

04;07

Формирование кластеров $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ в лазерной плазме

© В.Д. Окунев, В.А. Исаев, Т.А. Дьяченко, S.J. Lewandowski

Донецкий физико-технический институт НАН Украины
Instytut Fizyki PAN, Al. Lotnikow 32, 02-668 Warszawa, Poland
E-mail: okunev@mail.fti.ac.donetsk.ua

Поступило в Редакцию 14 мая 2007 г.

Изучено влияние кластеров, формирующихся в лазерной плазме, на спектры оптического пропускания аморфных пленок $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$. Пленки осаждались на стеклянных подложках, расположенных вдоль направления преимущественного распространения плазмы. Показано, что интенсивное кластерообразование начинается на участке быстрого уменьшения толщины пленки, когда температура плазмы позволяет формироваться устойчивым атомным комплексам, свойственным мишени. В условиях эксперимента это реализуется при расстояниях $L > 6$ см от мишени. С увеличением в образцах количества кластеров в спектрах постепенно ослабевают, а затем практически исчезают присущие оптически однородным средам интерференционные полосы. В то же время в спектрах пропускания возникают характерные для электронной структуры $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ особенности: участок поглощения свободными носителями заряда при $\hbar\omega < 1.2$ eV, свойственный металлическим кластерам, и типичные для диэлектрического состояния $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ минимумы при энергиях кванта 1.4 и 1.75 eV.

PACS: 52.50.Jm, 73.22.-f, 78.20.-e.

Благодаря сочетанию уникальных физических свойств, типичные представители металлооксидов — высокотемпературные сверхпроводники и манганиты продолжают привлекать внимание исследователей. Из-за склонности к фазовому разделению [1,2], их поведение во многом определяется кластерной структурой [3,4]. В образцах с совершенной кристаллической решеткой, где кластеры являются наиболее дефектными образованиями [5], основную роль в их возникновении играет наличие разновалентных ионов, являющихся источниками локальных напряжений [6].

Однако при осаждении пленок из газовой фазы существует высокая вероятность формирования кластеров еще до начала взаимодействия

потока вещества с горячей подложкой. Имеются основания полагать, что универсальность технологии импульсного лазерного осаждения и ее основные успехи во многом обусловлены образованием кластеров в лазерной плазме на стадии адиабатического расширения [7,8]. Попадая на горячую подложку, такие кластеры становятся устойчивыми зародышами формирования кристаллической структуры. Данная работа посвящена изучению процесса синтеза кластеров $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ в лазерной плазме на основе исследований оптических свойств аморфных пленок, приготовленных осаждением распыляемого материала на стеклянные подложки. Низкая подвижность атомов при невысоких температурах роста и отсутствие у подложек кристаллического поля создают условия для „замораживания“ локальных атомных конфигураций, зарождающихся в плазме. Упакованная в аморфную матрицу система кластеров (флуктуации порядка в неупорядоченной среде [9,10]) удобна для диагностики лазерной плазмы и может представлять интерес для нанотехнологии.

Аморфные пленки осаждались на подложках из покровного стекла, установленных перпендикулярно мишени $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, т.е. вдоль направления преимущественного распространения плазмы (нижняя вставка к рис. 1), при температуре $T_s = 160^\circ\text{C}$. Мишень распылялась в атмосфере кислорода ($p = 200 \text{ mTorr}$) эксимерным (KrF) лазером ($\hbar\omega = 5.01 \text{ eV}$, $\tau = 25 \text{ ns}$, $f = 10 \text{ Hz}$, $F = 1.5 \text{ J/cm}^2$) [11]. Спектры оптического пропускания пленок с пространственным разрешением 0.1 cm вдоль движения плазмы изучались при комнатной температуре в интервале энергий кванта $\hbar\omega = 0.5 \div 3.5 \text{ eV}$, где проявляются характерные особенности в электронной структуре $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. Распределение толщины пленки по длине отличается от расчетного для чисто термической модели [12] (рис. 1).

