

05;06;07;12

Низкотемпературная электропроводность диэлектрических пленок YBaCuO и LaSrMnO , полученных методом импульсного лазерного осаждения

© В.Д. Окунев, Н.Н. Пафомов, А. Абалешев,
Х. Бельска-Левандовска, П. Герловски,
А. Климов, С. Левандовски

Донецкий физико-технический институт НАН Украины
Институт физики ПАН, Варшава
E-mail: okunev@host.dipt.donetsk.ua

Поступило в Редакцию 6 мая 2000 г.

Исследована электропроводность аморфных пленок YBaCuO и LaSrMnO , полученных методом импульсного лазерного распыления мишеней с металлической проводимостью. На температурных зависимостях сопротивления $R = R(T)$ при $T < T_{\text{crit}}$, где $T_{\text{crit}} = 160 \div 240$ К, обнаружены участки, на которых R не зависит от T . Природа явления связывается с проявлением квантово-размерных эффектов при превращении гранул малого размера в квантовые точки. В области $T < T_{\text{crit}}$ электропроводность системы определяется бесфононным туннелированием электронов с участием атомоподобных состояний, принадлежащих малым гранулам (кластерам) с металлической проводимостью в аморфной матрице.

В последние несколько лет наблюдается усиление интереса исследователей к манганатам типа LaSrMnO , обладающим гигантским магнито-сопротивлением, и увеличение потока публикаций, посвященных изучению механизма электропроводности этих соединений [1–7]. В недавней работе [5] опубликованы температурные зависимости сопротивления тонких пленок $\text{Pr}_{0.65}\text{Ca}_{0.35}\text{MnO}_3$, полученных методом импульсного лазерного осаждения. Эти зависимости, необычные для твердотельных объектов, имели в области температур $T < 130$ К стремящийся к нулю температурный коэффициент сопротивления. Опираясь на идеи Горькова [2,8] о возможности образования "туманной" или "капельной" фазы, авторы [5] представляют исследованные образцы в виде диэлектрической матрицы с металлическими включениями (ферромагнитные

кластеры малого размера в парамагнитной матрице). Наличие участков, на которых сопротивление образцов $R(T) = \text{const}$ ($\rho \approx 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$), связывается с магнитным упорядочением пленок при низких температурах.

Не подвергая сомнению интерпретацию представленных авторами [5] экспериментальных результатов, мы хотим обратить внимание на некоторые общие закономерности, выявляющиеся при исследовании электрических свойств диэлектрических пленок, полученных методом импульсного лазерного распыления мишеней с металлической проводимостью. Так, несколько ранее [9] нами уже сообщалось о наличии аналогичных участков на зависимостях $R(T)$ аморфных пленок YBaCuO (исследовались образцы с планарной геометрией электродов), содержащих нанокристаллические кластеры с металлическим спектром.

На рис. 1 показаны температурные зависимости сопротивления подобных пленок, полученных распылением мишени стехиометрического состава излучением эксимерного лазера (KrF, $\lambda = 248 \text{ nm}$, $\tau \approx 25 \text{ ns}$, $\Phi = 1.5 \text{ J/cm}^2$ [9]) при осаждении распыляемого вещества на стеклянные подложки при $T \simeq 300 \text{ K}$. Участки, на которых сопротивление не зависит от температуры, наблюдаются как для планарных образцов (кривые 1–3), так и для сэндвич-структур (кривая 4). Отсюда ясно, что наличие таких участков не связано с возможным шунтирующим влиянием границы раздела пленка–подложка или с поверхностными загрязнениями высокоомных слоев. Электропроводность пленок остается неизменной до $T = 4.2 \text{ K}$ (вставка к рис. 1). Без кристаллических кластеров зависимость R от T соответствует закону Мотта $R(T) \sim \exp[(T_0/T)^{1/4}]$ [10].

