинстве случаев кристаллическая решётка кубического перовскита имеет различного рода искажения, обусловленные либо несоответствием разме-

ров катионов размерам занимаемых ими пор, либо эффектом Яна-Теллера [65, 66]. В первом случае стремление к минимуму свободной энергии приводит к повороту октаэдров вокруг одной или нескольких осей исходной решётки. Поворот вокруг оси [100] приводит к тетрагональному искажению, вокруг оси [110] – к орторомбическому, а вокруг оси [111] – к ромбоэдрическому. Во втором случае кооперативный эффект Яна-Теллера уменьшает энергию системы, снимая вырождение с электронных уровней ионов  $\text{Mn}^{3+}$  путем понижения симметрии решётки [67].

В зависимости от степени допирования  $x$   $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  при нормальных условиях обладает орторомбической (при  $x < 0,175$ ) или ромбоэдрической структурой (Рис. 1.2) [48].

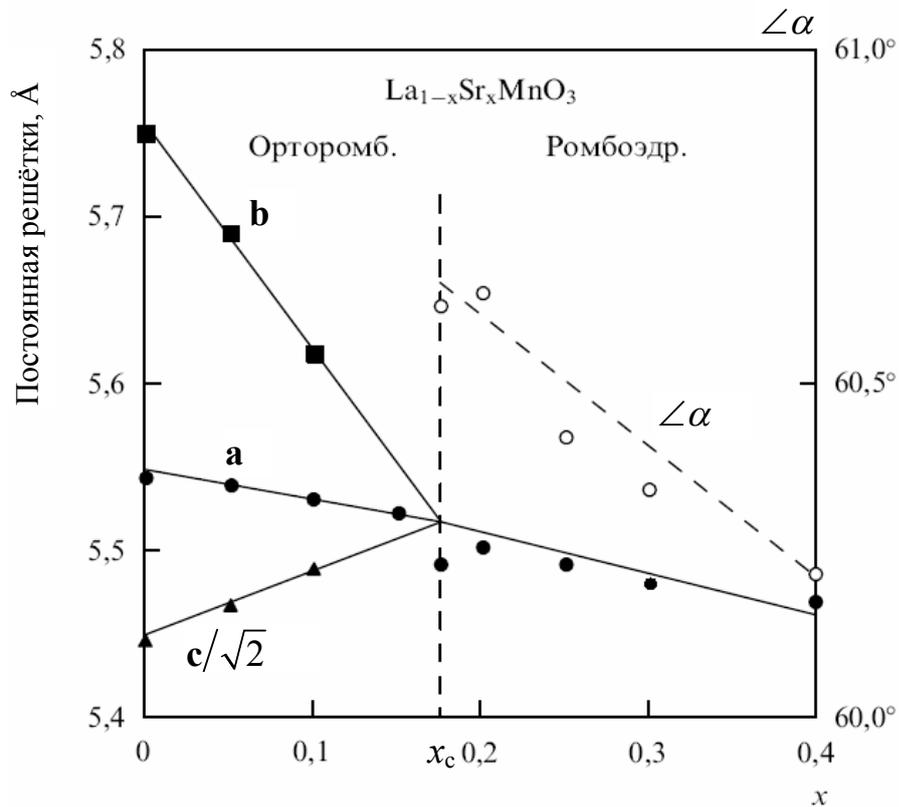


Рис. 1.2. Зависимость параметров  $a$ ,  $b$ ,  $c$  и угла  $\angle\alpha$  кристаллической решётки  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  от степени допирования  $x$  при 300 К, согласно результатам рентгеноструктурных измерений [48].

## 1.2. Ион марганца в кристаллическом поле

В соединениях  $RMnO_3$ , согласно зарядовому балансу, марганец находится в валентности  $Mn(III) \equiv Mn^{3+}$ , а соединениях  $AMnO_3$  – в валентности  $Mn(IV) \equiv Mn^{4+}$ . Именно иновалентное легирование (замещение  $A^{2+} \rightarrow La^{3+}$ ), приводит к перезарядке  $Mn^{4+} \rightarrow Mn^{3+}$  и, как следствие, появлению в подсистеме ионов переходных металлов положительных зарядов. Из этого следует, что проводящие фазы сложных манганитов с  $x \leq 0,5$  должны обладать дырочной проводимостью. В результате же легирования  $AMnO_3$  путем подстановки  $La^{3+} \rightarrow A^{2+}$  (переход  $Mn^{3+} \rightarrow Mn^{4+}$ ), следует ожидать проводимости электронного типа, так как заряд носителя зависит не только от легирующего элемента, но и от матрицы. Эти рассуждения не всегда подтверждаются на практике. Так, в тонких пленках манганитов с  $x \leq 0,5$ , при достаточно высоких температурах эффект Холла и термоэдс указывают на отрицательный знак носителей зарядов. Причиной этого является появление наряду с трех- и четырех- также двухвалентных ионов марганца, которые соответствуют носителям n-типа [68] (состояние  $Mn^{3+}$  химически менее стабильно, чем  $Mn^{2+}$  или  $Mn^{4+}$ ).

Конфигурация внешней электронной оболочки нейтрального атома Mn –  $3d^5 4s^2$ , иона  $Mn^{3+}$  –  $3d^4$ , а иона  $Mn^{4+}$  –  $3d^3$ . В кристаллах манганитов пятикратное вырождение одночастичных состояний  $3d$ -оболочки ионов марганца снимается кулоновским полем со стороны ближайших к ним лигандов  $O^{2-}$ . Это приводит к расщеплению состояний  $3d$ -оболочки на триплет  $t_{2g} = xy$  и дублет  $e_g = x^2 - y^2, 3z^2 - r^2 \equiv z^2$ , который расположен более чем на 1 эВ выше  $t_{2g}$  [69]. В  $e_g$ -дублете более низкой энергией обладает  $z^2$ -компонента (ось  $z$  выбирается локально – вдоль длинной оси октаэдра), о чём свидетельствуют результаты квантовохимических расчетов [70, 71] и спектроскопических исследований [72, 73].

Кулоновская часть межэлектронной корреляции сдвигает  $n$ -электронный терм  $3d^n$  как целое, а обменная (при той же заселенности) — приводит к расщеплению различных термов по величине полного электронного спина  $S$  иона. Так как межэлектронное взаимодействие в ионе слабее кристаллического поля, то, по правилу Хунда, нижайший терм имеет наибольший спин  $S = n/2$ . Соответственно ион  $Mn^{3+}$  имеет спин  $S = 2$ , а  $Mn^{4+}$  —  $S = 3/2$ . Электронная конфигурация первого —  $t_{2g}^3 e_g^1$ . Вследствие двукратного вырождения она вызывает статическую ЯТ деформацию октаэдров [74, 75]. Вызванная этим неустойчивость приводит к тому, что октаэдры значительно вытягиваются в базисной плоскости (001), при этом её влияние на межплоскостные связи слабее [76]. Кристаллическая ячейка становится не только удвоенной, но и каждый октаэдр, к тому же, дополнительно подворачивается и угол связей Mn – O становится слабо отличным от  $180^\circ$ .

Ионы  $Mn^{3+}$  в кристалле  $LaMnO_3$  являются псевдо-ЯТ. Т.е. кубическая структура окружающего ион октаэдра не восстанавливается даже после полного удаления электрона из иона  $Mn^{3+}$ . При этом, несомненно, вследствие стремления октаэдра с ионом  $Mn^{4+}$  к большей симметрии, расщепление между энергиями  $\varepsilon_{x^2-y^2}$  и  $\varepsilon_{z^2}$  уменьшится до псевдорасщепления. Тем не менее, состояния  $\varepsilon_{x^2-y^2}$  и  $\varepsilon_{z^2}$  остаются невырожденными.

В результате быстрых (по сравнению с фононными частотами) переходов электронов на свободные  $e_g$ -уровни ионов  $Mn^{4+}$  в окружающей подрешётке кислорода возникают «дыхательные» колебания – синфазные изменения расстояний между ионами октаэдра. Решетка не успевает отрелаксировать и энергия конечного состояния оказывается выше на величину  $E_B$ .

В «противоположном» соединении  $AMnO_3$  для ионов ПМ реализуется электронная конфигурация  $3d^3$ , состояния  $e_g$ -дублета, благодаря своей незаполненности, остаются вырожденными, а октаэдры  $MnO_{6/2}$  — сохраняют свою кубическую симметрию. Внедрение малых количеств ионов  $La^{3+}$  приводит к появлению ионов  $Mn^{3+}$ , которые в условиях жёсткой среды не могут в полной мере проявить свою

«ян-теллеровость». Локальная деформация окружения таких изолированных ЯТ ионов быть существенно меньше, чем в  $\text{LaMnO}_3$ , где она имеет кооперативный характер. По мере увеличения степени допирования в системах  $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$  с  $x > 0,5$  деформации могут сложиться так, что состояния  $x^2 - y^2$  и  $z^2$  окажутся расщепленными, и даже псевдо-ЯТ эффект приведёт к появлению орбитальных упорядочений.

Качественный вид одноионных спектров марганца в соединениях  $\text{LaMnO}_3$  и  $\text{AMnO}_3$  представлен на Рис. 1.3 [64].

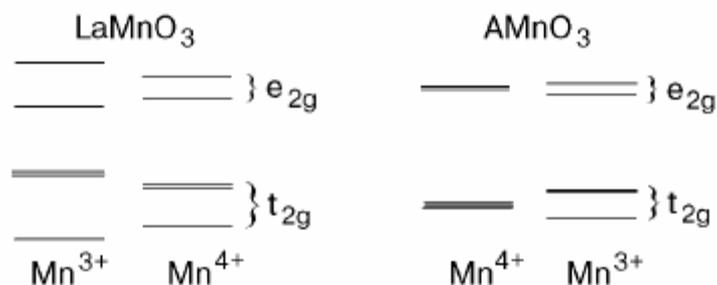


Рис. 1.3. Одноионные спектры марганца в соединениях с одной дыркой ( $\text{LaMnO}_3$ ) и одним электроном ( $\text{AMnO}_3$ ).

### 1.3. Электронные состояния в манганитах

#### 1.3.1. Перенос заряда в $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ . Двойной обмен

Появление металлической ферромагнитной фазы в манганитах впервые объяснено Зинером [7, 8]. – Благодаря сильному внутриатомному обмену между локализованным спином и делокализованным электроном спин последнего всегда выстраивается параллельно спину иона. Если все спины ионов выстроены в одном направлении, электрон может свободно передвигаться от узла к узлу решетки по цепочке  $\text{Mn}^{+3}(e_g) \rightarrow \text{O}(2p) \rightarrow \text{Mn}^{+4}(e_g)$ . Такое реальное межионное туннелирование

носителя названо двойным обменом (ДО), что подчёркивает двухэтапный характер процесса (Рис. 1.4).

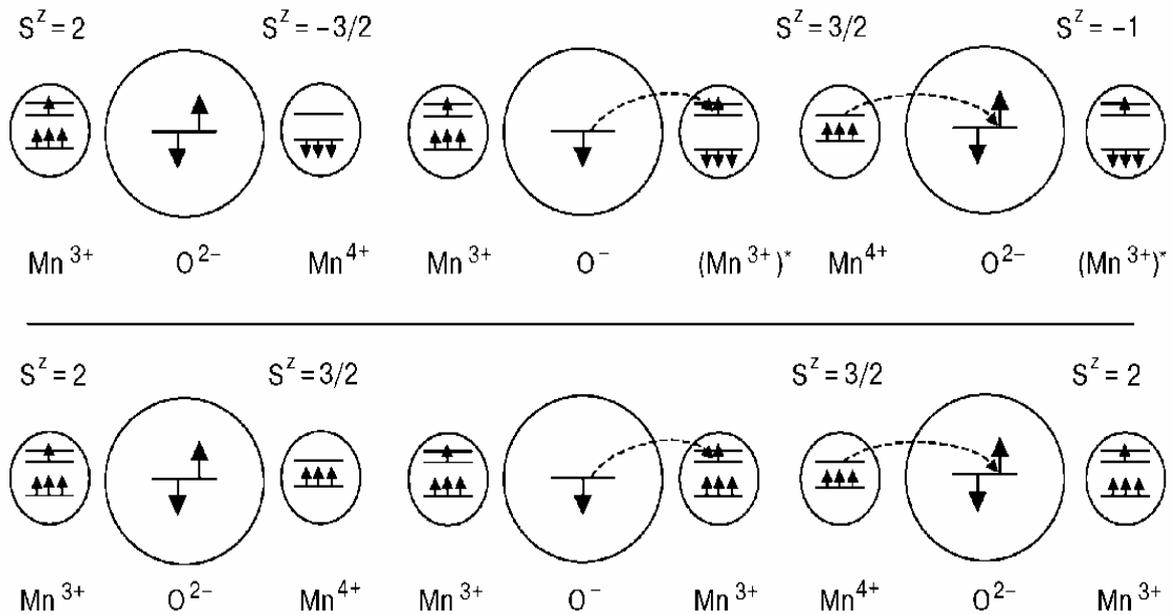


Рис. 1.4. Схема двухэтапного переноса электронной конфигурации (носителя) между ионами ПМ, имеющими противоположные (а) либо одинаковые (б) направления спинов. В обоих случаях межйонный переход электрона разрешен и не лимитируется законом сохранения спина, однако в первом случае один из ионов в конечном состоянии оказывается в возбужденном  $(\text{Mn}^{3+})^*$  состоянии (нерезонансный перенос) либо такой переход сопровождается рождением спинового возбуждения в кристалле [7, 8].

Модель ДО позволяет на качественном уровне интерпретировать металлизацию манганитов как индуцированную носителями заряда и самосогласованную перестройку спинов от коллинеарного антиферромагнитного (АФМ) состояния в насыщенную ферромагнитную (ФМ) фазу, которая благодаря появлению в ней зоны проводимости конечной ширины, понижает общую энергию системы. То есть, ферромагнитное состояние в манганитах возникает не за счет обычного обменного взаимодействия между ионами, а в результате кинетического эффекта.

В отличие от обычных ФМ металлов, манганиты в ФМ состоянии обладают зоной проводимости с носителями только одной спиновой поляризации, так как

противоположная отвечает высоколежащему  $d$ -состоянию иона ПМ и, следовательно, другой зоне этого металла. Такие проводящие системы носят название половинных металлов (half metals) (например, [77-81]) и входят в группу так называемых «плохих» металлов. Также манганиты относят к классу сильно коррелированных электронных систем, так как ДО является одним из корреляционных эффектов.

### 1.3.2. Роль ян-теллеровских деформаций

Исходный антиферромагнитный порядок является лишь одним из факторов, не позволяющих носителю свободно перемещаться по решетке манганитов в условиях слабого легирования. Другим, не менее существенным фактором, служит ЯТ характер иона  $Mn^{3+}$  в кубическом кристаллическом поле [74, 82]. Миллис, Литтлвуд и Шрайман [52, 83] первыми привлекли эффект ЯТ к описанию электрических и магнитных свойств манганитов. Они показали, что использование одной лишь модели ДО приводит к значительному количественному несоответствию между вычисляемыми и измеряемыми величинами. Так, температура Кюри  $La_{1-x}Ca_xMnO_3$  при  $x \approx 0,2$  в модели ДО практически на порядок превышает известные из экспериментов значения  $\approx 10^2$  К, а вклад спиновых флуктуаций в электрическое сопротивление системы не может обеспечить наблюдаемой величины магниторезистивного эффекта вблизи  $T_C$ . В итоге, в работе [52] сделан вывод о принципиальной необходимости привлечения новых механизмов КМС, одним из которых является деформационный механизм, основанный на эффекте ЯТ. Ещё одним подтверждением влияния колебательных степеней свободы на транспортные и магнитные свойства манганитов является колоссальный изотопический эффект – сдвиг  $T_C$  при полном замещении  $^{16}O \leftarrow ^{18}O$  составляет порядка 20 К, в различных составах La-A-Mn-O [84, 85].

Для описания основного состояния нелегированного соединения  $\text{LaMnO}_3$  в принципе можно использовать модель зонного диэлектрика (при этом необходимо учитывать факт ЯТ удвоения решетки) [54, 86-109].

Ширина зоны проводимости в результате поляронного сужения оказывается зависящей от температуры  $T$ ; при этом, вблизи носителя заряда возможно неоднородное распределение углов подворотов спинов [110, 111]. Таким образом, носитель заряда в кристалле одет в фононную и магнонную «шубы», т.е. является заряженным магнитоупругим поляроном, что непосредственно сказывается на его эффективной массе. Тем самым модель ДО обобщается включением в нее неоднородных статических смещений ионов и подворотов их спинов.

Помимо ЯТ деформации на ширине зоны проводимости манганитов эффективно сказываются средняя амплитуда термических поворотов октаэдров [112, 113] и также расширения решетки. Эти факторы приводят к дополнительному сужению зоны, и способствует локализации носителей с образованием поляронов, время жизни которых из-за их термического развала должно уменьшаться [64].

### 1.3.3. Полярон малого радиуса

Поляроном называется квазичастица, представляющая собой электрон, окруженный деформированной областью решетки. Поляризации среды приводит к формированию вокруг такого электрона потенциальной ямы, что приводит к его автолокализации. Для выхода из этого состояния, электрону необходимо преодолеть потенциальный барьер. В зависимости от размеров области локализации различают поляроны большого (порядка сотен и тысяч периодов решетки) и малого (порядка одного-двух периодов) радиуса.

Теория электропроводности на поляронах малого радиуса описана в классических работах [114-116]. Вклад поляронов малого радиуса в электропроводность возникает благодаря надбарьерными перескоками поляронов между соседними узлами кристаллической решетки [116]. Поскольку длительность этого процесса

значительно меньше обратной частоты оптических фононов  $\omega_0^{-1}$ , перескок “происходит так быстро, что электрон выскакивает из созданной им поляризационной ямы, стряхивает с себя “тяжелый груз атомных смещений” и прекращает свое существование как полярон [116]. Но поскольку время между перескоками гораздо больше, чем  $\omega_0^{-1}$  то, после попадания на следующий узел решётки, электрон вновь успевает создать поляризационную яму и опуститься в нее. Т.е. прежде чем электрон перескочит на другой узел, он вновь возвращается в поляронное состояние. При этом, за время между перескоками, электроны не успевают туннелировать на соседний узел. Однако, в случае сильной связи переход носителя с узла на узел возможен только путём туннелирования, и происходит быстро [117].

Перескок электрона на соседний узел (как и процесс оптического разрушения полярона) приводит к увеличению энергии системы, как минимум, на величину равную энергии излучения фононов. Но это возрастание энергии должно компенсироваться работой внешнего электрического поля над электроном. Без этого перескок электрона запрещён законом сохранения энергии в данном микропроцессе [118].

#### 1.3.4. Оптические переходы в $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$

Процессы переноса заряда в октаэдрах  $\text{MnO}_{6/2}$  являются причиной появления характерных максимумов в спектрах оптической проводимости манганитов (Рис. 1.5). Для допированных манганитов такие максимумы наблюдаются при энергиях 1, 3 и 4 эВ. Важную роль в их интерпретации играют значения энергии дыхательной моды  $E_B$ , ЯТ энергии  $E_{JT}$ , локальной кулоновской энергии  $U$  отталкивания двух  $e_g$  электронов  $\text{Mn}^{3+}$ , энергии Хунда  $J_H$ , а также энергии переноса заряда с уровней  $\text{O}_{2p}$  на  $\text{Mn } e_g$   $\Delta E$ . Согласно [9] они составляют:  $E_B \approx 1$  эВ,  $E_{JT} \approx 1$  эВ,  $U \approx 1,2$  эВ,  $J_H S_c \approx 3$  эВ,  $\Delta E \approx 4$  эВ, где  $S_c$  – спин локализованных  $t_{2g}$  электронов марганца.

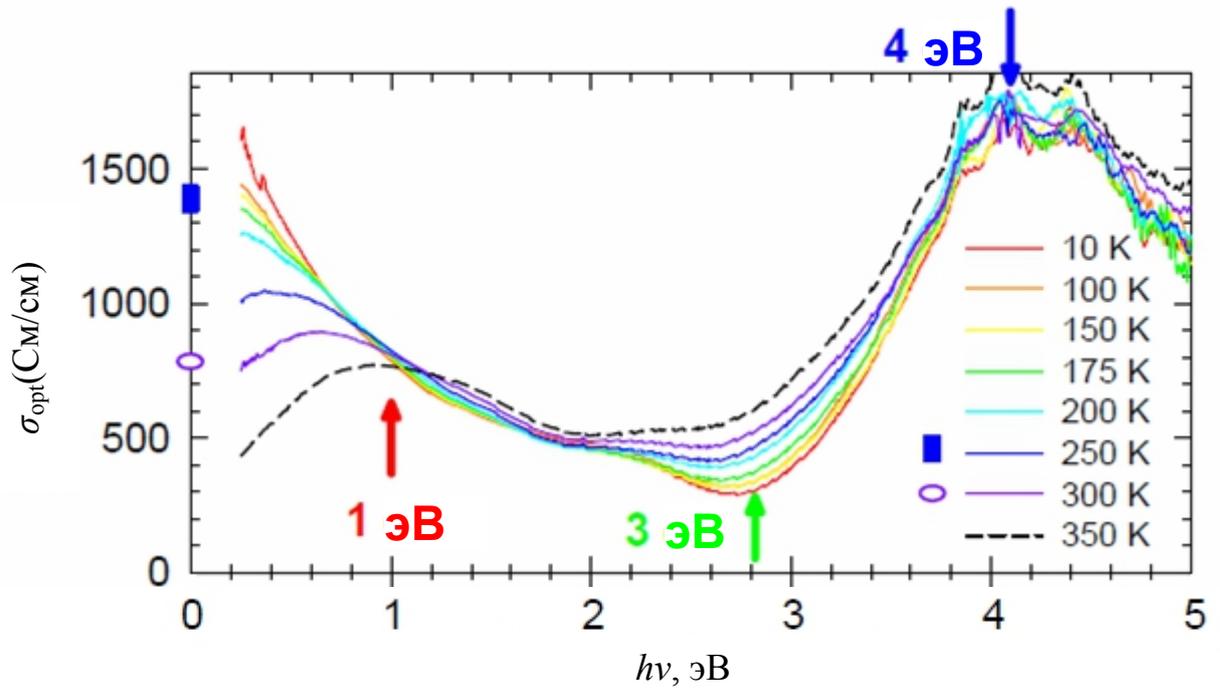


Рис. 1.5. Частотная зависимость действительной части оптической проводимости  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  при различных температурах [9].

Качественная схема энергетических уровней  $\text{O } 2p$  и  $\text{Mn } e_g$ , а также возможных оптических переходов между ними изображена на Рис. 1.6 (соответствующие энергии указаны относительно уровня Ферми, уровни  $t_{2g}$  для простоты не показаны).

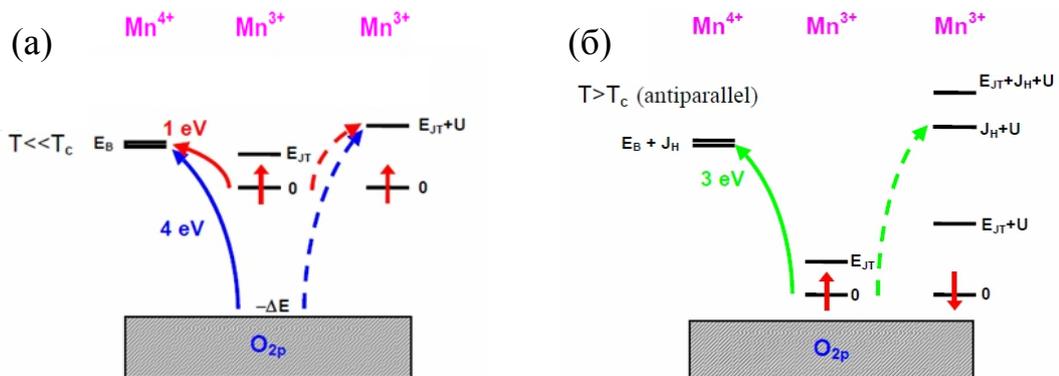


Рис. 1.6. Некоторые валентные уровни и оптические переходы  $R_{1-x}\text{AMnO}_3$  [9]. Для ионов марганца представлены только уровни  $e_g$ .

В случае если перенос заряда  $\text{Mn}^{3+} - \text{Mn}^{4+}$  происходит при параллельной ориентации спинов, энергия конечного состояния содержит вырожденные  $e_g$  уровни, сдвинутые на энергию  $E_B$ . Если же спины ионов антипараллельны, перенос электрона требует дополнительной энергии  $J_H$ . Переход на незаселённый уровень марганца со стороны кислорода требует дополнительного приращения энергии на величину  $\Delta E$ . Изображённые справа переходы  $\text{O}^{2-} - \text{Mn}^{3+}$  происходят исключительно в недопированном исходном составе. Такие переходы на ион марганца, уже имеющий один занятый  $e_g$  уровень требуют дополнительной энергии  $U$ , по причине кулоновского взаимодействия. Таким образом, конечное энергетическое состояние определяется суммой  $E_{JT} + U$  (либо  $J_H + \Delta E$ , соответственно).

Широкий максимум вблизи 1 эВ является наиболее примечательной особенностью на спектрах оптической проводимости манганитов. По мере того как температура опускается ниже температуры Кюри он плавно теряет интенсивность, смещается вниз по энергиям и переходит в квазидрудовское поглощение. Сила осциллятора, и её температурная зависимость этого максимума объясняются дипольноразрешёнными  $d - d$  переходами между разновалентными ионами марганца. Изолирующая природа парамагнитной фазы и выраженная форма пика в спектре оптической проводимости указывают на то, что этот процесс сопровождается возбуждением носителей зарядов из основного состояния [9].

Характерная энергия данного пика в парамагнитном состоянии допированных манганитов качественно близка к наблюдаемой в непроводящем  $\text{LaMnO}_3$ , где JT искажение большого радиуса создаёт в  $e_g$  полосе энергетическую щель шириной 1,5 эВ. Пик, наблюдаемый в  $\text{LaMnO}_3$  соответствует  $e_g - e_g$  переходам, показанным в правой части Рис. 1.6, а его энергия порядка 2,2 эВ соответствует сумме  $E_{JT} + U$  [9].

Температурная зависимость  $\sigma_1(\omega)$  вблизи 3 эВ, указывает на то, что величина оптической проводимости в этой области определяется  $e_g$  переходами в состоянии с антипараллельной ориентацией спинов. Соответствующий максимум

$\sigma_1(\omega)$  постепенно исчезает с понижением температуры, по мере установления ферромагнитного упорядочения.

В диапазоне 2–5 эВ доминирует пик при 4 эВ. Его происхождение ясно из сравнения с исходным составом  $\text{LaMnO}_3$ . – В  $\text{LaMnO}_3$  на этой же энергии наблюдается подобный пик, который соответствует переносу заряда с уровней  $O_{2p}$  в  $e_g$  зону [53, 119]. Более того, данные представленные на Рис. 1.5 указывают на сильное перераспределение спектрального веса оптических переходов с энергиями более 2 эВ на максимум вблизи 1 эВ.

#### 1.4. Магнитные свойства манганитов лантана

Согласно нейтронографическим исследованиям [120], магнитная структура  $\text{LaMnO}_3$  образована антиферромагнитной решеткой, состоящей из ферромагнитных слоёв ионов Mn, но в чередующихся плоскостях (100) ориентации спинов противоположны. При выборе направления вектора антиферромагнетизма в качестве оси z, моменты должны лежать в перпендикулярной плоскости или очень близко к ней. Температура Нееля этого материала  $T_N = 141$  К [121, 122]. Также  $\text{LaMnO}_3$  проявляет слабый ферромагнетизм из-за поля Дзялошинского.

Магнитная структура  $\text{SrMnO}_3$  ( $T_N = 260$  К) может быть представлена двумя взаимопроникающими гранецентрированными кубическими решетками с противоположными ориентациями ионов  $\text{Mn}^{4+}$  спинов. Т.е. в нем каждый ион  $\text{Mn}^{4+}$ , окружён шестью соседями, спины которых антипараллельны спину данного иона [120].

Соединения  $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ , при достаточно высоких степенях легирования ( $x = 0,2 \div 0,6$ ) становятся полностью ферромагнитными (Рис. 1.7). Температура Кюри  $T_C$  зависит от состава. Так, для  $A = \text{Sr}$  в при значениях  $x$  от 0,25 до 0,5 вели-

чина  $T_C$  изменяется слабо, и близка к 350 К [48], а для  $A = \text{Pb}$  она достигает максимума – 370 К при  $x = 0,4$  [123].

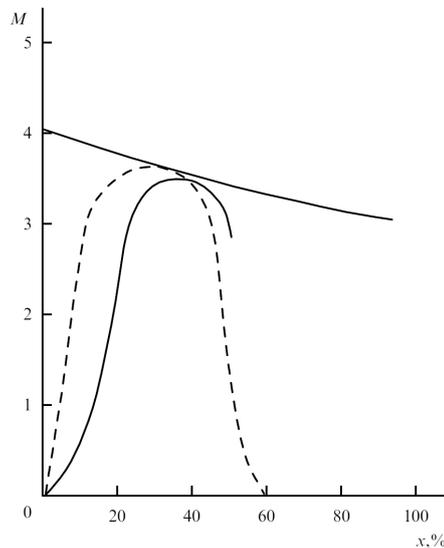


Рис. 1.7. Характерные зависимости намагниченности  $M = M(x)$  (в условных единицах) системы  $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$  по данным работ [120] (нижняя сплошная кривая) и [124] (пунктир), а также намагниченность насыщения – верхняя сплошная кривая.

В  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  переход ферромагнетик-антиферромагнетик происходит с возрастанием  $x$  скачком при  $x = 0,5$  [125]. При охлаждении такого состава от 300 до 50 К намагниченность в поле 1 Тл сначала возрастает, а затем резко падает после достижения температуры 170 К. В ходе последующего нагрева до 200 К намагниченность мала и практически постоянна, а затем имеет высокий максимум вблизи 220 К, после которого убывает, так, как это должно быть в парамагнитном состоянии. Петля температурного гистерезиса замыкается вблизи 125 К. Кроме температурного гистерезиса намагниченности для данного состава также наблюдается температурный гистерезис сопротивления.

Следовательно, при низких температурах этот материал антиферромагнитен, а с ростом температуры происходит фазовый переход первого рода в ферромагнитное состояние, который характеризуется очень широкой ( $\sim 50$  К) зоной температурного гистерезиса. Существование промежуточного ферромагнитного

состояния при высоких температурах подтверждается величиной намагниченности насыщения, которая в полях свыше 2 Тл достигает 70% от значения полного ферромагнитного момента. Антиферромагнитный тип упорядочения при низких температурах установлен нейтронографическими исследованиями [125].

Множество экспериментальных данных указывает на наличие в манганитах лантана аномально сильной связи между магнитной подсистемой и кристаллической решёткой. Так кристаллическая структура  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  при  $x = 0,17$  может меняться магнитным полем с орторомбической на ромбоэдрическую [126]. Это изменение является необратимым при низких температурах, а при высоких температурах – обратимо. Интересно, что такое значение  $x$  при низких температурах лежит в точности на границе между полупроводниковым металлическим типом проводимости [48, 127].

Таким образом, для  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ , как и для других манганитов, характерно большое многообразие магнитных, зарядовых и структурных упорядочений [128].

Помимо легирования существует возможность получения чисто ферромагнитных материалов на основе  $\text{LaMnO}_3$  путём создания нестехиометрических составов. Например,  $\text{LaMnO}_{3,11}$ , имеет  $T_C$  около 160 К [129, 130]. Недостаток лантана также приводит к ферромагнетизму. Так эпитаксиальные плёнки  $\text{La}_{1-x}\text{MnO}_{3-\alpha}$  на подложках  $\text{SrTiO}_3$  ферромагнитны даже при  $x = 0$ . С ростом дефицита La в плёнках температура Кюри возрастает с 135 К при  $x=0$  до 265 К при  $x = 0,33$ , а отжиг в кислороде приводит к повышению температуры Кюри почти до комнатной [131].

### 1.5. Разделение фаз и связанные с ними эффекты

Важной особенностью манганитов является возможность сосуществования ферромагнитной и антиферромагнитной фаз [120], которая реализуется в широком диапазоне температур и химических составов. Эти фазы пространственно ра-

зделены и образуют соответственно металлические и диэлектрические домены не регулярной формы размерами порядка  $\sim 3 \cdot 10^3 \text{ \AA}$  [132]. Векторы намагниченности различных ФМ областей разупорядочены. Доменообразование в манганитах обусловлено ДО, который в присутствии сильного внутриионного (хундовского), и межионного обменных взаимодействий, а также упругого вклада ЯТ деформаций обеспечивает выгодность неоднородного распределения плотности носителей заряда [64].

Механизм разделения фаз в замещенных манганитах лантана нельзя считать окончательно установленным, однако наиболее правдоподобными представляются электронное и магнитопримесное разделение. Оба они связаны с тем, что ферромагнитное упорядочение более энергетически выгодно для носителей заряда, чем антиферромагнитное [133]. Но установить ферромагнитное упорядочение во всем кристалле можно только при достаточно высокой концентрации носителей. В противном случае все носители могут собраться в отдельных областях кристалла и установить там ферромагнитное упорядочение, при этом остальная часть кристалла остается изолирующей и антиферромагнитной [67].

Электронное и магнитопримесное разделение фаз является нетривиальным, термодинамически равновесным явлением. Такое разделение фаз зависит от внешних воздействий. Поэтому оно управляемо.

### 1.5.1. Электронное разделение фаз

В случае электронного разделения фаз сосредоточение носителей в части кристалла, приводит к взаимному зарядению фаз, так как ионизованная примесь с противоположным зарядом, распределена по кристаллу равномерно. Это порождает сильные кулоновские поля, стремящиеся перемешать друг с другом области ФМ и АФМ фаз.

При относительно небольших концентрациях носителей проводящие ФМ области представляют собой отдельные не соприкасающиеся друг с другом капли

внутри изолирующей антиферромагнитной матрицы (Рис. 1.8 а) [134, 135]. Кристалл в целом при  $T = 0$  практически является изолятором (без учёта туннелирования носителей между каплями).



Рис. 1.8. Двухфазное состояние вырожденного антиферромагнитного полупроводника: (а) изолирующее, (б) проводящее (заштрихована антиферромагнитная часть, а незаштрихована – ферромагнитная часть кристалла) [134, 135].

С ростом концентрации носителей увеличивается объём ФМ фазы. Начиная с некоторой критической концентрации, ФМ капли приходят в контакт друг с другом и концентрационный переход изолятор-металл происходит ещё до достижения полной намагниченности. При этом геометрия двухфазного состояния радикально меняется: область ФМ фазы из многосвязной превращается в односвязную (Рис. 1.8 б).

### 1.5.2. Магнитопримесное разделение фаз

Магнитопримесное разделение фаз обусловлено двумя факторами: взаимодействием друг с другом примесных атомов и стремлением носителей заряда установить ФМ упорядочение [67].

В результате взаимодействия друг с другом примесных атомов из них образуется "примесный металл", т.е. происходит делокализация носителей заряда (механизм Мотта) [136]. При этом расстояние между примесными атомами определяется требованием минимума их полной энергии. Если средняя концентрация примесных атомов по кристаллу недостаточна для того, чтобы обеспечить такое расстояние, то им энергетически выгодно собраться в определенной части кри-

стала.

Стремление носителей установить ферромагнитное упорядочение, также как и при электронном разделении фаз, заставляет электроны или дырки собраться вместе. Однако при магнитопримесном разделении фаз вместе с ними собираются и "породившие" их примесные атомы, что требует высоких значений коэффициента диффузии. В манганитах такими атомами могут быть атомы кислорода, для которых коэффициент диффузии при комнатной температуре составляет порядка  $10^{-9}$  см<sup>2</sup>/с [67].

Существенным отличием примесного разделения фаз от электронного является отсутствие взаимного заряжения фаз. В этом случае, даже при малых концентрациях носителей, области ферромагнитной фазы могут быть большого размера. Но их размеры здесь ограничены упругими силами, не позволяющими кристаллу обычных размеров распасться только на две области разных фаз. Поэтому, по мере роста концентрации носителей, здесь тоже должно происходить изменение топологии ФМ фазы с последующим перколяционным переходом в проводящее состояние.

Повышение температуры разрушает двухфазное состояние, и распределение примеси по кристаллу становится однородным. Средняя концентрация примеси в кристалле становится ниже, чем была локальная концентрация в обогащенных примесью областях. При этом возможны две ситуации – либо она будет достаточна для делокализации носителей заряда, либо нет. Соответственно, при разрушении изолирующего двухфазного состояния переход в проводящее состояние может наступить или не наступить [67].

### **1.5.3. Природа разделения фаз в замещенных манганитах**

Разбиение на металлические и диэлектрические (в том числе полосовые) домены является общим свойством металлов с низкой плотностью делокализованных носителей [137]. Важно, что домены при этом в устойчивом неоднородном

состоянии системы должны быть нейтральными. Нейтральность доменов может обеспечиваться: допантами, способными под действием кулоновских сил перераспределяться в процессе синтеза образца; нестехиометрическим кислородом, или вакансиями  $Mn^{3+}$ , неизбежно возникающими в процессе приготовления образцов [138].

В манганитах лантана марганца, различия между кристаллографическими структурами ФМ и АФМ фаз состоят лишь в типе искажений исходной кубической ячейки. Следовательно, они должны различаться либо по концентрации носителей, либо по содержанию примеси.

Существует ряд экспериментальных результатов будто бы подтверждающих зарядовый характер разделения фаз [112]. В частности, косвенным аргументом в пользу первого является аномально большое значение магниторезистивного эффекта в системах  $La - R - Mn - O$  с антиферромагнитной стороны [67].

Однако многие авторы подвергают указанные результаты сомнению – например [137]. Авторы [132] также не наблюдали объемной сегрегации зарядов. Предположительно, условие электронейтральности критично для формирования доменов, как в диэлектрических, так и в металлических фазах оксидов ПМ [64], а их размеры и форма определяются термодинамикой и кинетикой формирования структуры твердых растворов. С другой стороны, если в общем балансе энергии не пренебрегать ЯТ составляющей, то электронейтральность доменов может динамически нарушаться [104, 105]. Но, тогда, их размеры вдали от концентрации перколяции, должны быть весьма малы, что определяется кулоновской энергией. А это не согласуется с наблюдаемой интенсивностью пиков рассеяния нейтронов [120]. Также на кривых зависимости сопротивления от температуры отсутствует характерный резкий переход между низкопроводящим и высокопроводящим состоянием [139].

В тоже время, если предположить, что верно предположение о магнитопримесной природе разделения фаз, то, скорее всего оно обеспечивается не перераспределением двухвалентной легирующей примеси, а кислорода атомный радиус которого гораздо меньше [140]. Тогда, области обогащенные кислородом (акцеп-

тором) должны обладать повышенной концентрацией носителей, области же обеднённые кислородом должны обладать свойствами компенсированных полупроводников. Соответственно, области с дефицитом кислорода должны иметь низкую проводимость и АФМ упорядочение.

Таким образом, обеднённая кислородом область получает выигрыш в энергии за счёт рекомбинации дырок и электронов, а обогащённая – за счёт ферромагнитного упорядочения.

Прямое экспериментальное подтверждение описанного механизма получено авторами [141].

## 1.6. Электрические свойства

Вышеописанные сценарии разделения фаз предсказывают существование концентрационного перехода между изолирующим и высокопроводящим состоянием. Действительно, согласно [127], при  $x < 0,2$  система  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  является невырожденным, а при  $0,2 \leq x \leq 0,5$  вырожденным полупроводником. Его сопротивление типично для таких материалов - порядка  $10^{-2} - 10^{-3}$  Ом·см, что на несколько порядков выше, чем у металлов.

Аналогичные результаты для монокристаллов той же системы приведены в работах [48, 142]. В области  $x \leq 0,15$  кристаллы проявляют проводимость полупроводникового типа, а значениям  $x \geq 0,175$  соответствует уже металлический тип проводимости. При этом вблизи  $T_C$  наблюдается пик сопротивления, который характерен и для других вырожденных ферромагнитных полупроводников. Таким образом, между  $x = 0,15$  и  $0,175$  происходит перколяционный переход полупроводникового к металлическому типу проводимости. Изменения кристаллической структуры не сопровождаются заметными изменениями сопротивления (Рис. 1.9) [48].