На рис. 2, 3 в соответствии со схемой (верхняя вставка к рис. 1) представлены спектры оптического пропускания аморфных слоев, отражающие качественные изменения в электронной структуре пленок по мере охлаждения плазмы. В аморфном состоянии пленки $YBaCuO$ являются типичными изоляторами с высокой электрической прочностью [13] и характерными для диэлектриков спектрами оптического поглощения [14]. По сравнению с кристаллическими пленками, для которых межзонные оптические переходы реализуются при $\hbar\omega > 2 \text{ eV}$ [11,15], в аморфных слоях $YBaCuO$ с малой концентрацией кластеров край оптического поглощения (пропускания) смещается в область $\hbar\omega < 1.75 \text{ eV}$.

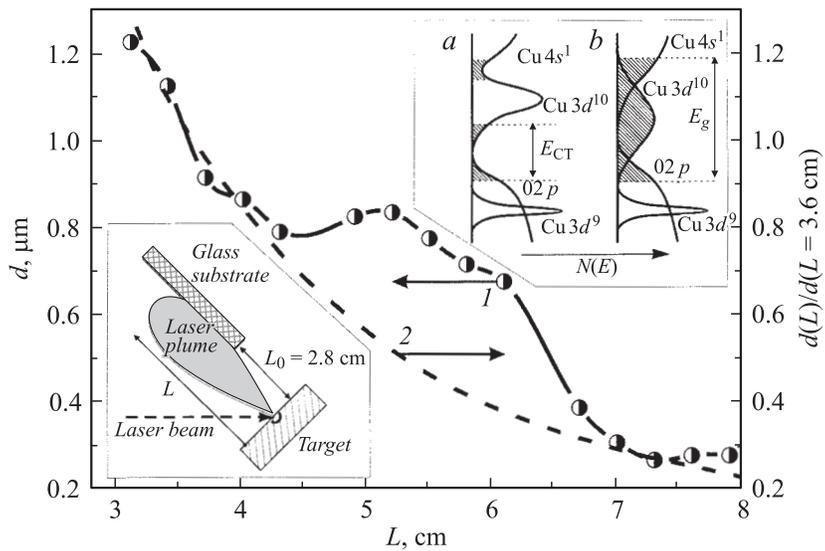


Рис. 1. Зависимость толщины (d) аморфной пленки $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ от расстояния до мишени (L). 1 — экспериментальная зависимость $d = f(L)$; 2 — расчетная кривая $d = f(L)$, нормированная к толщине пленки при $L = 3.6$ см, для температуры плазмы 10000 К и среднего атомного веса $A = 89$ [12]. На нижней вставке показана схема эксперимента; на верхней вставке приведены модели плотности состояний аморфного YBaCuO при малых (a) и больших (b) концентрациях кластеров.

Спектры пропускания образцов, осажденных в непосредственной близости от мишени, подобны спектрам аморфных пленок YBaCuO , полученных методом катодного распыления [14], не имеющих ярко выраженной тенденции к формированию кластеров в газовой фазе. Межзонные оптические переходы здесь реализуются с участием щели $E_{CT} = 1.75$ eV с переносом заряда (переходы электронов $02p \Rightarrow \text{Cu}3d$) [10,11,15], однако вследствие аморфизации распределение в плотности состояний в зонах размывается (верхняя вставка к рис. 1), вследствие чего пороговая энергия для межзонных переходов сдвигается в сторону меньших энергий, до $\hbar\omega = 1.2$ eV. Щель $E_{CT} = 1.75$ eV является важнейшей характеристикой электронной структуры соединения $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ [15].