В дальнейшем, при исследовании электрических свойств высокоомных слоев LaSrMnO с аморфной структурой, полученных также методом импульсного лазерного распыления, мы вновь столкнулись с тем же явлением и практически в том же самом диапазоне температур. На рис. 2 приведены температурные зависимости сопротивления образцов, полученных распылением мишени одного из наиболее популярных составов $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1.2}\text{O}_3$ при различных температурах подложек из $\text{Nd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$. В интервале $T_s = 600 \div 650^\circ \text{C}$ наблюдается фазовый переход аморфное состояние–кристалл. Электропроводность пленок при этом возрастает на 5–9 порядков, в зависимости от температуры измерений. Температурная зависимость сопротивления пленки с кристаллической структурой имеет характерный для этого состояния максимум вблизи температуры Кюри [1–4,6,7]. Для нас в данном случае представляют

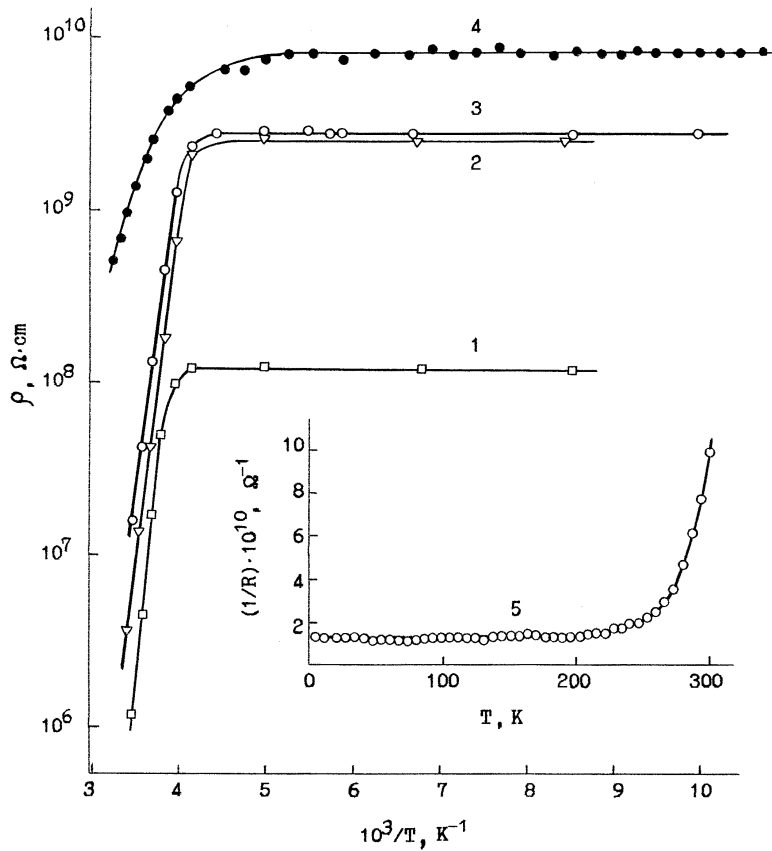


Рис. 1. Температурные зависимости сопротивления аморфных пленок YBaCuO , полученных распылением мишени $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. 1–3 — для образцов с планарной геометрией электродов; 4 — для структуры типа "сэндвич" ($\text{Ag}-a\text{-YBaCuO}-\text{Sr}$ -стекло) с площадью поперечного сечения $6 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2$. На вставке — температурная зависимость электропроводности сэндвич-структуры при низких температурах. Толщина пленок YBaCuO $l = 5 \cdot 10^{-5} \text{ cm}$ для сэндвич-структур и $2.5 \cdot 10^{-4} \text{ cm}$ для планарных образцов с расстоянием между электродами $l = 0.3 \text{ cm}$. Напряженность постоянного электрического поля при измерениях сопротивления: $3 \cdot 10^2 \text{ V/cm}$ для образцов с планарной геометрией электродов (кривые 1–3) и $2 \cdot 10^4 \text{ V/cm}$ при измерениях сэндвич-структур (кривые 4, 5).