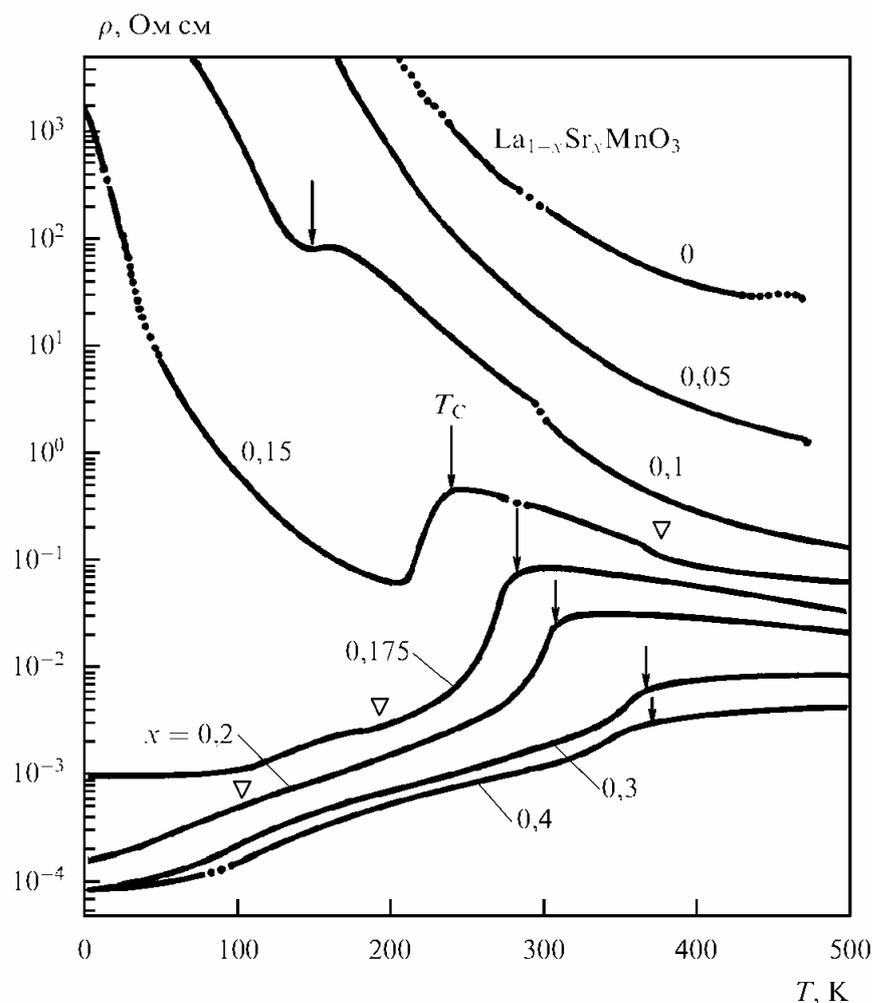


Рис. 1.9. Температурные зависимости сопротивления кристаллов  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ . Стрелками отмечены точки Кюри. Треугольниками обозначены точки структурного превращения [48].

При той же, близкой к  $T_C = 290$  К, температуре, на монокристаллах  $\text{La}_{1-x}\text{Pb}_x\text{MnO}_3$  с  $0,25 < x < 0,45$ , наблюдается и пик термоэдс, а термомагнитный эффект меняет знак [143]. Считается, что низкотемпературная часть пика соответствует металлической проводимости, а высокотемпературная – полупроводниковой с энергией активации около 0,05 эВ. Однако следует сделать важное терминологическое замечание: вопреки тому, как это обычно делается в литературе применительно к манганитам лантана, наблюдаемую зависимость сопротивления от температуры и энергию активации, сравнимую с  $T_C$  ещё нельзя считать признаком перехода металл-полупроводник. Настоящий переход металл-полупроводник со-

провождается уменьшением проводимости на порядки, а энергия активации проводимости должна значительно превышать тепловую [67].

Важно отметить, что сходную температурную зависимость сопротивления можно наблюдать и на переменном токе в области частот около 600 ГГц, соответствующей излучению дальнего ИК диапазона. Более того, значение сопротивления в указанной области частот является предельным и характеризует внутренние свойства кристаллов независимо от наличия межзёренных границ [9].

Фотоэмиссионные спектроскопические и рентгеновские поглощательные спектроскопические исследования  $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{MnO}_3$  и  $\text{La}_{0,7}\text{Pb}_{0,3}\text{MnO}_3$  указывают на существование щели в их электронном спектре при температурах выше  $T_C$ , которая закрывается при понижении температуры с ростом спектрального веса на уровне Ферми [67]. Аналогичные результаты получены для  $\text{La}_{0,825}\text{Sr}_{0,175}\text{MnO}_3$  [144]. Спектральными исследованиями щель наблюдалась и в спектре элементарных возбуждений  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  с  $0 \leq x \leq 0,4$ , но странно, что она не закрывалась и в области металлической проводимости [73]. Эти данные говорят о том, что ширина щели при 300 К составляет 0,2 эВ.

Исследования методами фотоэмиссии и рентгенпоглощающей спектроскопии показывает, что носителями заряда в  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  при  $0,2 \leq x \leq 0,6$  являются дырки кислородного типа [145]. Дырки антиферромагнитно связаны с высокоспиновой конфигурацией иона  $\text{Mn}^{3+}$ . Следовательно, при возбуждении пары электрон-дырка происходит переход заряда с р-уровня кислорода на d-уровень Mn (Рис. 1.4).

В тоже время, оказывается, что знак термоэдс  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  при  $x < 0,20$  выше  $T_C$  меняется с положительного на отрицательный что, возможно, означает изменение типа проводимости с дырочного на электронный. В материалах с  $x > 0,3$  знак термоэдс меняется ещё в области ферромагнитного упорядочения [146]. Предположительно это связано с хаотичностью расположения легирующей примеси, которая приводит к разбросу энергий ионов Mn или O, формируя тем самым несколько максимумов и минимумов плотности уровней внутри электронной (дырочной) зоны.

### 1.7. Колоссальное отрицательное магнитосопротивление

Колоссальное отрицательное магнитосопротивление является одним из наиболее интересных для технического применения свойств манганитов. Оно возникает благодаря тому, что свободные энергии АФМ и ФМ фаз близки, что обеспечивает легкость подавления зарядового упорядочения внешними воздействиями [147]. Под действием внешнего магнитного поля происходит перколяционный переход в металлическую фазу. Значение КМС максимально вблизи пика сопротивления при отсутствии магнитного поля ( $H = 0$ ) и проявляется в подавлении этого пика полем [48, 142]. Но КМС остаётся значительным и при температурах существенно ниже пика сопротивления (Рис. 1.10) [148]. Для монокристаллов это может быть связано с туннелированием электронов между ферромагнитными областями.

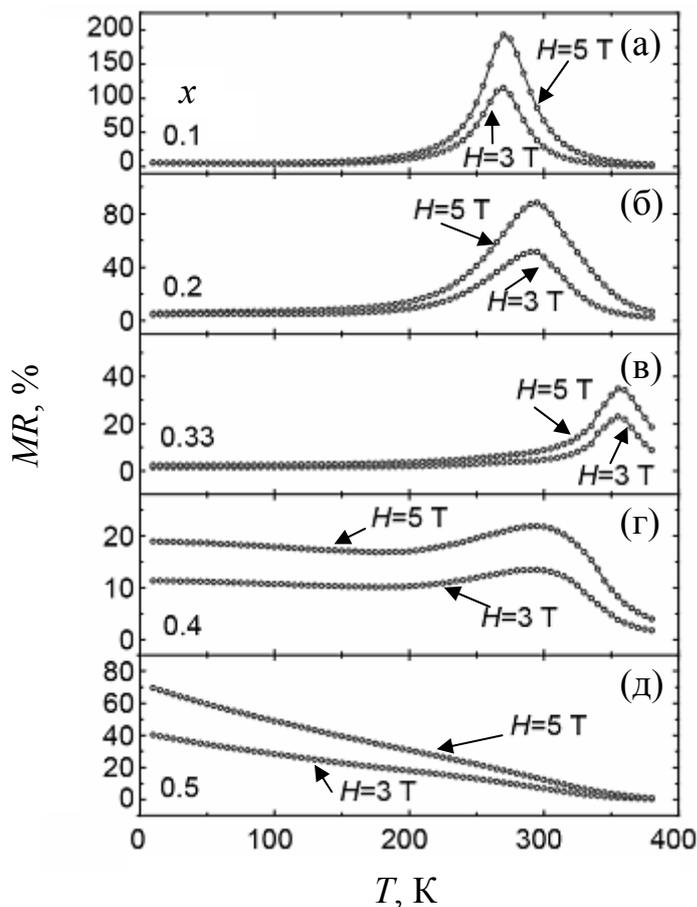


Рис. 1.10. Температурная зависимость магнитосопротивления ( $100\% \cdot (R(0) - R(H)) / R(H)$ ) тонких LSMO плёнок с различной степенью допирования  $x$  [148]. (Подложка  $\text{SrTiO}_3$ ).

Анализ температурной и полевой зависимостей сопротивления указывает на то, что величина КМС непосредственно зависит только от значения намагниченности  $M$  и не зависит от того, как достигается это значение – изменением температуры или поля [48, 142].

Уменьшение радиуса иона, замещающего La, понижает температуры магнитного упорядочения и пика магнитосопротивления, но высота последнего увеличивается [149]. Также, высокое магнитосопротивление проявляют и нелегированные материалы с дефицитом La:  $\text{La}_{1-x}\text{MnO}_{3-\alpha}$  ( $0 < x < 0,33$ ).

В заключение следует отметить, что в качестве характеристики относительного магнитосопротивления различные авторы используют различные величины – либо  $MR_H = (\rho(H) - \rho(0)) / \rho(H)$ , либо  $MR_0 = (\rho(H) - \rho(0)) / \rho(0)$ .

## 1.8. Влияние содержания кислорода на электрические и магнитные свойства твердых растворов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$

При построении теоретических моделей, описывающих свойства манганитов, обычно рассматривается стехиометрическая концентрация кислорода. Тем не менее, на их основе можно, на качественном уровне, связать вариации содержания кислорода с вариациями свойств манганитов, опираясь на изменение соотношения  $\text{Mn}^{4+} / \text{Mn}^{3+}$ , так как по правилу электронейтральности доля ионов  $\text{Mn}^{4+}$  в кислороддефицитных составах определяется выражением:

$$z = x - 2\alpha, \quad (1.1)$$

где  $x$  – степень допирования, а  $\alpha$  – дефицит кислорода.

Это подтверждают систематические исследования влияния дефицита кислорода  $\alpha$  на проводимость, магнитосопротивление и теплоёмкость монокристаллов манганитов состава  $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{MnO}_{3-\alpha}$  [150] и  $\text{La}_{0,67}\text{Sr}_{0,33}\text{MnO}_{3-\alpha}$  [151]. В последней работе также проведено сравнение полученных результатов с результатами работ

[48, 150, 152, 153], в которых изменение  $z$  достигалось как изменением  $x$ , так и изменением  $\alpha$ . Как оказалось, влияние отклонения от стехиометрии по кислороду на свойства манганитов количественно превосходит ожидаемое согласно выражению (1.1). Возможным объяснением этого является то, что удаление кислорода может произвести эффект, не имеющий аналогов с вариациями катионного состава, так как удаление одного иона кислорода разрушает одно звено в цепочке ...O – Mn – O – Mn – O... [150, 154]. То есть, происходит не только изменение концентрации носителей, но и нарушение маршрутов их перемещения. Это приводит к понижению температуры Кюри с ростом  $\alpha$  (Рис. 1.11) и появлению при  $T > T_C$  суперпарамагнитных кластеров, которые не связаны с зарядово-орбитальным упорядочением (неферронного типа).

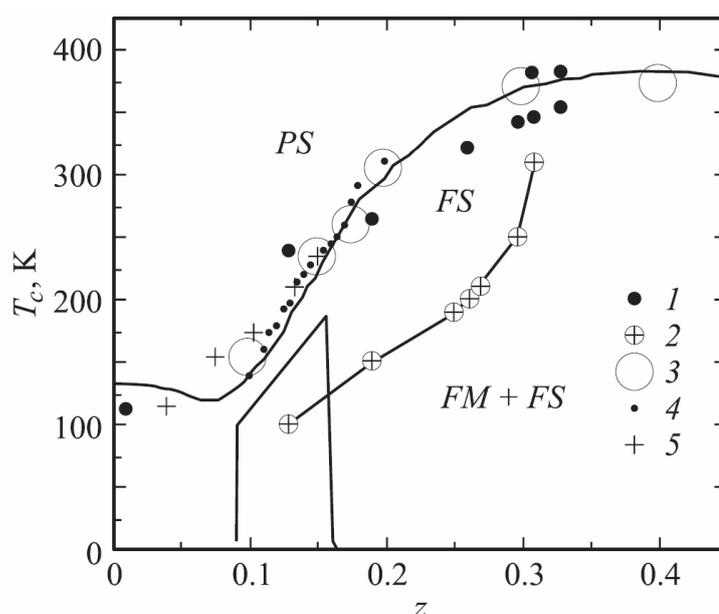


Рис. 1.11. Фрагмент фазовой диаграммы  $T_C - z$  для  $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_{3-\alpha}$  [151].  $PS$  – парамагнетик-полупроводник,  $FS$  – ферромагнетик-полупроводник,  $FM$  – ферромагнетик-металл. 1, 2 – данные [151] для высоко- и низкотемпературной ветвей соответственно, 3 – данные [48], 4 – [152], 5 – [153].

Величина  $|\rho / \rho_H|$  для  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_{3-\alpha}$  при  $\alpha = 0,1$  и  $0,15$  на 1 – 2 порядка меньше, чем в состоянии с  $\alpha = 0,03$  [154]. Значительный дефицит кислорода и во все приводит к отсутствию эффекта колоссального магнитосопротивления и объ-

емной магнитострикции, что объясняется отсутствием около неионизованных вакансий кислорода носителей тока окружённых «шубой» магнитных флуктуаций – ферронов.

Смешанновалентное состояние, возникающее за счет избытка кислорода, также отличается от состояния, возникающего в результате замещения  $\text{La}^{+3}$  ионами двухвалентных металлов. При этом сверхстехиометричные атомы кислорода занимают междоузлия в решётки [155].

Авторами [156] исследовано влияние избытка кислорода  $\bar{\alpha}$  на электрические и магнитные свойства  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_{3+\bar{\alpha}}$  ( $x = 0,1 - 0,15$ ) в широкой области температур. С увеличением  $\bar{\alpha}$  температура (как и при дефиците кислорода) магнитного упорядочения  $T_C$  уменьшается на 70 – 90 К, однако магнитосопротивление возрастает (а электросопротивление уменьшается до  $10^4$  раз в магнитном поле 9 Тл). Энергия активации электрического сопротивления и эффективный момент  $\mu_{\text{эф}}$  парамагнитной восприимчивости образцов испытывают скачок, как и при  $T \approx 270$  К. Также отмечено существенное превышение теоретического  $\mu_{\text{эф}}$  при температуре в 2 – 4 раза превышающей  $T_C$ . Эти результаты объясняются возникновением катионных вакансий, локализацией вблизи них электронов с образованием магнитных кластеров, туннелированием (или прыжками) носителей заряда между ними. Кроме того, происходит изменение размеров кластеров с изменением температуры и напряженности магнитного поля и возникают флуктуации размеров кластеров из-за конкуренции различных типов обменного взаимодействия. Немонотонный характер зависимостей  $T_C(\bar{\alpha})$ ,  $T_{\text{МЛ}}(\bar{\alpha})$  наблюдался и для тонких эпитаксиальных плёнок  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_{3+\bar{\alpha}}$  [157].

## 1.9. Тонкие пленки манганитов

Физические свойства тонких пленок манганитов могут в значительной мере отличаться от свойств объемных моно- и поликристаллических объектов. Это происходит как вследствие значительного влияния поверхности, так и по причине высокой чувствительности физических свойств материала к структурным искажениям, возникающим как в процессе роста, так и вносимым подложкой. Монокристаллическая подложка задает параметры роста пленки, поэтому кристаллическая структура и ориентация эпитаксиальной пленки совпадает со структурой и ориентацией подложки. Важную роль в обеспечении этого процесса играет несоответствие параметров решетки подложки и пленки, которое может не только создавать сжимающие или растягивающие деформации, но и полностью изменить характер роста, приводя к формированию поликристаллической пленки [67]. Поликристаллические пленки также формируются на аморфных и поликристаллических подложках.

### 1.9.1. Получение пленок

Оптимизация роста тонких пленок манганитов стала возможной благодаря исследованиям высокотемпературных сверхпроводящих тонких пленок, поскольку эти оксиды кристаллизуются в той же структуре перовскита. Получение пленок манганитов возможно различными методами, включая реактивное магнетронное распыление, золь-гель технологию, молекулярно-лучевую эпитаксию (МВЕ), химическое осаждение из паровой фазы (CVD), импульсное лазерное осаждение (PLD) и др. [1].

Технически, PLD является наиболее простым методом осаждения сложных оксидов, а также хорошо воспроизводит в пленки стехиометрию материала мишени [1]. Более того, PLD низкого давления в сильном окислительном газе (озон,

атомный кислород, и т.п.) позволяет не только осуществлять рост плёнок пошагово - ячейка за ячейкой, но и контролировать его с помощью дифракции быстрых электронов (RHEED) непосредственно в процессе напыления, производить высококачественные эпитаксиальные пленки или сверхрешетки. Однако этот метод плохо подходит для промышленного производства.

Процесс магнетронного распыления известен с начала 1970-х годов. Он был значительно усовершенствован с развитием несбалансированных магнетронов в 1980-х годах и появлением многополюсных систем «замкнутого поля» в 1990-х [158]. В процессе магнетронного распыления мишень бомбардируется энергетическими ионами, генерируемыми в плазме тлеющего разряда, расположенной перед мишенью. Это классический процесс физического осаждения, в ходе которого атомы мишени, выбитые ионной бомбардировкой в результате каскада столкновений, формируют плёнку на поверхности подложки [159]. Магнетронное распыление на протяжении многих лет используется для получения широкого спектра плёнок оксидных материалов и хорошо подходит для крупносерийного производства и создания тонких пленок большой площади [160, 161]. Появление технологии осаждения с несколькими источниками позволило достичь значительных успехов в распылении сложных материалов химического состава. Различные химические элементы имеют различные скорости распыления, и это следует тщательно учитывать при выборе исходного состава мишеней для получения желаемой стехиометрии пленок. Скорость осаждения оказывает основное воздействие на кристаллическую фазу плёнки, а температура – на микроструктуру. Атмосфера распыления важна для управления структурой поверхности, а положение подложки или напряжение смещения является ключевым в определении типов и плотности дефектов [159]. При выращивании тонких оксидных пленок применяются различные варианты магнетронного напыления, в том числе: dc магнетронное распыление [162], цилиндрическое магнетронное распыление [163], ионное [164] и внеосевое распыление [165]. Последний особенно подходит для обеспечения сложных оксидов, так как позволяет лучше контролировать стехиометрию плёнок [166]. Важной особенностью напыления оксидных пленок является использование

реактивного газа – чистого кислорода или смеси аргон-кислород. Это позволяет обеспечить желаемую стехиометрию по кислороду. Подробное обсуждение развития магнетронного напыления приведено в обзорах Келли и Арнелла [158] и, особенно в контексте сегнетоэлектриков, Шварцкопфа и Форнари [167].

Использование высоких температур подложки (около 600 – 700 °С) обеспечивает создание монокристаллической эпитаксиальной микроструктуры и делает структурные и физические свойства плёнок практически независимыми от выбранного метода напыления.

Золь-гель технология является недорогой и более удобной для низкотемпературного производства. Преимуществами этого метода являются очень высокая чистота, точное управление толщиной пленки и стехиометрией, низкая температура синтеза и высокая химическая однородность. Поэтому тонкопленочные покрытия, полученные по золь-гель технологии, интенсивно исследуются для различных применений [168-170].

Однако ряд авторов указывают на необходимость дополнительного отжига полученных плёнок в атмосфере кислорода для корректировки его содержания [44, 171], при этом рост температуры осаждения и отжига плёнки приводит к росту размеров зёрен и уменьшению количества дефектов кристаллической структуры [168].

### **1.9.2. Эпитаксиальные плёнки**

Структура эпитаксиальных плёнок подобна структуре монокристаллов, однако испытывает на себе влияние подложки. Основным механизмом такого влияния является создание механических напряжений в плёнке, приводящих к искажению её кристаллической решетки, в том числе и октаэдров  $MnO_{6/2}$ , что приводит к существенным изменениям магнитных, электрических и магниторезистивных свойств материала. Однако эти изменения зависят не только от типа искажений (сжимающие или растягивающие), но и от конкретного состава. К тому же,

изменение свойств манганитов различного состава может иметь противоположный характер, так как оно является результатом конкуренции двух механизмов определяющих стабильность ФМ упорядочения [55]:

- 1) С одной стороны, температура Кюри пропорциональна интегралу переноса между ионами  $Mn^{3+} - Mn^{4+}$ , который, в свою очередь, пропорционален  $l^{-3,5}$ , где  $l$  – длина связей Mn–O в плоскости (001). Т.е. растягивающее напряжение в этой плоскости должно снижать  $T_C$ .
- 2) С другой стороны, напряжения меняют относительную заселённость  $x^2-y^2$  и  $3z^2-r^2$  орбиталей. При растяжении, заселённость орбиталей лежащих в плоскости (001) становится выше, чем у орбиталей перпендикулярных плоскости плёнки, что приводит к росту обменного взаимодействия  $x^2-y^2$  орбиталей и росту  $T_C$ .

Таким образом, например, растягивающие напряжения снижают температуру Кюри LSMO плёнок [56], так как увеличивает длины связей в плоскости Mn–O, снижая тем самым обменное взаимодействие между  $Mn^{3+}$  и  $Mn^{4+}$ . В тоже время, для других манганитов, например для  $La_{1-x}Ba_xMnO_3$ , растягивающие напряжения могут приводить к росту температуры Кюри [57].

Указанные результаты также подтверждаются исследованиями плёнок на пьезоэлектрических подложках, в которых полностью исключается возможность влияния на изменения свойств плёнок каких-либо различий в химических свойствах подложек [58-61], а также исследованиями монокристаллов под давлением [172-175].

Помимо изменения температуры Кюри, а соответственно и температуры перехода металл-полупроводник, влияние механических напряжений на зонную структуру манганитов проявляется и на спектрах оптической проводимости.

В работе [55] представлены результаты изучения влияния тетрагональной деформации решетки на электрические свойства тонких LSMO-пленок. Показано, определяющее влияние степени тетрагонализации на электронную структуру пленки. Однако, при малом тетрагональном искажении за счет растягивающих

или сжимающих деформаций решетки это влияние незначительно – изменение электронной структуры характеризуется сдвигами лишь на 0,1 – 0,2 эВ.

Исследования спектров диэлектрической проницаемости эпитаксиальных пленок  $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ , полученных магнетронным напылением на кристаллические подложки  $\text{LaAlO}_3$ , показало зависимость положения и интенсивности пика соответствующего переходами между разновалентными ионами марганца от толщины пленки [176]. Также, следует отметить, что температура Кюри исследованных пленок оказалась ниже соответствующей температуры для монокристаллов на 20 – 30 К.

Отмеченная в [176] зависимость свойств от толщины плёнки является следствием постепенной релаксации механических напряжений с ростом толщины плёнки. Но существует ещё один механизм воздействия подложки на свойства плёнок манганитов – пространственное ограничение движения носителей тока в пространстве вблизи диэлектрической подложки. Оно препятствует установлению ферромагнитного упорядочения спинов [62], которое, как было сказано выше, возникает в результате кинетического эффекта. Этот процесс играет заметную роль для плёнок толщиной менее 30 постоянных решётки и приводит к резкому понижению температуры Кюри, вплоть до невозможности формирования ферромагнитного упорядочения в монослое (Рис. 1.12) [63].

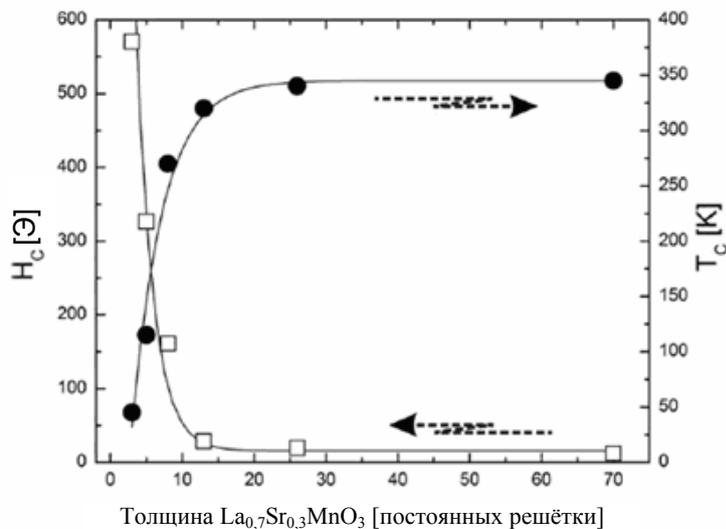


Рис. 1.12. Ферромагнитные свойства ультратонких LSMO плёнок на подложках  $\text{SrTiO}_3$  (001). Коэрцитивное поле  $H_C$  и температура Кюри  $T_C$  в зависимости от толщины плёнки [63].

### 1.9.3. Поликристаллические плёнки

Наличие межзёренных границ в поликристаллических плёнках приводит к существенным отличиям их свойств от свойств эпитаксиальных плёнок. Эти различия постепенно нарастают с уменьшением размеров зёрен [177]. Температура перехода «металл-полупроводник» падает, и уже не совпадает с температурой Кюри. Проявляется рост сопротивления вблизи 0 К (Рис. 1.13) [2, 178]. Пик магнитосопротивления при  $T_C$  спадает, и появляется линейный рост магнитосопротивления в области  $T < T_C$  (Рис. 1.14) [179-181].

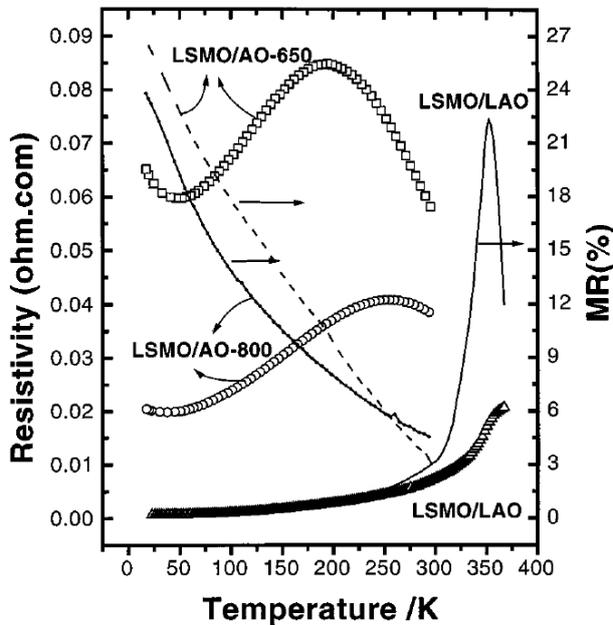


Рис. 1.13. Характерные температурные зависимости сопротивления и магниторезистивного эффекта плёнок  $\text{La}_{0,67}\text{Sr}_{0,33}\text{MnO}_3$  толщиной 140-150 нм полученных на подложках  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в сравнении с эпитаксиальной плёнкой LSMO/LAO (сопротивление последней умножено на пять). Согласно данным электронной микроскопии плёнка LSMO/AO-650 обладает меньшим размером зёрен, чем LSMO/AO-800 [178].

Такое поведение магниторезистивного эффекта объясняется тем, что в нём появляется составляющая обусловленная процессами туннелирования носителями заряда через межзёренные границы [182], а проявления внутризёренного магнитосопротивления ослабевают [183, 184]. Для описания свойств поликристаллических плёнок авторами [183] была использована модель «ядро-оболочка» (“core-shell”), согласно которой, при уменьшении размеров зёрен, вокруг них формируется нанокристаллический не ферромагнитный поверхностный слой. Когда раз-

меры зёрен манганитов составляют порядка нескольких десятков нанометров, внутренняя часть зерна («ядро») имеет те же свойства, что и массивный материал, в то время как внешний слой («оболочка») толщиной  $\tau$ , оказывается содержащим кислородные дефекты и другие нарушения кристаллической структуры. Даже при отсутствии внешнего магнитного поля поляроны, содержащиеся в каждом отдельном зерне, создают намагниченность ядра, таким образом, в отличие от оболочки, магнитные моменты в каждом ядре регулярно упорядочены.

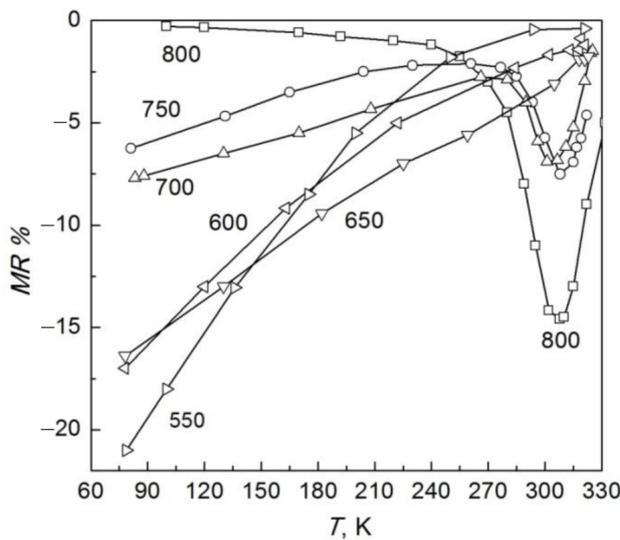


Рис. 1.14. Температурные зависимости магнитосопротивления плёнок  $\text{La}_{0,67}\text{Sr}_{0,33}\text{MnO}_3$  на подложках  $\text{MgO}$ , полученных при температурах  $550\text{--}800\text{ }^\circ\text{C}$ , которым соответствуют размеры зёрен от 45 до 286 нм (поле 0,73 Т) [179].

Сеть межзерных барьеров характеризуется толщиной  $\zeta = 2\tau + \vartheta$ , то есть общей толщиной оболочки между двумя соседними зёрнами  $2\tau$  вместе с межзёрненным расстоянием  $\vartheta$  (Рис. 1.15). Хорошо известно, что расстояние между ядрами ( $\zeta \approx 2\tau$ ) и толщина оболочки, быстро возрастают с уменьшением размеров зёрен [185-187], даже в случае, когда зёрна плотно прилегают друг к другу ( $\vartheta = 0$ ). Например, обладающих КМС поликристаллических образцов с размером зёрен более 100 нм  $\vartheta$  составляет около 1-2 нм при  $\tau \approx 0$  [188], а при размере зёрен 50 нм значение  $\tau$  составляет уже около 2 нм. Т.е. в этом случае, даже если предположить, что соседние зёрна плотно прилегают друг к другу ( $\vartheta = 0$ ),  $\zeta$  составит 4 нм [185].

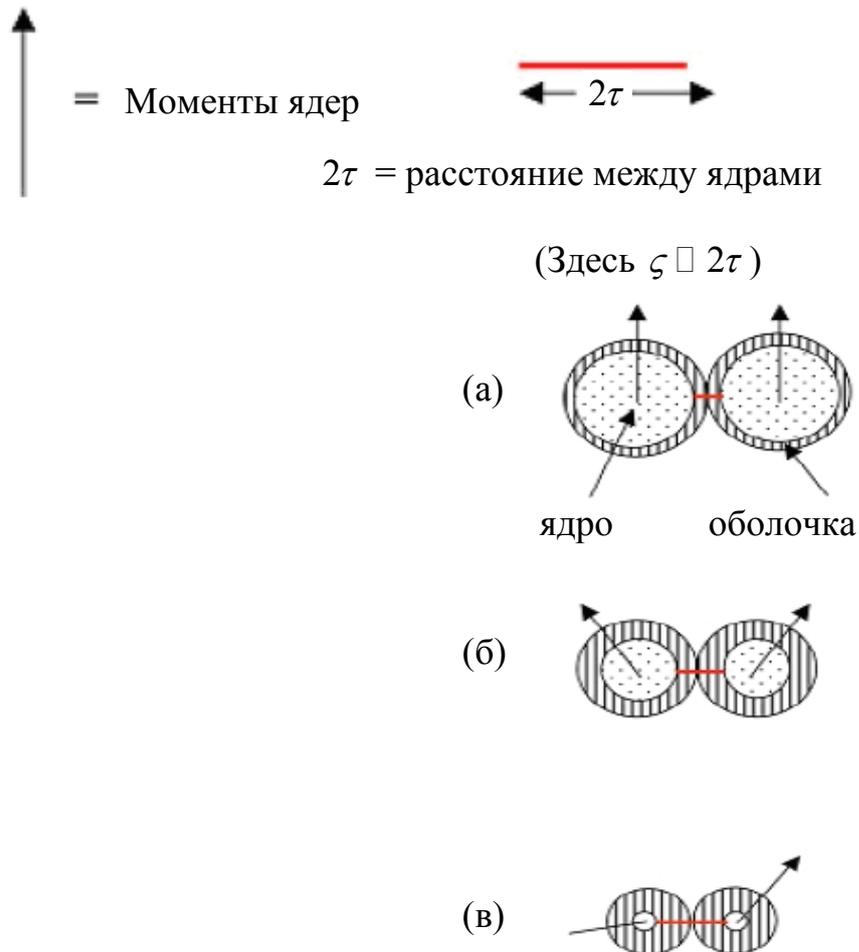


Рис. 1.15. Возможные упорядочения моментов ядер в структуре «ядро-оболочка» наноразмерных зёрен манганитов.

Наличие поверхностного слоя зёрен приводит к снижению плотности ферромагнитных включений, а также росту остаточного, и как следствие, общего сопротивления материала. Это объясняет понижение  $T_{MI}$ . Сдвиг  $T_{MI}$  в сторону низких температур происходит из-за потери дальнего ферромагнитного порядка в результате возрастания разориентации магнитных моментов соседних зёрен [189]. Также с уменьшением размеров зёрен растёт разброс их стехиометрии по кислороду, что оказывает соответствующее влияние на их  $T_{MI}$ .

С уменьшением размеров частиц, отношение поверхности к объёму возрастает и поверхностные эффекты становятся доминирующими. Их влияние существенно уже при величине зёрен в 150 нм [168].

Магнитные свойства поликристаллических плёнок преимущественно определяются внутренним объёмом зёрен. Тщательное исследование зависимости температуры Кюри и намагниченности состава  $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{MnO}_3$  от размеров зёрен проведены авторами работы [190] с использованием метода дифракции нейтронов. Согласно полученным результатам, наблюдается немонотонная зависимость температуры Кюри, с максимумом около 50 нм (Рис. 1.16).

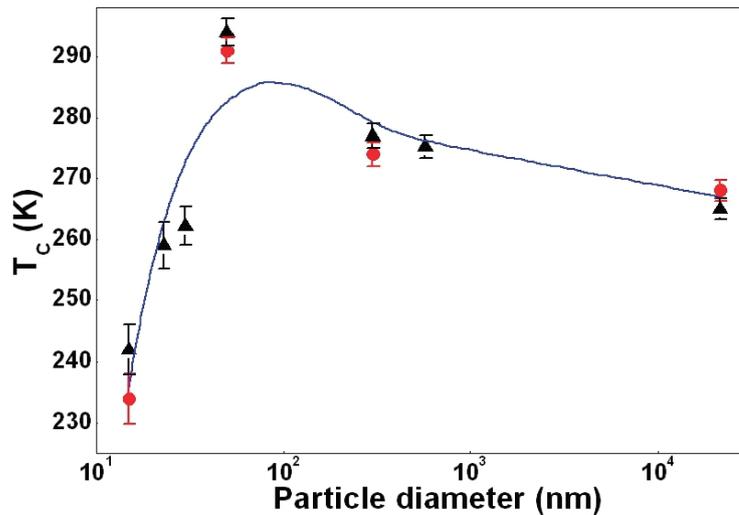


Рис. 1.16. Зависимость температуры Кюри от размеров зёрен  $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{MnO}_3$ . Кружками обозначены данные полученные методом дифракции нейтронов, треугольниками – по кривым намагниченности [190].

Рост температуры Кюри с уменьшением размеров зерна объясняется изменениями в геометрии октаэдров  $\text{MnO}_{6/2}$ , а падение – пространственным ограничением подвижности зарядов. Объяснение зависимости намагниченности насыщения от размеров зерна (Рис. 1.17) проистекает из модели «ядро-оболочка», которая даёт соотношение объёмов ферромагнитных зёрен и неферромагнитной матрицы вокруг.

Таким образом, объясняются противоречивые данные работ [168, 178, 183, 191] авторы которых наблюдали тенденцию к падению температуры Кюри с уменьшением размеров зерна и [192, 193], показавшими обратную зависимость в манганитах различных составов.

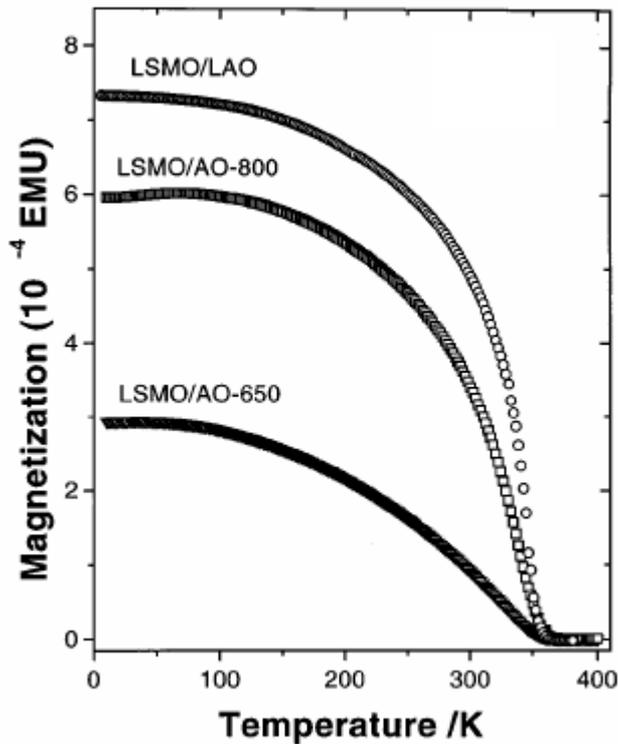


Рис. 1.17. Намагниченность плёнок  $\text{La}_{0,67}\text{Sr}_{0,33}\text{MnO}_3$  толщиной 140-150 нм на подложках  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в сравнении с эпитаксиальной плёнкой LSMO/LAO в поле 10 Гс. Плёнка LSMO/AO-650 обладает меньшим размером зёрен, чем LSMO/AO-800 [178].

Помимо вышесказанного, свойства поликристаллических плёнок зависят от механических напряжений, создаваемых подложкой [194], и технологии получения, влияние которой проявляется через микроструктуру границ, а также форму, состав [195-199] и ориентацию [200] зёрен.

## Глава 2. Поляризованный свет в слоистых средах. Эллипсометрия

### 2.1. Поляризованный свет. Эллипс поляризации

Свет, обладающий преимущественным направлением колебаний (вращения) электрического и, соответственно, магнитного векторов называется поляризованным. Поляризованный свет принято изображать в виде проекции колебания конца электрического вектора на плоскость перпендикулярную направлению распространения света, для наблюдателя, смотрящего навстречу распространяющейся волне. Изображение направления вращения электрического вектора, а также отсчёт угла его поворота производится по правилу правого винта [201].

При рассмотрении отражения луча поляризованного света от некой поверхности (исследуемого образца) удобно пользоваться системой координат одна из осей которой, параллельна плоскости образца  $s$ , а другая – параллельна плоскости падения луча света на образец  $p$  (плоскость, в которой лежат падающий и отраженный лучи, а также нормаль к поверхности образца).