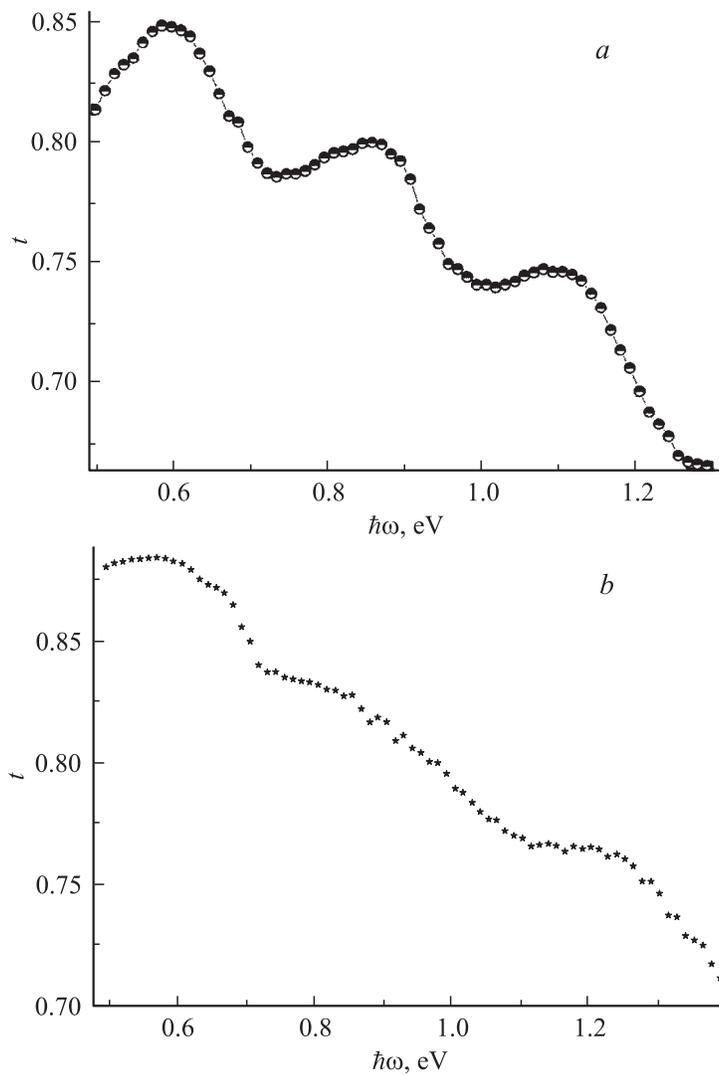


Рис. 2. Влияние кластерообразования в плазме на интерференционную картину в спектрах пропускания аморфных образцов. $YBaCuO$. L — расстояние от мишени: a — $L = 3.07$ см, b — $L = 4.33$ см.