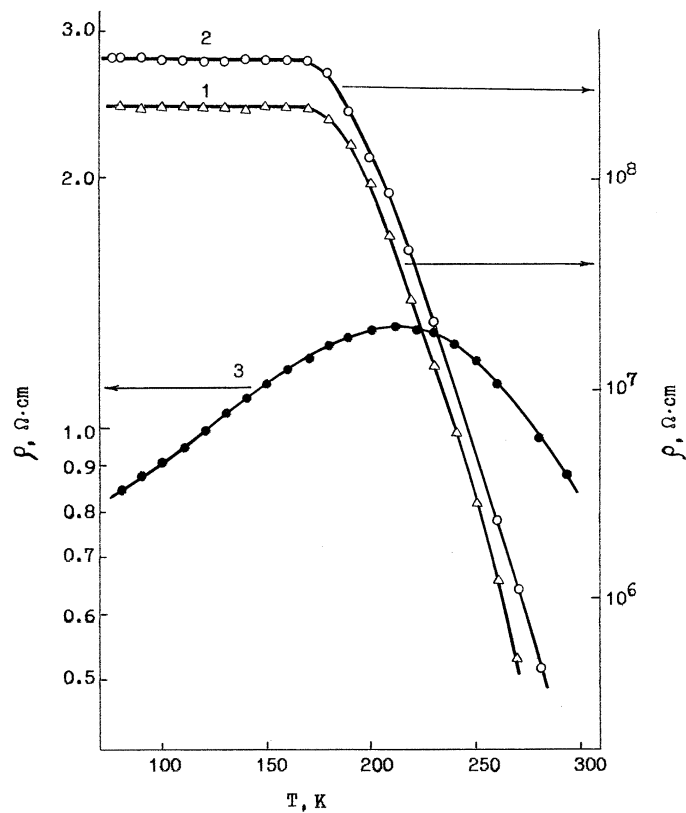


Рис. 2. Температурные зависимости сопротивления образцов LaSrMnO с планарной геометрией электродов. Температура роста пленок T_s , $^{\circ}\text{C}$: 1 — 550, 2 — 600, 3 — 650. Толщина пленок $l = 1 \cdot 10^{-5}$ см; расстояние между электродами 0.3 см. Напряженность постоянного электрического поля при измерениях сопротивления образцов: $1 \cdot 10^3$ В/см (кривые 1, 2) и 3.3 В/см (кривая 3).

интерес высокоомные образцы, полученные при низких температурах роста ($T_s = 550, 600^{\circ}\text{C}$), с участками $R(T) = \text{const}$. Температура перехода от состояния $R(T) = \text{const}$ к режиму активационной проводимости $T_{\text{crit}} \sim 160$ К несколько ниже по сравнению с пленками YBaCuO , для которых $T_{\text{crit}} = 180 \div 240$ К.

Во всех случаях, т. е. для трех различных металлооксидов (YBaCuO, PrCaMnO, LaSrMnO), участки $R(T) = \text{const}$ наблюдаются в диэлектрических пленках, полученных методом импульсного лазерного распыления. Причем, известно, что в диэлектрической матрице таких пленок содержатся включения (кристаллические кластеры) с металлической проводимостью. На наш взгляд, связь между появлением участков $R(T) = \text{const}$ и магнитным упорядочением в пленках PrCaMnO и LaSrMnO имеет косвенный характер, обусловленный влиянием магнитного упорядочения на переход кластеров в состояние с металлическим спектром. Магнитное состояние системы в целом большого значения не имеет. Следует также иметь в виду и то, что диэлектрические пленки различных составов получены с использованием мишеней с металлической проводимостью. Это важно, поскольку для данной техники получения пленок нанокристаллические кластеры с металлической проводимостью не обязательно формируются в самом лазерном факеле. Их природа может быть связана также со взрывным характером взаимодействия лазерного излучения высокой мощности с веществом и со вторичными процессами распыления мишени, обусловленными генерацией и распространением ударных волн [9], и тогда кластеры являются формой существования "осколков" мишени.