В общем случае поляризованный свет обладает эллиптической поляризацией и его можно представить в виде суперпозиции лучей, поляризованных линейно в направлениях  $p$  и  $s$ . Характеристиками эллипса поляризации являются азимут восстановленной линейной поляризации  $\psi$ , разность фаз  $p$ - и  $s$ -составляющих колебаний  $\delta^{p-s} = \delta^p - \delta^s$ , азимут большего диаметра  $\chi$  и эллиптичность  $\gamma$  (Рис. 2.1). Связь между этими параметрами определяется выражениями [2]:

$$\begin{aligned} \cos 2\psi &= -\cos 2\gamma \cos 2\chi, \\ \operatorname{ctg} \delta^{p-s} &= \operatorname{ctg} 2\gamma \sin 2\chi, \\ \operatorname{tg} 2\chi &= -\operatorname{tg} 2\psi \cos \delta^{p-s}, \\ \sin 2\gamma &= \sin 2\psi \sin \delta^{p-s} \end{aligned} \tag{2.1}$$

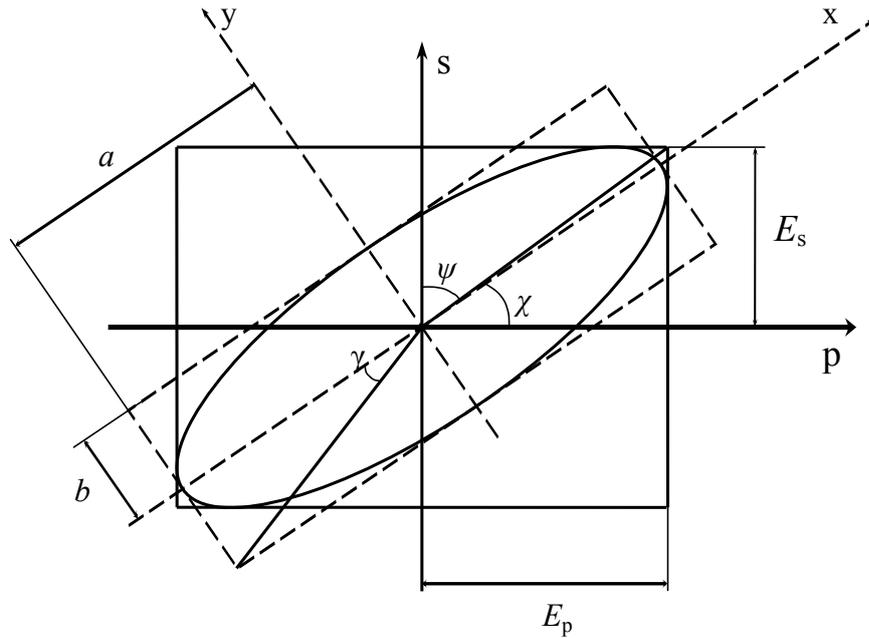


Рис. 2.1 Параметры эллипса поляризации.

Из четырёх параметров эллипса поляризации в качестве независимых могут быть выбраны любые два, однако общепринятым является использование величин  $\psi$  и  $\delta^{p-s}$ .

## 2.2. Отражение и преломление электромагнитных волн в многослойных проводящих структурах

Процессы многократного преломления и отражения, протекающие на границе  $j$ -того и  $j+1$ -го слоёв многослойной структуры (Рис. 2.2) удобно описывать с помощью линейного оператора

$$\mathbf{I}_{j,j+1} = \frac{c_{j,j+1}}{t_{j,j+1}} \begin{pmatrix} 1 & r_{j,j+1} \\ r_{j,j+1} & 1 \end{pmatrix}. \quad (2.2)$$

Для s-поляризации:  $r_{j,j+1} = r_{j,j+1}^s$ ,  $t_{j,j+1} = t_{j,j+1}^s$  – амплитудные коэффициенты Френеля отражения и пропускания,  $c_{j,j+1} = 1$ . Для p-поляризации:  $r_{j,j+1} = r_{j,j+1}^p$ ,  $t_{j,j+1} = t_{j,j+1}^p$ ,

$$c_{j,j+1} = \frac{\cos \varphi_j}{\cos \varphi_{j+1}} [2, 202].$$

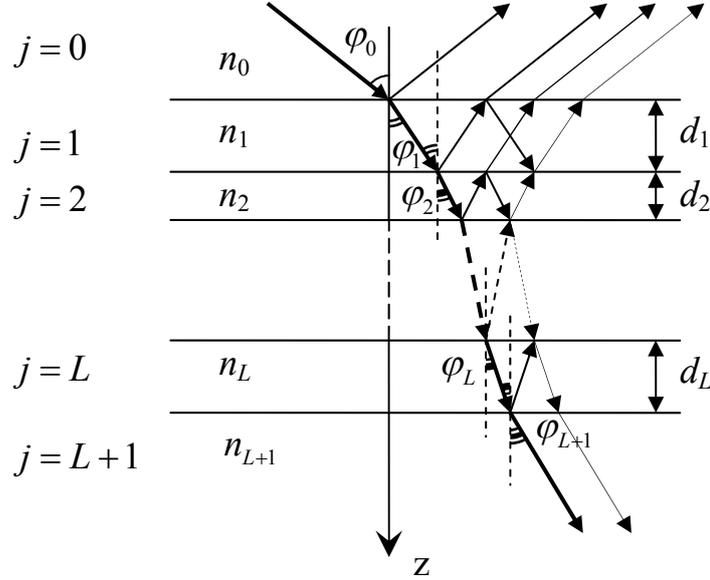


Рис. 2.2 Отражение и пропускание света при наклонном падении системой  $L$  плоско-параллельных слоёв. (Не все многократные отражения показаны).

Оператор  $\mathbf{I}_{j,j+1}$  связывает между собой комплексные амплитуды напряженностей электрического поля  $\tilde{E}$  в каждом из слоёв:

$$\begin{pmatrix} \tilde{E}_j^+ \\ \tilde{E}_j^- \end{pmatrix} = \mathbf{I}_{j,j+1} \begin{pmatrix} \tilde{E}_{j+1}^+ \\ \tilde{E}_{j+1}^- \end{pmatrix}. \quad (2.3)$$

Здесь верхний индекс «+» соответствует волне распространяющейся в направлении оси  $z$ , а «-» – распространяющейся в противоположном. Аналогично можно записать и преобразование, описывающее набег фазы в  $j$ -том слое:

$$\mathbf{F}_j = \begin{pmatrix} e^{i\delta} & 0 \\ 0 & e^{-i\delta} \end{pmatrix}, \quad (2.4)$$

где  $\delta = \frac{2\pi}{\lambda} n_j d_j \cos \varphi_j$ ,  $n_j$  – показатель преломления слоя,  $d_j$  – толщина слоя,  $\varphi_j$  – угол между волновым вектором и нормалью к границе раздела,  $\lambda$  – длина волны зондирующего излучения в вакууме. Матрица (2.4) называется фазовой или интерференционной.

Таким образом, прохождение электромагнитной волны через многослойное покрытие разделяющее  $(L+1)$ -ую и  $0$ -ую среды, и состоящее из  $L$  прозрачных изотропных диэлектриков разделённых плоскопараллельными границами (рис. 1.2) описывается матрицей

$$\mathbf{S} = \mathbf{I}_{0,1} \cdot \mathbf{F}_1 \cdot \mathbf{I}_{1,2} \cdot \dots \cdot \mathbf{I}_{L-1,L} \cdot \mathbf{F}_L \cdot \mathbf{I}_{L,L+1}. \quad (2.5)$$

Матрица  $\mathbf{S}$  называется матрицей рассеяния. Она позволяет вычислить обобщённые коэффициенты отражения и пропускания рассматриваемой системы:

$$\bar{r} = \frac{s_{21}}{s_{11}}, \quad (2.6)$$

$$\bar{t} = \frac{1}{s_{11}}, \quad (2.7)$$

соответственно. Здесь  $s_{21}$  и  $s_{11}$  – компоненты матрицы  $\mathbf{S}$  [202].

Для удобства описания распространения электромагнитных волн в проводящих средах используется комплексная диэлектрическая проницаемость [2]

$$\varepsilon^* = \varepsilon - i \frac{\sigma}{\omega \varepsilon_0}, \quad (2.8)$$

и комплексный показатель преломления проводящей среды:

$$N = \sqrt{\varepsilon^*} = n - ik. \quad (2.9)$$

Из комплексности показателя преломления проводящей среды следует комплексность угла преломления. Это позволяет формально пользоваться законом Снеллиуса и формулами Френеля того же вида, что и для диэлектриков. Матрицы преломления, набега и рассеяния имеют тот же вид, но содержат комплексные амплитудные коэффициенты отражения и пропускания.

Вопросы применимости формул Френеля, а также макроскопических оптических параметров вещества – показателя преломления и коэффициента затуха-

ния для описания распространения света в слоях толщиной много меньше длины волны подробно рассмотрены в [203, 204] авторами которых проведен обзор соответствующего ряда работ. В целом из представленной информации следует, что макроскопическое описание процессов распространения света остаётся справедливым до тех пор, пока толщина слоя, длина волны и расстояние с которого производится наблюдение её поля, существенно больше межатомных расстояний. По мере приближения значений этих величин к значениям порядка межатомных расстояний требуется внесение поправок учитывающих дискретность и особенности структуры вещества, вплоть до перехода к использованию квантовой механики.

### 2.3. Расчёт оптического пропускания

Измерения коэффициента оптического пропускания обычно производятся при нормальном падении света на образец. В этом случае различие между Френелевскими коэффициентами для р- и s-поляризации исчезает, для границы  $j$ -той и  $j+1$ -й сред с комплексными показателями преломления  $N_j, N_{j+1}$  они принимают вид:

$$t_{j,j+1} = \frac{2N_j}{N_j + N_{j+1}}, \quad (2.10)$$

$$r_{j,j+1} = \frac{N_{j+1} - N_j}{N_{j+1} + N_j}. \quad (2.11)$$

Поскольку тонкоплёночные покрытия обычно наносят на подложки, толщина которых  $d_M \ll \lambda$ , а используемый в спектрофотометрах свет не является строго монохроматичным, интерференция от подложки не наблюдается. Для учёта этого обстоятельства, после нахождения обобщённого энергетического коэффициента пропускания согласно выражению

$$\bar{T} = \left| \frac{1}{s_{11}} \right|^2, \quad (2.12)$$

где  $s_{11}$  – элемент матрицы рассеяния (2.5), производится усреднение по набегу фазы в подложке  $\delta_M$  в интервале от 0 до  $\pi$  [205].

Таким образом, для чистой непоглощающей подложки с показателем преломления  $n_0$ :

$$\bar{T} = \frac{4n_0}{(n_0 + 1)^2}. \quad (2.13)$$

Для однослойной модели поглощающей плёнки на прозрачной подложке также возможно использовать приближённую формулу вида:

$$\bar{T} \approx Ke^{-k_1 \frac{1}{\lambda}}, \quad (2.14)$$

которая не учитывает процессы интерференции и может быть получена из выражения (2.12) в предположении о малости коэффициентов отражения на границах.

Здесь  $k_1 = 4\pi d_1 \kappa_1$ ,  $d_1$  – толщина плёнки,  $\kappa_1$  – коэффициент затухания волны в ней,

а  $K = \frac{4n_0^2}{(n_0 + n_1)^2} \cdot \frac{4n_1^2}{(n_1 + n_2)^2} \cdot \frac{4n_2^2}{(n_2 + n_0)^2}$  и характеризует ослабление прошедшего

света в результате отражения на границах раздела.  $n_0$ ,  $n_1$ ,  $n_2$  – показатели преломления окружающей среды, плёнки и подложки, соответственно.

Однако в общем случае корректным способом учёта степени монохроматичности света при расчёте оптического пропускания будет численное усреднение величины  $\bar{T}$  по интервалу  $d\lambda$ .

## 2.4. Связь показателя преломления с химическим составом и структурой вещества

Известно, что приложение внешнего электрического поля к диэлектрику приводит к поляризации последнего. В области оптических частот, из всего множества механизмов возникновения поляризации действует только упруго-электронный. Упруго-электронная поляризация диэлектриков обусловлена смещением электронных оболочек атомов под действием электрического поля. Электронная поляризуемость  $q_e$ , различных атомов различна и в классическом приближении пропорциональна объёму атома  $V$  [206]:

$$q_e = \frac{3}{2}V, \quad (2.15)$$

Электронная поляризуемость единицы массы вещества в высокочастотном поле световой волны характеризуется удельной рефракцией  $q$ , которая, в отсутствие дисперсии, связана с показателем преломления формулой Лоренца-Лорентца [207]:

$$q = \frac{1}{\nu} \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}. \quad (2.16)$$

Где  $\nu$  – плотность вещества, имеющего показатель преломления  $n$ .

Однако удельная рефракция не отражает свойств соединений, состоящих из различного числа одинаковых структурных единиц. Поэтому для описания преломляющих свойств химических соединений используется характеристика, называемая молекулярной рефракцией:

$$Q = \frac{N_A q_e}{3}, \quad (2.17)$$

где  $N_A$  – число Авогадро. Молекулярная рефракция является электронной (атомной) поляризуемостью 1 моль вещества.

Таким образом, выражение (2.16) можно представить в виде:

$$\frac{\Upsilon n^2 - 1}{\nu n^2 + 2} = \frac{N_A q_e}{3} = Q, \quad (2.18)$$

где  $\Upsilon$  – молярная масса.

Молекулярная рефракция непосредственно связана с составом химического соединения. В основе молекулярной рефрактометрии лежат принципы аддитивности и геометрия расположения атомов в соединении: молекулярная рефракция химического соединения равна сумме рефракций отдельных элементов с учетом характера их связи и координации в соединении. Последнее особенно важно для кристаллических твёрдых тел.

В настоящее время разработаны системы атомных, ковалентных, ковалентных кристаллических и ионных рефракций элементов [206], основанные на расчетах и многочисленных экспериментальных данных. При этом под атомными рефракциями понимаются рефракции изолированных атомов, под ковалентными – рефракции ковалентно связанных атомов, под кристаллическими ковалентными – рефракции атомов с учетом характерных координаций. Система ионных рефракций учитывает размеры ионов в зависимости от их валентности (заряда иона).

## 2.5. Эллипсометрия

Эллипсометрия является высокочувствительным методом, который основан на регистрации изменения состояния поляризации света в результате его взаимодействия с исследуемой поверхностью. Этот метод позволяет производить измерение толщин и оптических параметров тонкоплёночных покрытий, как в целом, так и их отдельно взятых слоев. При этом эллипсометрия является практически единственным оптическим методом, позволяющим уверенно определять толщины пленок менее половины длины волны зондирующего излучения. Так же эллипсометрия позволяет контролировать однородность покрытий по толщине и площа-

ди. Она эффективна при исследовании как прозрачных, так и поглощающих структур.

Проведение эллипсометрических измерений возможно как в проходящем, так и в отраженном свете. В первом случае говорят о просвечивающей эллипсометрии, а во втором – об отражательной. Зачастую они удачно дополняют друг друга, но, по ряду причин, именно отражательная эллипсометрия получила широкое практическое распространение. Эллипсометрические измерения в проходящем свете возможны только для оптически прозрачных образцов, причем таких, объем которых не влияет на поляризационные характеристики светового луча. Важным преимуществом отражательной эллипсометрии является то, что отраженная волна формируется в тонком приповерхностном слое исследуемого образца. Таким образом, исследование образцов именно в отраженном свете, позволяет получить ценную информацию о свойствах приповерхностного слоя вещества.

### 2.5.1. Эллипсометрические углы. Основное уравнение эллипсометрии

При отражении света от поверхности параметры эллипса поляризации меняются [2]. Это изменение характеризуется эллипсометрическими углами  $\Psi$  и  $\Delta$ . Угол  $\Psi$  характеризует изменение азимута восстановленной линейной поляризации отражённой волны  $\psi^-$  относительно азимута восстановленной линейной поляризации падающей  $\psi^+$ :

$$\operatorname{tg}\Psi = \frac{\operatorname{tg}\psi^-}{\operatorname{tg}\psi^+}. \quad (2.19)$$

Угол  $\Delta$  определяет относительное изменение разности  $\delta$  фаз р- и s-составляющих колебаний падающей и отраженной волн:

$$\Delta = (\delta^{p^-} - \delta^{p^+}) - (\delta^{s^-} - \delta^{s^+}). \quad (2.20)$$

Здесь верхний индекс «+» соответствует падающей волне, а «-» – отражённой.

Эллипсометрические углы связаны с параметрами отражающей поверхности через обобщённые амплитудные коэффициенты Френеля  $\bar{r}^p$ ,  $\bar{r}^s$  для p- и s-поляризации, соответственно:

$$\operatorname{tg}\Psi \cdot e^{i\Delta} = \frac{\bar{r}^p}{\bar{r}^s}. \quad (2.21)$$

Данное выражение называется основным уравнением эллипсометрии.

### 2.5.2. Прямая задача эллипсометрии

Задача о нахождении изменения параметров эллипса поляризации при взаимодействии поляризованного света с поверхностью называется прямой задачей эллипсометрии. Для её решения необходимо знание всех оптических и геометрических свойств поверхности и обрамляющих сред.

Аналитическое решение этой задачи для системы плоскопараллельных однородных изотропных сред имеет вид:

$$\Psi = \operatorname{arctg} \sqrt{\left[ \operatorname{Re} \left( \frac{\bar{r}^p}{\bar{r}^s} \right) \right]^2 + \left[ \operatorname{Im} \left( \frac{\bar{r}^p}{\bar{r}^s} \right) \right]^2} \quad (2.22)$$

$$\Delta = \operatorname{arctg} \left( \frac{\operatorname{Im} \left( \frac{\bar{r}^p}{\bar{r}^s} \right)}{\operatorname{Re} \left( \frac{\bar{r}^p}{\bar{r}^s} \right)} \right) \quad (2.23)$$

В полученных выражениях значения коэффициентов отражения  $\bar{r}^p$ ,  $\bar{r}^s$  находятся из матрицы рассеяния (2.5) по формуле (2.6) и определяются параметрами отражающей системы.

Следует обратить внимание, на то, что областью значений функции  $\operatorname{arctg}(x)$  является интервал  $[-\pi/2; \pi/2]$ , а  $\Delta$  принадлежит интервалу  $[0; 2\pi]$ . Чтобы перейти в этот интервал значений  $\Delta$ , нужно воспользоваться следующими правилами:

1. если  $\operatorname{Im} \left( \frac{\bar{r}^p}{\bar{r}^s} \right) < 0$ , а  $\operatorname{Re} \left( \frac{\bar{r}^p}{\bar{r}^s} \right) > 0$ , то  $\Delta = \Delta + 2\pi$ ;

2. если  $\operatorname{Re}\left(\frac{\bar{r}^p}{\bar{r}^s}\right) < 0$ , то  $\Delta = \Delta + \pi$ ;
3. в остальных случаях ( $\operatorname{Im}\left(\frac{\bar{r}^p}{\bar{r}^s}\right) > 0$ ,  $\operatorname{Re}\left(\frac{\bar{r}^p}{\bar{r}^s}\right) > 0$ ) –  $\Delta = \Delta$ .

Слои с плавным изменением оптических характеристик моделируются как совокупность плоскопараллельных однородных слоёв оптические характеристики каждого из которых задаются в соответствии с законом их изменения в моделируемом слое [208]. При этом, количество и толщины однородных слоёв выбираются исходя из толщины моделируемого слоя и требуемой точности вычислений. Для шероховатых слоёв предварительно, основываясь на геометрических и оптических свойствах элементов слоя, вводятся эффективные оптические характеристики и закон их изменения в слое [2]. В дальнейшем для таких слоёв используется та же модель, что и для слоёв с плавным изменением оптических характеристик.

### 2.5.3. Обратная задача эллипсометрии и методы её решения

Суть обратной задачи эллипсометрии (ОЗЭ) сводится к восстановлению одного или нескольких параметров, описывающих оптическую систему, по известному изменению ЭП, с использованием известных параметров системы. Её решение в общем случае связано со значительными трудностями, так как она относится к математическому классу так называемых некорректно поставленных задач [209, 210]. Однако учет специфики исследуемых объектов и способа измерений позволяет существенно упростить этот процесс. Поэтому, существует большое число методов решения ОЗЭ, обусловленное множеством различных моделей поверхности и методов проведения эллипсометрических измерений. Так, в частности, для определения показателя преломления чистой поверхности изотропной пластинки (подложки)  $N_1$  эллипсометрическим методом используется формула

$$N_1 = N_0 \sin \varphi_0 \sqrt{\left( \frac{1 - \operatorname{tg} \Psi \cdot e^{i\Delta}}{1 + \operatorname{tg} \Psi \cdot e^{i\Delta}} \operatorname{tg} \varphi_0 \right)^2 + 1}, \quad (2.24)$$

которая является аналитическим решением основного уравнения эллипсометрии в модели чистой поверхности [202]. Здесь  $N_0$  – показатель преломления обрамляющей среды, а  $\varphi_0$  – угол падения света на исследуемую поверхность.

Но реальные поверхности практически никогда не могут быть описаны моделью математически резкой границы раздела двух полубесконечных сред, для которой и справедливо выражение (2.24). Поэтому гораздо больший практический интерес представляют эллипсометрические исследования одно- и многослойных покрытий, а также естественных переходных (окисных, нарушенных, и пр.) слоёв существующих на поверхностях массивных материалов.

Многие методы решения обратной задачи для тонкоплёночных покрытий основывается на построении номограмм. При этом, как правило, предполагается, что показатель преломления подложки известен. Одним из таких методов, является метод Малина-Ведама [2]. Он предназначен для определения показателей преломления  $n_1$  и поглощения  $\kappa_1$ , а также толщины  $d_1$  однослойных прозрачных покрытий, нанесенных на подложку с известным показателем преломления, в рамках так называемой однослойной модели. Эта модель является простейшей моделью однослойного покрытия и описывает его как тонкий плоскопараллельный слой однородного изотропного материала, разделяющего два однородных изотропных полупространства из материалов с иными оптическими свойствами.

Так как в рассматриваемом случае число неизвестных ( $n_1$ ,  $\kappa_1$ ,  $d_1$ ) превышает число величин  $\Psi$ ,  $\Delta$ , получаемых в результате одного измерения, метод требует выполнения, по крайней мере, двух измерений эллипсометрических углов в различных условиях – либо при различных углах падения, либо в различных иммерсионных средах. Тогда каждому измерению соответствуют эллипсометрические углы  $\Psi_1$ ,  $\Delta_1$ ,  $\Psi_2$ ,  $\Delta_2$  и т.д.

Уравнение (2.21) для однослойной модели, согласно [2], можно рассматривать как квадратное относительно неизвестного фазового множителя  $X = e^{-2i\delta_1}$ :

$$U_1 X^2 + U_2 X + U_3 = 0. \quad (2.25)$$

Здесь  $\delta_1$  – набег фазы в плёнке, а  $U_1, U_2, U_3$  – вспомогательные обозначения:

$$U_1 = \operatorname{tg} \Psi \cdot e^{i\Delta} \cdot r_{0,1}^p \cdot r_{1,2}^p \cdot r_{1,2}^s - r_{1,0}^s \cdot r_{1,2}^p \cdot r_{1,2}^s,$$

$$U_2 = \operatorname{tg} \Psi \cdot e^{i\Delta} \left( r_{1,2}^s + r_{0,1}^p \cdot r_{1,2}^p \cdot r_{0,1}^s \right) - r_{1,2}^p - r_{0,1}^p \cdot r_{0,1}^s \cdot r_{1,2}^s,$$

$$U_3 = \operatorname{tg} \Psi \cdot e^{i\Delta} \cdot r_{0,1}^s - r_{0,1}^p.$$

Верхние индексы у амплитудных коэффициентов отражения Френеля  $r$  указывают на тип поляризации, а нижние – номера сред, к границам между которыми они относятся. Нумерация сред начинается с внешней среды.

Уравнение (2.25) решается на множестве предполагаемых значений показателя преломления  $n_1$  и  $\kappa_1$  коэффициента затухания плёнки для  $\Psi_w$  и  $\Delta_w$  соответствующих  $w$ -тому значению угла падения  $\varphi_{0,w}$ . Из двух корней уравнения (2.25) сначала следует выбрать те, которые имеют положительную действительную и отрицательную мнимую части, а из них, в свою очередь только те, для которых мнимая часть значения толщины плёнки  $d_1$  вычисленная по формуле

$$d_1(\varphi_{0,w}) = i \frac{\lambda}{4\pi n_1 \cos \varphi_1(\varphi_{0,w})} \ln X(\varphi_{0,w}), \quad (2.26)$$

равна нулю (здесь  $\varphi_1$  – угол преломления в плёнке). Пары предполагаемых значений  $n_1$  и  $\kappa_1$ , обеспечивающие выполнение этих условий представляются в виде кривых, образованных совокупностью точек на диаграмме в координатах  $n_1 - \kappa_1$

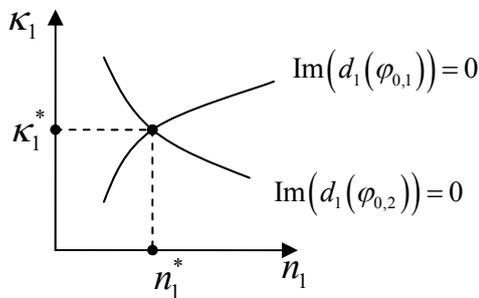


Рис. 2.3. Определение комплексного показателя преломления плёнки по методу Малина-Ведама.

(Рис. 2.3). Точке пересечения кривых, соответствующих различным условиям эксперимента соответствует искомое решение, т.е. истинные значения  $n_1^*, \kappa_1^*, d_1^*$ .

Поиск решения обратной задачи эллипсометрии можно также представить как процесс минимизации некоторой функции в многомерном параметрическом про-

странстве, где в роли независимых переменных выступают величины, подлежащие определению [2]. Такой подход к решению обратной задачи эллипсометрии легко применить не только для однослойной модели поверхности, но и для модели с произвольным количеством слоёв.

При наличии  $W$  пар эллипсометрических углов  $\Psi_1^e, \Delta_1^e, \Psi_2^e, \Delta_2^e, \dots, \Psi_W^e, \Delta_W^e$ , полученных при различных условиях проведения эксперимента, варьируя параметры исследуемой системы  $n_0, \kappa_0, d_1, \dots, d_L, n_1, \kappa_1, \dots, n_L, \kappa_L$ , в рамках выбранной модели поверхности, возможно вычислить  $W$  пар эллипсометрических углов  $\Psi_1^c, \Delta_1^c, \Psi_2^c, \Delta_2^c, \dots, \Psi_W^c, \Delta_W^c$ , соответствующих этим условиям измерения. Очевидно, что при верном подборе параметров системы функция

$$G = \sum_{w=1}^W \left[ \left( \Psi_w^e - \Psi_w^c \right)^2 + \left( \Delta_w^e - \Delta_w^c \right)^2 \right] \quad (2.27)$$

будет равна нулю или, по крайней мере, минимальна. Таким образом, решение обратной задачи эллипсометрии в общем случае сводится к поиску минимума указанной функции. Функция  $G$  называется целевой функцией или функцией ошибки.

Следует отметить, что выбор целевой функции при решении обратной задачи неоднозначен и производится из соображений удобства и простоты вычислений. Также она должна иметь глобальный минимум при условии равенства значений  $\Psi$  и  $\Delta$  вычисленных в рамках предполагаемых параметров модели измеренным экспериментально.

#### 2.5.4. Методы измерения эллипсометрических углов

Для проведения эллипсометрических измерений используются приборы, которые называются эллипсометрами. Существуют различные типы эллипсометров, которые можно разделить на два обширных класса:

- 1) фотометрические эллипсометры – позволяют определять не только форму и ориентацию эллипса поляризации, но и интенсивность используемого излучения;
- 2) нуль-эллипсометры, позволяющие измерять лишь поляризационные характеристики излучения (углы  $\Psi$ ,  $\Delta$ ).

Именно тип и схема используемого эллипсометра определяют конкретную методику определения эллипсометрических углов.

Главное достоинство фотометрических методик измерения эллипсометрических углов состоит в исключении из оптической схемы эллипсометра спектральночувствительного элемента – компенсатора. Это значительно упрощает выполнение спектральных эллипсометрических измерений. Но необходимость измерения интенсивности излучения в широком диапазоне предъявляет очень высокие требования к стабильности источников света, коэффициента преобразования фотодетектора, и линейности его параметров.

Возможности нуль-эллипсометров по сравнению с фотометрическими несколько ограничены, но как показал сравнительный анализ приведенный в работе [211], нулевой метод обладает наивысшими метрологическими характеристиками. В свою очередь, нуль-эллипсометры чаще всего бывают многоугловыми или иммерсионными. Иммерсионные эллипсометры лучше подходят для исследования поверхностей неизвестной структуры, однако они предполагают контакт исследуемой поверхности с иммерсионной жидкостью, что может повлечь за собой необратимые изменения поверхности, а также не всегда выполнимо технически. Многоугольная методика лишена этого недостатка.

Процедура измерения эллипсометрических параметров исследуемой поверхности посредством нуль-эллипсометра с фиксированным компенсатором [201], сводится к тому, что поляризатор и анализатор ориентируют таким образом, чтобы регистрируемый фотоприёмником световой поток был минимален, после чего считывают показания с соответствующих угломерных устройств. Положение компенсатора в ходе измерения остается неизменным и составляет с плоскостью падения угол  $+45^\circ$  или  $-45^\circ$ .

Отсчёт азимутов поляризатора, анализатора и компенсатора ведётся от плоскости падения против часовой стрелки, если смотреть навстречу распространяющемуся световому лучу (Рис. 2.4).

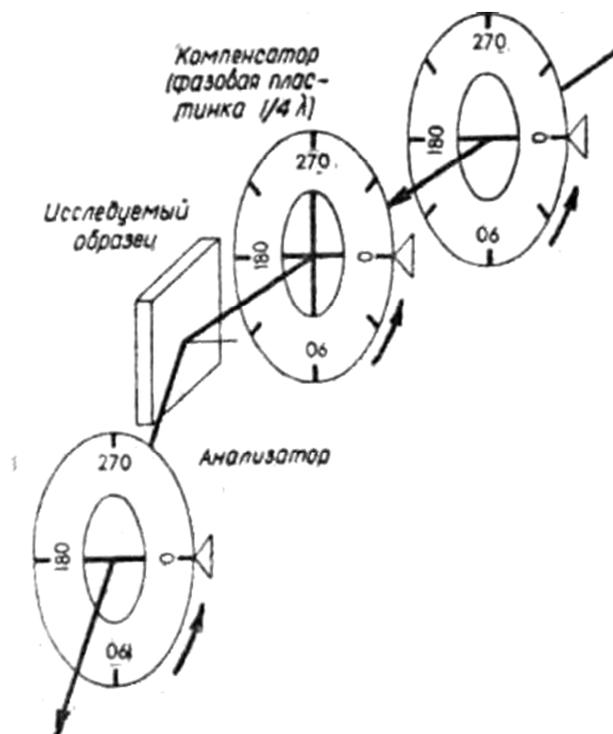


Рис. 2.4. Направления отсчётов азимутов поляризатора, анализатора и компенсатора [201].

Минимуму интенсивности света на выходе оптической схемы нуль-эллипсометра соответствует 256 комбинаций азимутов её элементов [212]. Но, согласно методике Мак Крекина, для получения достоверных результатов эллипсометрических измерений достаточно провести лишь 16 измерений в четырёх зонах, различающихся между собой положениями компенсатора и началом отсчёта азимутов поляризатора [212]. При этом, для упрощения определения  $\Psi$  и  $\Delta$  по азимутам поляризатора, компенсатора и анализатора вводятся три угловые величины  $p$ ,  $a_p$  и  $a_s$ , значения которых при любых возможных отсчетах на шкалах поляризатора и анализатора (от 0 до  $360^\circ$ ) меняются в следующих пределах:

$$0 < |p| < 180^\circ, \quad 0 < |a_p|, |a_s| < 90^\circ.$$

Вычисление этих величин производится по азимутам поляризатора, компенсатора и анализатора в соответствии с выражениями, приведенными в Таблице 1. В ней приведены направление вращения и диапазон изменения отсчетов на шкалах поляризатора и анализатора (графы 3 и 4), а также формулы, позволяющие пересчитывать азимуты плоскостей пропускания поляризатора  $P$  и анализатора  $A$  в угловые величины  $p$ ,  $a_p$  и  $a_s$  (графы 5, 6, 7). Полученные значения  $p$ ,  $a_p$  и  $a_s$  усредняются в каждой из зон, а затем между всеми зонами для  $\bar{p}$ , а также в зонах 1, 4 и 2, 3 для  $\bar{a}_p$  и  $\bar{a}_s$ , соответственно.

Если бы эллипсометрический компенсатор представлял собой совершенную четвертьволновую фазовую пластинку, то полученные во всех четырех зонах значения  $\bar{p}$ ,  $\bar{a}_p$  и  $\bar{a}_s$  не отличались бы друг от друга. Однако для несовершенной четвертьволновой пластинки только экспериментальные значения  $P$  во всех четырех зонах должны совпадать между собой, а  $a_p \neq a_s$ .

В соответствии с описанной методикой, измерения могут проводиться следующими способами:

- 1-й способ* – измерения проводятся в четырех зонах по четыре измерения в каждой из них;
- 2-й способ* – измерения проводятся в четырех зонах по одному измерению в каждой зоне;
- 3-й способ* – измерения проводятся в одной из тождественных пар зон: либо в зонах 1 – 4-й, либо в зонах 2 – 3-й по одному измерению в каждой зоне;
- 4-й способ* – проводится одно измерение в одной из зон.

При исследовании незнакомой поверхности желательно производить все 16 измерений, 2-й способ также дает достаточно точные результаты и применяется при исследовании более или менее известных поверхностей. 3-й способ, обладает меньшей точностью и обычно применяется для быстрого определения свойств поверхности, когда компенсатор имеет сдвиг фаз, отличный от  $90^\circ$ . 4-й способ дает приблизительные результаты. Его точность близка к точности 3-го

способа только при очень малом (в  $1 - 2^\circ$ ) отличии сдвига фаз компенсатора от  $90^\circ$ .

Таблица 1.

Зоны по Мак Крекину.

Зона	Компенсатор	Измерение	$P$	$A$	$p$	$a_p$	$a_s$
1	$-45^\circ$ ( $315^\circ$ )	1	0-90-180	0-90	$P$	$A$	
		2	180-270-360	0-90	$P - 180$	$A$	
		3	0-90-180	180-270	$P$	$A - 180$	
		4	180-270-380	180-270	$P - 180$	$A - 180$	
2	$+45^\circ$	5	90-0-270	0-90	$90 - P$		$A$
		6	270-180-90	0-90	$270 - P$		$A$
		7	90-0-270	180-270	$90 - P$		$A - 180$
		8	270-180-90	180-270	$270 - P$		$A - 180$
3	$-45^\circ$ ( $315^\circ$ )	9	90-180-270	180-90	$P - 90$		$180 - A$
		10	270-0-90	180-90	$P - 270$		$180 - A$
		11	90-180-270	0-270	$P - 90$		$360 - A$
		12	270-0-90	0-270	$P - 270$		$360 - A$
4	$+45^\circ$	13	180-90-0	180-90	$180 - P$	$180 - A$	
		14	0-270-180	180-90	$360 - P$	$180 - A$	
		15	180-90-0	0-270	$180 - P$	$360 - A$	
		16	0-270-180	0-270	$360 - P$	$360 - A$	

Точные выражения для вычисления значений  $\Psi$  и  $\Delta$  по усредненным угловым величинам  $\bar{p}$ ,  $\bar{a}_p$  и  $\bar{a}_s$  в случае реального компенсатора весьма громоздки

[213]. Однако, если фазовый сдвиг компенсатора  $75^\circ < \delta_c < 100^\circ$ , а анизотропия его коэффициента  $0,9 < T < 1,1$ , то с ошибкой, меньшей  $0,001^\circ$ :

$$\Psi \approx \operatorname{arctg} \sqrt{\operatorname{tg} a_p \operatorname{tg}(-a_s)}, \quad (2.28)$$

и с ошибкой, не превышающей  $0,01^\circ$ :

$$\Delta \approx \operatorname{arctg}(\sin \delta_c \operatorname{tg}(\bar{p}_1 + \bar{p}_3)) + \zeta, \quad (2.29)$$

где с ошибкой не выше  $0,02$   $\zeta \approx ((T - 1)/2)^2 \sin 2\Delta$ .

Если для решения обратной задачи, в конкретной модели поверхности, требуется больше пар значений эллипсометрических углов, полученных в различных условиях эксперимента (угол падения, показатель преломления иммерсионной жидкости, длина волны), то условия эксперимента следует изменить, и повторить описанную выше процедуру необходимое число раз.

### Глава 3. Разработка специализированных методик решения обратной задачи эллипсометрии

#### 3.1. Модифицированный метод Малина-Ведама

Для решения обратной задачи эллипсометрии, в рамках однослойной модели часто используется метод Малина-Ведама. Принципиальным недостатком этого метода является то, что толщина слоя может быть определена лишь с точностью до фазовой толщины, кратной  $\lambda/2$ . Также метод Малина-Ведама использует информацию о толщине заключённую только в действительной части корней уравнения (2.25). Эти недостатки устранены в разработанном модифицированном нами методе Малина-Ведама [40, 41], который оптимизирован для исследования сильнопоглощающих покрытий и учитывает многолистность функции

$$X = \exp\left(-i \frac{4\pi d_1}{\lambda} N_1 \cos \varphi_1\right). \quad (3.1)$$

Здесь  $N_1$  – комплексный показатель преломления плёнки толщиной  $d_1$ , а  $\varphi_1$  – комплексный угол преломления в ней. Суть нашего метода (как и метода Малина-Ведама) состоит в графическом решении системы уравнений (2.25) для различных углов падения.

В случае, когда оптические параметры подложки известны, уравнение (2.25) имеет два корня, на которые накладывається следующее ограничение (условие затухания волны вглубь структуры) [2]:

$$|X| < 1. \quad (3.2)$$

Толщина плёнки может быть выражена как из действительной части (3.1):

$$d_1^{\text{Re}} = \frac{\ln \sqrt{\text{Re}^2(X) + \text{Im}^2(X)}}{\text{Im}(N_1 \cos \varphi_1)} \frac{\lambda}{4\pi}, \quad (3.3)$$

так и из мнимой:

$$d_1^{\text{Im}} = d_1' + \Delta d, \quad (3.4)$$

$$d_1' = -\frac{\lambda}{4\pi} \frac{\arctg\left(\frac{\text{Im}(X)}{\text{Re}(X)}\right)}{\text{Re}(N_1 \cos \varphi_1)}, \quad (3.5)$$

$$\Delta d_1 = -\frac{\lambda}{2} \frac{m}{\text{Re}(N_1 \cos \varphi_1)}, \quad m = 0, 1, 2, \dots, \quad (3.6)$$

где  $\Delta d_1$  – часть толщины пленки, кратная целому числу полуволн,  $d_1'$  – толщина пленки при  $m = 0$ . Причем  $\text{Re}(N_1 \cos \varphi_1) > 0, \Rightarrow \arctg\left(\frac{\text{Im}(X)}{\text{Re}(X)}\right) < 0$ , т.е. для главных значений  $\arctg(x)$ , находящихся в интервале  $(-\pi/2; \pi/2)$ , необходимо осуществить переход в  $(-2\pi; 0)$ .

При переборе с некоторым шагом всех значений  $n_{1,u} \in (n_{1,\min}; n_{1,\max})$  и  $\kappa_{1,u} \in (\kappa_{1,\min}; \kappa_{1,\max})$ , для некоторого угла падения, уравнению (2.25) удовлетворяют лишь те пары  $n_{1,u}, \kappa_{1,u}$ , для которых верно:

$$\left| d_1^{\text{Re}} - d_1^{\text{Im}} \right| < \eta, \quad (3.7)$$

где  $\eta$  – допустимая погрешность выполнения условия.

Такие пары значений представляются на однолистной ( $m$  принимает все возможные значения) или многолистной ( $m = 0, m = 1, \dots$ ) диаграммах  $n - \kappa$  (Рис. 3.1). Номограммы, соответствующие различным углам падения  $\varphi_{0,w}$ , пересекаются в точке с определенными значениями  $n_1$  и  $\kappa_1$ , которые являются решением обратной задачи. Соответствующая им толщина может быть найдена в соответствии с (3.3) или (3.4).

Модифицированный метод Малина-Ведама может быть использован и для изучения прозрачных покрытий ( $\kappa_1 = 0$ ), нанесенных на прозрачные ( $\kappa_2 = 0$ ) подложки. В этом случае отбор корней уравнения (2.25) должен удовлетворять условию  $|X| = 1$  [40].