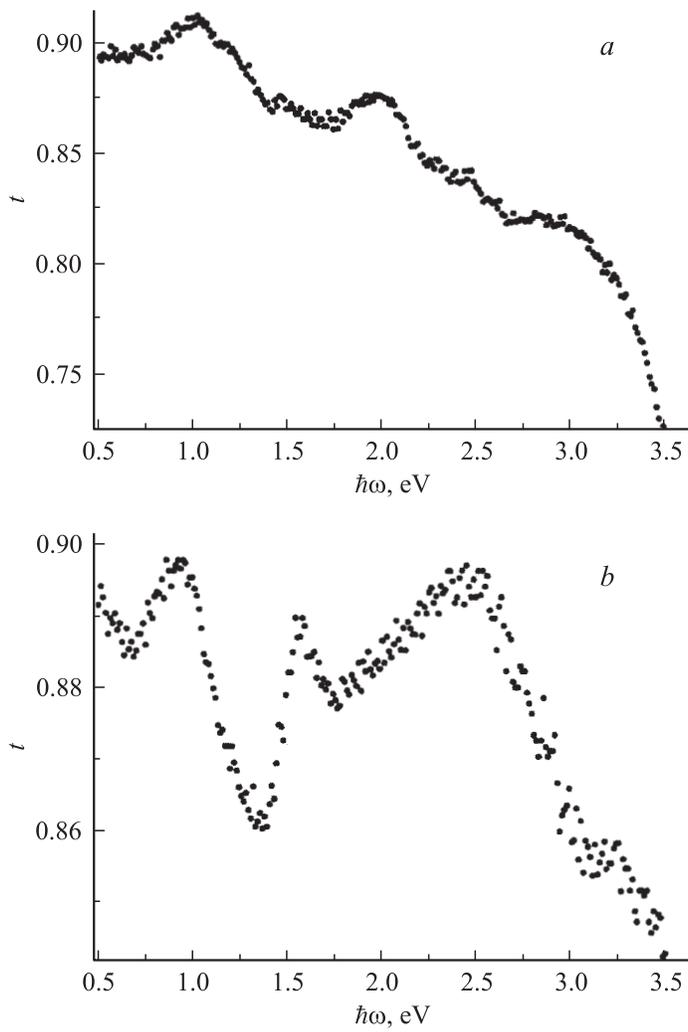


Рис. 3. Тонкая структура в спектрах оптического пропускания образцов, связанная с формированием кластеров в лазерной плазме. L — расстояние от мишени: a — $L = 6.7$ см, b — $L = 7.4$, c — $L = 7.9$ см.

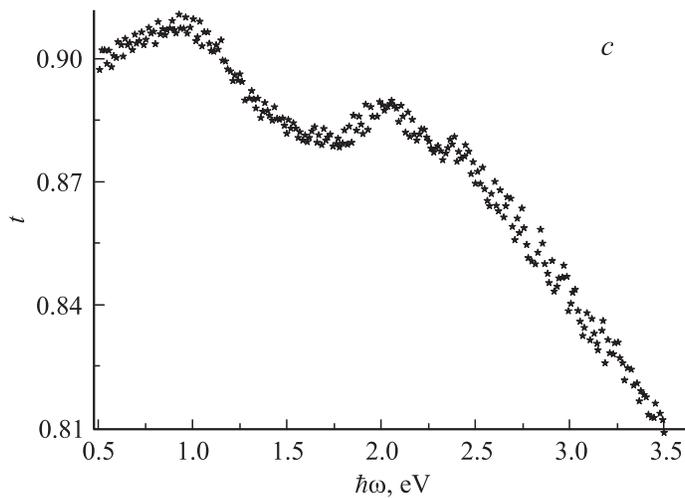


Рис. 3 (продолжение).

Вблизи мишени, из-за высокой температуры плазмы, формирование кластеров невозможно, и в спектрах пропускания образцов наблюдаются интерференционные полосы (рис. 2, *a*), что является важным свидетельством оптической однородности образцов с аморфной структурой [16]. По мере движения от мишени эти полосы теряют свою регулярность (рис. 2, *b*), их амплитуда постоянно уменьшается, и в конце концов они практически исчезают. Это является наглядным свидетельством прямого влияния кластеров на спектры. Одновременно, ослабление амплитуды интерференционных полос позволяет наблюдать тонкую структуру спектров, связанную с формированием кластеров при небольших изменениях пропускания.

Интенсивное формирование кластеров происходит на участке быстрого снижения толщины пленки (рис. 1), в интервале $L = 6.1-6.8$ см, где температура плазмы уже не очень высока. Оно начинается, когда кинетическая энергия движения атомов (ионов) становится меньше энергии химической связи, когда равновесие между кластерообразованием и распадом, разрушением кластеров под действием высокой температуры, смещается в пользу образования устойчивых атомных комплексов. В результате многократных актов синтеза, разрушения и

воссоздания структуры кластеров, при некоторых „оптимальных“ расстояниях от мишени, где температура соответствует условиям синтеза $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, в плазме возникают стабильные атомные конфигурации, свойственные мишени.