При выяснении механизма электропроводности пленок на участках $R(T) = \text{const}$ в первую очередь следует признать, что мы имеем дело с резко неоднородными системами, которые согласно установившейся классификации относятся к гранулированным металлам на диэлектрической стороне перехода диэлектрик–металл. Электрические свойства таких случайно неоднородных систем определяются процессами туннелирования электронов между металлическими гранулами, распределенными в диэлектрической среде. Как и во многих других твердотельных объектах, туннельные переходы зависят от температуры и происходят с участием фононов. Интенсивные исследования, выполненные в течение последних десятилетий [11–13], показывают, что сопротивление гранулированных сред изменяется с температурой, как правило, по закону

$$R(T) \sim \exp[(T_0/T)^{1/2}]. \quad (1)$$

Учитывая то, что участки $R(T) = \text{const}$ наблюдаются для трех материалов с различным структурным состоянием, различными магнитными и электрическими свойствами, мы приходим к выводу: единственно возможным механизмом электропроводности, способным обеспечить

$R(T) = \text{const}$, является туннелирование электронов между гранулами с металлической проводимостью, но без участия фононов. Это хорошо известный из курса квантовой механики классический механизм туннелирования с участием дискретных атомоподобных состояний. Такой спектр может реализоваться при превращении кластеров в квантовые точки. При пространственном ограничении носителей заряда во всех трех измерениях реализуется предельный случай размерного квантования, когда модификация электронных свойств материала наиболее выражена; идеальные квантовые точки обладают δ -образным энергетическим спектром, подобным спектру одиночного атома [14,15]. Действительно, участки, на которых ρ не зависит от T , наблюдаются только в случаях, когда рентгеноструктурные данные [9] показывают наличие соответствующих кластеров малых (\sim несколько десятков Ангстрем) размеров. Ранее [9] нами были уже получены доказательства влияния эффектов размерного квантования в кластерах с металлической проводимостью на оптические свойства аморфных пленок YBaCuO. Использование квантово-размерных эффектов во многом определяет современные тенденции в развитии полупроводниковой электроники [14,15]. Расстояние между уровнями размерного квантования определяется размером кластеров d и плотностью состояний на уровне Ферми $N(0)$ [12]:

$$\Delta \approx [d^3 N(0)]^{-1}. \quad (2)$$

В малых гранулах размером 10–40 Å из обычных металлов типа Au, Ni, Pt, W расстояние между уровнями размерного квантования не превышает нескольких десятков meV [17], и в исследуемом интервале температур ($4.2 < T < 300$ К) возможны туннельные переходы с термической активацией электронов на различные уровни энергии. В нашем случае гранулы лишь формально относятся к металлам, представляя собой, скорее, сильно вырожденные полупроводники с металлической проводимостью [18,19]. Плотность состояний на уровне Ферми и концентрация свободных дырок могут быть на 1–2 порядка ниже по сравнению с нормальными металлами. Кроме этого, значительное уменьшение концентрации носителей и соответственно плотности состояний на уровне Ферми возможно еще из-за захвата дырок поверхностными состояниями [9]. Расстояние между уровнями здесь на порядок или более может превышать Δ в гранулах из классических металлов.

В работах [16,17] уже были предприняты попытки расчета электропроводности гранулированных металлов при использовании дискретно-

го характера энергетического спектра гранул малых размеров, с целью снять искусственные ограничения параметров системы, связанные, главным образом, с предположением о постоянстве соотношения между размерами гранул и расстоянием между ними [11] при выводе формулы (1). Однако в работе [13] показано, что для получения зависимости (1) достаточно иметь сильный разброс гранул (при одинаковом размере гранул могут реализоваться переходы без участия фононов).

Туннельные переходы, очевидно, будут зависеть от соотношения между тепловой энергией, расстоянием между уровнями размерного квантования Δ и зарядовой энергией E_c . Известно [11–13], что