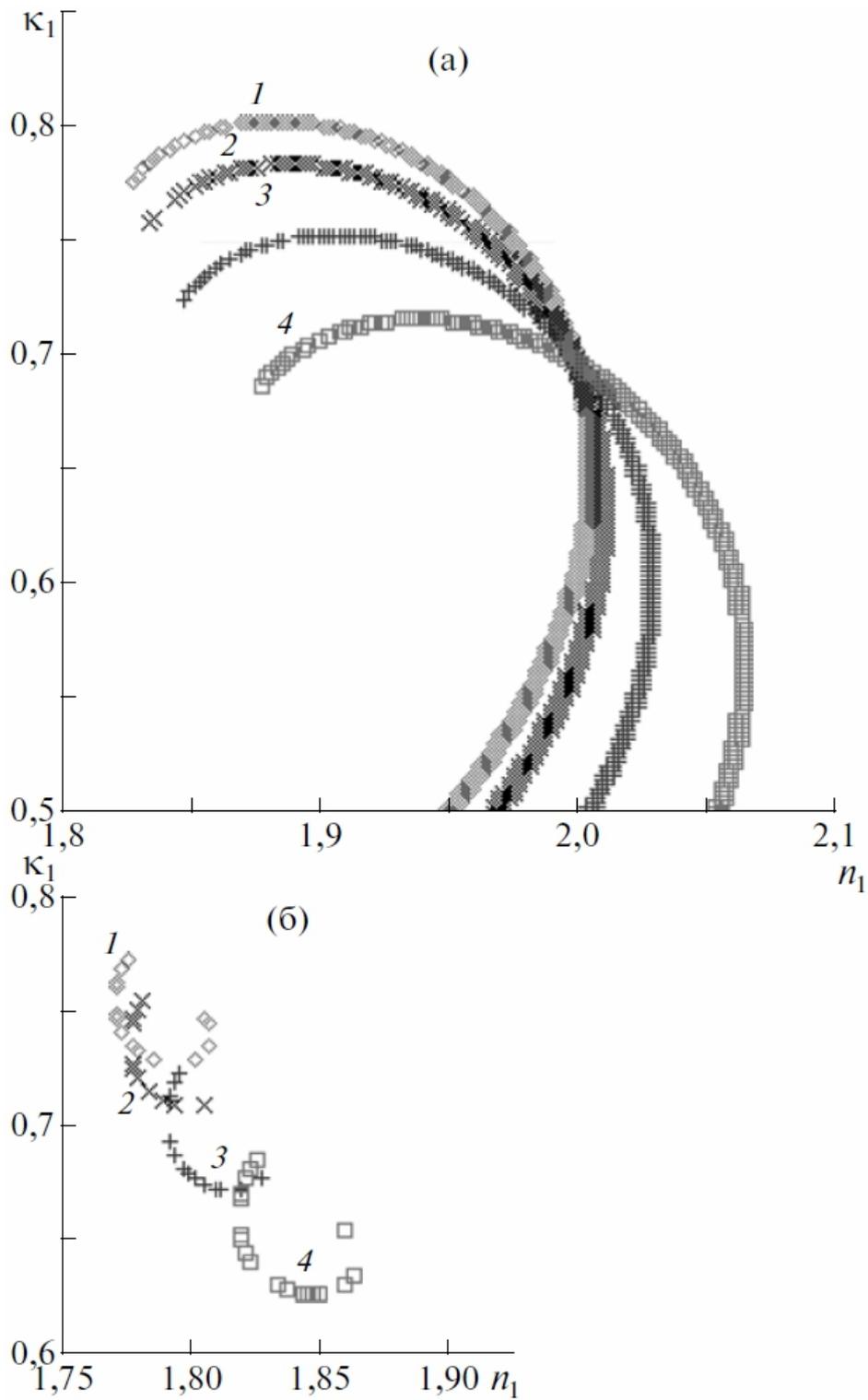


Рис. 3.1. Пример однолистных  $m = 0$  (а),  $m = 1$  (б) номограмм решений уравнения (3), соответствующие различным углам падения  $\varphi_1 = 45^\circ$  (1),  $50^\circ$  (2),  $55^\circ$  (3),  $60^\circ$  (4). Пересечение номограмм на (а) соответствует значениям  $n_1 = 2$ ,  $\kappa_1 = 0,7$ ,  $d_1 = 120$  нм.

Следует отметить, что для решения обратной задачи эллипсометрии в случае слабопоглощающих или прозрачных покрытий, фазовая толщина которых превышает  $\lambda/2$ , модифицированный метод Малина-Ведама малоэффективен. Это обусловлено повышением его требований к точности экспериментального определения эллипсометрических углов  $\Psi$  и  $\Delta$  с уменьшением  $\kappa_1$ , поскольку уменьшение  $\kappa_1$  приводит к уменьшению производных  $\frac{d|X|}{dn_1}$ ,  $\frac{d|X|}{d\kappa_1}$ ,  $\frac{d|X|}{dd_1}$ .

Описанный метод также применим для определения эффективных параметров переходных (нарушенных) слоёв существующих на поверхностях массивных материалов, так как в простейших случаях такие слои могут быть описаны однослойной моделью, а в целом, их модели аналогичны моделям тонкоплёночных покрытий.

### 3.2. Обобщение модифицированного метода Малина-Ведама для решения обратной задачи эллипсометрии в случае многослойных и сильнопоглощающих систем

Так как реальные пленки, как правило, характеризуются сложной структурой внешней поверхности и границы сопряжения пленка-подложка, мы предлагаем [41, 42] рассматривать нарушение структуры пленки на границах среда – пленка (af) и пленка – подложка (fw) как совокупности однородных физически бесконечно тонких слоёв, определяемых макроскопическими оптическими параметрами. В общем случае число таких однородных слоев фиксированной толщины  $d'$  различно на граница af, fw, а также возможны различные законы изменений соответствующих показателей преломления ( $n^{\text{af}}$ ,  $n^{\text{fw}}$ ) и коэффициентов затухания ( $\kappa^{\text{af}}$ ,  $\kappa^{\text{fw}}$ ). В частности, для линейного закона

$$n_j^{\text{af}} = n_a + j \frac{n_f - n_a}{g + 1}, \quad \kappa_j^{\text{af}} = \kappa_a + j \frac{\kappa_f - \kappa_a}{g + 1}, \quad j = 1, 2, \dots, g$$

$$\text{и } n_j^{\text{fw}} = n_f + j \frac{n_w - n_f}{h+1}, \quad \kappa_j^{\text{fw}} = \kappa_f + j \frac{\kappa_w - \kappa_f}{h+1}, \quad j = 1, 2, \dots, g.$$

Здесь  $n_a$ ,  $\kappa_a$  – характеристики среды со стороны падающего и отраженного лучей зондирующего излучения, а  $n_w$ ,  $\kappa_w$  – характеристики материала подложки. Следует отметить, что шероховатость поверхности может привести и к некоторому росту эффективного значения коэффициента экстинкции в предлагаемой модели поверхности, что обусловлено дополнительным диффузным рассеянием энергии [214]. Доказательство применимости формул Френеля к шероховатым плёнкам представлено в работах [215, 216], согласно которым шероховатую поверхность или островковую плёнку, приближённо, можно рассматривать как однородный изотропный слой с эффективным комплексным показателем преломления. Такой подход к описанию шероховатых поверхностей не является единственным возможным, однако полностью удовлетворяет наши потребности в описании свойств плёнок исследованных в настоящей работе.

Физическая модель такого тонкопленочного покрытия с переходными слоями представлена на Рис. 3.2 а), а на Рис. 3.2 б) – соответствующая формальная модель, используемая в дальнейших расчетах.

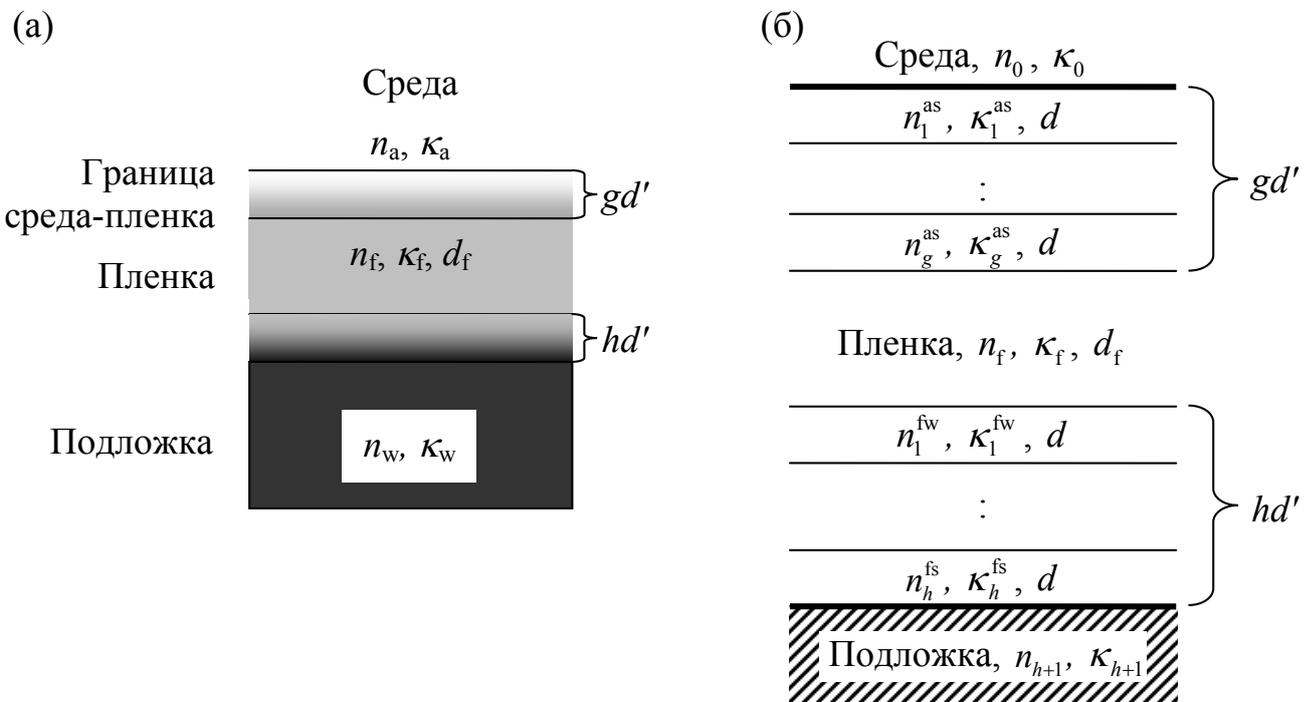


Рис. 3.2. Физическая (а) и формальная (б) модели тонкослойного покрытия со сложной структурой.

При расчетах параметров такой модели тонкослойного покрытия матрицу рассеяния как для  $p$ - так и для  $s$ -компоненты падающего света можно представить в виде:

$$\mathbf{S} = \mathbf{A} \cdot \mathbf{B} \cdot \mathbf{C} \quad (3.9)$$

причем амплитудный коэффициент отражения  $r^{p,s} = s_{21}^{p,s} / s_{11}^{p,s}$ , где  $s_{21}^{p,s}$  и  $s_{11}^{p,s}$  – компоненты матрицы  $\mathbf{S}$ .

$\mathbf{A}$ ,  $\mathbf{B}$  и  $\mathbf{C}$  – передаточные матрицы, описывающие процессы преломления, отражения и набега фаз в переходных слоях ( $\mathbf{A}$ ,  $\mathbf{C}$ ) и в плёнке ( $\mathbf{B}$ ). При этом:

$$\mathbf{A} = \prod_{j=1}^g \mathbf{I}_{j-1,j}^{\text{af}} \cdot \mathbf{F}_j^{\text{af}}, \quad (3.10)$$

$$\mathbf{B} = \mathbf{I}_{g,f} \cdot \mathbf{F}_f \cdot \mathbf{I}_{f,1}, \quad (3.11)$$

$$\mathbf{C} = \prod_{j=1}^h \mathbf{F}_j^{\text{fw}} \cdot \mathbf{I}_{j,j+1}^{\text{fw}}. \quad (3.12)$$

Здесь  $\mathbf{I}_{j-1,j}^{\text{af}}$  и  $\mathbf{I}_{j,j+1}^{\text{fw}}$  – матрицы отражений и преломлений на границах переходных слоев, а матрицы  $\mathbf{F}_j^{\text{af}}$  и  $\mathbf{F}_j^{\text{fw}}$  описывают набеги фазы в этих слоях; матрицы  $\mathbf{I}_{g,f}$  и  $\mathbf{I}_{f,1}$  описывают отражения на границах плёнки со стороны среды и подложки соответственно,  $\mathbf{F}_f$  – матрица набега фазы в плёнке. Индексация в формулах (3.10) – (3.12) соответствует представленной на Рис. 3.2. б).

Дальнейшее решение уравнения (2.21) осуществляется в соответствии с модифицированным методом Малина-Ведама при учёте наперёд заданного закона изменения оптических характеристик в переходных слоях. Выбор значений  $g$  и  $h$  производится, как описано ниже, исходя из точности измерений эллипсометрических углов.

Предложенный способ расчета протестирован на примере нахождения параметров неотожжённой поликристаллической плёнки состава, близкого к стехиометрическому  $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ , на подложке  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (012) – LSMO/AO, полученной методом магнетронного распыления мишени стехиометрического состава [217]. Выбор неотожженной пробной пленки позволил ярче

продемонстрировать эффективность предложенного метода определения оптических параметров покрытия по результатам эллипсометрических измерений.

На Рис. 3.3 а) представлены номограммы решений основного уравнения эллипсометрии для пробной LSMO/АО-пленки, построенные в рамках модели однородного однослойного покрытия. Как видно из Рис. 3.3 а), кривые, соответствующие различным углам падения зондирующего излучения, не обеспечивают пересечения в одной точке, что говорит о несостоятельности однослойной модели.

Переход к решению обратной задачи эллипсометрии для этого же образца в соответствии с вышеизложенным алгоритмом обеспечивает пересечение кривых в одной точке (Рис. 3.3 б) при толщине переходных слоев  $d = 7$  нм и их количествах  $g = 5$ ,  $b = 8$ . При этом для коэффициента экстинкции в переходных слоях плёнка-среда использован линейный закон  $\kappa_j^{\text{af}} = \kappa_f + 0,4j\kappa_f$ , что указывает на шероховатость (возможно – неоднородность состава) свободной поверхности пленки. Толщина собственно материала пленки составляет 106 нм (общая толщина покрытия 197 нм), а ее свойства характеризуются оптическими параметрами  $n_f = 2,3$  и  $\kappa_f = 0,24$ , которым соответствует значение оптической проводимости  $\sigma_{\text{opt}} = 290$  См/см. Эти результаты согласуются с другими результатами исследований свойств LSMO-пленок в зависимости от их термообработки, опубликованными в работах [10, 25-28].

На Рис. 3.4 продемонстрирована степень согласия результатов расчёта с экспериментальными зависимостями вычисленных эллипсометрических углов  $\Psi$  и  $\Delta$  от угла падения. Погрешность измерения азимутов составляет  $0,1^\circ$ . Для пробной пленки этой погрешности соответствуют погрешности вычисленных эллипсометрических углов  $\Psi$  и  $\Delta$  равные  $0,6$  и  $0,9^\circ$ , а параметры плёнки с погрешностью  $0,02$  для  $n_f$ ,  $0,01$  для  $\kappa_f$  и  $30$  нм для общей толщины покрытия.

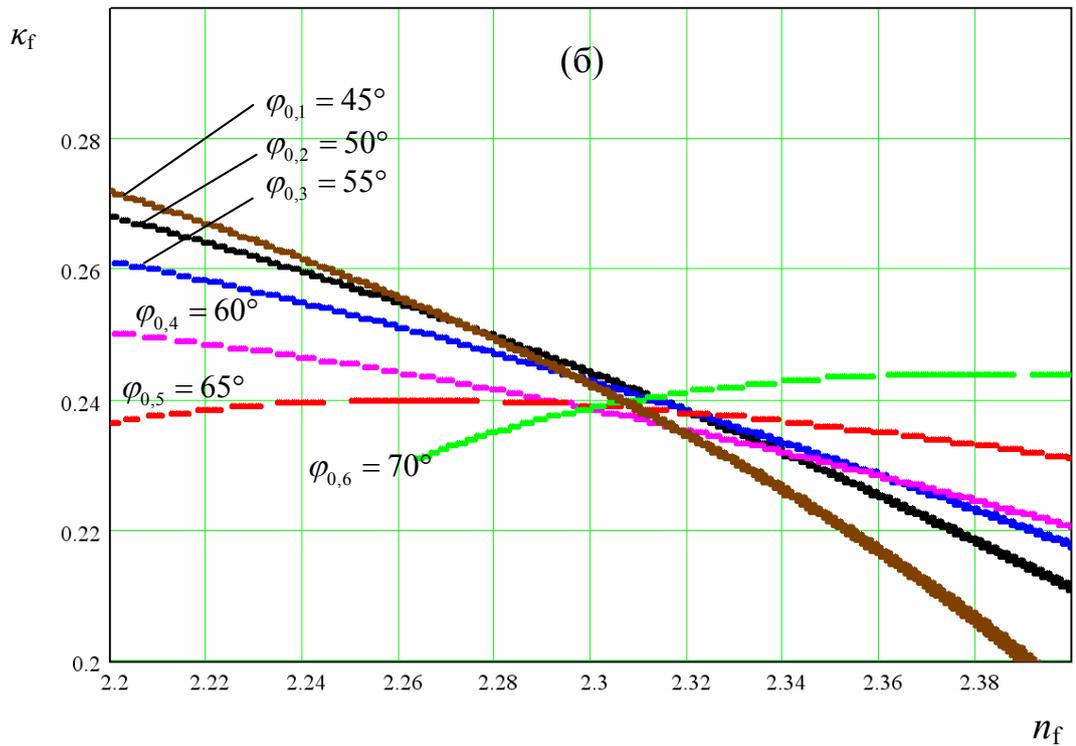
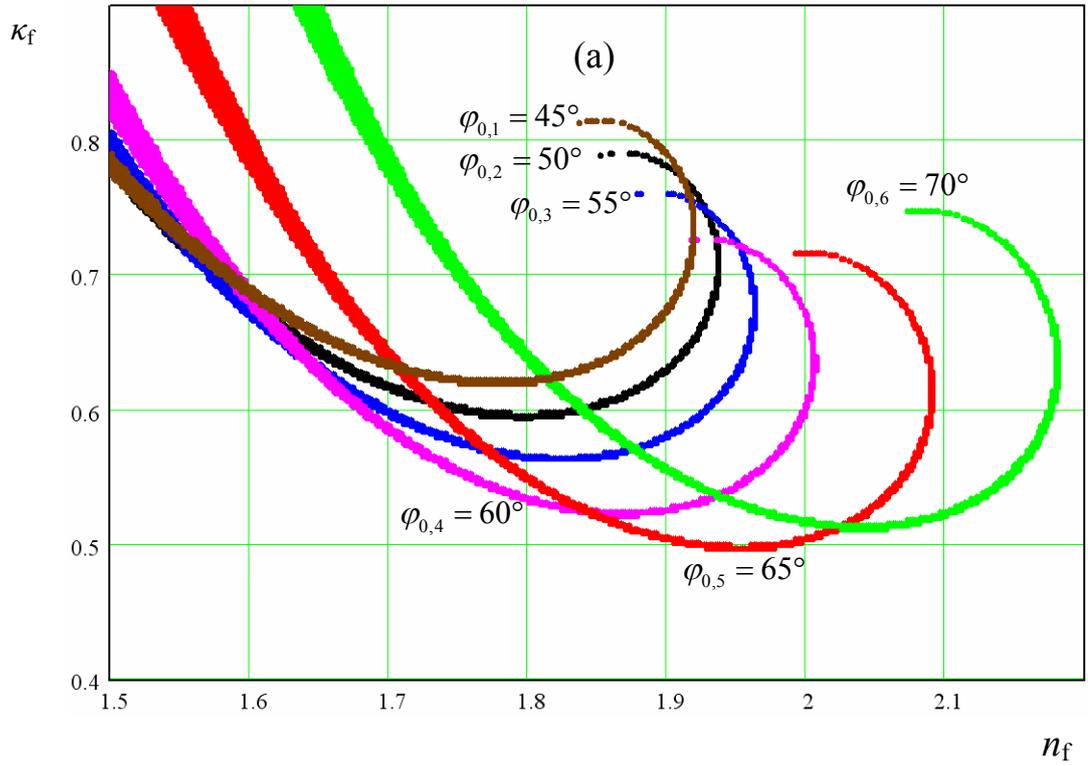


Рис. 3.3. Номограммы решений основного уравнения эллипсометрии системы LSMO/AO без учёта переходных слоёв (а) и в предположении о наличии переходных слоёв на границах плёнки (б).

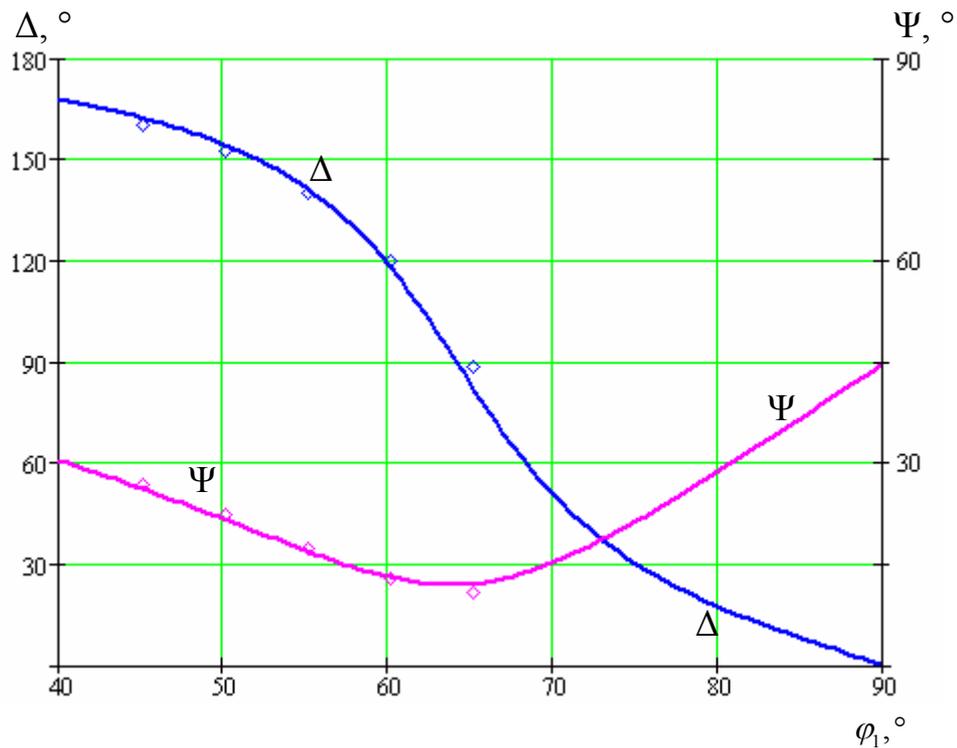


Рис. 3.4. Угловые зависимости  $\Psi$  и  $\Delta$ , вычисленные с учетом наличия переходных слоев на границах пленки (сплошные линии) в сравнении с полученными экспериментально (ромбики).

### 3.3. Использование информации о величине оптического пропускания для повышения однозначности решения обратной задачи эллипсометрии минимизационными методами

В силу периодичности фазовых множителей в основном уравнении эллипсометрии целевая функция  $G$  вида (2.27) имеет множество локальных минимумов. При этом в случае слабо поглощающих пленок эти минимумы имеют практически одинаковую глубину, а в случае сильно поглощающих – столь широки, что идентификация решения становится возможной лишь с невысокой точностью. Авторы [218] предлагают использовать вместо поиска минимума целевой функции  $G$  ми-

нимизацию так называемого функционала А. Н. Тихонова с использованием регуляризирующего итерационного метода. Это приводит к существенному усложнению и без того громоздких вычислений оптимизационными методами. Нами предлагается [13, 39, 40, 41] включить в целевую функцию дополнительную информацию, полученную другими методами, например, результаты измерений коэффициентов отражения или пропускания на длине волны эллипсометрических измерений. В частности, такая расширенная целевая функция с использованием коэффициента оптического пропускания имеет вид:

$$G' = W \frac{(\bar{T}^e - \bar{T}^c)^2}{(\bar{T}^e)^2} + \sum_{w=1}^W \left( \frac{(\Psi_w^e - \Psi_w^c)^2}{(\Psi_w^e)^2} + \frac{(\Delta_w^e - \Delta_w^c)^2}{(\Delta_w^e)^2} \right). \quad (3.13)$$

Здесь  $W$  – количество пар эллипсометрических углов  $\Psi_1^e, \Delta_1^e, \Psi_2^e, \Delta_2^e, \dots, \Psi_W^e, \Delta_W^e$ , полученных при различных условиях проведения эксперимента, а  $\Psi_1^c, \Delta_1^c, \Psi_2^c, \Delta_2^c, \dots, \Psi_W^c, \Delta_W^c$  – значения эллипсометрических углов вычисленные в рамках предполагаемых параметров модели поверхности для соответствующих условий измерения.  $\bar{T}^e$  и  $\bar{T}^c$  – измеренные и вычисленные в рамках предполагаемых параметров модели поверхности значения коэффициента оптического пропускания на длине волны, использованной при проведении эллипсометрических измерений.

Разумеется, функция  $G'$  также характеризуется набором локальных минимумов. Однако совпадение таких минимумов для целевых функций  $G$  и  $G'$  позволяет судить о значениях искомых параметров. В случае же сильно поглощающих пленок достаточно минимизировать лишь функцию  $G'$ .

Для однослойных покрытий предлагаемый метод допускает наглядную графическую иллюстрацию. В этом случае поиск оптимальных значений параметров плёнки может производиться по следующему минимизационному алгоритму:

1. При фиксированном значении толщины, методом полного перебора по  $n_1$  и  $\kappa_1$ , в разумно выбранных диапазонах их значений, находится минимум целевой функции  $G$ .
2. Повторением операций пункта 1, для различных значений толщины, строится график зависимости, минимального по  $n_1$  и  $\kappa_1$ , значения целевой функции  $G$ , от толщины.

3. Пункты 1 и 2 повторяются для функции  $G'$ .
4. Наилучшее совпадение минимумов на полученных графиках (Рис. 3.5), даёт истинное значение толщины плёнки, которому соответствуют  $n_1$  и  $\kappa_1$ , оптимальные по функции  $G'$ .

В качестве иллюстрации работы алгоритма здесь представлены результаты исследований LSMO напылённых в течение 15-ти и 30-ти минут на плоскость (012) сапфировых подложек, а также углеродной a-C:N плёнки на подложке из плавленого кварца.

Для указанных плёнок на Рис. 3.5 представлены зависимости минимальных по  $n_1$  и  $\kappa_1$  значений целевых функций  $G$  (сплошная кривая) и  $G'$  (точки) от предполагаемой толщины плёнки.

Как видно из Рис. 3.5 для плёнки a-C:N, как функция  $G$ , так и  $G'$  имеют несколько минимумов, приблизительно равной глубины. Однако, только при одном значении толщины (621 нм) эти минимумы совпадают, что указывает на бóльшую вероятность того, что это значение толщины плёнки является истинным. Показатель преломления и коэффициент поглощения этой плёнки равны 1,8 и 0,18 соответственно. Эффективность нахождения последних с использованием функции  $G'$  отражает Рис. 3.6. (Для наглядности на этом рисунке использована функциональная шкала ошибки:  $Error = \log(G + 1), \log(G' + 1)$ ).

Однако, для плёнок с бóльшими значениями показателя поглощения, поведение функций  $G$  и  $G'$  имеет другой характер. Так, для сильно поглощающих плёнок LSMO, функция  $G$  имеет столь широкий минимум, что определение толщины с её использованием становится невозможным. В то же время функция  $G'$  имеет единственный чётко выраженный глобальный минимум при  $d_1 = 50$  нм,  $n_1 = 1,76$ ,  $\kappa_1 = 0,54$  для плёнки напылявшийся в течении 15-ти минут и  $d_1 = 100$  нм,  $n_1 = 1,82$ ,  $\kappa_1 = 0,35$  для плёнки напылявшийся 30 минут. Благодаря этому, для нахождения параметров данных плёнок достаточно простой минимизации функции  $G'$ . Возможность такого упрощения процедуры решения возникает из-за существенного нарушения периодического характера зависимости эллипсометрических углов от оптической толщины плёнки, в результате снижения влияния интерференционных явлений на процесс отражения, при столь высоких ( $\sim 0,5$ ) значениях поглощения.

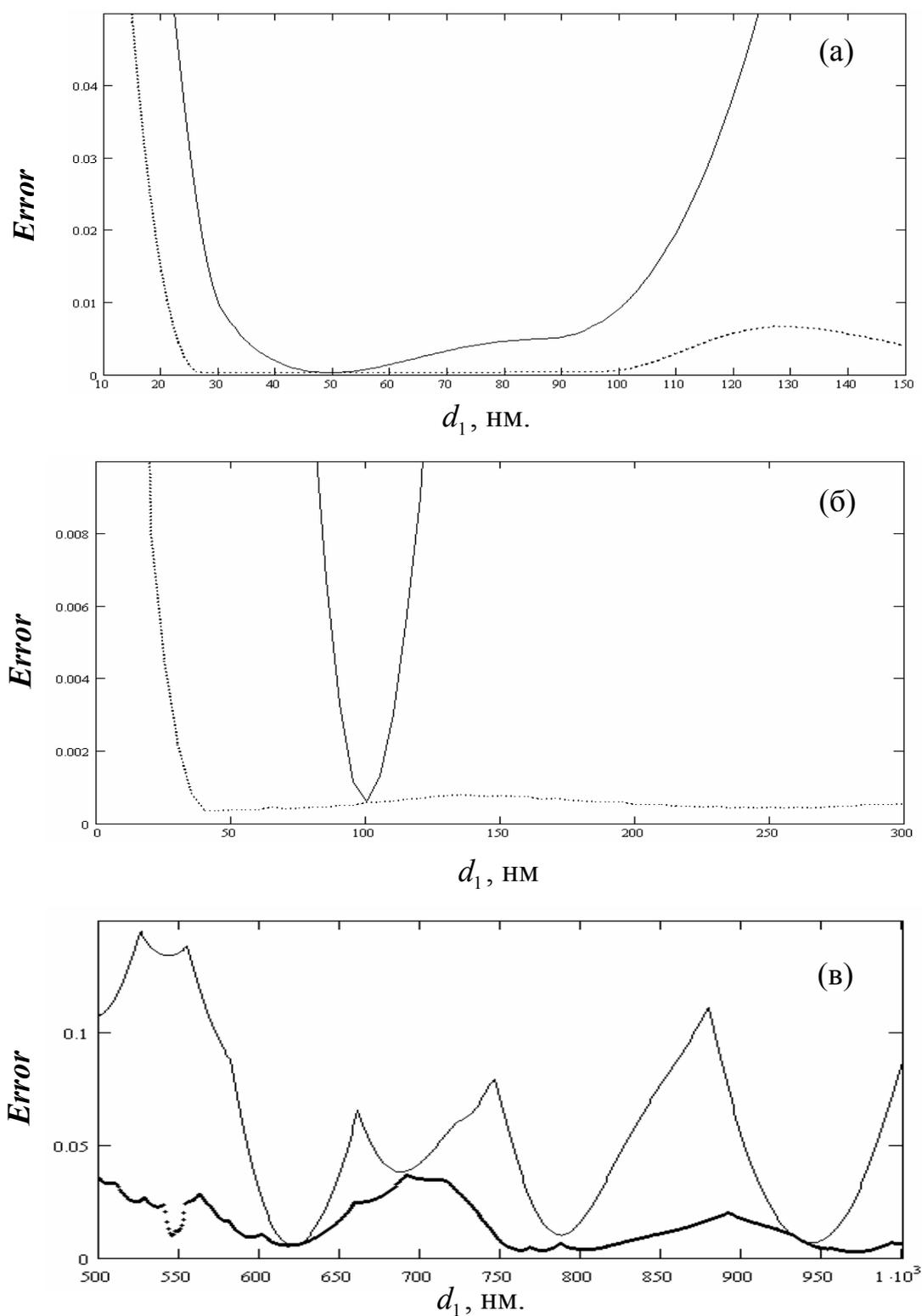


Рис. 3.5. Зависимости, минимальных по  $n_1$  и  $\kappa_1$ , значений целевых функций  $G$  (точки) и  $G'$  (сплошная кривая) от возможной толщины для LSMO плнок напылённых в течение 15-ти (а) и 30-ти (б) минут на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (012), а также углеродной а-C:N плёнки на подложке из плавленого кварца (в).

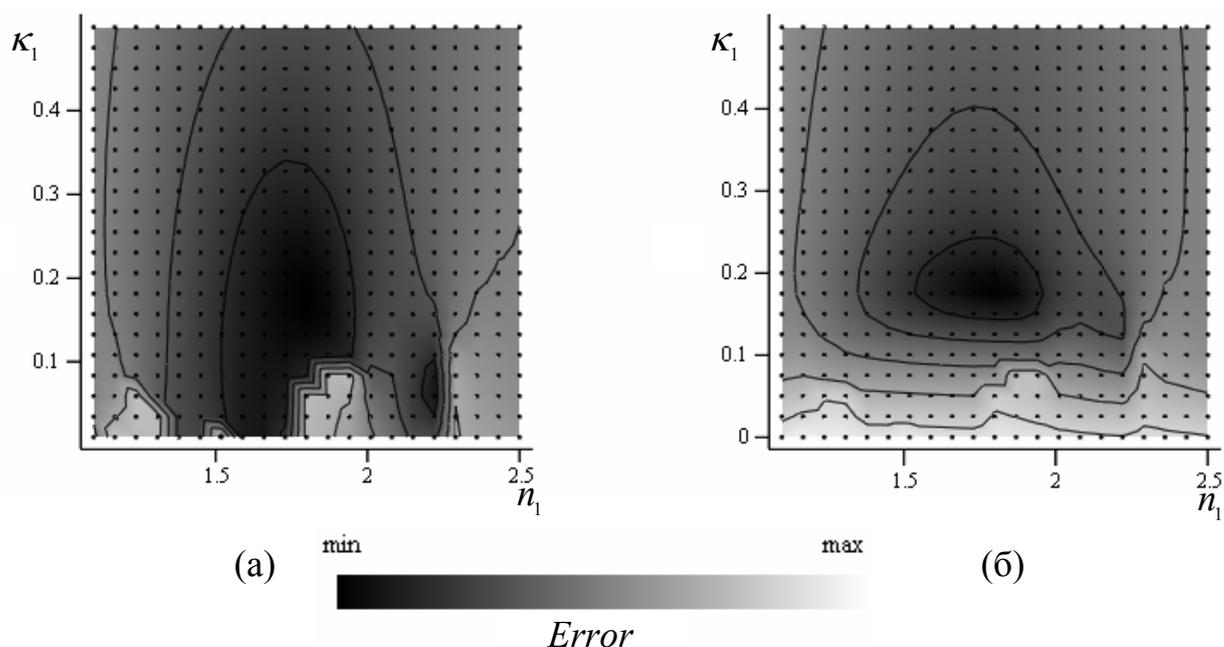


Рис. 3.6. Зависимости величины ошибки от возможных значений показателя преломления  $n_1$  и коэффициента экстинкции  $\kappa_1$  при толщине плёнки 621 нм, построенные с использованием функции  $G$  (а) и  $G'$  (б).

Как видно из вышесказанного, процедура решения обратной задачи, минимизационным методом, с одновременным использованием функций  $G$  и  $G'$  позволяет определять толщину плёнки с большей однозначностью, нежели при использовании только одной из этих функций. Этот метод является наиболее эффективным для слабопоглощающих плёнок. Для сильно поглощающих плёнок, достаточно использования лишь функции  $G'$  (в то время как функция  $G$  становится практически бесполезной). Однако для нахождения толщины сильнопоглощающих плёнок в рамках однослойной модели, целесообразнее использовать модифицированный метод Малина-Ведама, а не минимизационный так как модифицированный метод Малина-Ведама требует меньшего объёма вычислений, нежели минимизация методом полного перебора.

Описанный минимизационный метод может быть использован для нахождения параметров гетероструктурных покрытий (толщин и оптических свойств отдельных слоёв, причём, последние, в общем случае, могут отличаться от значений для соответствующих массивных материалов). Например, при использовании

двухслойной модели, число искомых переменных удваивается, а графики, изображённые на Рис. 3.5 становятся трёхмерными. При дальнейшем увеличении числа слоёв в модели, графическое представление результатов работы алгоритма становится крайне затруднительным и не целесообразно.

При выполнении описанной процедуры особенно ярко проявляется основное преимущество минимизационных методов. – Они позволяют легко адаптировать процедуру вычислений для работы с различным числом слоёв, а также устанавливать какие параметры модели будут заданными, а какие искомыми.

### 3.4. Моделирование поверхности

Решающую роль в интерпретации результатов эллипсометрических измерений имеет правильный выбор модели исследуемой поверхности. Такой выбор, как правило, производится на основании дополнительной информации о структуре образца (способа изготовления, свойств исследуемого материала) а также требуемой точности получаемой модели и возможностей имеющегося экспериментального оборудования (частности, точности выполняемых измерений).

Учёт дополнительной информации производится различными способами: от тривиальных, до требующих учёта физико-химических процессов происходивших при образовании исследуемой поверхности, её микроскопической структуры и сложных взаимозависимостей значений параметров поверхности и их вкладов в экспериментально измеряемые величины.

Простейшим объектом эллипсометрического исследования является поверхность массивного материала. При этом коэффициенты отражения в (2.21) представляют собой соответствующие коэффициенты Френеля. Такая поверхность реализуется на свежих сколах твёрдых тел или на поверхности жидкости. Но в общем случае, поверхность твёрдого тела нельзя рассматривать как границу

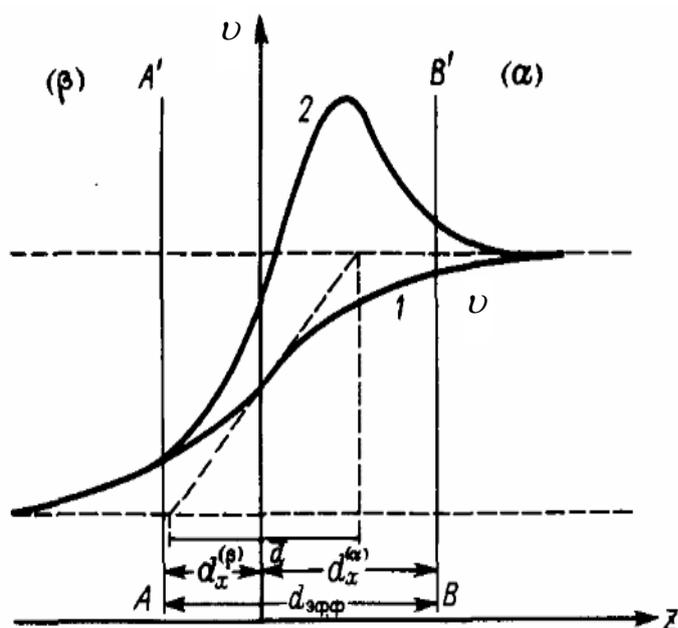


Рис. 3.7. Изменение локальной плотности на границе раздела фаз [214].

го изменения локальных свойств. Кривые 1 и 2 отображают различные способы изменения локальных свойств в переходном слое, которые, как видно из кривой 2, могут носить весьма различный, в том числе и экстремальный характер.

На практике, учёт такого изменения локальных свойств при исследованиях поверхностей массивных образцов, нередко моделируются одним однородным слоем, находимые характеристики которого, в случае неизвестной природы переходного слоя, не имеют определённого физического смысла, но его введение позволяет корректно определить объёмные значения оптических характеристик материала. Особенно хорошо такая модель описывает слои возникшие в результате химического (и ван-дер-ваальсового) взаимодействия поверхности твёрдого тела с внешней средой, так как обычно они имеют более резкие границы и их оптические характеристики не связаны с оптическими характеристиками обрамляющих сред. К ним также можно применять и более сложные модели, предназначенные для описания однослойных тонкоплёночных покрытий.

Для шероховатых слоёв, а также для других слоёв возникших в результате механической обработки лучше подходят модели с плавным (можно с линейным)

двух полубесконечных сред, так как на границе раздела возможно существование переходных слоёв.

Типичный вид такого переходного слоя между средами  $\alpha$  и  $\beta$  изображён на Рис. 3.7 [214]. В качестве характеристики вещества изображена его локальная плотность  $\nu$ , ввиду схожести её поведения с прочими, в частности оптическими характеристиками.  $AA'$  и  $BB'$  – линии, обозначающие зону наибольшего

изменением оптических параметров от значений в объёме одной среды, к значениям в объёме другой. При этом, во время измерений, важным признаком, указывающим на необходимость учёта шероховатого переходного слоя, является наличие заметной диффузной составляющей в отражённом свете.

Ситуация ещё более осложняется, если необходимо определить истинные параметры поверхностного слоя (плёнки). В этом случае учёт плавного изменения свойств материала, вблизи поверхности, может существенно улучшить согласие модели с экспериментальными данными (в сравнении с однослойной моделью) [214].