Изменения в спектрах, обусловленные формированием кластеров, прежде всего проявляются в сдвиге края оптического поглощения [10] (рис. 2, 3). Обычно, независимо от структуры образцов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, основную роль в межзонных оптических переходах играет верхняя зона Хаббарда $\text{Cu}3d^{10}$ с высокой плотностью состояний, а зона $\text{Cu}4s^1$, как правило, вообще не выявляется в оптических спектрах. Однако, в соответствии с концепцией Андерсона [16], вследствие большой концентрации дефектов при аморфизации $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, все электронные состояния в узкой $3d$ -зоне оказываются локализованными. Этот процесс стимулируется образованием кристаллических кластеров, вызывающих возникновение значительных локальных напряжений в среде с аморфной структурой и генерацию большого количества оборванных связей [10]. Критерий локализации ($V_0 \geq B$, где V_0 — случайный потенциал и B — ширина зоны) для узкой d -зоны выполняется, в то же время для зоны $4s$ -состояний, которая в несколько раз шире, он оказывается недостаточен. В результате, вероятность межзонных оптических переходов $O2p \Rightarrow \text{Cu}3d$ с участием локализованных состояний резко уменьшается [16], что позволяет наблюдать переходы $O2p \Rightarrow \text{Cu}4s$. В этом случае роль зоны проводимости фактически переходит к зоне $\text{Cu}4s^1$, а зона $\text{Cu}3d^{10}$ превращается в зону локализованных состояний между валентной зоной и новой зоной проводимости (верхняя вставка к рис. 1). Оптическая ширина запрещенной зоны увеличивается при этом от 1.2 до 3.7 eV.

Образующиеся в лазерной плазме кластеры с размерами от нескольких десятков до нескольких сотен ангстрем достаточно адекватно характеризуют материал мишени [5,7,10,11]. В соответствии с известными особенностями электронной структуры соединения $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ формируются два основных типа кластеров: диэлектрические и обладающие металлической проводимостью. Об этом можно судить по изменениям в тонкой структуре спектров, обусловленной наличием кристаллических кластеров [7,10].

Кристаллические пленки $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ в нормальном состоянии проявляют металлическую проводимость, которой соответствует участок поглощения свободными носителями заряда (дырками) при

$\hbar\omega < 1.2\text{ eV}$ в оптических спектрах [11]. В интервале $\hbar\omega < 1.2\text{ eV}$ вкладом межзонных оптических переходов в поглощение можно пренебречь [11,15]. В спектрах пропускания (t) исследуемых образцов подобные зависимости $t(\hbar\omega)$ (снижение t с уменьшением $\hbar\omega$) появляются при $L > 6\text{ см}$ (рис. 3). В диэлектрических образцах ($\delta > 0.5$) они отсутствуют [17]. Сдвиг максимума в область меньших $\hbar\omega$ по сравнению с кристаллическими слоями, от 1.2 eV [12] до $0.8\text{--}1.0\text{ eV}$, свидетельствует о смещении уровня Ферми в сторону меньших энергий, характеризуя тем самым снижение концентрации дырок в „металлических“ кластерах по сравнению с кристаллами. Усложнение формы кривой $t(\hbar\omega)$ для некоторых образцов (рис. 3, *b*) обусловлено квантово-размерными эффектами, наблюдающимися при размерах кластеров $D < 60\text{ \AA}$ [7].

При удалении от мишени с изменением L от 3 до 7 см и соответственно с усилением кластерообразования коэффициент поглощения α в области внутризонных переходов увеличивается втрое, например, от $1.75 \cdot 10^3$ до $4.6 \cdot 10^3\text{ см}^{-1}$ при $\hbar\omega = 0.75\text{ eV}$, что соответствует росту концентрации „металлических“ кластеров от 0.85 до 2.3%.

В средней области спектра доминирует полоса поглощения 1.75 eV , создающая основной минимум на спектральной кривой $t = t(\hbar\omega)$ (рис. 3). Кроме нее в спектрах нередко наблюдается еще и полоса с минимумом в пропускании при $\hbar\omega = 1.4\text{ eV}$, которая также связывается с наличием диэлектрических кластеров [11,17]. Энергия кванта $\hbar\omega = 1.4\text{ eV}$ соответствует минимальному значению щели с переносом заряда в $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ [18] и наблюдается, если диэлектрическое состояние образцов вместо системы плоскостей (001) представлено системой плоскостей (111) [17]. Однако при больших расстояниях от мишени в спектрах остается лишь полоса, центрированная при $\hbar\omega = 1.75\text{ eV}$ (рис. 3, *c*).