$$E_c \approx e^2/\varepsilon d. \quad (3)$$

Δ возрастает с уменьшением размера гранул по закону $\sim 1/d^3$, в то время как $E_c \sim 1/d$ растет существенно медленнее. Поэтому при малых d могут выполняться не только совершенно необходимые для этого случая неравенства $\Delta \gg kT$, $E_c \gg kT$, но и условие $\Delta \gg E_c$. Отсюда следует, что при $T < T_{\text{crit}}$ электропроводность системы, обусловленная туннелированием электронов с участием атомоподобных состояний, принадлежащих малым кластерам с металлической проводимостью, не будет зависеть от температуры. Определенный вклад здесь, по-видимому, могут давать эффекты, обусловленные резонансным туннелированием электронов с участием кластеров предельно малых размеров и локализованных состояний матрицы [20]. Фононный спектр кластеров также квантован [21], что еще более затрудняет туннельные переходы с участием фононов. Однако с повышением температуры, когда тепловая энергия становится сопоставимой с расстоянием между различными уровнями квантовых точек, энергетический спектр становится квазидискретным ($\Delta \approx kT$), и мы переходим к режиму термически активированной проводимости.

Список литературы

- [1] Нагаев // УФН. 1996. Т. 166. № 8. С. 833–858.
- [2] Горьков Л.П. // УФН. 1998. Т. 168. № 6. С. 665–671.
- [3] Urushibara A., Moritomo Y., Arima T., Asamitsu A., Kido G., Tokura Y. // Phys. Rev. B. 1995. V. 51. N 20. P. 14103–14109.
- [4] Карькин А.Е., Шулятев Д.А., Арсенов А.А., Черепанов В.А., Филонова Е.А. // ЖЭТФ. 1999. Т. 116. № 2. С. 671–683.

- [5] Прохоров В.Г., Каминский Г.Г., Флис В.С., Янг Пак Ли // ФНТ. 1999. Т. 25. № 10. С. 1060–1066.
- [6] Березин В.А., Николайчик В.И., Волков В.Т., Горбатов Ю.Б., Левашов В.И., Клименко Г.Л., Тулин В.А., Матвеев В.Н., Ходос И.И. // Письма в ЖТФ. 1999. Т. 25. В. 10. С. 42–50.
- [7] Горбенко О.Ю., Демин Р.В., Кауль А.Р., Королева Л.И., Шимчак Р. // ФГТ. 1998. Т. 40. № 2. С. 290–294.
- [8] Горьков Л.П., Сокол А.В. // Письма в ЖЭТФ. 1987. Т. 46. № 7. С. 333–336.
- [9] Okunev V.D., Samoilenko Z.A., Svistunov V.M., Abal'oshev A., Dynowska E., Gierłowski P., Klimov A., Lewandowski S.J. // J. Appl. Phys. 1999. V. 85. N 10. P. 7282–7290.
- [10] Окунев В.Д., Пафомов Н.Н. // Письма в ЖТФ. 1991. Т. 17. В. 17. С. 1–6.
- [11] Sheng P., Abeles B., Arie Y. // Phys. Rev. Lett. 1973. V. 31. N 1. P. 44–47.
- [12] Белевцев Б.И., Комник Ю.Ф., Фомин А.В. // ФНТ. 1986. Т. 12. № 8. С. 821–831.
- [13] Мейлихов Е.З. // ЖЭТФ. 1999. Т. 115. № 4. С. 1484–1496.
- [14] Алфёров Ж.И. // ФТП. 1998. Т. 32. № 1. С. 3–18.
- [15] Леденцов Н.Н., Устинов В.М., Щукин В.А., Копьев П.С., Алфёров Ж.И., Бимберг Д. // ФТП. 1998. Т. 32. № 4. С. 385–410.
- [16] Šimánek E. // Solid State Commun. 1981. V. 40. N 11. P. 1021–1023.
- [17] Mostefa M., Olivier G. // J. Phys. C: Solid State Phys. 1985. V. 18. N 1. P. 93–99.
- [18] Gang Yu, Alan J. Heeger // Int. J. Mod. Phys. B. 1993. V. 7. N 22. P. 3751–3815.
- [19] Okunev V.D., Samoilenko Z.A., Abal'oshev A., Gierłowski P., Klimov A., Lewandowski S.J. // Appl. Phys. Lett. 1999. V. 75. N 13. P. 1949–1951.
- [20] Иогансен Л.В. // ЖЭТФ. 1963. Т. 45. № 2. С. 207–213.
- [21] Тавгер Б.А., Демиковский В.Я. // УФН. 1968. Т. 96. № 1. С. 61–86.