Вместе с тем существуют ограничения применимости одно- и многослойных моделей. В частности, при выполнении исследований представленных в данной работе такими ограничениями являются глубина проникновения оптического излучения в поглощающих средах и погрешность эллипсометрических измерений. Так, при исследовании сильнопроводящих тонкоплёночных покрытий, нанесённых на подложку с известными свойствами, однослойная модель справедлива, если толщина покрытия много меньше толщины скин-слоя  $\lambda/(2\pi\kappa_1)$  [11, 12]. При выполнении этого условия дополнительной поляризацией и обеднением носителей в скин-слое [219] можно пренебречь. Однако с увеличением толщины покрытия до  $d \sim \lambda/(2\pi\kappa_1)$  указанными эффектами пренебрегать нельзя. В этом случае попытка интерпретации результатов измерений в рамках однослойной модели даёт эффективные значения  $n_1^{\text{эф}}$ ,  $\kappa_1^{\text{эф}}$  и  $d_1^{\text{эф}}$ , характеризующие скин-слой и зависящие от угла падения. Как следствие, имеет место тенденция к росту  $n_1^{\text{эф}}$  и уменьшению  $\kappa_1^{\text{эф}}$  с увеличением угла падения. При этом интерпретация экспериментальных данных в модели массивного материала даёт значения  $n$  и  $\kappa$ , близкие к  $n_1^{\text{эф}}$ ,  $\kappa_1^{\text{эф}}$  ( $n$  – несколько занижено, а  $\kappa$  – несколько завышено, по сравнению с  $n_1^{\text{эф}}$  и  $\kappa_1^{\text{эф}}$ ).

Проявления данных ограничений наблюдались нами при исследованиях LSMO плёнок [12], полученных методом dc-магнетронного распыления [217] мишени состава  $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$  на плоскость (012) монокристаллического  $\text{Al}_2\text{O}_3$  при температуре подложки 650 °С. Время напыления образцов составляло 1 час и 2

часа. Обработка экспериментальных результатов в модели однослойного покрытия дала одинаковые значения толщин указанных образцов ( $d_1 = 120$  нм), что противоречит технологическому режиму их получения.

На Рис. 3.8 представлены номограммы решения обратной задачи эллипсомерии модифицированным методом Малина-Ведама в модели однослойного покрытия для образца со временем напыления 1 час. Как видно из Рис. 3.8, пересечение номограмм в одной точке отсутствует, причем их отклонение тем больше, чем больше угол падения. (Для сравнения на Рис. 3.9 представлены номограммы решения обратной задачи для плёнки со временем напыления 15 мин.).

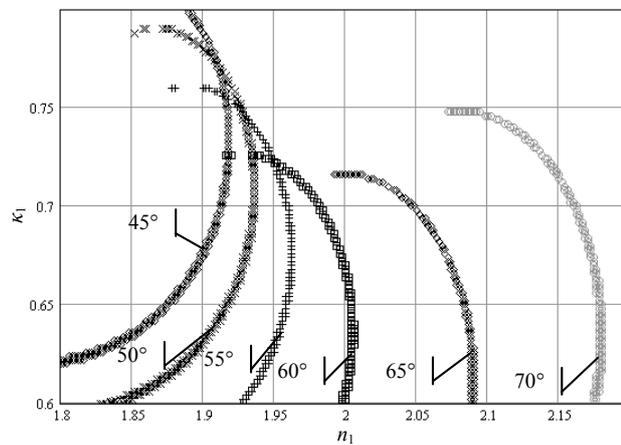


Рис. 3.8. Номограммы  $n - \kappa$  для LSMO плёнки со временем напыления 1 час.

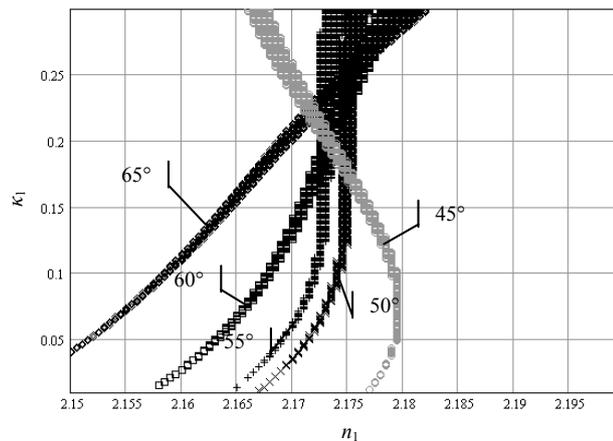


Рис. 3.9. Номограммы  $n - \kappa$  для LSMO плёнки со временем напыления 15 мин. ( $n_1 = 2,17$ ,  $\kappa_1 = 0,2$ ,  $d_1 = 65$  нм).

Отсутствие пересечения в одной точке номограмм на Рис. 3.8 связано с увеличением оптической длины пути в поглощающей среде до значений превышающих толщину скин-слоя. В этом случае определяемая по частичному пересечению номограмм для небольших углов падения толщина не может быть признана соответствующей истинной толщине пленки. Подтверждением такого вывода могут служить результаты нашего численного моделирования, в ходе которого были исследованы зависимости эллипсометрических углов  $\Psi$  и  $\Delta$  от толщины плёнки при значениях  $n_1$  и  $\kappa_1$ , характерных для LSMO плёнок (Рис. 3.10). Из Рис. 3.10 видно, что при толщине плёнки  $\sim 150$  нм углы  $\Psi$  и  $\Delta$  практически перестают зависеть от дальнейшего роста  $d_1$ . Таким образом, можно рекомендовать при обработке данных эллипсометрических измерений для проводящих плёнок использовать две модели поверхности – модель массивного материала и модель плёночного покрытия. Если при этом значения  $n_1$  и  $\kappa_1$  оказываются практически не различимыми, то рассчитанная толщина покрытия не является его истинной толщиной, а представляет собой характеристику скин-слоя.

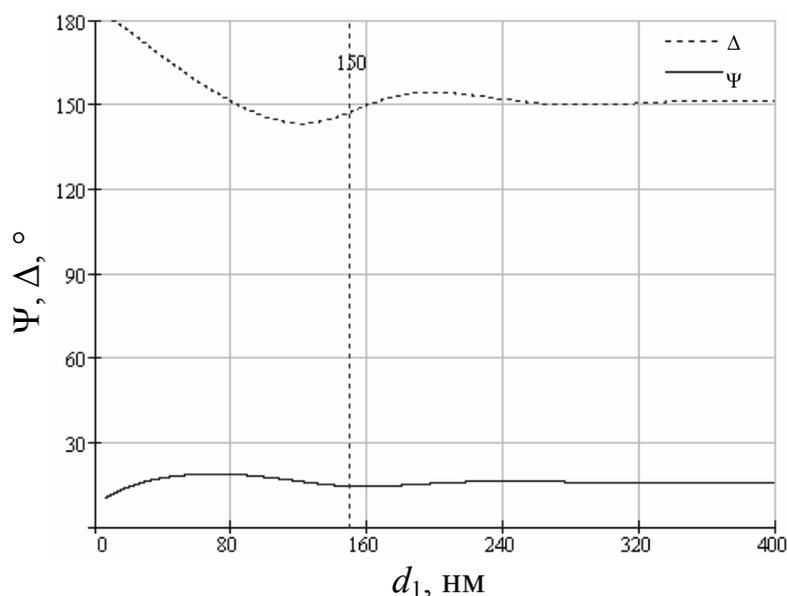


Рис. 3.10. Зависимость эллипсометрических углов от толщины плёнки, при значениях  $n_1$  и  $\kappa_1$ , характерных для плёнок LSMO, и угла падения  $\varphi_0 = 55^\circ$ , лежащего в диапазоне углов, обеспечивающих оптимальные условия измерений.

Также при выборе модели исследуемой поверхности необходимо учитывать имеющуюся погрешность эллисометрических измерений. Так, очевидно, что две модели поверхности становятся экспериментально неразличимы если выполняется условие [42]:

$$\left( \left| \Delta^c - \Delta^{c'} \right| < \eta_{\Delta^c} \right) \wedge \left( \left| \Psi^c - \Psi^{c'} \right| < \eta_{\Psi^c} \right), \quad (3.14)$$

где нештрихованные величины вычислены в одной модели, а штрихованные – в другой;  $\eta_{\Delta^c}$ ,  $\eta_{\Psi^c}$  – погрешности измерений  $\Delta$  и  $\Psi$ .

Важно отметить, что по причине сложных, квазипериодических зависимостей между параметрами изменения эллипса поляризации и параметрами исследуемой поверхности такой критерий может выполняться, не только на полубесконечных, но и на конечных областях значений параметров моделей. Весьма наглядно это можно наблюдать на примере сравнения результатов интерпретации результатов эллисометрических измерений в рамках модели чистой поверхности и однослойной модели. Такое сравнение имеет большую практическую ценность, так как, по сути, определяет «верхнюю границу толщины» тонкоплёночных покрытий измеримой эллисометрическим методом. На Рис. 3.11 представлены зависимости разностей эллисометрических углов вычисленных в рамках однослойной модели (индекс f) и массивного материала (индекс b), а на Рис. 3.12 и Рис. 3.13 – зависимости «верхней границы толщины» от параметров плёнки и подложки, соответственно. Указанные графики, построены для погрешности в определении  $\Psi$  и  $\Delta = 0,1^\circ$ , что близко к характерной погрешности измерений проведенных в рамках данной работы.

Из представленных графиков видно, что для сильно поглощающих плёнок, независимо от показателя преломления, уже при толщине  $\sim 400$  нм вклад отражения от подложки становится меньше погрешности измерений, что приводит к невозможности определения толщины плёнки. Аналогичная ситуация характерна и для других углов падения. Таким образом, для адекватной оценки показателей преломления и поглощения данной плёнки, её необходимо считать уже полубесконечной средой (полагать массивным материалом) коэффициенты преломления

и поглощения которой равны искомым коэффициентам преломления и поглощения плёнки.

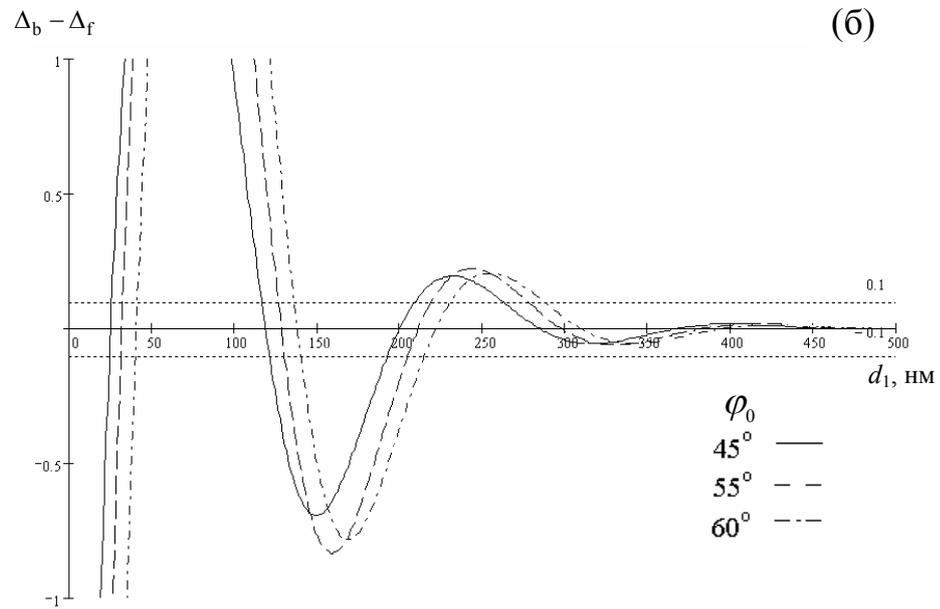
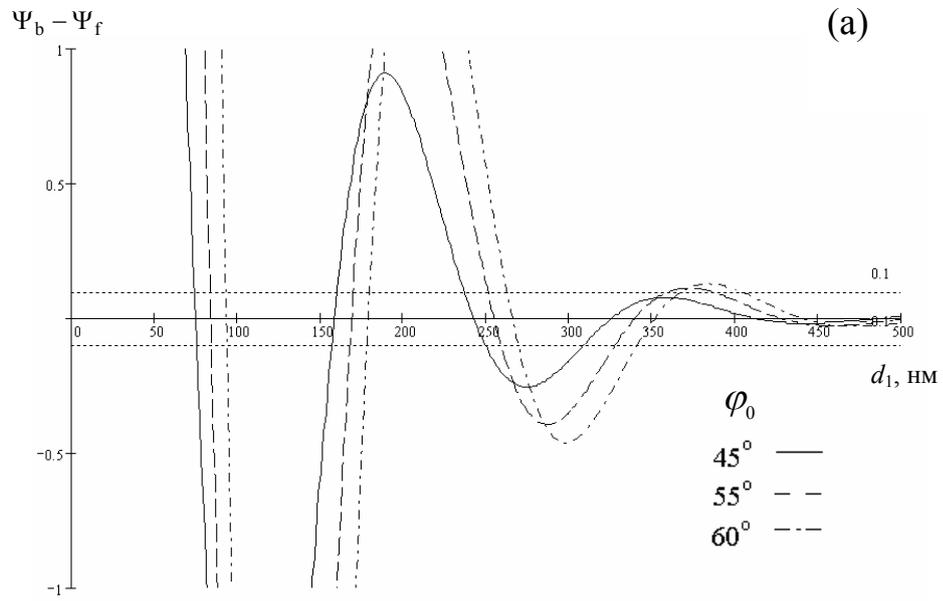


Рис. 3.11. Зависимости разности  $\Psi_b - \Psi_f$  (а) и  $\Delta_b - \Delta_f$  (б) от толщины плёнки при различных углах падения ( $N_1 = 2 - 0,7i$ ,  $N_2 = 1,7$ ).

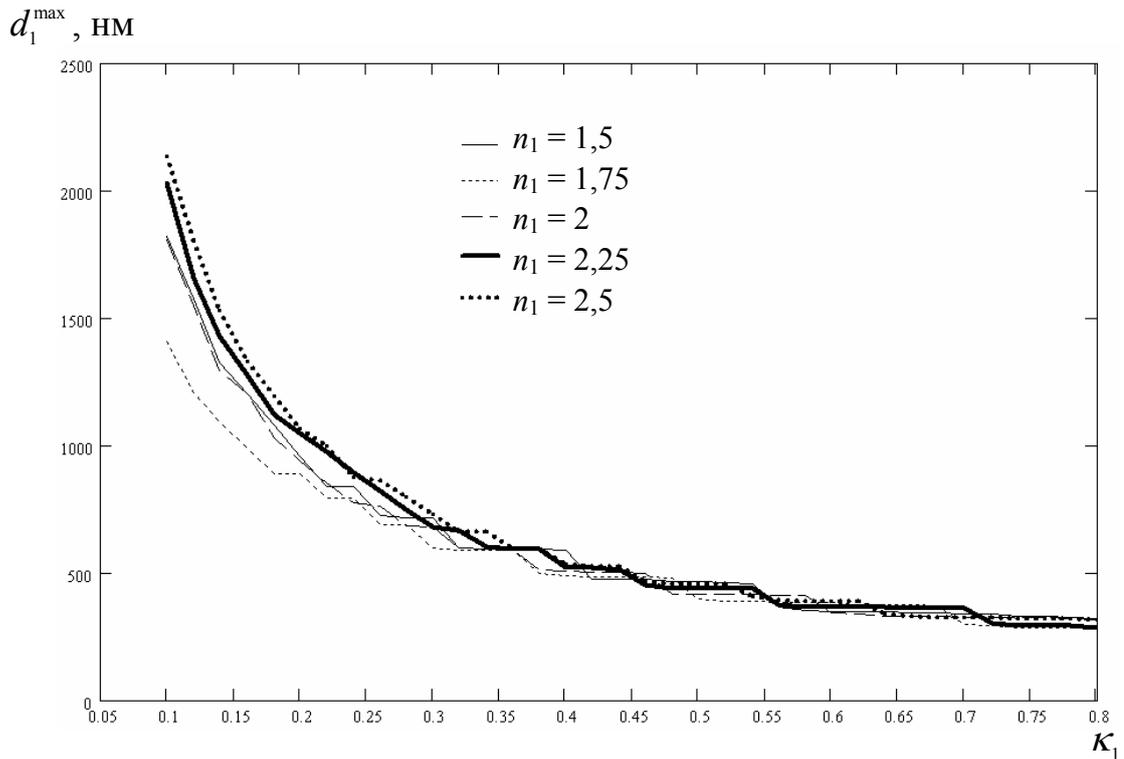


Рис. 3.12. Зависимости «верхней границы толщины»  $d_1^{\max}$  плёнки, от показателя поглощения плёнки  $\kappa_1$  для различных значений показателя преломления  $n_1$  плёнки при угле падения  $55^\circ$ .

Близость оптических свойств подложки и плёнки также затрудняет измерение толщины последней – Рис. 3.13. Совпадению параметров плёнки с параметрами подложки на представленном графике соответствует глобальный минимум, так как в этом случае понятие плёнки теряет смысл.

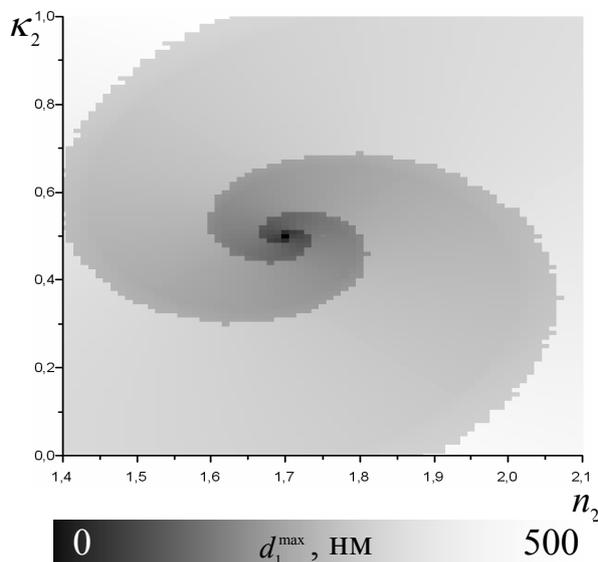


Рис. 3.13. Зависимость «верхней границы толщины»  $d_1^{\max}$  плёнки, от показателей преломления ( $n_2$ ) и поглощения ( $\kappa_2$ ) подложки, при  $N_1 = 1,7 - 0,5i$ , для угла падения  $55^\circ$ . Цифрами указаны значения  $d_1^{\max}$  для крайних точек и минимума (в нанометрах).

## Заключение

1. С целью оптимизации решения обратной задачи эллипсометрии методом Малина-Ведама для сильнопоглощающих покрытий, предложена его модификация, основанная на учете (в общем случае) цикличности набега фазы в плёнке, которая позволяет однозначно идентифицировать толщину исследуемых покрытий.
2. Модифицированный метод Малина-Ведама обобщён на случай покрытий со сложной структурой границ, что позволяет использовать его для определения оптических параметров неоднородных и шероховатых покрытий.
3. При решении обратной задачи эллипсометрии минимизационным методом, включение в целевую функцию дополнительной информации о величине коэффициента пропускания (или отражения) на длине волны эллипсометрических измерений, способствует однозначной идентификации искомых параметров исследуемой системы.
4. Рассмотрен вопрос о критериях выбора моделей тонкоплёночных покрытий при решении обратной задачи эллипсометрии с учётом точности эллипсометрических измерений. Численными методами исследованы условия применимости к исследуемому объекту моделей чистой однородной изотропной поверхности и однородного изотропного слоя на чистой однородной изотропной подложке. Сформулированы критерии обоснованного выбора количества слоёв при построении модели поверхности для интерпретации результатов эллипсометрических измерений.

## Глава 4. Влияние режимов напыления и термообработки на оптические, магнитные и магниторезистивные свойства тонких плёнок манганитов

### 4.1. Эксперимент

#### 4.1.1. Образцы

Все исследованные LSMO-пленки, получены на усовершенствованной магнетронной приставке ВУП-5М [217]. В качестве мишени использовалась хорошо спеченная керамика стехиометрического состава  $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ , предварительно обработанная гидростатическим давлением. Однофазный состав мишени подтверждён методом рентгеноструктурного анализа (Рис .1.1). Размер отдельных кристаллитов мишени составлял 3–10  $\mu\text{m}$ .

Напыление плёнок производилось на постоянном токе, в атмосфере газовой смеси аргон-кислород (в пропорции 4 к 1). Давление поддерживалось на уровне  $5 \cdot 10^{-3} - 10^{-2}$  торр. Мощность магнетрона – 30 Вт. Температура подложек в процессе напыления поддерживалась в пределах 650 – 700 °С. В качестве подложек использовались плоскопараллельные пластины толщиной 0,25 мм, с двухсторонней оптической полировкой, вырезанные вдоль кристаллических плоскостей. Кристаллическая структура исследованных плёнок определялась структурой поверхности подложек. – Так эпитаксиальные плёнки были получены на подложках  $\text{SrTiO}_3$  (110), и  $\text{NdGaO}_3$  (001), а поликристаллические на кристаллических подложках  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (012),  $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  (111) (далее обозначены как АО и GGG, соответственно) и поликристаллических подложках  $\text{AlGaO}_3$  (AGO). Одна из плёнок на подложке  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (012) была получена при комнатной температуре (соответствующие данные на графиках помечены звёздочкой). Методом рентгеноструктурного анализа было подтверждено, что те плоскости шлифа подложек, на которые наноси-

лись плёнки, с высокой степенью точности совпадают с направлениями кристаллографических плоскостей.

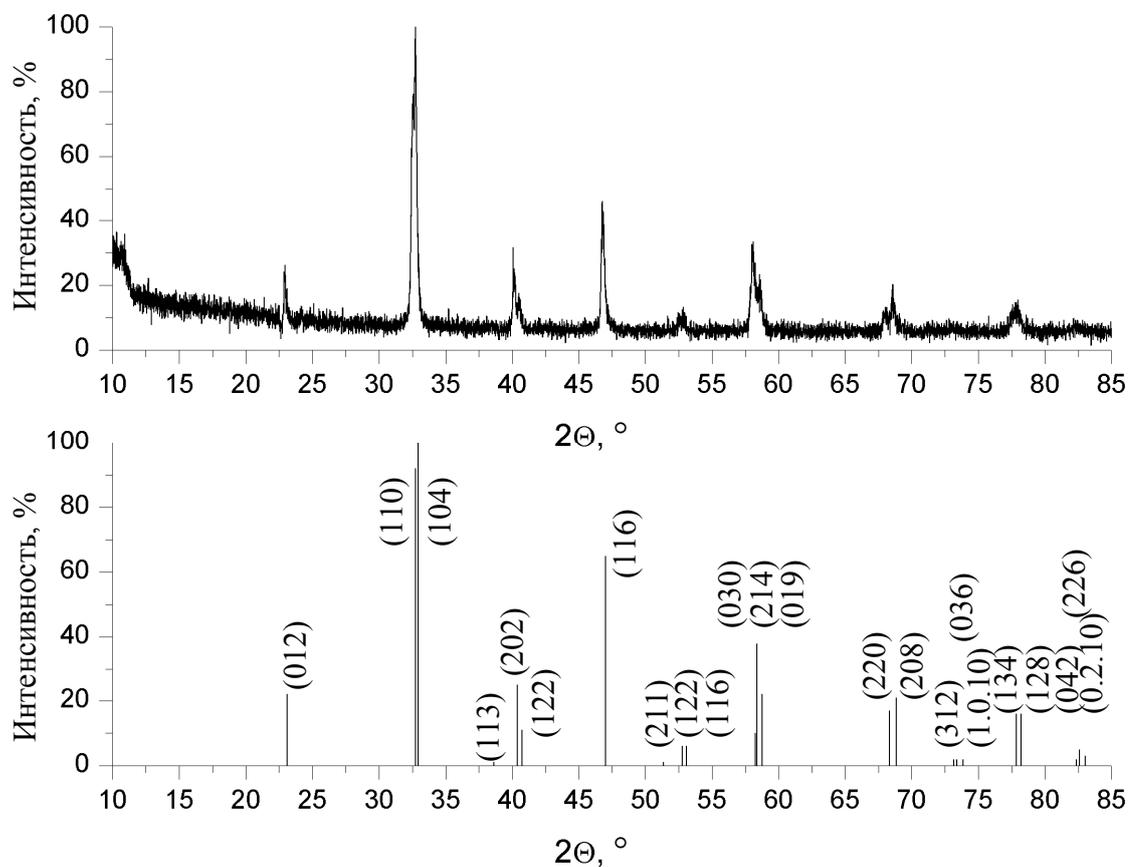


Рис. 1.1. Сравнение дифрактограммы мишени с эталонной дифрактограммой состава  $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ , полученной авторами работы [220].

Хранение образцов производилось при нормальных условиях.

Выборочный контроль толщины и оптических свойств различных участков поверхности полученных образцов, проведенный эллипсометрическим методом, не выявил значительных изменений в зависимости от расположения исследуемого участка на поверхности образца, что говорит о правильном выборе геометрии и режимов распыления мишени в dc-магнетроне.

Отжиг образцов производился на воздухе при температуре 850-950 °С. Выбор данной температуры отжига обусловлен тем, что при больших температурах

имеет место химическое взаимодействие с подложкой, а также необратимый распад материала плёнки на отдельные зёрна с преобладающим содержанием одного из катионов (Mn, Sr или La) [21, 22]. При меньших же температурах отжига, заметных изменений свойств поликристаллических плёнок не наблюдалось [32, 35]. В то время как для эпитаксиальных плёнок наблюдался рост и выход на насыщение температуры Кюри. Последнее вызвано неоднородностью диффузии кислорода, которая, при низких температурах отжига, препятствует достижению стехиометрического состава плёнки по всей глубине [20, 23, 24, 31]. Изменение же свойств поликристаллических плёнок, по-видимому, требует процессов рекристаллизации, энергия активации которых выше.

Эпитаксиальные плёнки на подложках  $\text{SrTiO}_3$  (110) подвергались многостадийному отжигу [10, 21] общей длительностью 7 и 9,5 часов, а на подложке  $\text{NdGaO}_3$  (001) – отжигались 3 часа. Время отжига поликристаллических плёнок на подложках  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (012) составляло 3 часа, а на подложках  $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  (111) – два часа и соответствовало начальным стадиям отжига эпитаксиальных плёнок при указанной температуре (850-950 °C).

#### **4.1.2. Измерение оптических, магнитных и магниторезистивных свойств**

Эллипсометрические измерения производились на многоугловом нуль-эллипсометре, построенном по схеме «поляризатор-компенсатор-образец-анализатор» (PCSA) [4] с фиксированным компенсатором (Рис. 4.2).

В эллипсометре данной конструкции световое излучение лазера 1 последовательно проходит через поляризатор 2, компенсатор 3 и затем, отразившись от поверхности образца 4, через анализатор 5 попадает на фотоумножитель 6.

В качестве источника монохроматического циркулярно поляризованного излучения использован гелий-неоновый лазер ЛГН-208б с длиной волны 632,8 нм.

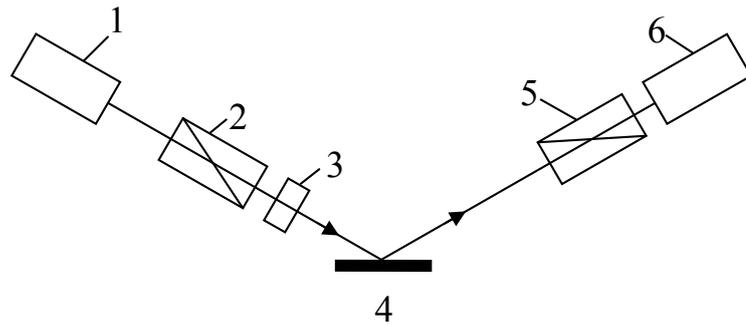


Рис. 4.2. Оптическая схема PCSA эллипсометра: 1 – лазер; 2 – поляризатор; 3 – компенсатор; 4 – образец; 5 – анализатор; 6 – ФЭУ.

Поляризационные призмы поляризатора и анализатора установлены в угломерных устройствах, которые обеспечивают измерение азимутов с точностью до  $0,5'$ . Компенсатор имеет фазовый сдвиг  $\Omega = 62,2^\circ$ , и фиксирован под углом минус  $45^\circ$ , что обеспечивает возможность измерений лишь в 1 и 3 зонах по Мак Крекину [212]. Для крепления образца используется микроподвижка СТ-12, которая обеспечивает точность позиционирования луча на поверхности образца в  $0,1$  мм, по обеим осям, а также поворот образца вокруг оси перпендикулярной к его поверхности с точностью до  $2^\circ$ . Площадь сечения луча зондирующего излучения в плоскости образца при углах падения от  $45$  до  $70^\circ$  составляет от  $1$  до  $2$  мм<sup>2</sup> и, при измерениях поликристаллических плёнок, охватывает достаточно большое количество кристаллитов, что приводит к усреднению анизотропии их свойств и позволяет рассматривать плёнку как изотропную. Все элементы оптической схемы эллипсометра смонтированы на гониометре ГУР-4, который используется для установки угла падения света на образец с точностью до  $1'$ . Конструктивное исполнение оптической схемы эллипсометра практически полностью устраняет влияние внешних источников света, что позволяет обходиться без модулятора излучения.

Для регистрации остаточного светового потока используется фотоумножитель ФЭУ-62, питание которого производится от стабилизированного выпрямителя ВС-22. Сигнал с выхода ФЭУ непосредственно поступает на вход гальванометра М195/2, который используется в качестве нуль-индикатора. На вход галь-

ванометра также может быть подан сигнал со схемы электрической компенсации фототока. Данная схема (Рис. 4.3) была построена автором в рамках работы над диссертацией и предназначена для проведения измерений на образцах обладающих значительной шероховатостью поверхности, которая заметно деполяризует свет. В свою очередь, деполяризация света снижает точность нахождения «положения гашения» для поляризатора и анализатора, так как минимум интенсивности прошедшего света в координатах  $(P, A)$  становится широким и неглубоким.

Схема электрической компенсации фототока обеспечивает создание регулируемого противотока на входе гальванометра PG1, в результате чего гальванометр отображает не самую значительную величину фототока, а малую разность его и противотока. Это позволяет задействовать минимальный предел измерений гальванометра ( $3,8 \cdot 10^{-9}$  А/дел.) для регистрации малых изменений фототока превышающего  $2,66 \cdot 10^{-7}$  А, что повышает точность нахождения «положения гашения». Элементами схемы являются: R1, R2, R4 – магазины сопротивлений МСР-63, R5 – магазин сопротивления Р33, R3 – СПЗ-9аII сопротивлением 100 кОм, а также GB1 – ненасыщенный нормальный элемент Вестона.

На магазинах установлены следующие значения сопротивлений:

R1 – 49120,20 Ом,

R2 – 1821,42 Ом,

R5 – 13298,9 Ом.

На подстроечном резисторе R3 установлено сопротивление 50 кОм. Магазин R4 используется для регулировки величины компенсирующего тока во время проведения измерений.

Интерпретация полученных результатов производилась с использованием методов решения обратной задачи эллипсометрии изложенных в предыдущей главе. Выбор модели для каждого из исследованных образцов производился индивидуально, исходя из общих представлений о формировании плёнок в процессе магнетронного напыления [158-161, 167], и требования минимально возможной сложности, необходимой для описания экспериментальных данных. Анизотропия

подложек не учитывалась, так как согласно проведенным оценкам, не оказывала существенного влияния на результаты.

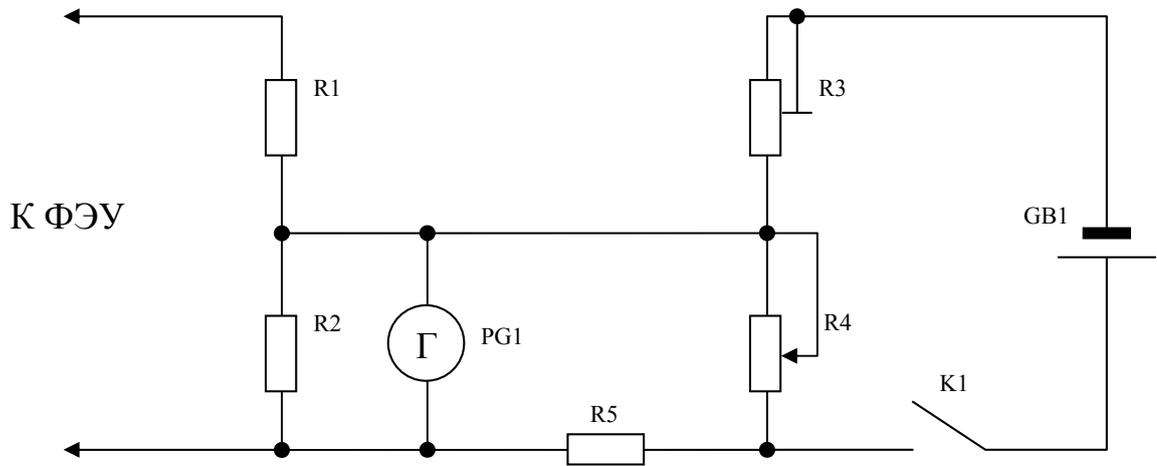


Рис. 4.3. Схема электрической компенсации фототока.

**Измерения оптического пропускания** в диапазоне длин волн от 190 до 1100 нм проводились на двулучевом спектрофотометре Shimadzu UV-2450, оборудованным штатным держателем кювет с длиной оптического пути 1 см.

Для обеспечения возможности работы с твердотельными образцами были разработаны и изготовлены специальные держатели-переходники для установки в штатный держатель кювет (Рис. 4.4). Переходники оснащены диафрагмами, диаметром 3 мм, предназначенными для повышения локальности измерений до соответствующей величины.

Каждый держатель-переходник состоит из трёх отдельных частей – передней и верхней опорных вставок и собственно держателя плоскопараллельных образцов с диафрагмой. Исследуемый образец крепится в держателе с

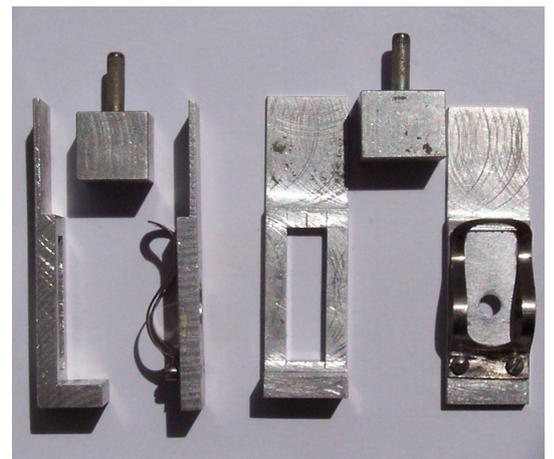


Рис. 4.4. Внешний вид переходника–держателя.

помощью плоской пружины, которая прижимает его непосредственно к поверхности диафрагмы. Диафрагма крепится к держателю клеем БФ-8, и при необходимости может быть заменена.

Процедура самодиагностики и автоматической юстировки спектрофотометра, выполняемая им при каждом включении, для уменьшения погрешности измерений, всегда проводилась с установленными самодельными держателями образцов. Также, с целью минимизации уровня шумов в полученных спектрах, использовалась максимально возможная спектральная ширина щели 5 нм.

Все оптические измерения выполнялись на воздухе, при комнатной температуре.

**Измерения температурных зависимостей магнитосопротивления** осуществлялись на постоянном токе в магнитных полях  $H = 0, 5, 10$  и  $15$  кОе стандартным четырехзондовым методом. Для нанесения контактов использовался серебряный токопроводящий клей Electrolube (Германия). Во избежание диффузии серебра в материал плёнки контакты удалялись перед каждой процедурой отжига.

**Измерения магнитной восприимчивости** проводились дифференциальным динамическим методом на частоте 1 кГц.

Температурные зависимости магнитосопротивления и магнитной восприимчивости получены в процессе нагрева образцов от 80 до 360 К.

**Рентгеноструктурные исследования** производились на дифрактометре ДРОН-3, оснащённом модернизированной системой автоматического управления и регистрации данных.

В качестве источника излучения использовалась рентгеновская трубка  $\text{Cu}_\alpha$ . Для установки поверхности образца в плоскость шлифа кюветы использовалась вставка из стеклянной пластины закреплённой ко дну кюветы посредством пластилина. Перед использованием все компоненты крепления находящиеся в области падения рентгеновского излучения были экспериментально проверены на рентгеноаморфность. – Проверка показала, что все материалы, используемые для крепления образцов не могут вносить дополнительных рефлексов на получаемые дифрактограммы.

С целью исследования возможной анизотропии образцов в плоскости плёнки съёмка дифрактограмм производилась при различных углах поворота образца в плоскости плёнки.

## 4.2. Оптические свойства

Неотожжённые поликристаллические плёнки характеризуются неоднородностью оптических свойств по толщине – верхние слои этих плёнок более дефектны, а их показатели преломления и коэффициенты затухания могут быть как выше, так и ниже, чем в основном массиве плёнки. Характер этих отличий определяется конкурирующим влиянием на них шероховатости и, как пояснено ниже, дефицита содержания кислорода. Однако обнаружить какую-либо закономерность в особенностях структуры каждого из образцов неотожжённых поликристаллических плёнок не удалось. Поэтому в дальнейшем изложении мы будем говорить об их усреднённых параметрах и понимать под эффективной толщиной суммарную толщину всех слоёв модели образца с учётом коэффициентов заполнения, а в качестве значений эффективных показателя преломления, коэффициента затухания и оптической проводимости – значения соответствующих величин усреднённые по всей толщине плёнки.

Показатель преломления и коэффициент затухания неотожжённых эпитаксиальных плёнок не проявляет заметной неоднородности по толщине, однако ближе к внешней поверхности плёнки их материал также имеет больше дефектов, чем в объёме. На это указывает большой коэффициент диффузии кислорода [20].

В целом же, для массива поликристаллической плёнки, наблюдаются и размерные эффекты: с ростом эффективной толщины пленки эффективный показатель преломления уменьшается, а эффективные коэффициент затухания и оптическая проводимость возрастают (Рис. 4.5) [25, 26].

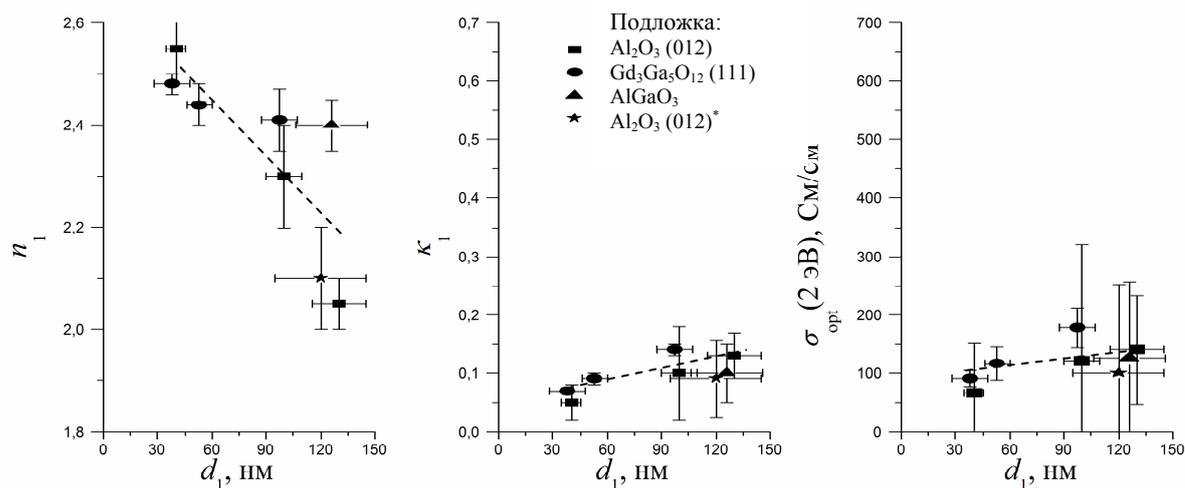


Рис. 4.5. Эффективные значения показателя преломления (а), коэффициента затухания (б) и оптической проводимости (в) в зависимости от эффективной толщины неотожжённых поликристаллических LSMO плёнок на различных подложках.

Эффективная оптическая проводимость неотожжённых поликристаллических плёнок почти на порядок ниже оптической проводимости неотожженных эпитаксиальных. Это вызвано тем, что на их свойства, в отличие от эпитаксиальных плёнок, помимо дефицита кислорода, оказывают влияние границы зёрен. При этом спектры оптической проводимости характеризуются отсутствием максимума при энергиях вблизи 1 эВ (Рис. 4.6).