Полная концентрация диэлектрических кластеров достигает 2.5–3%. При этом следует отметить важную в практическом отношении особенность: максимальное соотношение концентраций металлических и диэлектрических кластеров, $C_{met}/C_{ins} \approx 1$, при данном режиме распыления мишени реализуется при $L = 6.5 \pm 0.1\text{ см}$.

Заключение. На примере пленок $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ показано, что кластерообразование в лазерной плазме является характерной чертой метода импульсного лазерного осаждения тонких пленок, даже если для этого не создаются особые условия. Результаты исследований могут представ-

лять интерес для нанотехнологии при работе с многокомпонентными химическими соединениями, обладающими сложной структурой.

Работа частично поддержана грантом Польского правительства № 202 058 32/1202.

Список литературы

- [1] *Нагаев Э.Л.* // ФТТ. 1998. Т. 40. В. 11. С. 2069–2073.
- [2] *Dagotto E.* // Science. 2005. V. 309. N 5732. P. 257–262.
- [3] *Окунев В.Д., Самойленко З.А., Szymczak R., Lewandowski S.J.* // ЖЭТФ. 2005. Т. 125. В. 1. С. 150–167.
- [4] *Каган М.Ю., Кугель К.И.* // УФН. 2001. Т. 171. N 6. С. 577–596.
- [5] *Okunev V.D., Szymczak R., Baran M., Szymczak H., Gierlowski P.* // Phys. Rev. B. 2006. V. 74. N 1. 014404 (P. 1–12).
- [6] *Coe J.M.D., Viret M., von Molnar S.* // Adv. Phys. 1999. V. 48. N 2. P. 167–293.
- [7] *Okunev V.D., Samoilenko Z.A., Svistunov V.M., Abal'oshev A., Dynowska E., Gierlowski P., Klimov A., Lewandowski S.J.* // J. Appl. Phys. 1999. V. 85. N 10. P. 7282–7290.
- [8] *Wegner K., Piseri P., Tafreshi H., Milani P.* // J.Phys. D: Appl. Phys. 2006. V. 39. N 22. P. R439–R459.
- [9] *Okunev V.D., Samoilenko Z.A., Pafomov N.N., D'yachenko T.A., Plehov A.L., Szymczak R., Baran M., Szymczak H., Lewandowski S.J.* // Phys. Lett. A. 2005. V. 346. N 1–3. P. 232–242.
- [10] *Okunev V.D., Samoilenko Z.A., Abal'oshev A., Abal'osheva I., Gierlowski P., Klimov A., Lewandowski S.J.* // Phys. Rev. B. 2000. V. 62. N 1. P. 696–701.
- [11] *Okunev V.D., Samoilenko Z.A., Abal'oshev A., Gierlowski P., Klimov A., Lewandowski S.J.* // Appl. Phys. Lett. 1999. V. 75. N 13. P. 1949–1951.
- [12] *Singh R.K., Narayan J.* // Phys. Rev. B. 1990. V. 41. N 13. P. 8843–8859.
- [13] *Окунев В.Д., Пафомов Н.Н.* // Письма в ЖТФ. 1991. Т. 17. В. 9. С. 1–6.
- [14] *Окунев В.Д., Самойленко З.А.* // ФТТ. 1991. Т. 33. В. 10. С. 2811–2815.
- [15] *Еременко В.В., Самоваров В.Н., Свищев В.Н., Вакула В.Л., Либин М.Ю., Уютнов С.А.* // ФНТ. 2000. Т. 26. № 8. С. 739–754.
- [16] *Мотт Н., Дэвис Э.* Электронные процессы в некристаллических веществах. М.: Мир, 1982. Т. 1. 368 с.
- [17] *Окунев В.Д., Самойленко З.А., Исаев В.А., Klimov A., Lewandowski S.J.* // Письма в ЖТФ. 2002. Т. 28. В. 2. С. 12–20.
- [18] *Kakinuma K., Fueki K.* // Phys. Rev. B. 1997. V. 56. N 6. P. 3494–3507.