Отжиг устраняет неоднородность оптических свойств поликристаллических плёнок и приближает их к оптическим свойствам массивного материала. Важнейшим результатом отжига можно считать появление на спектрах оптической проводимости поликристаллических плёнок максимума при энергиях вблизи 1 эВ, соответствующего прыжковой проводимости магнитных поляронов малого радиуса (Рис. 4.7) [15, 18, 25, 26, 29]. Структура спектров оптической проводимости становится подобной структуре спектров эпитаксиальных плёнок состава  $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ . Однако спектры оптической проводимости поликристаллических плёнок смещены в область более высоких энергий со сдвигом  $\sim 0,5$  эВ по сравне-

нию с соответствующими спектрами эпитаксиальных плёнок состава  $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$  [9], причём, этот сдвиг практически не зависит от толщины плёнки.

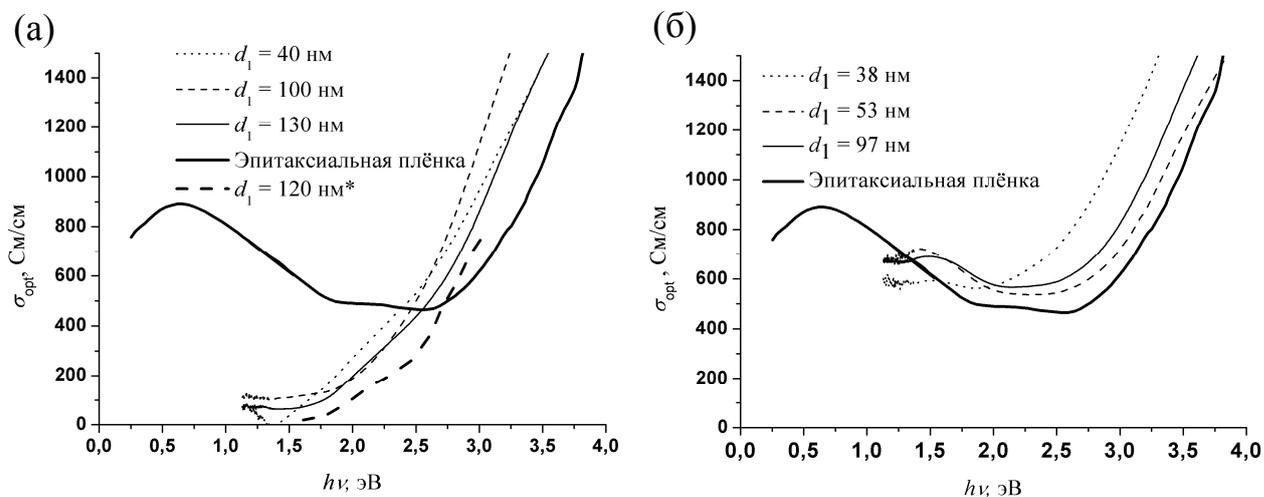


Рис. 4.6. Спектральные зависимости эффективной оптической проводимости неотожжённых поликристаллических плёнок на подложках  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (012) (а) и  $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  (111) (б) в сравнении с эпитаксиальной плёнкой [9]. Здесь  $d_1$  – эффективная толщина плёнки.

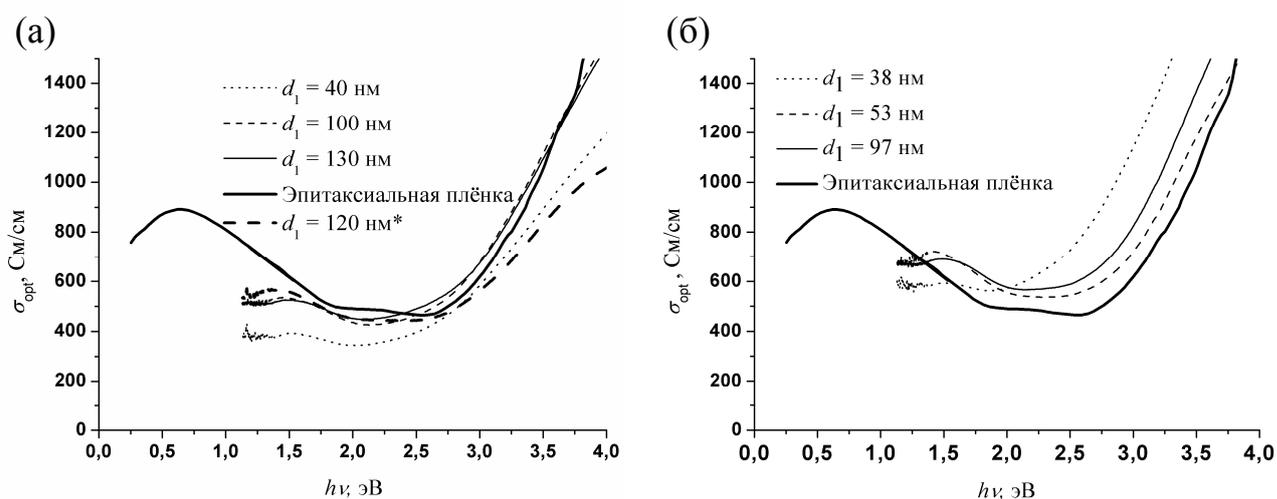


Рис. 4.7. Спектральные зависимости оптической проводимости отождённых поликристаллических плёнок с различными толщинами  $d_1$  на подложках  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (012) (а) и  $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  (111) (б) в сравнении с эпитаксиальной плёнкой [9].

Эллипсометрические измерения показывают, что коэффициент затухания и оптическая проводимость эпитаксиальных плёнок (на длине волны 633 нм) практически не зависят от отжига [10]. В отличие от эпитаксиальных плёнок, коэффициент затухания и оптическая проводимость поликристаллических плёнок возрастают в результате отжига (Рис. 4.8). Показатель преломления всех исследованных плёнок, в результате отжига, понижается, причём для поликристаллических плёнок этот эффект существенно сильнее. Также, в результате отжига резко ослабевает влияние толщины и типа подложки на оптические свойства плёнок [19, 25, 26].

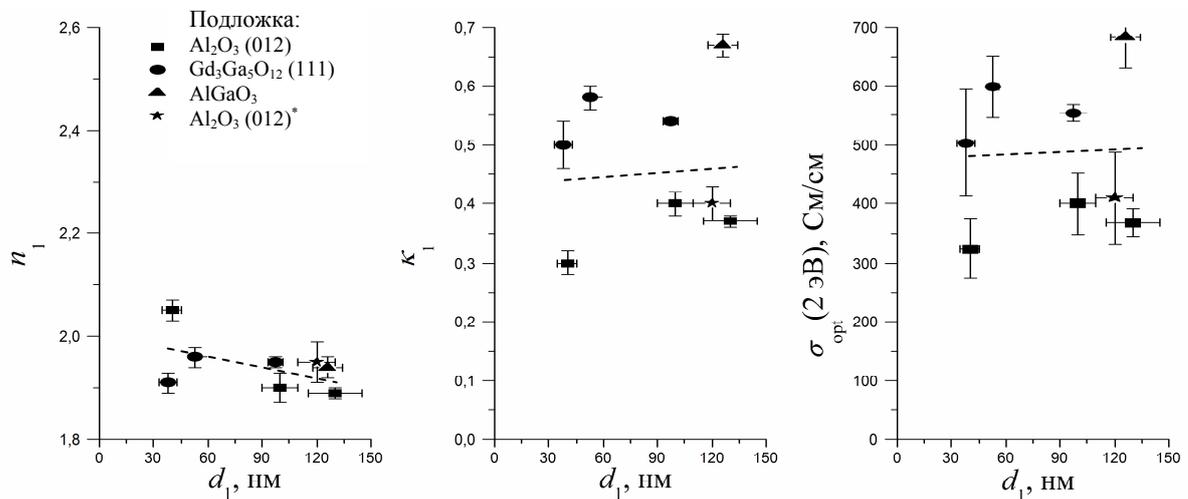


Рис. 4.8. Значения показателя преломления (а), коэффициента затухания (б) и оптической проводимости (в) в зависимости от толщины отожжённых поликристаллических LSMO плёнок на различных подложках.

Понижение показателя преломления эпитаксиальных плёнок обусловлено уменьшением кислородного дефицита в результате отжига. Так, ниже описанный расчёт зависимости  $n_{\text{calc}}(\alpha)$  для монокристаллов состава  $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_{3-\alpha}$  показал хорошее согласие с результатами определения кислородного дефицита независимым способом, проведенного для контрольного образца эпитаксиальной плёнки до и после отжига в кислородсодержащей атмосфере.

Эффективное значение показателя преломления поликристаллических пленок до отжига существенно превышает соответствующее значение  $n$  эпитаксиальных пленок. Такое различие не может быть связано с собственно дефицитом кислорода. Оно, как и наблюдаемые закономерности в оптических свойствах неотожженных и отожженных поликристаллических плёнок, а также влияние отжига объясняются наличием зерен (кристаллитов) и границ между ними, представляющих собой потенциальные барьеры. В свою очередь, наличие потенциальных барьеров приводит к увеличенным значениям показателя преломления, и уменьшенным – коэффициента затухания и оптической проводимости. Очевидно, что если размеры зерен меньше или порядка размеров поляронов (по оценкам [221] радиус магнитного полярона составляет величину порядка  $8 \text{ \AA}$ ), носители заряда в зерне локализованы и не дают вклада в проводимость. Подтверждением столь малых размеров зёрен является рентгеноаморфность неотожжённых поликристаллических плёнок (Рис. 4.9). Малости размеров зерен и локализации носителей в значительной степени способствует дефицит кислорода. При этом средние линейные размеры зерен в тонких плёнках непосредственно связаны с их толщиной, т.е. степенью влияния границы пленка – подложка.

Отжиг пленок на воздухе закономерно приводит к снятию механических напряжений, насыщению кислородных связей и, как следствие, к увеличению размеров зерен при уменьшении общей площади межзеренных границ. Размеры зерен увеличиваются так, что превышают размеры области локализации носителей заряда, а границы зёрен становятся тоньше, в результате чего носители заряда могут туннелировать сквозь них. Эти процессы обеспечивают возрастание коэффициента затухания и оптической проводимости, а также уменьшение показателя преломления. Близкие значения оптических параметров исследованных пленок различной толщины на разных подложках могут свидетельствовать о независимости этих свойств от интерфейса, т.е. об определяющем вкладе в оптические свойства LSMO пленок толщиной более 50 нм процессов самоорганизации их структуры. Общее смещение спектров оптической проводимости в область более высоких энергий сильнее связано с наличием межзеренных границ, чем с влиянием

интерфейса подложка-плёнка, так как практически не зависит от толщины последней.

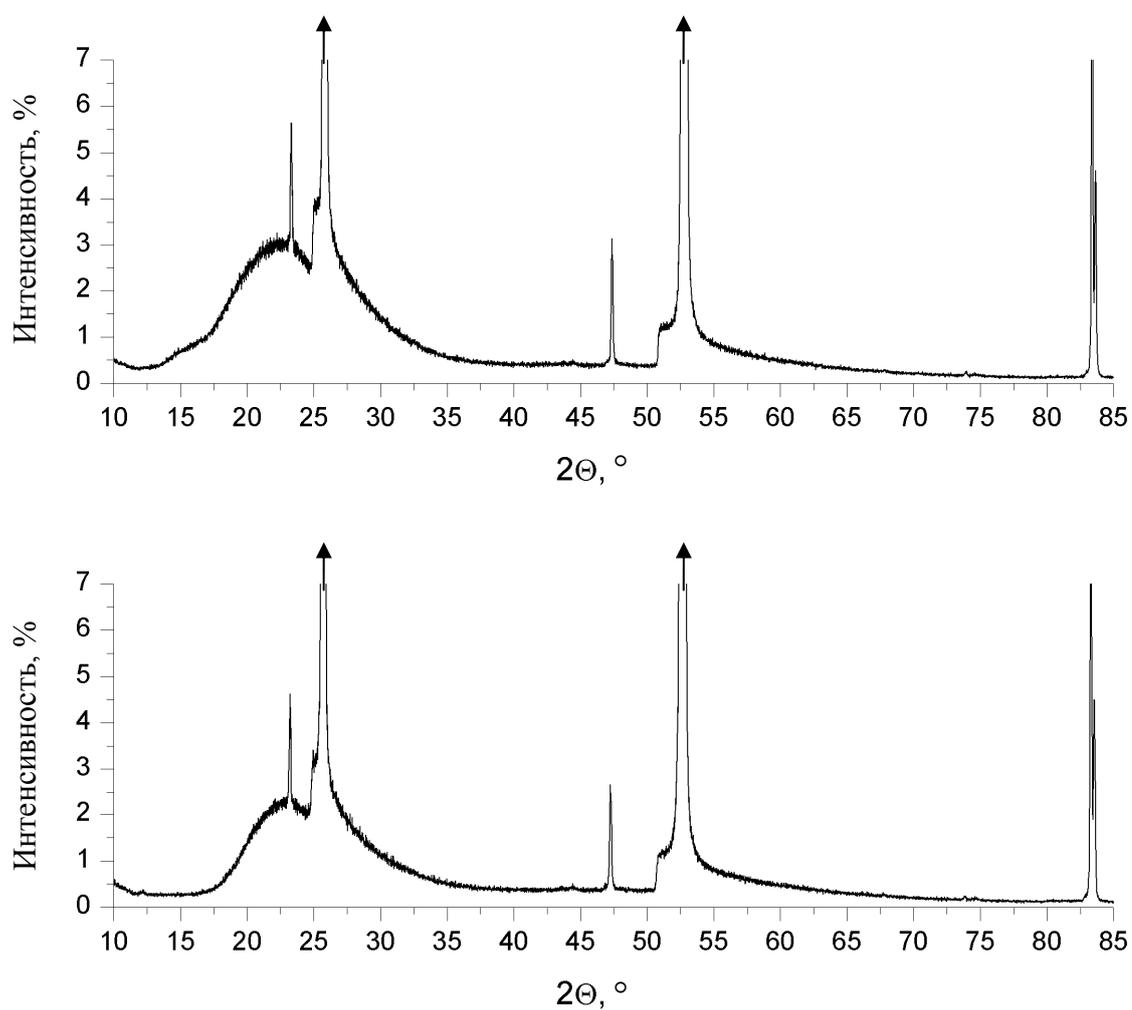


Рис. 4.9. Сравнение дифрактограммы неотожжённой поликристаллической LSMO плёнки с дифрактограммой её подложки, полученной до напыления плёнки.

### 4.3. Оценка степени кислородного дефицита LSMO-плёнок по величине показателя преломления

Коэффициент преломления монокристаллов состава  $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_{3-\alpha}$  в области длин волн, соответствующих оптическому возбуждению магнитных поляронов, но отстоящей достаточно далеко от края фундаментального поглощения можно вычислить, основываясь на использовании молекулярных ионных и кристаллических ковалентных рефракций с учетом экранирующего действия носителей заряда, непосредственно связанного с дефицитом кислорода  $\alpha$  [27, 34, 36-38]. В частности, это позволяет использовать измерения коэффициента преломления (которые не связаны с необратимыми воздействиями на пленку, такими как, например, при измерении электрического сопротивления требующего нанесения токовых контактов) для оценки дефицита кислорода в эпитаксиальных плёнках.

В основе расчета коэффициента преломления  $n_c$  лежит учет всех атомных поляризуемостей и использование формулы Клаузиуса-Моссотти для молярной поляризуемости – рефракции (2.18). Несмотря на то, что эта формула была получена для разреженных газов, она с успехом применяется и для расчетов рефракций твердых тел при условии использования ионных и (или) ковалентных радиусов атомов с учетом их координационных чисел в кристаллах (так называемых кристаллических рефракций) [186].

Формульная единица в общем случае кислород-дефицитных LSMO-пленок из требования электронейтральности представляется как  $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{0,7+2\alpha}^{3+}\text{Mn}_{0,3-2\alpha}^{4+}\text{O}_{3-\alpha}$  [27]. Поэтому рефракция состава  $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_{3-\alpha}$  может быть представлена в виде

$$Q = Q^+ - Q^-, \quad (4.1)$$

где  $Q^+$  – суммарная рефракция всех ионов с учетом их вкладов, т.е.

$$Q^+ = 0,7Q_{\text{La}^{3+}} + 0,3Q_{\text{Sr}^{2+}} + (0,7 + 2\alpha)Q_{\text{Mn}^{3+}} + (0,3 - 2\alpha)Q_{\text{Mn}^{4+}} + (3 - \alpha)Q_{\text{O}^{2-}}, \quad (4.2)$$

а  $Q^-$  учитывает экранирующее действие цепочек  $Mn^{3+} - O - Mn^{4+}$ , обусловленное наличием носителей зарядов (прыжками поляронов). Очевидно, что

$$Q^- = (0,3 - 2\alpha)(Q_{Mn^{3+}} + Q_{O^{2-}} + Q_{Mn^{4+}}). \quad (4.3)$$

При вычислении  $Q^+$  и  $Q^-$  необходимо учитывать и степень ионности связей  $\iota$  в кристаллической решетке. Известно [222], что связь катионной подрешетки, включающей атомы лантана и стронция, с комплексным анионом ( $MnO_3$ ), близка к ионной, а ионность связи  $Mn - O$  составляет величину  $\iota \approx 0,6$ . Поэтому анионная часть рефракции  $Q^+$  и экранирующая рефракция  $Q^-$  должны быть представлены в виде:

$$\begin{aligned} Q^+ &= 0,7Q_{La^{3+}} + 0,3Q_{Sr^{2+}} + (0,7 + 2\alpha)(\iota Q_{Mn^{3+}}^i + (1-\iota)Q_{Mn}^c) + \\ &+ (0,3 - 2\alpha)(\iota Q_{Mn^{4+}}^i + (1-\iota)Q_{Mn}^c) + (3 - \alpha)(\iota Q_{O^{2-}}^i + (1-\iota)Q_O^c) \quad (4.4) \\ Q^- &= (0,3 - 2\alpha)(\iota(Q_{Mn^{3+}}^i + Q_{Mn^{4+}}^i + Q_{O^{2-}}^i) + (1-\iota)(2Q_{Mn}^c + Q_O^c)). \end{aligned}$$

В таблице 2 представлены значения ионных и кристаллических ковалентных рефракций [206] использованные для расчёта зависимости коэффициента преломления от дефицита кислорода  $\alpha$  (Рис. 4.10). Ионность катион-анионной связи полагалась в пределах  $0,99 - 1$  согласно [222].

Таблица 2.

Значения кристаллических ионных и ковалентных рефракций (в  $см^3$ ) согласно [206].

$Q_{La^{3+}}$	$Q_{Sr^{2+}}$	$Q_{Mn^{3+}}^i$	$Q_{Mn^{4+}}^i$	$Q_{Mn}^c$	$Q_{O^{2-}}^i$	$Q_O^c$
5,4	3,8	1,8	0,9	14,5	3,8	2,1

Из Рис. 4.10 видно, что при дефиците кислорода  $0 \leq \alpha \leq 0,1$  зависимость  $n_c(\alpha)$  носит практически линейный характер, а стехиометрическому составу

$\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$  ( $\alpha = 0$ ) соответствует расчетное значение  $n_c = 1,87 - 1,9$ . Использование зависимости  $n_c(\alpha)$  позволяет рассматривать отклонения в значениях измеренного коэффициента преломления от соответствующей величины при  $\alpha = 0$  в качестве оценки степени отклонения состава LSMO-пленок от стехиометрического по кислороду.

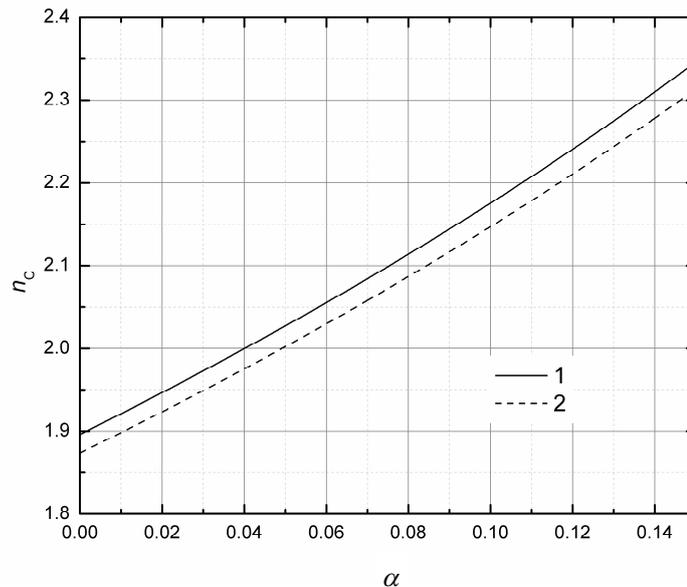


Рис. 4.10. Расчетные зависимости показателя преломления от кислородного индекса для ионности катион-анионной связи 0.99 (1) и 1 (2).

Для контрольной неотожжённой эпитаксиальной пленки показатель преломления составлял величину 2,07 [10]. Согласно расчетной зависимости такому показателю преломления соответствует кислородный индекс  $\sim 0,06-0,07$ , что полностью согласуется с оценкой кислородного индекса независимым методом по температуре перехода металл-полупроводник [21, 151], согласно которой он составляет 0,066. Семичасовой отжиг контрольной пленки привел к уменьшению показателя преломления до значения 1,96 соответствующего кислородному индексу 0,02, и также подтверждается упомянутым методом.

Эти результаты также подтверждаются и общей тенденцией к уменьшению показателей преломления исследованных LSMO плёнок (в том числе и поликри-

сталлических), которые, в результате проведенных отжигов, приближаются к значениям, соответствующим устранению дефицита кислорода. На Рис. 4.11 схематически показано изменение показателя преломления исследованных пленок в результате отжига.

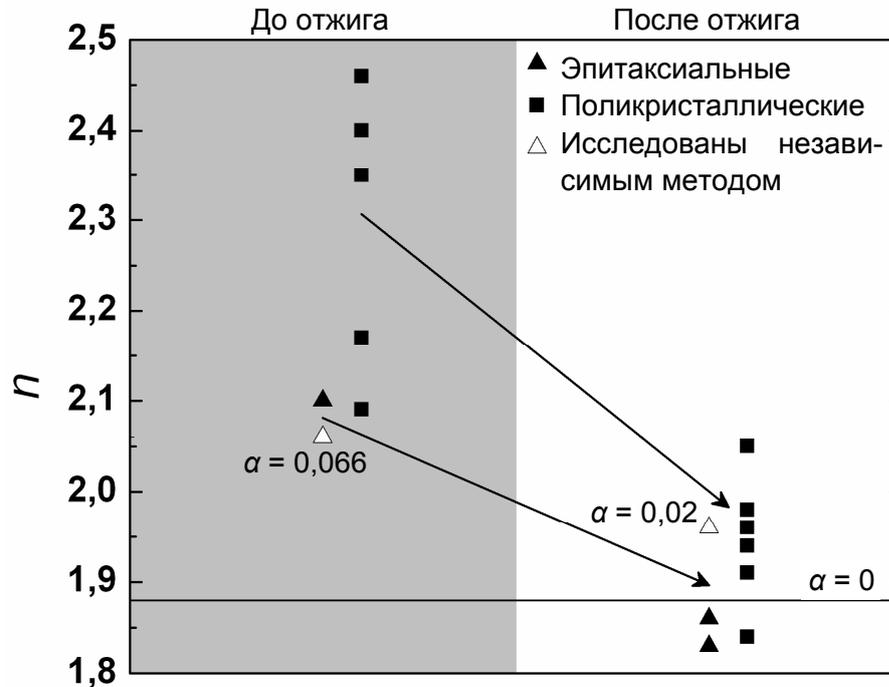


Рис. 4.11. Изменение показателей преломления эпитаксиальных (1) и поликристаллических (2) LSMO пленок в результате отжига (темное поле – до отжига, светлое – после).

Таким образом, использование зависимости  $n_c(\alpha)$  позволяет рассматривать отклонения в значениях измеренного коэффициента преломления от соответствующей величины при  $\alpha = 0$  в качестве оценки степени стехиометричности по кислороду состава эпитаксиальных LSMO-пленок.

#### 4.4. Магнитные и магниторезистивные свойства

Проводимость на постоянном токе  $\sigma_{dc}$  неотожжённых эпитаксиальных плёнок, измеренная при комнатной температуре в отсутствии магнитного поля, существенно ниже Моттовского [9, 223] предела и на порядок ниже их оптической проводимости при энергиях фотонов вблизи 2 эВ ( $\lambda = 632,8$  нм) –  $\sigma_{opt}(2 \text{ эВ})$ . Отжиг в кислородсодержащей атмосфере закономерно приводит к уменьшению кислородного дефицита и, как следствие, к росту проводимости на постоянном токе, но практически не влияет на значение оптической проводимости  $\sigma_{opt}(2 \text{ эВ})$  [14]. Типичная эволюция температурной зависимости сопротивления в ходе многостадийного отжига одного из образцов эпитаксиальной плёнки представлена на Рис. 4.12 [10]. Там же, пунктирной линией обозначено значение сопротивления соответствующее  $\sigma_{opt}(2 \text{ эВ})$ .

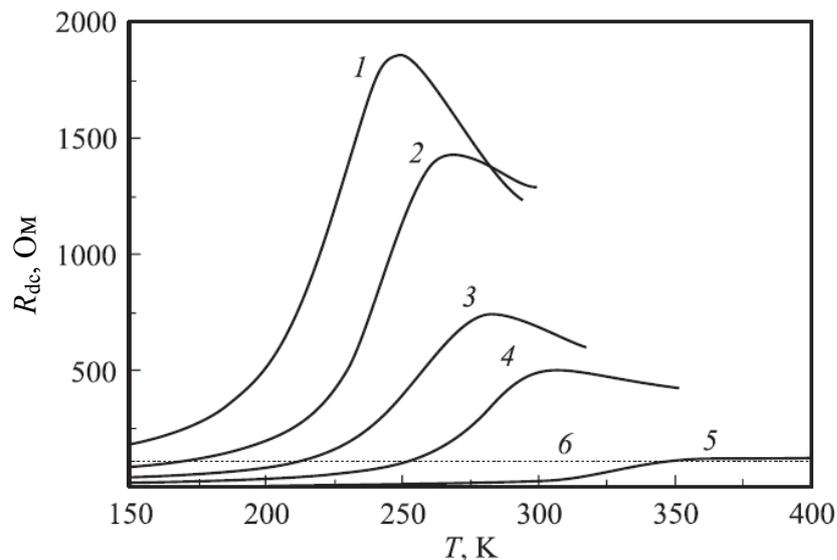


Рис. 4.12. Температурные зависимости сопротивления эпитаксиальной LSMO плёнки на подложке  $\text{SrTiO}_3(100)$  в процессе многостадийного отжига: 1 – неотожжённая плёнка, кривые с номерами от 2 до 5 –  $R_{dc}(T)$  после каждой из 4 процедур отжига при  $T = 900$  °C в течение 2, 3, 2 и 8 часов, соответственно. Линией 6 обозначена величина сопротивления  $R_{opt}(2 \text{ эВ})$ , соответствующая  $\sigma_{opt}(2 \text{ эВ})$  для этой плёнки.

В соответствии с фазовой диаграммой из работы [151], связывающей значения кислородного индекса с температурой перехода «металл-изолятор»  $T_{MI}$ , изменение кислородного дефицита эпитаксиальной LSMO плёнки на подложке SrTiO<sub>3</sub> (100) происходило в пределах от  $\alpha = 0,066$  до  $\alpha = 0$ .

На Рис. 4.13 а приведена схема изменений проводимости  $\sigma_{dc}(T)$  при температуре  $T = 100$  К и при  $T = T_{MI}$ , т. е. в точке ее температурного минимума, в зависимости от кислородного индекса [10, 16]. На схеме также приведено пороговое значение проводимости, выше которого проводимость имеет металлический характер. Два значения  $\sigma_{min} = 300$  и  $500$  См/см отражают различие оценок в работах [9, 224] и тот факт, что граница не является четкой. Значение  $\sigma_{cl} = 100$  См/см, отделяющее сверху область кластеризованной структуры, получено из обобщения данных работы [224]. Как видно,  $\sigma_{dc}(T_{MI})$  сильно зависит от кислородного индекса и переход ферромагнетик–парамагнетик реализуется только при  $\alpha < 0,01$ , а при  $\alpha > 0,06$  вблизи  $T_{MI}$  возникает кластеризованная структура. Обратим внимание на температурный диапазон изменения  $\sigma_{dc}(100 \text{ К})/\sigma_{dc}(T_{MI})$  (Рис. 4.13, б). В пленках с кластеризованной структурой соотношение между максимальной и минимальной проводимостью отличаются всего лишь в 2 – 3 раза [224]. Вблизи границы  $\sigma_{cl}$  отношение  $\sigma_{dc}(100 \text{ К})/\sigma_{dc}(T_{MI})$  составляет около 17 при  $\alpha = 0,066$  и быстро растет до 54 при  $\alpha = 0,05$ . А в окрестности  $\alpha = 0$  диапазон изменения  $\sigma_{dc}(100 \text{ К})/\sigma_{dc}(T_{MI})$  становится меньше, причем изменяется форма кривой  $R_{dc}(T)$  – максимум в точке  $T_{MI}$  становится плохо выраженным. Ключевой причиной таких изменений является переход  $\sigma_{dc}(T_{MI})$  в область „металлической“ проводимости, что вызвано понижением дефектности и соответственно уменьшением концентрации локализованных состояний.

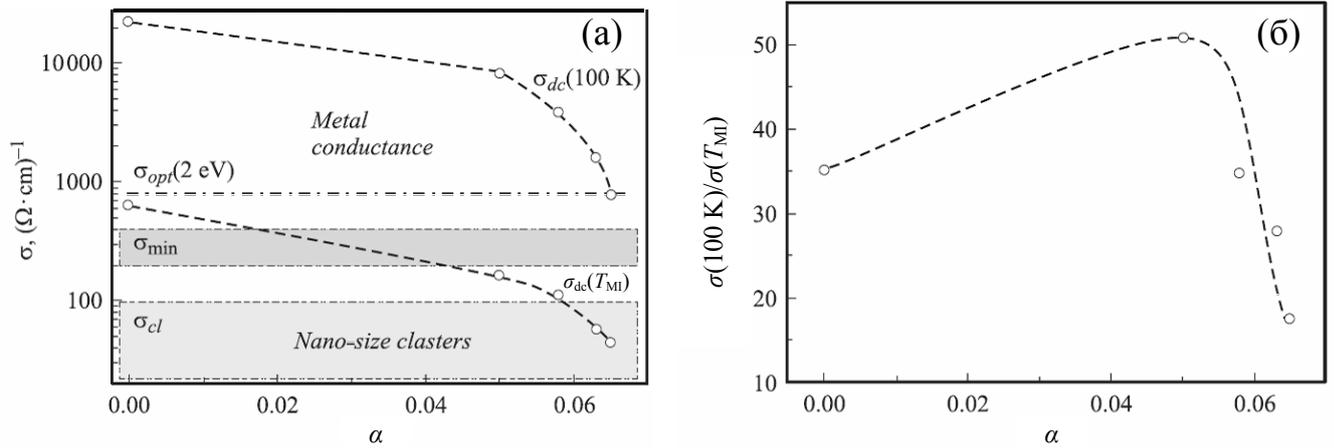


Рис. 4.13. Схема изменений минимальной проводимости на постоянном токе  $\sigma_{dc}(T_{Ml})$  и  $\sigma_{dc}(T = 100 \text{ K})$  эпитаксиальной LSMO плёнки в зависимости от кислородного индекса (а);  $\sigma_{cl}$  – пороговое значение применимости кластерной модели [224],  $\sigma_{min}$  – моттовский критерий минимальной металлической проводимости (оценки из работ [9, 224]),  $\sigma_{opt}(2 \text{ эВ})$  – данные работы [10]. (б) – диапазон относительного температурного изменения проводимости при различных значениях кислородного индекса.

Соответствие значений  $\sigma_{dc}$  и  $\sigma_{opt}$  в интервале температур  $T = 10\text{--}300 \text{ K}$  ранее наблюдали авторы работы [9] только при низких энергиях кванта излучения ( $h\nu \sim 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ эВ}$ ). При  $h\nu = 0,2\text{--}0,8 \text{ эВ}$  амплитуда температурных изменений  $\sigma_{opt}$  уменьшается и практически исчезает в области  $h\nu = 1\text{--}2 \text{ эВ}$ , что согласуется с результатами наших измерений и свидетельствует об относительно узкой энергетической полосе активных состояний, ответственных за транспорт на постоянном токе. При анализе оптических спектров поглощение в области энергий  $1\text{--}2 \text{ эВ}$  относят к внутрizonному поляронному механизму. По данным оптических исследований [9] энергетический зазор между  $e_{2g}$ -зоной Mn и заполненной зоной  $O_{2p}$  кислорода составляет порядка  $1,5 \text{ эВ}$ . Поэтому при  $h\nu = 2 \text{ эВ}$   $e_{2g}$ -зона всегда будет частично заполнена. Вклад в оптическую проводимость дают все заполненные состояния, включая локализованные, что и объясняет независимость  $\sigma_{opt}(2 \text{ эВ})$  от кислородного индекса. Величина  $\sigma_{opt}(2 \text{ эВ})$  оказывается немного выше, но все-

таки близкой к значению  $\sigma_{dc}(T_{MI})$  при  $\alpha = 0$ . Т. е.  $\sigma_{opt}(2 \text{ эВ})$  дает некоторое предельное значение проводимости по  $e_{2g}$ -зоне в точке перехода из ферромагнитного в парамагнитное состояние [10]. Отметим, что это в принципе согласуется с существующими представлениями о переходе, происходящем при повышении температуры выше  $T_{MI}$ , от смешанного механизма проводимости, связанного с двойным обменом, к чисто поляронному.

Неотожженные поликристаллические плёнки, вовсе не проявляют заметной проводимости на постоянном токе [17, 26, 33]. Отжиг приводит к заметному росту их проводимости, которая при комнатной температуре достигает величин порядка 3,9 См/см. Тем не менее, в отличие от эпитаксиальных плёнок,  $\sigma_{dc}$  поликристаллических плёнок остаётся на два порядка ниже величины  $\sigma_{opt}(2 \text{ эВ})$ , а также остаётся чувствительной к толщине пленок [26, 30]. Эта чувствительность  $\sigma_{dc}$  к толщине плёнки, при одинаковых условиях свидетельствует о влиянии интерфейса «плёнка-подложка» на размеры зерен в пограничной области. На Рис. 4.14 представлены температурные зависимости удельного сопротивления  $\rho_{\square}$  поликристаллических плёнок на подложках АО и GGG. Температура перехода металл-полупроводник понижается с уменьшением толщины пленок и значительно отличается от температуры Кюри для эпитаксиальных LSMO-пленок. Обращает на себя внимание резкое отличие температурной зависимости сопротивления тонких (менее 50 нм) пленок по сравнению с пленками толщиной более 50 нм – она имеет типичный полупроводниковый ход, а характерные значения сопротивления на порядки превосходят сопротивление более толстых плёнок. Температурные измерения магнитосопротивления пленок в магнитных полях  $H = 5, 10$  и  $15$  кОе подтверждают аномальное поведение наиболее тонких пленок. В качестве примера, на Рис. 4.15 представлены температурные зависимости величины  $MR = (\rho_{\square}(0) - \rho(H)) \cdot 100\% / \rho(0)$  только в магнитном поле  $H = 10$  кОе. Какой-либо анизотропии магниторезистивного эффекта в исследованных поликристаллических плёнках выявлено не было.

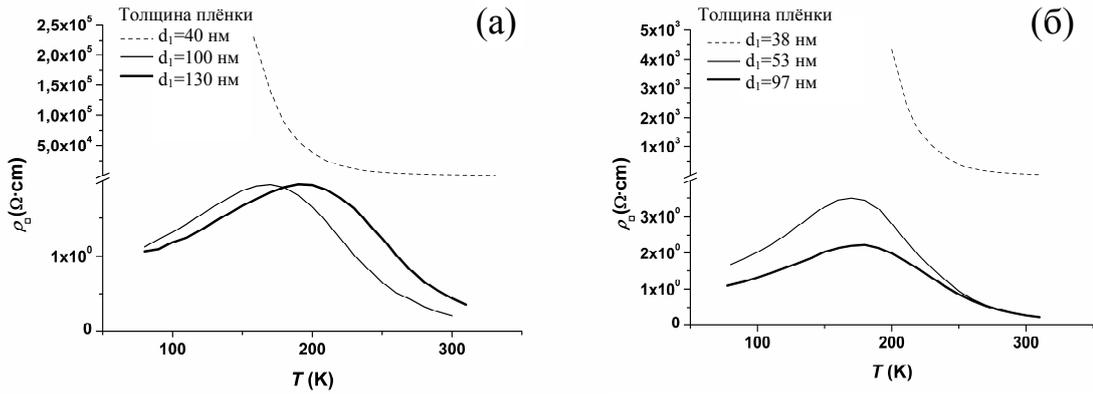


Рис. 4.14. Температурные зависимости удельного сопротивления поликристаллических LSMO-плёнок на подложках  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (012) (а) и  $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  (111) (б).

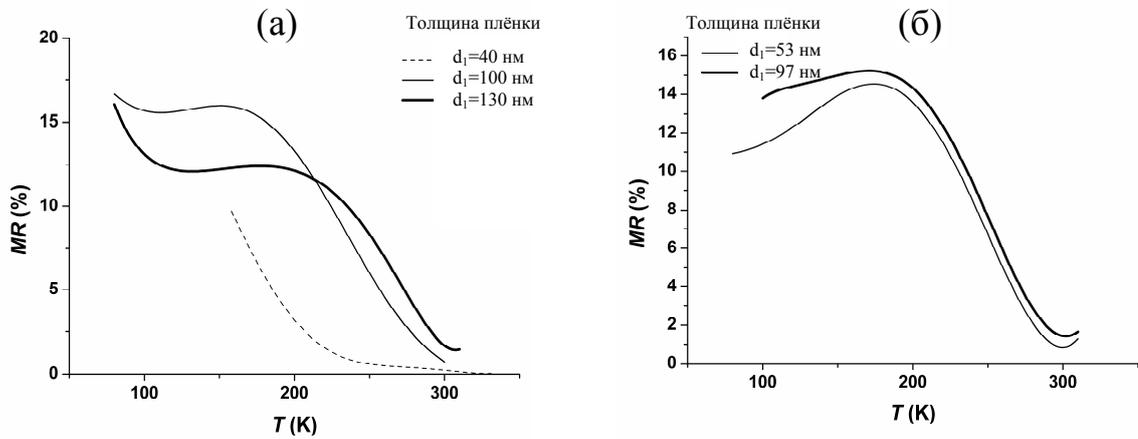


Рис. 4.15. Температурные зависимости величины магниторезистивного эффекта измеренного в поле  $H = 10$  kOe для поликристаллических LSMO-плёнок на подложках  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (012) (а) и  $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  (111) (б).

Поведение магниторезистивных свойств поликристаллических пленок подтверждается и непосредственными измерениями магнитной восприимчивости. Так, магнитная восприимчивость неотожжённых поликристаллических плёнок во всём исследованном интервале температур столь мала, что её не удалось измерить. Температурные зависимости относительной магнитной восприимчивости  $\chi/\chi_{\max}$  отожжённых плёнок толщиной 130, 260 и 570 нм на подложках АО показаны на Рис. 4.16. Величина  $\chi_{\max}$  соответствует максимальному значению магнитной восприимчивости образца в исследованном диапазоне температур. Как видно

из рисунка, с увеличением толщины температура Кюри  $T_C$  возрастает, приближаясь к значениям характерным для эпитаксиальных плёнок и монокристаллов. — Например, несмотря на грубое рассогласование параметров решетки пленки и подложки, плёнка толщиной 570 нм демонстрирует магнитные свойства, близкие к свойствам массивных кристаллов  $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ . Характерный рост магнитной восприимчивости с увеличением температуры при  $T < T_C$  обусловлен наличием фазового расслоения и ростом размеров (объема) ферромагнитной фазы [225]. Наблюдаемая температура Кюри  $T_C$  в плёнке толщиной 570 нм составляет 325 К, что близко к соответствующим данным для эпитаксиальных LSMO-пленок (например, [9]). В пленках толщиной 130 и 260 нм рост магнитной восприимчивости при  $T < T_C$  отсутствует, фазовый переход размытый, и имеет место заметное понижение температуры Кюри – до 170 К. Известно [226], что в поликристаллическом массивном  $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ , температура Кюри практически не зависит от размеров зерен, являясь лишь функцией внутренних свойств зерна, поэтому температура Кюри в таких материалах понижается в зависимости от размеров зерен не более чем на 20 – 30 К. Наблюдающееся же здесь значительное понижение  $T_C$ , наблюдаемое в тонких LSMO-пленках, обусловлено влиянием границы пленка-подложка – искажения кристаллической решетки в пограничных атомных слоях приводят к дополнительной локализации носителей зарядов и снижению устойчивости ферромагнитного упорядочения [62]. Это влияние границы приводит к размытию фазового перехода и его смещению в область более низких температур. Очевидно, что эффект тем больше, чем тоньше пленка. Отсутствие роста магнитной восприимчивости с увеличением температуры в области  $T < T_C$  в тонких LSMO-пленках, по-видимому, связано с достаточно малыми физическими размерами зерен и, соответственно, малыми размерами ферромагнитных включений.

Сопоставление результатов изучения спектров оптического пропускания с результатами магнитных и магниторезистивных измерений позволяет сделать выводы о том, что состав исследованных плёнок после отжига близок к стехиометричному составу  $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ , а ферромагнитные включения существуют и при

комнатных температурах благодаря сильно размытому фазовому переходу ферромагнетик-парамагнетик.

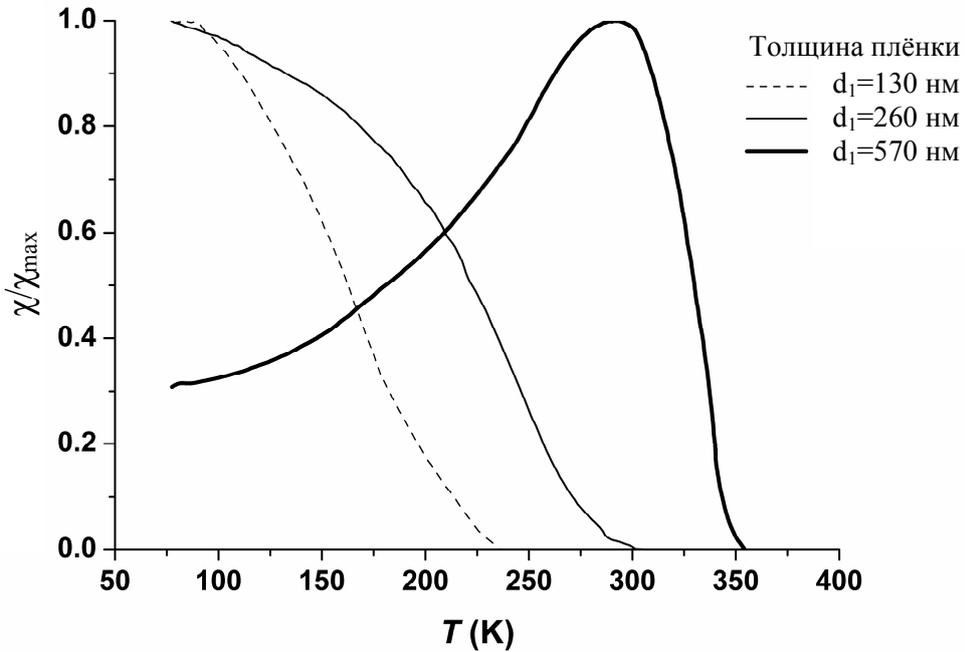


Рис. 4.16. Температурные зависимости относительной магнитной восприимчивости поликристаллических пленок на подложках  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (012).

#### 4.5. Заключение

1. Для нуль-эллипсометра разработана и реализована схема электрической компенсации фототока, которая позволяет повысить точность эллипсометрических измерений образцов с шероховатой поверхностью.
2. Для спектрофотометра Shimadzu UV-2450 разработан и изготовлен держатель плоскопараллельных твердотельных образцов, который позволяет устанавливать их в штатный держатель кювет. Изготовлен-

ный держатель также даёт возможность использовать диафрагмы различного размера с целью повышения локальности измерений.

3. Установлено, что структура неотожжённых поликристаллических плёнок неоднородна по толщине: дефектность материала плёнки вблизи поверхности выше, чем вблизи подложки.
4. Показано, что отжиг на воздухе существенно влияет на свойства поликристаллических плёнок, приводя к гомогенизации их структуры, и совершенно необходим для формирования материала обладающего характерными свойствами поликристаллического  $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ . В частности, оптическими методами установлено, что в результате отжига, в поликристаллических плёнках  $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_{3-\alpha}$  наблюдается появление разновалентных ионов марганца –  $\text{Mn}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{4+}$ .
5. Выявлено, что использованный в данной работе метод dc-магнетронного распыления не обеспечивает формирования поликристаллических LSMO-плёнок толщиной менее 50 нм.

## Заключение

1. Экспериментально установлена и объяснена монотонно возрастающая зависимость показателя преломления  $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_{3-\alpha}$  от дефицита кислорода.
2. Предложен и внедрён бесконтактный неразрушающий оптический метод контроля дефицита содержания кислорода в наноразмерных LSMO-плёнках, основанный на сопоставлении результатов эллипсометрических измерений показателя преломления с его расчётным значением.
3. Предложенный метод расчёта показателя преломления составов  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\alpha}$  применим для всей области существования ферромагнитной фазы.
4. Для анализа результатов эллипсометрических измерений наноразмерных LSMO плёнок разработан и применён модифицированный метод Малина-Ведама, учитывающий сильное поглощение и сложную структуру границ.
5. Предложена комплексная методика исследования оптических свойств наноразмерных LSMO плёнок, основанная на совместном использовании результатов многоугловых эллипсометрических и спектрофотометрических измерений оптического пропускания.
6. Установлено, что величина оптической проводимости ( $\sigma_{\text{opt}}$ ) при энергии кванта излучения 2 эВ является предельно достижимой для минимальной величины  $\sigma_{\text{dc}}(T_{\text{MI}})$  в бездефицитной по кислороду эпитаксиальной пленке, которая определяется плотностью носителей зарядов.
7. Неотожжённые поликристаллические плёнки, в отличие от неотожжённых эпитаксиальных, характеризуются неоднородностью оптических свойств по толщине, хотя структура эпитаксиальных также не-

сколько неоднородна, на что указывает неоднородность коэффициента диффузии кислорода.

8. Отжиг устраняет неоднородность оптических свойств поликристаллических плёнок и приближает их к оптическим свойствам массивного материала. При этом в спектрах оптической проводимости поликристаллических плёнок появляется максимум вблизи 1 эВ, обусловленный переносом заряда между разновалентными ионами марганца –  $Mn^{3+}$ ,  $Mn^{4+}$ .

## Список сокращений и условных обозначений

$a$  – среда.

$af$  – граница среда – пленка.

$b$  – массивный материал.

$dc$  – постоянный ток.

$f$  – плёнка.

$fw$  – граница пленка – подложка.

$w$  – подложка.

АФМ – антиферромагнитный.

ДО – двойной обмен.

КМС – колоссальное магнитосопротивление.

ОЗЭ – обратная задача эллипсометрии.

ФМ – ферромагнитный.

ЯТ – Яна-Теллера.

$A$  – азимут анализатора.

$\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$  – основные векторы трансляций.

$\angle \alpha$  – угол между векторами  $\mathbf{b}$  и  $\mathbf{c}$ .

$a_p$  – приведенный азимут анализатора в 1-й и 4-й зонах Мак Крекена.

$a_s$  – приведенный азимут анализатора во 2-й и 3-й зонах Мак Крекена.

$b$  – количество однородных физически бесконечно тонких слоёв на границе плёнка-подложка.

$d$  – толщина слоя.

$\tilde{E}$  – комплексная амплитуда напряженности электрического поля.

$E_B$  – энергии дыхательной моды

$E_{JT}$  – ЯТ энергии

$\mathbf{F}$  – фазовая матрица.

$g$  – количество однородных физически бесконечно тонких слоёв на границе среда-плёнка.

$H$  – напряжённость магнитного поля.

$h$  – постоянная Планка.

$\mathbf{I}$  – матрица преломления.

$j$  – номер слоя многослойной системы.

$J_{\text{H}}$  – энергии Хунда

$l$  – длина связей Mn–O в плоскости (001).

$L$  – Общее число слоёв модели.

$M$  – намагничённость.

$m$  – номер «периода» (листа).

$n$  – главный показатель преломления.

$N$  – комплексный показатель преломления.

$N_{\text{A}}$  – число Авогадро.

$P$  – азимут поляризатора.

$p$  – приведенный азимут поляризатора.

$Q$  – Молекулярная рефракция.

$q$  – удельная рефракция.

$q_{\text{e}}$  – электронная поляризуемость.

$R_{\text{dc}}$  – сопротивление на постоянном токе.

$R_{\text{opt}}$  – сопротивление на частоте, соответствующей энергии кванта 2 эВ.

$r^{\text{p}}, r^{\text{s}}$  – амплитудные коэффициенты отражения для р- и s-поляризации, соответственно.

$\bar{r}^{\text{p}}, \bar{r}^{\text{s}}$  – обобщённые амплитудные коэффициенты отражения для р- и s-поляризации, соответственно.

$S$  – спин.

$s$  – элемент матрицы рассеяния.

$\mathbf{S}$  – матрица рассеяния.

$S_{\text{c}}$  – спин локализованных  $t_{2g}$  электронов марганца.

$\bar{T}$  – обобщённый энергетический коэффициент пропускания при нормальном падении.

$T$  – температура.

$T_C$  – температура Кюри.

$T_{MI}$  – температура перехода металл-полупроводник.

$T_N$  – Температура Нееля

$\bar{t}^p$ ,  $\bar{t}^s$  – обобщённые амплитудные коэффициенты пропускания для p- и s-поляризации, соответственно.

$U$  – локальной кулоновской энергии отталкивания

$u$  – номер предполагаемого значения величины.

$V$  – объём атома.

$W$  – количество пар эллипсометрических углов.

$w$  – номер пары эллипсометрических углов.

$x$  – степень допирования.

$z$  – доля ионов  $Mn^{4+}$ .

$\alpha$  – дефицит кислорода.

$\bar{\alpha}$  – избыток кислорода.

$\gamma$  – эллиптичность.

$\delta$  – набег фазы в слое.

$\delta^{p-s}$  – разность фаз p- и s-составляющих колебаний.

$\delta^p$ ,  $\delta^s$  – фазы p- и s-составляющих колебаний электромагнитной волны.

$\Delta E$  – энергии переноса заряда  $e_g - O_{2p}$

$\varepsilon$  – диэлектрическая проницаемость.

$\varepsilon^*$  – комплексная диэлектрическая проницаемость.

$\eta$  – допустимая погрешность выполнения условия.

$l$  – степень ионности связей

$\kappa$  – главный коэффициент затухания.

$\lambda$  – длина волны.

$\mu_{\text{эф}}$  – эффективный момент парамагнитной восприимчивости

$\nu$  – частота.

$\Theta$  – угол дифракции рентгеновских лучей.

$\rho$  – удельное сопротивление.

$\zeta$  – Толщина межядерных барьеров в модели «ядро-оболочка»

$\tau$  – толщина оболочки зерна в модели «ядро-оболочка»

$\nu$  – плотность вещества.

$Y$  – молярная масса.

$\varphi$  – угол между волновым вектором и нормалью к границе раздела.

$\chi$  – азимут большего диаметра эллипса поляризации.

$\psi$  – азимут восстановленной линейной поляризации.

$\Psi, \Delta$  – эллипсометрические углы.

$\omega_0$  – частота оптических фононов.

$\mathcal{G}$  – межзёренное расстояние в модели «ядро-оболочка»

## Список литературы

1. Haghiri-Gosnet, A.-M. CMR manganites: physics, thin films and devices / A.-M. Haghiri-Gosnet and J.-P. Renard // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 2003. – V. 36, No. 8. – P. R127–R150.
2. Громов, В. К. Введение в эллипсометрию: Учебное пособие / В. К. Громов // Изд-во Ленингр. ун-та. – Л., 1986. – 189 с.
3. Tompkins, H. G. Spectroscopic Ellipsometry: Practical Application to Thin Film Characterization / H.G. Tompkins, J.N. Hilfiker // Momentum Press. – New York, 2016. – 178 p.
4. Tompkins, H. G. / Handbook of ellipsometry / H. G. Tompkins, E. A. Irene (eds.). // William Andrew, Inc. – New York, 2005. – 891 p.
5. Langereis, E. In situ spectroscopic ellipsometry as a versatile tool for studying atomic layer deposition / E. Langereis, S. B. S. Heil, H. C. M. Knoops, W. Keuning, M. C. M. van de Sanden, W. M. M. Kessels // *J. Phys. D Appl. Phys.* – 2009. – V. 42. – P. 073001.
6. Ohlidal, I. Ellipsometry of thin film systems / I. Ohlidal, D. Franta // *Progress in Optics* / E. Wolf (ed.). – Amsterdam, 2000. – V. 41. Elsevier Science Bv – P. 181–282.
7. Zener, C. Interaction between the  $d$  shells in the transition metals / C. Zener // *Phys. Rev.* – 1951. – V. 81, No. 3. – P. 440–443.
8. Zener, C. Interaction between the  $d$ -Shells in the Transition Metals. II. Ferromagnetic Compounds of Manganese with Perovskite Structure / C. Zener // *Phys. Rev.* – 1951. – V. 82, No. 3. – P. 403–406.
9. Quijada, M. Optical conductivity of manganites: Crossover from Jahn-Teller small polaron to coherent transport in the ferromagnetic state / M. Quijada, J. Cerne, J. R. Simpson, H. D. Drew, K. H. Ahn, A. J. Milis, R. Shreekala, R. Ramesh, M. Rajtsuari, T. Venjatesan // *Phys. Rev. B.* – 1998. – V. 58, No. 24. – P. 16093–16102.

10. Варюхин, В. Н. Проводимость  $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_{3-\delta}$  плёнок при малых отклонениях от стехиометрического состава по кислороду / В. Н. Варюхин, Ю. В. Медведев, Ю. М. Николаенко, А. Б. Мухин, Б. В. Беляев, В. А. Грицких, И. В. Жихарев, С. В. Кара-Мурза, Н. В. Корчицова, А. А. Тихий // Письма в ЖТФ. – 2009. – Т. 35, вып. 20. – С. 19–26.
11. Беляев, Б. В. Особенности эллипсометрических исследований тонкоплёночных сильно поглощающих покрытий / Б. В. Беляев, В. А. Грицких, И. В. Жихарев, С. В. Кара-Мурза, Н. В. Корчицова, Ю. М. Николаенко, А. А. Тихий // Сборник докладов Международной научной конференции «Актуальные проблемы физики твёрдого тела ФТТ-2009» (Минск, 20-23 октября 2009), Минск: ЧПТУП «ЮВА». – 2009. – Т. 3. – С. 169–170.
12. Жихарев, И. В. Учёт явления скин-эффекта при интерпретации результатов эллипсометрических измерений / И. В. Жихарев, А. А. Тихий, Б. В. Беляев, В. А. Грицких, С. В. Кара-Мурза, Н. В. Корчицова, Ю. М. Николаенко // Вісник Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля. – 2010. – № 8 (150), Ч. 2. – С. 60–63.
13. Tihiy, A. A. Optimization procedure of solving an inverse problem of ellipsometry for absorbing thin-film overcoats in view of experimentally measured system's optical transmission of a film – a transparent substrate / A. A. Tihiy, S. V. Kara-Murza, B. V. Belyaev, V. A. Gritskih, I. V. Zhikharev / Eighth International Young Scientists Conference “Optics & High Technology Material Science SPO 2007”, (Kyiv, October 25-28). – Kyiv, 2007. – P. 25.
14. Беляев, Б. В. Оптические измерения межкластерной проводимости плёнок  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$  (тезисы). / Б. В. Беляев, В. А. Грицких, И. В. Жихарев, С. В. Кара-Мурза, Н. В. Корчицова, Ю. М. Николаенко, А. А. Тихий / Матеріали Міжнародної науково-практичної конференції «Структурна релаксація у твердих тілах» (Вінниця, 19-21 травня). – Вінниця: ТОВ «Планер», 2009. – С. 122–124.

15. Tikhy, A. A. The influence of deposition's regimes and annealing on  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  (LSMO) films' optical conductivity / A. A. Tikhy, B. V. Belyaev, V. A. Gritskih, S. V. Kara-Murza, N. V. Korchikova, Yu. M. Nikolaenko, I. V. Zhikharev / International Workshop "Magnetic Phenomena in Micro- and Nano- Structures 2010", 27-29 May 2010. – Donetsk. – P. 62–63.
16. Nikolaenko, Yu. M. Sensitivity of  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{3-\delta}$  film conductance to the oxygen stoichiometry / Yu. M. Nikolaenko, Yu. V. Medvedev, A. B. Mukhin, B. V. Belyaev, V. A. Gritskih, I. V. Zhikharev, S. V. Kara-Murza, N. V. Korchikova, A. A. Tikhii / International Conference "Functional Materials" ICFM-2009. – Ukraine, Crimea, Partenit, 2009. – P. 152.
17. Tikhy, A. A. Optical investigations of  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  thin films transport properties dependents on technique of their producing and annealing. / A. A. Tikhy, B. V. Belyaev, V. A. Gritskih, S. V. Kara-Murza, N. V. Korchikova, Yu. M. Nikolaenko, I. V. Zhikharev / International Conference of Young Scientists "Low Temperature Physics" Conference programme and Abstracts book, 7-11 June 2010, Kharkiv, – P. 95.
18. Тихий, А. А. Зависимость свойств LSMO плёнок от технологии их получения / А. А. Тихий, С. В. Кара-Мурза, Ю. М. Николаенко, В. А. Грицких, Н. В. Корчикова, И. В. Жихарев / Всеукраїнська конференція «Відкриті фізичні читання» (11 травня, м. Алчевськ): Збірник тез доповідей – Алчевськ: ДонДТУ, 2012. – с. 10–11.
19. Тихий, А. А. Об использовании оптических методов для контроля качества LSMO плёнок. А. А. Тихий, С. В. Кара-Мурза, Ю. М. Николаенко, В. А. Грицких, Н. В. Корчикова, И. В. Жихарев / Відкриті фізичні читання: тези доповідей Всеукраїнської науково-практичної конференції 25 травня 2013 р./ за ред. Г.М. Хорошун – Луганськ, 2013. – С. 17.
20. Nikolaenko, Yu. M. Non-uniform oxygen diffusion in epitaxial  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{3-\delta}$  film on  $\text{SrTiO}_3$  substrate / Yu. M. Nikolaenko, A. N. Artemov, Yu. V. Medvedev, N. B. Efros, I. V. Zhikharev, I. Yu. Reshidova, A. A. Tikhii and S. V. Kara-Murza // J. Phys. D: Appl. Phys. – 2016. –V. 49. – P. 375302(7 p.).

21. Nikolaenko, Yu. M. Optimum oxygen content in  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  thin films / Yu. M. Nikolaenko, V. N. Varyukhin, Yu. V. Medvedev, N. B. Efros, I. V. Zhikharev, S. V. Kara-Murza, A. A. Tikhii // Preprint arXiv: 1111.7180 [cond-mt.mtrl-sci]. – 2011.
22. Nikolaenko, Yu. M. Magnetotransport of epitaxial  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{3-\delta}$  films in the vicinity of oxygen stoichiometric state (deficit and excess of oxygen) / Yu. M. Nikolaenko, Yu. V. Medvedev, N. B. Efros, I. V. Zhikharev, S. V. Kara-Murza, A. A. Tikhii / International Conference “Functional Materials” ICFM-2011, Abstracts, Ukraine, Crimea, Partenit, 2011. – P. 47.
23. Николаенко, Ю. М. Кинетическая реализуемость равновесного содержания кислорода в эпитаксиальных LSMO пленках на  $\text{SrTiO}_3$  подложках / Ю. М. Николаенко, А. Н. Артемов, Ю. В. Медведев, Н. Б. Эфрос, А. А. Тихий, С. В. Кара-Мурза, И. В. Жихарев, Ю. А. Гененко, Е. И. Диденко / Пятая Международная научная конференция “Химическая термодинамика и кинетика” Великий Новгород, 25-29 мая 2015 г. – С. 148–151.
24. Медведев, Ю. В. Диффузия кислорода в эпитаксиальной пленке  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{3-\delta}$  / Ю. В. Медведев, Ю. М. Николаенко, А. Н. Артемов, Н. Б. Эфрос, И. Ю. Решидова, А. А. Тихий, С. В. Кара-Мурза, И. В. Жихарев / Седьмая Международная научная конференция “Химическая термодинамика и кинетика” г. Великий Новгород, 29 мая – 2 июня 2017 г. / С. 184–185.
25. Tikhii, A. Optical conductivity of LSMO films on  $\text{Al}_2\text{O}_3$  substrates / A. Tikhii, V. Gritskih, S. Kara-Murza, N. Korchikova, Yu. Nikolaenko, I. Zhikharev // Physica Status Solidi C. – 2013. – V. 10, No. 4. – P. 673–676.
26. Тихий, А. А. Оптические и магниторезистивные свойства поликристаллических LSMO-пленок на кристаллических подложках  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  / А. А. Тихий, В. А. Грицких, С. В. Кара-Мурза, Н. В. Корчикова, Ю. М. Николаенко, Ю. Ф. Ревенко, И. Ю. Решидова, И. В. Жихарев // ФНТ. – 2014. – Т. 40, № 8. – С. 968–974.
27. Тихий, А.А. Определение уровня кислородной нестехиометрии пленок  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{3-\delta}$  на оксидных подложках методом структурной рефрактомет-

- рии / А. А. Тихий, С. В. Кара-Мурза, Ю. М. Николаенко, В. А. Грицких, Н. В. Корчи́кова, И. В. Жихарев // Неорганические материалы. – 2015. – Т. 51, № 9, – С. 1008–1012.
28. Жихарев, И. В. Оптические и магниторезистивные свойства тонких плёнок LSMO на подложках  $Al_2O_3$  / И. В. Жихарев, В. А. Грицких, С. В. Кара-Мурза, Н. В. Корчи́кова, Ю. М. Николаенко, Ю. Ф. Ревенко, А. А. Тихий // Актуальные проблемы физики твёрдого тела: сб. докл. Междунар. науч. конф., (Минск, 15-18 окт. 2013). В 3 т. Т. 1 / ГНПО «ГНПЦ НАН Беларуси по материаловедению»; – Минск: Ковчег, 2013. – С. 205–207.
29. Tikhii, A. A. Optical and magnetoresistive properties of the LSMO thin films on GGG substrates. / A. A. Tikhii, S. V. Kara-Murza, N. V. Korchikova, N. B. Efros, Yu. M. Nikolaenko, I. V. Zhikharev / Joint European Magnetic Symposia JEMS 2013, 25-30 August 2013, Rodos, Greece / 2013 – P. 49. – Электрон. дан. (1 файл: 103185662 байта).
30. Tikhii, A. A. The effect of thickness on magnetic and magnetoresistive properties / A. A. Tikhii, S. V. Kara-Murza, N. V. Korchikova, N. B. Efros, Yu. M. Nikolaenko, Yu. F. Revenko, I. V. Zhikharev / The International Summer School “Nanotechnology: from fundamental research to innovations” and International research and practice conference “Nanotechnology and nanomaterials” (NANO-2013) Abstract. Book of participants of the International Summer School and International research and practice conference, August 25 – September 1, 2013 / Prof. Leonid Yatsenko (Ed.). – Lviv: Evrosvit, 2013. – P. 167.
31. Nikolaenko, Yu. M. Post-annealing tuning of magnetotransport in epitaxial  $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_{3-\delta}$  films / Yu. M. Nikolaenko, Yu. V. Medvedev, N. B. Efros, I. V. Zhikharev, S. V. Kara-Murza, A. A. Tikhii / Fifth Seeheim Conference on Magnetism SCM 2013 (September 29, 2013 – October 3, 2013), Program and Abstracts, Frankfurt, Germany, 2013. – P–73.
32. Tikhii, A. A. The peculiarities of the optical and magnetoresistive properties of the polycrystalline La-Sr-Mn-O thin films on GGG substrates / A. A. Tikhii, V. A. Gritskih, S. V. Kara-Murza, N. V. Korchikova, N. B. Efros,

- Yu. M. Nikolaenko, I. V. Zhikharev / 4-th International Conference on Superconductivity and Magnetism ISFM 2014 (27 April – 2 May 2014) Antalya, Turkey. – P. 415.
33. Тихий, А. А. Магнитные и магниторезистивные свойства поликристаллических плёнок LSMO. / А. А. Тихий, С. В. Кара-Мурза, Ю. М. Николаенко, В. А. Грицких, Н. В. Корчи́кова, И. В. Жихарев / Всеукраїнська конференція «Відкриті фізичні читання» (16 травня, м. Алчевськ): Збірник тез доповідей – Алчевськ: ДонДТУ, 2014. – С. 5–6.
  34. Tikhii, A. A. Determination of the oxygen-deficient in epitaxial and polycrystalline films of  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  by structural refractometry (тезисы). / А. А. Tikhii, V. A. Gritskikh, S. V. Kara-Murza, N. V. Korchikova, Yu. M. Nikolaenko, I. V. Zhikharev / E-MRS 2014, Fall Meeting, September 15-18, Warsaw University of Technology, Poland. – V.V I.12. – Access mode: <https://www.european-mrs.com/2014-fall-symposium-v-european-materials-research-society>
  35. Tikhii, A. A. The variation of optical and magnetoresistive properties of LSMO thin films on  $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  substrates at different regimes of annealing / А. А. Tikhii, V. A. Gritskikh, S. V. Kara-Murza, N. V. Korchikova, Yu. M. Nikolaenko, I. Yu. Reshidova, I. V. Zhikharev / E-MRS 2015 Spring Meeting, Lille (France), from May 11 to 15 2015. – М.Р. 23 – Access mode: <https://www.european-mrs.com/2015-spring-symposium-m-european-materials-research-society>
  36. Жихарев, И. В. Определение дефицита содержания кислорода в плёнках  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{3-\delta}$  на основании эллипсометрических измерений / И. В. Жихарев, В. А. Грицких, С. В. Кара-Мурза, Н. В. Корчи́кова, Ю. М. Николаенко, А. А. Тихий / Международная научнопрактическая конференция “Открытые физические чтения”. Тезисы докладов, 20 мая 2016, Луганск – С. 36.
  37. Жидель, К. М. Феноменологический способ оценки оптических параметров пленок замещенных манганитов лантана / Н. В. Корчи́кова, В. А. Грицких, Ю. М. Николаенко, И. В. Жихарев, С.В. Кара-Мурза / Международная научно-практическая конференция "Открытые физические чтения – 2017"

- Луганск 2017 / Вестник Луганского национального университета имени Владимира Даля. – 2017. – № 2, Ч. 1. – С. 45–48.
38. Gritskikh, V. A. The Complex Method for Researching the Optical Parameters of LSMO Thin-Films / V. A. Gritskikh, I. V. Zhikharev, S. V. Kara-Murza, A. A. Tikhii, N. V. Korchikova, T. V. Krasnyakova, Yu. M. Nikolaenko, A. V. Pavlenko, Yu. I. Yurasov / Proceedings of the 2016 International Conference on "Physics, Mechanics of New Materials and Their Applications" Surabaya, Indonesia, July 19-22, 2016 / Ivan A. Parinov, Shun-Hsyung Chang, Muaffaq A. Jani (Eds.). / Nova Science Publishers, Inc. – Hauppauge, New York, 2017. – P. 307–314.
39. Беляев, Б. В. Комплексная методика оптических исследований тонкоплёночных покрытий / Б. В. Беляев, В. А. Грицких, И. В. Жихарев, С. В. Кара-Мурза, Н. В. Корчикова, А. А. Тихий // Вісник Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля. – 2007. – №4 (110), Ч. 1. – С. 131–134.
40. Тихий, А. А. Особенности интерпретации результатов эллипсометрических измерений / А. А. Тихий, В. А. Грицких, С. В. Кара-Мурза, Ю. М. Николаенко, И. В. Жихарев // Оптика и спектроскопия. – 2012. – Т. 112, № 2. – С. 338–343.
41. Грицких, В. А. Методы обработки результатов эллипсометрических измерений / В. А. Грицких, И. В. Жихарев, С. В. Кара-Мурза, Н. В. Корчикова, Ю. М. Николаенко, А. А. Тихий / Труды международного междисциплинарного симпозиума «Физика поверхностных явлений межфазных границ и фазовые переходы» PSP&PT-7, 16-21 сентября 2017. – Вып. 7, Т. 1. – С. 53–57.
42. Тихий, А. А. Эллипсометрический метод определения оптических параметров тонкопленочных покрытий со сложной структурой / А. А. Тихий, В. А. Грицких, С. В. Кара-Мурза, Н. В. Корчикова, Ю. М. Николаенко, В. В. Фарапонов, И. В. Жихарев // Оптика и спектроскопия. – 2015. – Т. 119, № 2, – С. 282–286.

43. Kusters, R. M. Magnetoresistance measurements on the magnetic semiconductor  $\text{Nd}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{MnO}_3$  / R. M. Kusters, J. Singleton, D. A. Keen, R. McGreevy, and W. Hayes // *Physica B.* – 1989. – V. 155, No. 1–3. – P. 362–365.
44. von Helmholt, R. Giant negative magnetoresistance in perovskitelike  $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_x$  ferromagnetic films / R. von Helmholt, J. Wecker, B. Holzapfel, L. Schultz, and K. Samver // *Phys. Rev. Lett.* – 1993. – V. 71, No. 14. – P. 2331–2333.
45. Chahara, K. Magnetoresistance in magnetic manganese oxide with intrinsic anti-ferromagnetic spin structure / K. Chahara, T. Ohno, M. Kasai, and Y. Kozono // *Appl. Phys. Lett.* – 1993. – V. 63, No. 14. – P. 1990–1992.
46. McCormack, M. Very large magnetoresistance in perovskite-like La-Ca-Mn-O thin films / M. McCormack, S. Jin, T. H. Tiefel, R. M. Fleming, J. M. Phillips, and R. Ramesh // *Appl. Phys. Lett.* – 1994. – V. 64, No. 22. – P. 3045–3047.
47. Jin, S. Thousandfold change in resistivity in magnetoresistive La-Ca-Mn-O films / S. Jin, T. H. Tiefel, M. McCormack, R. A. Fastnacht, R. Ramesh, and L. H. Chen // *Science.* – 1994. – V. 264, No. 5157. – P. 413–415.
48. Urushibara, A. Insulator-metal transition and giant magnetoresistance in  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  / A. Urushibara, Y. Morimoto, T. Arima, A. Asamitsu, G. Kido, and Y. Tokura // *Phys. Rev. B.* – 1995. – V. 51, No. 20. – P. 14103–14109.
49. Coey, J. M. D. Mixed-valence manganites / J. M. D. Coey, M. Viret, S. von Molnar // *Adv. Phys.* – 1999. – V. 48, No. 2. – P. 167–293.
50. Salamon, M. B. The physics of manganites: Structure and transport / M. B. Salamon, M. Jaime // *Rev. Mod. Phys.* – 2001. – V. 73, No. 3. – P. 583–628.
51. Doerr, K. Ferromagnetic manganites: spin-polarized conduction versus competing interactions / K. Doerr // *J. Phys D: Appl. Phys.* – 2006. – V. 39, No. 7. – P. R125–R150.
52. Millis, A. J. Double Exchange Alone Does Not Explain the Resistivity of  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  / A. J. Millis, P. B. Littlewood, and B. I. Shraiman // *Phys. Rev. Lett.* – 1995. – V. 74, No. 25. – P. 5144–5147.

53. Jung, J. H. Midgap states of  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ : Doping-dependent optical-conductivity studies / J. H. Jung, K. H. Kim, T. W. Noh, E. J. Choi, and J. Yu // *Phys. Rev. B.* – 1998. – V. 57, No. 18. – P. R11043–R11046.
54. Okimoto, Y. Variation of electronic structure in  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  ( $0 \leq x \leq 0.3$ ) as investigated by optical conductivity spectra / Y. Okimoto, T. Katsufuji, T. Ishikawa, T. Arima, and Y. Tokura // *Phys. Rev. B.* – 1997. – V. 55, No. 7. – P. 4206–4214.
55. Ma, C. *Ab initio* electronic and magnetic structure in  $\text{La}_{0.66}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ : strain and correlation effects / C. Ma, Z. Yang and S. Picozzi // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 2006. – V. 18, No. 32. – P. 7717–7728.
56. Millis, A. J. Quantifying strain dependence in “colossal” magnetoresistance manganites / A. J. Millis, T. Darling and A. Migliori // *J. Appl. Phys.* – 1998. – V. 83. No. 3. – P. 1588–1591.
57. Zhang, J. Strain effect and the phase diagram of  $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$  thin films / J. Zhang, H. Tanaka, T. Kanki, J. H. Choi and T. Kawai // *Phys. Rev. B.* – 2001. – V. 64, No. 18. – P. 184404(7 p.).
58. Zheng, R. K. Determination of the strain dependence of resistance in  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  / PMN-PT using the converse piezoelectric effect / R. K. Zheng, Y. Wang, H. L. W. Chan, C. L. Choy, and H. S. Luo // *Phys. Rev. B.* – 2007. – V. 75, No. 21. – P. 212102(4 p.).
59. Thiele, C. Voltage-controlled epitaxial strain in  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3(001)$  films / C. Thiele, K. Dörr, S. Fähler, and L. Schultz // *Appl. Phys. Lett.* – 2005. – V. 87, No. 26. – P. 262502(3 p.).
60. Dörr, K. Multiferroic bilayers of manganites and titanates / K. Dörr and C. Thiele // *Phys. Status Solidi B.* – 2006. – V. 243, No. 1. – P. 21–28.
61. Thiele, C. Influence of strain on the magnetization and magnetoelectric effect in  $\text{La}_{0.7}\text{A}_{0.3}\text{MnO}_3$  / PMN – PT (001) ( $A = \text{Sr}, \text{Ca}$ ) / C. Thiele, K. Dörr, O. Bilani, J. Rödel, and L. Schultz // *Phys. Rev. B.* – 2007. – V. 75, No. 5. – P. 054408(8 p.).
62. Brey, L. Electronic phase separation in manganite-insulator interfaces / L. Brey // *Phys. Rev. B.* – 2007. – V. 75. – P. 104423(7 p.).

63. Huijben, M. Critical thickness and orbital ordering in ultrathin  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  films / M. Huijben, L. W. Martin, Y.-H. Chu, M. B. Holcomb, P. Yu, G. Rijnders, D. H. A. Blank, and R. Ramesh // *Phys. Rev. B.* – 2008. – V. 78, No. 9. – P. 094413(7 p.).
64. Локтев, В.М. Особенности физических свойств и колоссальное магнитосопротивление манганитов / В.М. Локтев, Ю.Г. Погорелов // *ФНТ.* – 2000. – Т. 26, № 3. – С. 231–261.
65. Фесенко, Е. Г. Семейство перовскита и сегнетоэлектричество / Е. Г. Фесенко. – М.: Атомиздат, 1972 – 248 с.
66. Кугель, К. И. Эффект Яна — Теллера и магнетизм: соединения переходных металлов / К. И. Кугель, Д. И. Хомский // *УФН.* – 1982. – Т. 136, вып. 4. – С. 621–664.
67. Нагаев, Э. Л. Манганиты лантана и другие магнитные проводники с гигантским магнитосопротивлением. / Э. Л. Нагаев // *УФН.* – 1996. – Т. 166, вып. 8. – С. 833–858.
68. Hundly, M. F. Thermoelectric power of  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_{3+\delta}$ : Inadequacy of the nominal  $\text{Mn}^{3+/4+}$  valence approach / M. F. Hundly and J. J. Neumeier // *Phys. Rev. B.* – 1997. – V. 55, No. 17. – P. 11511–1515.
69. Альтшулер, С. А. Электронный парамагнитный резонанс соединений элементов промежуточных групп / С. А. Альтшулер, Б. М. Козырев – М.: Наука, 1972. – 672 с.
70. Goodenough, J. B. *Magnetism and Chemical Bond* / J. B. Goodenough – Huntington: R. E. Krieger Pub. Co., 1976. – 393 p.
71. Sathpathy, S. Electronic Structure of the Perovskite Oxides:  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  / S. Sathpathy, Z. S. Popovic, and F. Vukajlovic // *Phys. Rev. Lett.* – 1996. – V. 76, No. 6. – P. 960–963.
72. Bocquet, A. E. Electronic structure of  $3d$ -transition-metal compounds by analysis of the  $2p$  core-level photoemission spectra / A. E. Bocquet, T. Mizokawa, T. Saitoh, H. Namatame, and A. Fujimori // *Phys. Rev. B.* – 1992. – V. 46, No. 7. – P. 3771–3784.

73. Chainani, A. Electron spectroscopic investigation of the semiconductor-metal transition in  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  / A. Chainani, M. Matthew, and D. D. Sarma // *Phys. Rev. B.* – 1993. – V. 47, No. 23. – P. 15397–15403.
74. Goodenough, J. B. Theory of the Role of Covalence in the Perovskite-Type Manganites  $[\text{La}, \text{M}(\text{II})]\text{MnO}_3$  / J. B. Goodenough // *Phys. Rev.* – 1955. – V. 100, No. 2. – P. 564–572.
75. Sturge, M. D. Jahn-Teller Effect in Solids / M. D. Sturge // *Solid State Physics* / F. Seitz, D. Turnbull, and H. Ehrenreich (eds.). – New York, 1967. – V. 20. Academic Press – p. 21–211.
76. Elemans, Jacqueline B. A. A. The crystallographic and magnetic structures of  $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_3$  ( $\text{Me} = \text{Mn}$  or  $\text{Ti}$ ) / Jacqueline B. A. A. Elemans, B. Van Laar, K. R. Van Der Veen, B. O. Loopstra // *Solid State Chem.* – 1971. – V. 3, No. 2. – P. 238–242.
77. Pickett, W. E. *Ab initio* molecular-dynamics study of electronic and optical properties of silicon quantum wires: Orientational effects / W. E. Pickett and D. Singh // *Phys. Rev. B.* – 1996. – V. 53, No. 3. – P. 1146–1151.
78. Erikson, O. Calculated magnetic properties of the antiferromagnetic UNiSn compound / O. Erikson, R. C. Albers, and A. M. Boring // *Phys. Rev. B.* – 1991. – V. 43, No. 7. – P. 5649–5652.
79. Isoda, M. Antiferromagnetism in half-metallic f-electron system / M. Isoda, Y. Takahashi, and T. Sakai // *J. Magn. Magn. Mat.* – 1995. – V. 149–144, – P. 1385–1386.
80. Иоффе, Л. Б. Неферми-жидкостные металлы / Л. Б. Иоффе, А. Дж. Миллис, УФН. – 1998. – Т. 168, вып. 6. – С. 672–682.
81. Wang, X. Low temperature resistivity in nearly half-metallic ferromagnet / X. Wang and X.-G. Zhang // Preprint arXiv: cond-mat/9807244. – 1998.
82. Fletcher, J. P. The Jahn-Teller effect of octahedrally co-ordinated  $3d^4$  ions / J. P. Fletcher and X. W. H. Stephens / *J. Phys. C.* – 1969. – V. 2, No. 3. – P. 444–456.

83. Millis, A. J. Lattice effects in magnetoresistive manganese perovskites / A. J. Millis // *Nature*. – 1998. – V. 392, No. 6672. – P. 147–150.
84. Zhao, G-M. Giant oxygen isotope shift in the magnetoresistive perovskite  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_{3+y}$  / G-M. Zhao, K. Conder, H. Keller, and K. A. Muller // *Nature*. – 1996. – V. 381, No. 6584. – P. 676–678.
85. Babushkina, N. A. Metal–insulator transition induced by oxygen isotope exchange in the magnetoresistive perovskite manganites / N. A. Babushkina, L. M. Belova, O. Yu. Gorbenko, A. R. Kaul, A. A. Bosak, V. I. Ozhogin, and K. I. Kugel // *Nature*. – 1998. – V. 391, No. 6663. – P. 159–161.
86. Neumeier, J. J. Substantial pressure effects on the electrical resistivity and ferromagnetic transition temperature of  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  / J. J. Neumeier, M. Hundley, J. D. Thompson, and R. H. Heffner // *Phys. Rev. B*. – 1995. – V. 52, No. 10. – R7006–R7009.
87. Tyson, T. A. Evidence for a local lattice distortion in Ca-doped  $\text{LaMnO}_3$  / T. A. Tyson, J. Mustre de Leon, S. D. Conradson, A. R. Bishop, J. J. Neumeier, H. Roder, and J. Zang // *Phys. Rev. B*. – 1996. – V. 53, No. 21. – P. 13985–13988.
88. Martin, M. C. Magnetism and structural distortion in the  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  metallic ferromagnet / M. C. Martin, G. Shirane, Y. Endoh, K. Hirota, Y. Morimoto, and Y. Tokura // *Phys. Rev. B*. – 1996. – V. 53, No. 21. – P. 14285–14290.
89. Dai, P. Experimental evidence for the dynamic Jahn-Teller effect in  $\text{La}_{0.65}\text{Ca}_{0.35}\text{MnO}_3$  / P. Dai, J. Zhang, H. A. Mook, S. -H. Liou, P. A. Dowben, and E. W. Plummer // *Phys. Rev. B*. – 1996. – V. 54, No. 6. – P. R3694–R3697.
90. Radaelli, P. G. Charge localization by static and dynamic distortions of the  $\text{MnO}_6$  octahedra in perovskite manganites / P. G. Radaelli, M. Marezio, H. Y. Hwang, S-W. Cheong, and B. Batlogg // *Phys. Rev. B*. – 1996. – V. 54, No. 13. – P. 8992–8995.
91. Billinge, S. J. L. Direct Observation of Lattice Polaron Formation in the Local Structure of  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  / S. J. L. Billinge, R. G. Di Francesco, G. H. Kwei, J. J. Neumeier, and J. D. Thompson // *Phys. Rev. Lett.* – 1996. – V. 77, No. 4. – P. 715–718.

92. Vasiliu-Doloc, L. Structure and Spin Dynamics of  $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$  / L. Vasiliu-Doloc, J. W. Lynn, A. H. Mouden, A. M. Leon-Guevara, and A. Revcolevsci // Preprint, cond-mat/9806381. – 1998.
93. Mahesh, R. Investigation of Lattice Effects in Rare Earth Manganites by  $^{18}\text{O}$ -isotope Exchange / R. Mahesh and M. Itoh // Austr. J. Phys. – 1999. – V. 52, No. 2. – P. 235–244.
94. Kaplan, S. G. Optical Evidence for the Dynamic Jahn-Teller Effect in  $\text{Nd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  / S. G. Kaplan, U. M. Quijada, H. D. Drew, D. B. Tanner, G. C. Xiong, R. Ramesh, C. Kwon, and T. Venkatesan // Phys. Rev. Lett. – 1996. – V. 77, 10. – P. 2081–2084.
95. Kim, K. H. A Scaling Behavior of Spectral Weight Changes in Perovskite Manganites  $\text{La}_{0.7-y}\text{Pr}_y\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  / K. H. Kim, J. H. Jung, and T. W. Noh // Preprint, cond-mat/9804284. – 1998.
96. Roder, H. Lattice Effects in the Colossal-Magnetoresistance Manganites / H. Roder, J. Zang, and A. R. Bishop // Phys. Rev. Lett. – 1996, – V. 76, No. 8. – P. 1356–1359.
97. Millis, A. J. Dynamic Jahn-Teller Effect and Colossal Magnetoresistance in  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  / A. J. Millis, B. I. Shraiman, and R. Mueller // Phys. Rev. Lett. – 1996. – V. 77, No. 1. – P. 175–178;
98. Khomskii, D. I. Interplay between spin, charge and orbital degrees of freedom in magnetic oxides / D. I. Khomskii and G. A. Sawatsky // Solid State Commun. – 1997. – V. 102, No. 2–3. – P. 87–99.
99. Zang, J. Double degeneracy and Jahn-Teller effects in colossal-magnetoresistance perovskites / J. Zang, A. R. Bishop, and H. Roder // Phys. Rev. B. – 1996. – V. 53, No. 14. – P. R8840–R8843.
100. Kawano, H. Ferromagnetism-induced reentrant structural transition and phase diagram of the lightly doped insulator  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  ( $x \sim 0.17$ ) / H. Kawano, R. Kajimoto, M. Kubota, and H. Yoshikawa // Phys. Rev. B. – 1996. – V. 53, No. 22. – P. R14709–R14712.

101. Louca, D. Evidence of local lattice distortions in  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  provided by pulsed neutron diffraction / D. Louca and T. Egami // *J. Appl. Phys.* – 1997. – V. 81, No. 8. – P. 5484–5486.
102. De Teresa, J. M. Evidence for magnetic polarons in the magnetoresistive perovskites / J. M. De Teresa, M. R. Ibarra, P. A. Algarabel, C. Ritter, C. Marquina, J. Blasco, J. Garcia, A. del Moral, and Z. Arnold // *Nature.* – 1997. – V. 386, No. 6622. – P. 256–259.
103. Zou, L.-J. Composite polaron mechanism for colossal magnetoresistance in perovskite manganites / L.-J. Zou, H. Q. Lin, and Q. Q. Zeng // *J. Appl. Phys.* – 1998. – V. 83, No. 11. – P. 7363–7365.
104. Gor'kov, L. P. Manganites at low temperatures and light doping: band approach and percolation / L. P. Gor'kov and V. Z. Kresin // *JETP Lett.* – 1998. – V. 67, No. 11. – P. 985–990.
105. Горьков, Л. П. Решеточные и магнитные эффекты в легированных манганитах / Л. П. Горьков // *УФН.* – 1998. – Т. 168, вып. 6. – С. 665–671.
106. Kaplan, M. D. Mechanism of colossal magnetoresistance and the role of electron correlations by virtual phonon exchange / M. D. Kaplan and G. O. Zimmerman // *J. Phys. Chem. Solids.* – 1998. – V. 59, No. 10–12, – P. 2218–2219.
107. Lanzara, A. A transition from large to small polarons in the  $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{MnO}_3$  perovskite system / A. Lanzara, N. L. Saini, M. Brunell, F. Natali, A. Biank-oni, P. G. Radaelli, and S.-W. Cheong // *J. Phys. Chem. Solids.* – 1998. – V. 59, No. 10–12. – P. 2220–2223.
108. Booth, C. H. Direct Relationship between Magnetism and  $\text{MnO}_6$  Distortions in  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  / C. H. Booth, E. Bridges, G. H. Kwei, J. M. Lawrence, A. L. Cornelis, and J. J. Neumeier // *Phys. Rev. Lett.* – 1998. – V. 80, No. 4. – P. 853–856.
109. Alexandrov, A. S. Carrier Density Collapse and Colossal Magnetoresistance in Doped Manganites / A. S. Alexandrov and A. M. Bratkovsky // *Phys. Rev. Lett.* – 1999. – V. 82, No. 1. – P. 141–144.

110. Coey, J. M. Electron Localization in Mixed-Valence Manganites / J. M. Coey, M. Viret, L. Ranno, and K. Ounadjela // *Phys. Rev. Lett.* – 1995. – V. 75, No. 21. – P. 3910–3913
111. Viret, M. Magnetic localization in mixed-valence manganites / M. Viret, L. Ranno, and J. M. D. Coey // *Phys. Rev. B.* – 1997. – V. 55, No. 13. – P. 8067–8070.
112. Goodenough, J. B. Colossal Magnetoresistance in  $\text{Ln}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$  Perovskites / J. B. Goodenough // *Austr. J. Phys.* – 1999. – V. 52, No. 2. – P. 151–186.
113. Anderson, P. W. Considerations on Double Exchange / P. W. Anderson and H. Nagaoka // *Phys. Rev.* – 1955, – V. 100, No. 2. – P. 675–681.
114. Yamashita, J. On electronic current in NiO / J. Yamashita, T. Kurosawa // *J. Phys. Chem. Sol.* – 1958. – V. 5, No. 1–2. – P. 34–43.
115. Holstein, T. Studies of polaron motion: Part II. The “small” polaron / T. Holstein // *Ann. Phys.* – 1959. – V. 8, No. 3. – P. 343–389.
116. Ланг, И. Г. Кинетическая теория полупроводников с малой подвижностью / И. Г. Ланг, Ю. А. Фирсов // *ЖЭТФ.* – 1963. – Т. 43, вып. 5. – С. 1843–1860.
117. Ансельм, А. И. Введение в теорию полупроводников / А. И. Ансельм // Наука. – М., 1978. – 618 с.
118. Мясников, Э. Н. Когерентные состояния поляризованности и динамика поляронов малого радиуса / Э. Н. Мясников, А. Э. Мясникова, А. А. Греков, З. П. Мастропас // *Электронный журнал «Исследовано в России».* – 2004. – Т. 7. – С. 729–737.
119. Arima, T. Variation of optical gaps in perovskite-type  $3d$  transition-metal oxides / T. Arima, Y. Tokura, and J. B. Torrance // *Phys. Rev. B.* – 1993. – V. 48, No. 23. – P. 17006–17009.
120. Wollan, E.O. Neutron Diffraction Study of the Magnetic Properties of the Series of Perovskite-Type Compounds  $[(1-x)\text{La}, x\text{Ca}]\text{MnO}_3$  / E. O. Wollan, W. C. Koehler // *Phys. Rev.* – 1955. – V. 100, No. 2. – P. 545–563.
121. Matsumoto G. Study of  $(\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{MnO}_3$ . I. Magnetic Structure of  $\text{LaMnO}_3$  / G. Matsumoto // *J. Phys. Soc. Jpn.* – 1970. – V. 29, No. 3. – P. 606–615.

122. Matsumoto G. Study of  $(\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{MnO}_3$ . II. Magnetic Properties / G. Matsumoto // J. Phys. Soc. Jpn. – 1970. – V. 29, No. 3. – P. 615–622.
123. Jia, Y. X. Magnetotransport properties of  $\text{La}_{0.6}\text{Pb}_{0.4}\text{MnO}_{3-\delta}$  and  $\text{Nd}_{0.6}(\text{Sr}_{0.7}\text{Pb}_{0.3})_{0.4}\text{MnO}_{3-\delta}$  single crystals / Y. X. Jia, Li Lu, K. Khazeni, Vincent H. Crespi, A. Zettl, and Marvin L. Cohen // Phys. Rev. B. – 1995. – V. 52, No. 13. – P. 9147–9150.
124. Jonker, G H. Ferromagnetic compounds of manganese with perovskite structure / G. H. Jonker, J. H. Van Santen // Physica. – 1950. – V. 16, No. 3. – P. 337–349.
125. Schiffer, P. Low Temperature Magnetoresistance and the Magnetic Phase Diagram of  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  / A. P. Ramirez, W. Bao, and S-W. Cheong // Phys. Rev. Lett. – 1995. – V. 75, No. 18. – P. 3336–3339.
126. Asamitsu, A. A structural phase transition induced by an external magnetic field / A. Asamitsu, Y. Moritomo, Y. Tomioka, T. Arima & Y. Tokura // Nature. – 1995. – V. 373, No. 6513. – P. 407–409.
127. Van Santen, J. H. Electrical conductivity of ferromagnetic compounds of manganese with perovskite structure / J. H. Van Santen, G. H. Jonker // Physica. – 1950. – V. 16, No. 7–8. – P. 599–600.
128. Hemberger, J. Structural, magnetic, and electrical properties of single-crystalline  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  ( $0.4 < x < 0.85$ ) / J. Hemberger, A. Krimmel, T. Kurz, H.-A. Krug von Nidda, V. Yu. Ivanov, A. A. Mukhin, A. M. Balbashov, and A. Loidl // Phys. Rev. B. – 2002. – V. 66, No. 9. – P. 094410(8 p.).
129. Троянчук, И. О. Ферромагнетизм ортоманганитов  $\text{AMnO}_3$  / И. О. Троянчук, С. Н. Пастушонок // ФТТ. – 1989. – Т. 31, вып. 10. – С. 302–304.
130. Кринчик, Г. С. Магнитооптические свойства свинецсодержащих марганцевых перовскитов / Г. С. Кринчик, Е. А. Ганьшина, А. Ю. Трифонов // ФТТ. – 1991. – Т. 33, вып. 5. – С. 1607–1610.
131. Gupta, A. Growth and giant magnetoresistance properties of La-deficient  $\text{La}_x\text{MnO}_{3-\delta}$  ( $0.67 \leq x \leq 1$ ) films / A. Gupta, T. R. McGuire, P. R. Duncombe,

- M. Rupp, J. Z. Sun, W. J. Gallagher, and Gang Xiao // *Appl. Phys. Lett.* – 1995. – V. 67, No. 23. – P. 3494–3496.
132. Uehara, M. Percolative phase separation underlies colossal magnetoresistance in mixed-valent manganites / M. Uehara, S. Mori, C. H. Chen, and S.-W. Cheong // *Nature.* – 1999. – V. 399, No. 6736. – P. 560–563.
133. Нагаев, Э. Л. Физика магнитных полупроводников / Э. Л. Нагаев // Наука. – М., 1979. – 432 с.
134. Нагаев, Э. Л. Неоднородное ферро - антиферромагнитное состояние магнитных проводников / Э. Л. Нагаев // *Письма в ЖЭТФ.* – 1972. – Т. 16, вып. 10 – С. 558–561.
135. Кашин, В. А. Неоднородное состояние антиферромагнитных и магнитоэкситонных полупроводников / В. А. Кашин, Э. Л. Нагаев // *ЖЭТФ.* – 1974. – Т. 66, вып. 6. – С. 2105–2117.
136. Нагаев Переходы Мотта в сильнолегированных магнитных полупроводниках.
137. Иванов, М. А. К теории фазового расслоения систем, металлизующихся вследствие допирования / М. А. Иванов, В. М. Локтев // *ФНТ.* – 1999. – Т. 25, вып. 12. – С. 1325–1328.
138. Jaime, M. Electronic Transport in La-Ca Manganites / M. Jaime and M. B. Solomon // Preprint, cond-mat/9902284. – 1999.
139. Knížek, K. Structure and magnetic properties of  $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  perovskites / K. Knížek, Z. Jiráček, E. Pollert, F. Zounová, S. Vratilav // *J. Sol. St. Chem.* – 1992. – V. 100, No. 2. – P. 292–300.
140. Эмсли, Дж. Элементы / Дж. Эмсли / Мир. – М., 1993. – 256 с.
141. Tamura, S. Magnetic measurements of  $(\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2})\text{MnO}_{3+y}$  by the Faraday method / S. Tamura // *Phys. Lett. A.* – 1980. – V. 78, No. 4. – P. 401–403.
142. Tokura, Y. Giant Magnetotransport Phenomena in Filling-Controlled Kondo Lattice System:  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  / Y. Tokura, A. Urushibara, Y. Moritomo, T. Arima, A. Asamitsu, G. Kido, and N. Furukawa // *J. Phys. Soc. Jpn.* – 1994. – V. 63, No. 11. – P. 3931–3935.

143. Белов, К. П. Переход металл-полупроводник в точке Кюри для монокристалла  $\text{La}_{0,71}\text{Pb}_{0,29}\text{MnO}_3$  / К. П. Белов, Е. П. Свирина, О. Е. Португал, М. М. Лукина, В. Е. Сотникова // ФТТ – 1978. – Т. 20, вып. 11. – С. 3492–3494.
144. Okimoto, Y. Anomalous Variation of Optical Spectra with Spin Polarization in Double-Exchange Ferromagnet:  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  / Y. Okimoto, T. Katsufuji, T. Ishikawa, A. Urushibara, T. Arima, and Y. Tokura // Phys. Rev. Lett. – 1995. – V. 75, No. 1. – P. 109–112.
145. Saitoh, T. Electronic structure of  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  studied by photoemission and x-ray-absorption spectroscopy / T. Saitoh, A. E. Bocquet, T. Mizokawa, H. Namatame, A. Fujimori, M. Abbate, Y. Takeda, and M. Takano // Phys. Rev. B. – 1995. – V. 51, No. 20. – P. 13942–13951.
146. Asamitsu, A. Thermoelectric effect in  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  / A. Asamitsu, Y. Moritomo, Y. Tokura // Phys. Rev. B. – 1996. – V. 53, No. 6. – P. R2952–R2955
147. Littlewood, P. Condensed-matter physics: Phases of resistance / P. Littlewood // Nature. – 1999. – V. 399, No. 6736. – P. 529–531.
148. Qian, Wan. Oxygen vacancies effects on phase diagram of epitaxial  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  thin films / Wan Qian, Jin KuiJuan, Li QingQing, Feng YaQing, Wang Can, Ge Chen, He Meng, Lu HuiBin, Guo HaiZhong, Li XiaoLong, Yang YuPing and Yang GuoZhen // Science China Physics, Mechanics & Astronomy – 2017. – V. 60, No. 5, 057711(6 p.).
149. Hwang, H. Y. Lattice Effects on the Magnetoresistance in Doped  $\text{LaMnO}_3$  / H. Y. Hwang, S-W. Cheong, P. G. Radaelli, M. Marezio, and B. Batlogg // Phys. Rev. Lett. – 1995. – V. 75, No. 5. – P. 914–917.
150. Байков, Ю. М. Проводимость, магнетосопротивление и теплоемкость кислороддефицитных образцов  $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{MnO}_{3-\alpha}$  ( $0 \leq \alpha < 0.4$ ) / Е. И. Никулин, В. М. Егоров, Ю. М. Байков, Б. Т. Мелех, Ю. П. Степанов, И. Н. Зимкин // ФТТ. – 2002. – Т. 44, вып. 5. – С. 881–887.
151. Байков, Ю. М. Проводимость, магнетосопротивление и теплоемкость кислород-дефицитного  $\text{La}_{0,67}\text{Sr}_{0,33}\text{MnO}_{3-\alpha}$  ( $0 \leq \alpha \leq 0.16$ ) / Ю. М. Байков, Е. И. Никулин, Б. Т. Мелех, В. М. Егоров // ФТТ – 2004. – Т. 46, вып. 11. – С. 2018–2024.

152. Dabrovski, B. Structure-properties phase diagram for  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  ( $0.1 < x < 0.2$ ) / B. Dabrovski, X. Xiong, Z. Bukovski, R. Dybzinski, P. W. Klamut, J. E. Siewenie, O. Chmaissen, J. Shaffer, C.W. Kinball, J. D. Jorgensen, S. Short // *Phys. Rev. B.* – 1999. – V. 60, No. 10. – 7006–7017.
153. Malavasi, L. Role of oxygen content on the transport and magnetic properties of  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_{3-\delta}$  manganites / L. Malavasi, M. C. Mozzati, C. B. Azzoni, G. Chiodelli, G. Flor // *Solid State Commun.* – 2002. – V. 123, No. 8. – P. 321–326.
154. Королева, Л. И. Магнитные, электрические, магнитоэлектрические и магнитоупругие свойства манганитов  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_{3-y}$  / Л. И. Королева, Д. М. Защиринский, Т. М. Хапаева, Л. И. Гурский, Н. А. Каланда, В. М. Трухан, Р. Шимчак, Б. Крзуманска // *ФТТ.* – 2010. – Т. 52, вып. 1. – С. 92–96.
155. Седых, В. Д. Мессбауэровские и рентгеновские исследования структурных фазовых превращений и подавления полиморфизма в  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_{3+\delta}$  ( $x = 0.05-0.30$ ) / В. Д. Седых, И. И. Зверькова, В. Ш. Шехтман, А. В. Дубовицкий, В. И. Кулаков // *ФТТ.* – 2010. – Т. 52, вып. 3. – С. 545–551.
156. Солин, Н. И. Влияние избытка кислорода на свойства слаболегированных манганитов лантана  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  / Н. И. Солин, С. В. Наумов, Н. М. Чеботаев, А. В. Королев // *ФТТ.* – 2010. – Т. 52, вып. 2. – С. 269–276.
157. Nakamura, K. Excess Oxygen in Low Sr Doping  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3+\delta}$  Epitaxial Films / K. Nakamura, M. Xu, M. Klaser and G. Linker // *J. Solid State Chemistry.* – 2001. – V. 156, No. 1. – P. 143–153.
158. Kelly, P. J. Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications / P. J. Kelly, R. D. Arnell // *Vacuum.* – 2000. – V. 56, No. 3. – P. 159–172.
159. Martin, L.W. Advances in the growth and characterization of magnetic, ferroelectric, and multiferroic oxide thin films / L. W. Martin, Y.-H. Chu, R. Ramesh // *Materials Science and Engineering R.* – 2010. – V. 68. – P. 89–133.
160. Gonzales, O. J. Room temperature colossal magnetoresistance in nanocrystalline  $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$  sputtered thin films / O. J. Gonzales, G. Bisture, E. Catano and F. J. Garcia // *J. Magn. Magn. Mater.* – 2000. – V. 222, No. 1–2. – P. 199–206.

161. Mercey, B. [101] oriented  $\text{Pr}_{0.7}\text{Sr}_{0.3-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_{3-\delta}$  thin films prepared by rf magnetron reactive sputtering. / B. Mercey, Ph Lecoeur, M. Hervieu, J. Wolfman, Ch. Simon, H. Murray and B. Raveau // Chem. Mater. – 1997. – V. 9 – P. 1177–1185.
162. Kruger, U. Improved on-axis DC magnetron sputtering for large-area deposition of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -films / U. Kruger, R. Kutzner, R. Wordenweber // IEEE Trans. Appl. Supercond. – 1993. – V. 3, No. 3. – P. 1687–1690.
163. Xi, X. X. Preparation of thin film high temperature superconductors / X. X. Xi, T. Venkatesan, Q. Li, X. D. Wu, A. Inam, C. C. Chang, R. Ramesh, D. M. Hwang, T. S. Ravi, A. Findikoglu, D. Hemmick, S. Etemad, J. A. Martinez, E. Wilkens // IEEE Trans. Magn. – 1991. – V. 27, No. 2. – P. 982–989.
164. Lichtenwalner, D. J. Uniform deposition of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  films over large areas using ion-beam sputtering / D. J. Lichtenwalner, C. N. Soble II, R. R. Woolcott Jr., O. Auciello, A. I. Kingon // J. Appl. Phys. – 1991. – V. 70, No. 11. – P. 6952–6957.
165. Eom, C. B. In situ grown  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-d}$  thin films from single-target magnetron sputtering / C. B. Eom, J. Z. Sun, K. Yamamoto, A. F. Marshall, K. E. Luther, T. H. Geballe, S. S. Laderman // Appl. Phys. Lett. – 1989. – V. 55, 6. – P. 595–597.
166. Skumryev, V. Weak ferromagnetism in  $\text{LaMnO}_3$  / V. Skumryev, F. Ott, J. M. D. Coey, A. Anane, J.-P. Renard, L. Pinsard-Gaudart and A. Revcolevschi // Eur. Phys. J. B. – 1999. – V. 11. – P. 401–406.
167. Schwarzkopf, J. Epitaxial growth of ferroelectric oxide films / J. Schwarzkopf, R. Fornari // Prog. Cryst. Growth Charact. Mater. – 2006. – V. 52. No. 3. – P. 159–212.
168. Goktas, A. Annealing effect on the characteristics of  $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$  polycrystalline thin films produced by the sol–gel dip-coating process / A. Goktas, F. Aslan, I. H. Mutlu // J. Mater Sci: Mater Electron – 2012. – V. 23. – P. 605–611.
169. Bull, C. L. Raman scattering study and electrical properties characterization of elpasolite perovskites  $\text{Ln}_2(\text{BB}')\text{O}_6$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Sm} \dots \text{Gd}$  and  $B, B' = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn}$ ) / C. L. Bull, P.F. McMillan // J. Solid. State Chem. – 2004. – V. 177, No. 7. – P. 2323–2328.

170. Pohl, A. Sol-Gel Synthesis of CMR Manganites. Comprehensive Summaries of Uppsala Dissertations from the Faculty of Science and Technology / A. Pohl // Acta Universitatis Upsaliensis. – 2004. – V. 929. – 70 p.
171. Ju H. L. Giant magnetoresistance in  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_z$  films near room temperature / H. L. Ju, C. Kwon, Qi Li, R. L. Greene, and T. Venkatesan // Appl. Phys. Lett. – 1994. – V. 65, – P. 2108–2110.
172. Morimoto, Y. Pressure effect on the double-exchange ferromagnet  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  ( $0.15 \leq x \leq 0.5$ ) / Y. Morimoto, A. Asamitsu, Y. Tokura // Phys. Rev. B. – 1995. – V. 51, No. 22, – P. 16491–16494.
173. Tamura, S. Effect of hydrostatic pressure on the magnetic transition temperature of mixed-valence perovskite  $(\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2})\text{MnO}_{3+y}$  / S. Tamura // J. Magn. Magn. Mat. – 1983. – V. 31–34, No. 2. – P. 805–806.
174. Itoh, Mitsuru Structure dependence of the ferromagnetic transition temperature in rhombohedral  $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$  ( $A=\text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{and Sr}$ ) / Mitsuru Itoh, Tetsuo Shimura, Jian-Ding Yu, Toshimasa Hayashi, and Yoshiyuki Inaguma // Phys. Rev. B. – 1995. – V. 52, No. 17. – P. 12522–12525.
175. Khazeni, K. Effect of Pressure on the Magnetoresistance of Single Crystal  $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.36}\text{Pb}_{0.14}\text{MnO}_{3-\delta}$  / K. Khazeni, Y. X. Jia, Li Lu, Vincent H. Crespi, Marvin L. Cohen, and A. Zettl // Phys. Rev. Lett. – 1996. – V. 76, No. 2. – P. 295–298.
176. Liu, H. L. Thickness-dependent optical properties of  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  thin films / H. L. Liu, M. X. Kuo, J. L. Her, K. S. Lu, S. M. Weng, L. M. Wang, S. L. Cheng and J. G. Lin // J. Appl. Phys. – 2005. – V. 97, No. 11. – P. 113528(4 p.).
177. Siwach, P. K. Low field magnetotransport in manganites / P. K. Siwach, H. K. Singh and O. N. Srivastava // J. Phys.: Condens. Matter. – 2008. – V. 20, No. 27. – P. 273201(43 p.).
178. Liu, X. The grain size dependence of the resistance behaviors in doped lanthanum manganite polycrystalline films / X. Liu, Z. Jiao, K. Nakamura, T. Hatano, and Y. Zeng // J. Appl. Phys. – 2000. – V. 87, No. 5. – P. 2431–2436.
179. Vengalis, B. Electrical resistance and magnetoresistance of highly oriented and polycrystalline  $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3/\text{MgO}(001)$  thin films / B. Vengalis, I. Černiukė,

- A. Maneikis, A. K. Oginskis, and G. Grigaliūnaitė-Vonsevičienė // *Lithuanian Journal of Physics*. – 2015. – V. 55, No. 2. – P. 132–141.
180. Yang, S. Y. Growth and characterization of  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  films on various substrates / S. Y. Yang, W. L. Kuang, Y. Liou, W. S. Tse, S. F. Lee, Y. D. Yao // *J. Magn. Magn. Mater.* – 2004. – V. 268. – P. 326–331.
181. Hueso, L. E. Tuning of colossal magnetoresistance via grain size change in  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$  / L. E. Hueso, J. Rivas, F. Rivadulla, M. A. López-Quintela // *J. Appl. Phys.* – 1999. – V. 86, No. 7. – P. 3881–3884.
182. Das, K. The effect of artificial grain boundaries on magneto-transport properties of charge ordered ferromagnetic nanocomposites / K. Das, B. Satpati and I. Das // *RSC Adv.* – 2015. – V. 5. – P. 27338–27346.
183. Dey, P. Effect of grain size modulation on the magneto- and electronic-transport properties of  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  nanoparticles: The role of spin-polarized tunneling at the enhanced grain surface / P. Dey, T. K. Nath // *Phy. Rev. B.* – 2005. – V. 73, No. 21. – P. 214425(14 p.).
184. Hwang, H. Y. Spin-Polarized Intergrain Tunneling in  $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$  / H. Y. Hwang, S-W. Cheong, N. P. Ong, and B. Batlogg // *Phys. Rev. Lett.* – 1996. – V. 77, No. 10. – P. 2041–2044.
185. Zhang, N. Tunnel-type giant magnetoresistance in the granular perovskite  $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$  / N. Zhang, W. Ding, W. Zhong, D. Xing and Y. Du, // *Phys. Rev. B.* – 1997. – V. 56, No. 13. – P. 8138–8142.
186. Zhu, T. Surface spin-glass behavior in  $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$  nanoparticles / T. Zhu, B. G. Shen, J. R. Sun, H. W. Zhao and W. S. Zhan // *Appl. Phys. Lett.* – 2001. – V. 78, No. 24. – P. 3863–3865.
187. Balcells, L. I. High-field magnetoresistance at interfaces in manganese perovskites / L. I. Balcells, J. Foncuberta, B. Martínez and X. Obradors // *Phys. Rev. B.* – 1998. – V. 58, No. 22. – P. R14697–R14700.
188. Bednorz, J. G. Possible high  $T_c$  superconductivity in the Ba–La–Cu–O system / J. G. Bednorz and K. A. Muller // *Z. Phys. B: Condens. Matter.* – 1986. – V. 64, No. 2. – P. 189–193.

189. Yuan, S. L. Effect of annealing temperature on electrical transport in  $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$  / S. L. Yuan, M. H. Liu, Z. Y. Li, G. Peng, Z. C. Xia, Y. P. Yang, F. Tu, G. Q. Zhang, J. Liu, L. Liu, J. Tang, G. H. Zhang, W. Feng, C. S. Xiong and Y. H. Xiong // *Solid State Commun.* – 2002. – V. 121, No. 6–7. – P. 291–294.
190. Sarkar, T. Effect of size reduction on the ferromagnetism of the manganite  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  ( $x = 0.33$ ) / T. Sarkar, A. K. Raychaudhuri, A. K. Bera and S. M. Yusuf // *New Journal of Physics* – 2010. – V. 12. – P. 123026(21 p.).
191. Sánchez, R. D. Giant magnetoresistance in fine particle of  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$  synthesized at low temperatures / R. D. Sánchez, J. Rivas, C. Vázquez-Vázquez, A. López-Quintela, M. T. Causa, M. Tovar, S. Oseroff // *Appl. Phys. Lett.* – 1996. – V. 68, No. 1. – P. 134–136.
192. Yang, J. The effect of grain size on electrical transport and magnetic properties of  $\text{La}_{0.9}\text{Te}_{0.1}\text{MnO}_3$  / J. Yang, B. C. Zhao, R. L. Zhang, Y. Q. Ma, Z. G. Sheng, W. H. Song, Y. P. Sun // Preprint, arXiv:cond-mat/0408305 [cond-mat.str-el]. – 2004.
193. Zhang, N. A structure-dependent change of magnetism in the magnetic oxide / N. Zhang, W. Ding, W. Zhong, W. Yang, Y. Du, // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 1997. – V. 9. No. 20. – P. 4281–4288.
194. Siwach, P. K. Effect of substrate on magneto-transport properties of polycrystalline manganite films / P. K. Siwach, D. P. Singh, H. K. Singh, N. Khare, A. K. Singh and O. N. Srivastava // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 2003. – V. 36 – P. 1361–1365.
195. Lim, K. P. Effect of Divalent Ions (A = Ca, Ba and Sr) Substitution in La-A-Mn-O Manganite on Structural, Magnetic and Electrical Transport Properties / K. P. Lim, S. W. Ng, S. A. Halim, S. K. Chen and J. K. Wong // *American Journal of Applied Sciences.* – 2009. – V. 6, No. 6. – P. 1153–1157.
196. Wang, T. Mechanochemical effects on microstructure and transport properties of nanocrystalline  $\text{La}_{0.8}\text{Na}_{0.2}\text{MnO}_3$  ceramics. / T. Wang, X. Fang, W. Dong, R. Tao, Z. Deng, D. Li, Y. Zhao, G. Meng, S. Zhou and X. Zhu // *J. Alloys Comp.* – 2008. – V. 458. – P. 248–252.

197. Kalyana, Y. Magnetic and electrical behavior of  $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$  ( $A = \text{Li, Na, K}$  and  $\text{Rb}$ ) manganites. / Y. Kalyana Lakshmi, G. Venkataiah, M. Vithal, P. Venugopal Reddy // *Phys. B.* – 2008. – V. 403, No. 18. – P. 3059–3066.
198. Venkataiah, G. Influence of A-site cation mismatch on structural, magnetic and electrical properties of lanthanum manganites / G. Venkataiah, V. Prasad and P. Venugopal Reddy // *J. Alloys Comp.* – 2007. – V. 429. – P. 1–9.
199. Im, H. S. Preparation and characterization of  $\text{La}_{0.7}\text{AE}_{0.3}\text{MnO}_3$  ( $\text{AE} = \text{Ca, Sr, Ba}$ ): Perovskite structure manganites / H. S. Im, G. B. Chon, S. M. Lee, B. H. Koo, C. G. Lee and M. H. Jung // *J. Magnet. Magnet. Mater.* – 2007. – V. 310. – P. 2668–2670.
200. Chen, A. Role of boundaries on low-field magnetotransport properties of  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ -based nanocomposite thin films / A. Chen, W. Zhang, J. Jian, H. Wang, C.-F. Tsai, Q. Su, Q. Jia, J. L. MacManus-Driscoll // *J. Mater. Res.* – 2013. – V. 28, No. 13. – P. 1707–1714.
201. Урывский, Ю. И. Эллипсометрия / Ю. И. Урывский // изд-во ВГУ. – Воронеж, 1971. – 132 с.
202. Аззам, Р. Эллипсометрия и поляризационный свет / Р. Аззам, Н. Башара. // перев. с англ. под ред. чл.-корр. АН СССР А. В. Ржанова и д-ра физ.-мат. наук К. К. Свиташева // изд. «Мир». – Москва, 1981. – 583 с. 379–385. – Перевод изд.: *Ellipsometry and polarized light* / R. M. A. Azzam, N. M. Bashara. North-Holland Publishing Company. – Amsterdam, New York, Oxford, 1977.
203. Румянцев, В. В. Взаимодействие электромагнитного излучения и легких частиц с несовершенными кристаллическими средами / В. В. Румянцев. // Норд-Пресс. – Донецк, 2006. – 347 с.
204. Кизель, В. А. Отражение света / В. А. Кизель // (Серия «Физика и техника спектрального анализа») // Изд-во «Наука», Главная редакция физико-математической литературы. – М., 1973. – 352 с.
205. Раков, А. В. Спектрофотометрия тонкоплёночных полупроводниковых структур / В. А. Раков // «Сов. Радио». – М., 1975. – 176 с.

206. Бацанов С. С. Структурная рефрактометрия / С. С. Бацанов – 2-е изд., доп. и перераб. // «Высшая школа». – М., 1976. – 304 с. с ил.
207. Иоффе, Б. В. Рефрактометрические методы анализа в химии / Б. В. Иоффе – 3-е изд., перераб. // «Химия». – Л., 1983. – 350 с.
208. Поперенко, Л. В. Діагностика поверхні поляризованим світлом [Текст] / Л. В. Поперенко, В. С. Стащук, І. А. Шайкевич, В. А. Одарич // Видавничо-поліграфічний центр «Київський університет». – К., 2007. – 336 с.
209. Воеводина, С. Н. К вопросу об определении параметров тонких слоев / С. Н. Воеводина, А. В. Тихонравов // Оптика и спектроскопия. – 1990. – Т. 68, Вып. 4. – С. 927–931.
210. Швец, У. С. Решение обратной задачи эллипсометрии оптимизационными методами / У. С. Швец // Вісник Сумського державного університету. Серія Фізика, математика, механіка. – 2005. – №8(80). – С. 160–170.
211. Эллипсометрия – метод исследования поверхности / Под ред. А. В. Ржанова // Наука СО АН СССР. – Новосибирск, 1983. – 179 с.
212. Frank, L. Измерение толщины и коэффициента преломления очень тонких плёнок и изучение оптических свойств поверхностей методом эллипсометрии / L. Frank, Mc Crackin, Elio Passaglia, Robert R. Stromberg and Harold L. Steinberg // Y. Res. Nat. Bur. Standards – A. Phys. and Chemistry. – 1963. – V. 67 A, No. 4. – P. 363–377.
213. Горшков, М. М. Эллипсометрия / М. М. Горшков // «Сов. радио». – М., 1974. – 200 с.
214. Пшеницын, В. И. Эллипсометрия в физико-химических исследованиях / В. И. Пшеницын, М. И. Абаев, Н. Ю. Лызлов / Л.: Химия, 1986. – 152 с.
215. Maxwell, J. C. Colours in Metal Glasses and in Metallic Films / J. C. Maxwell Garnett // Phil. Trans. A. – 1904. – V. 203. – P. 358–420.
216. Maxwell Garnett, J. B. Colours in Metal Glasses, in Metallic Films, and in Metallic Solutions. – II. / J. C. Maxwell Garnett // Phil. Trans., A. – 1906. – V. 205. – P. 237–288.

217. Николаенко, Ю. М. Получение высококачественных плёнок на основе манганита на усовершенствованной магнетронной приставке ВУП-5М / Ю. М. Николаенко, А. Б. Мухин, В. А. Чайка, В. В. Бурховецкий // ЖТФ. – 2010. – Т. 80. – С. 115–119.
218. Забашта, Л. А. Восстановление оптических параметров в методе многоугловой эллипсометрии / Забашта Л.А., Забашта О.И. // Вестник СумДУ. – 1996. – № 1(5). – с. 24–29.
219. Александров, В. А. Фотоэлектрический скин-эффект в проводящих плёнках. / В.А. Александров // ЖТФ. – 2009. – Т. 79, вып. 3. – С. 84–88.
220. Petrov, A. Crystal Structure of the Mixed Oxides  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Co}_{1-z}\text{Mn}_z\text{O}_{3+y}$  ( $0 \leq z \leq 1$ ) / A. Petrov, V. Voronin, T. Norby, P. Kofstad // J. Solid State Chem. – 1999. – V. 143. – P. 52–57.
221. Солин, Н. И. Межкластерная проводимость слабелегированных манганитов  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  в парамагнитной области температур / Н. И. Солин, С. В. Наумов, Т. И. Арбузова, Н. В. Костромитина, М. В. Иванченко, А. А. Саранин, Н. М. Чеботарев // ФТТ. – 2008. – Т. 50. – С. 1831–1839.
222. Красинькова, М. В. О роли обменного взаимодействия в магнитном упорядочении и проводимости манганитов / М. В. Красинькова // ЖТФ. – 2002. – Т. 72, вып. 5. – С. 30–37.
223. Ziese, M. Extrinsic magnetotransport phenomena in ferromagnetic oxides / M. Ziese // Rep. Prog. Phys. – 2002. – V. 65, No. 2. – P. 143–249.
224. Okunev, V. D. Effect of Coulomb blockade on the low- and high-temperature resistance of  $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{MnO}_3$  ( $M=\text{Sr}, \text{Ca}$ ) films / V. D. Okunev, R. Szymczak, M. Baran, H. Szymczak, P. Giertowski // Phys. Rev. B. – 2006. – V. 74. – P. 014404(12 p.).
225. Iqbal, M. Z. Effect of particle size on the structural and transport properties of  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$  nanoparticles / M. Z. Iqbal, S. Ali, and M. A. Mirza // Journal of Natural Sciences and Mathematics. – 2008. – V. 48. – P. 51–63.

226. Das, S. Influence of grain size and grain boundaries on the properties of  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Co}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$  / S. Das, P. Chowdhury, T.K. Gundu Rao, D. Das, and D. Bahadur // Solid State Commun. – 2002. – V. 121. – P. 691–695.

Автор считает своим долгом и приятной обязанностью выразить искреннюю благодарность своему научному руководителю кандидату физико-математических наук, доценту, старшему научному сотруднику, Жихареву Игорю Васильевичу за многолетнее научное руководство, плодотворные идеи, помощь в создании диссертации.

Автор имеет особую необходимость поблагодарить своих коллег, сотрудников каф физики и нано технологий:

Кандидата физико-математических наук, доцента Кара-Мурзу Светлану Витольдовну за помощь в постижении тонкостей теоретических исследований эллипсометрических измерений и многолетнее сотрудничество.

Заведующего лабораторией Грицких Владимира Алексеевича за передачу бесценного опыта проведения экспериментальных исследований.

Корчикову Наталью Всеволодовну за проведение совместных исследований и плодотворные дискуссии.

Особую благодарность выражает кандидату физико-математических наук, старшему научному сотруднику Николаенко Юрию Макаровичу и кандидату физико-математических наук, доценту Беляеву Борису Васильевичу за многолетнее творческое сотрудничество, интеллектуальное общение и помощь в научных исследованиях.

Автор выражает глубокую благодарность творческой атмосфере в отделе физики высоких давлений и перспективных технологий Дон-ФТИ имени А.А. Галкина.

Глубоко благодарен своим родителям Тихому Александру Петровичу и Тихой Елизавете Алексеевне за помощь, поддержку и терпение.