

05;06;12

Квантовые точки в пленках $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ с тетрагональной структурой

© В.Д. Окунев, З.А. Самойленко, В.А. Исаев,
A. Klimov, S.J. Lewandowski

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

Поступило в Редакцию 4 июня 2001 г.

Представлены свидетельства наличия кластеров с металлической проводимостью в эпитаксиальных пленках $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ с тетрагональной структурой ($x < 0.4$). Несмотря на диэлектрическое состояние образцов, в их оптических спектрах выявляются области поглощения свободными носителями заряда. Наличие металлических кластеров, которые при низких температурах превращаются в квантовые точки, ответственные за участки $\rho(T) = \text{const}$ на температурных зависимостях сопротивления, подтверждается данными рентгеноструктурного анализа. Процесс кластерообразования усиливается при воздействии на образцы лазерным излучением (KrF) высокой мощности.

В недавно опубликованных работах [1–3] сообщалось о наличии участков $\rho \cong \rho(T) = \text{const}$ при $T < T_{\text{crit}} = 130\text{--}240$ К на температурных зависимостях сопротивления диэлектрических пленок YBaCuO , PrCaMnO и LaSrMnO , полученных методом импульсного лазерного осаждения и содержащих кластеры малых размеров с металлической проводимостью. В соответствии с выводами работы [3], в основе наблюдаемого явления лежат эффекты размерного квантования [4,5]: в случае предельно малых (\sim нескольких nm) размеров кластеров последние превращаются в квантовые точки с атомоподобным спектром, а система таких туннельно связанных точек ответственна за эффект $\rho(T) = \text{const}$ при низких температурах.

Для YBaCuO эффект $\rho(T) = \text{const}$ наблюдался в аморфных пленках. В данной работе представлены результаты первых экспериментов по созданию подобных кластеров в кристаллических пленках YBaCuO . Предпочтение было отдано слоям $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ с тетрагональной структурой при $x > 0$. В отличие от аморфных пленок YBaCuO ,

в которых металлические кластеры формируются в неупорядоченной (диэлектрической) среде [1,6], здесь образование подобных кластеров связано с локальной перестройкой кристаллической структуры при изменении содержания кислорода. Очевидно, что кластерообразование можно усилить внешними воздействиями, например коротковолновым лазерным излучением высокой мощности, способным влиять на атомный порядок образцов [7]. Поскольку наибольшей устойчивостью обладают стехиометрические составы с $x = 0$ и $x = 7.0$ [8], то при воздействии лазерного излучения на образцы следует ожидать фазовый распад системы на диэлектрическую (матричную) и металлическую (кластерную) составляющие: $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x} \Rightarrow (1-C_m)\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.0} + C_m\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, где C_m — концентрация металлической фазы.

Пленки были получены методом импульсного лазерного осаждения [9] при использовании эксимерного лазера (KrF, $\tau = 25$ ns, $1.5\text{--}2.5$ J/cm², мишени $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$) на подложках LaAlO_3 при $T_s = 780^\circ\text{C}$ и давлении кислорода ~ 280 mTorr с последующим отжигом в вакууме (0.1–1) mTorr при 500°C в течение 15–30 min. Облучение осуществлялось тем же лазером, но при плотностях энергии $\Phi = 0.1$ J/cm², что в 3.5–4 раза ниже порога распыления YBaCuO [10].

Типичный спектр оптического пропускания образцов представлен кривой 1 на рис. 1. Не обсуждая особенности спектра в коротковолновой области, следует отметить отсутствие участка, связанного с поглощением свободными носителями заряда при $\hbar\omega < 1.2$ eV, который всегда есть в спектрах сверхпроводящих слоев YBaCuO [9] (кривая 2). Он появляется лишь после лазерного облучения (кривая 3, рис. 1), способствующего фазовому разделению и развитию неоднородностей [7]. Одновременно наблюдаются увеличение прозрачности образцов в исследуемом спектральном интервале и рост их сопротивления (в 10–20 раз при $T = 300$ K).

Совершенствование системы кластеров с металлической проводимостью при лазерном облучении подтверждают рентгеноструктурные исследования. В исходных пленках основные отражения на дифракционных картинах (рис. 2, *a*) представляют семейства плоскостей (11 l), характеризующих диэлектрическое состояние YBaCuO [9], а после облучения наблюдается совершенствование структуры кластеров с металлической проводимостью, формирующихся преимущественно с участием семейства плоскостей типа (00 l) (рис. 2, *b*). Вместо трех отражений от плоскостей (001), ответственных за проводимость и сверхпроводимость

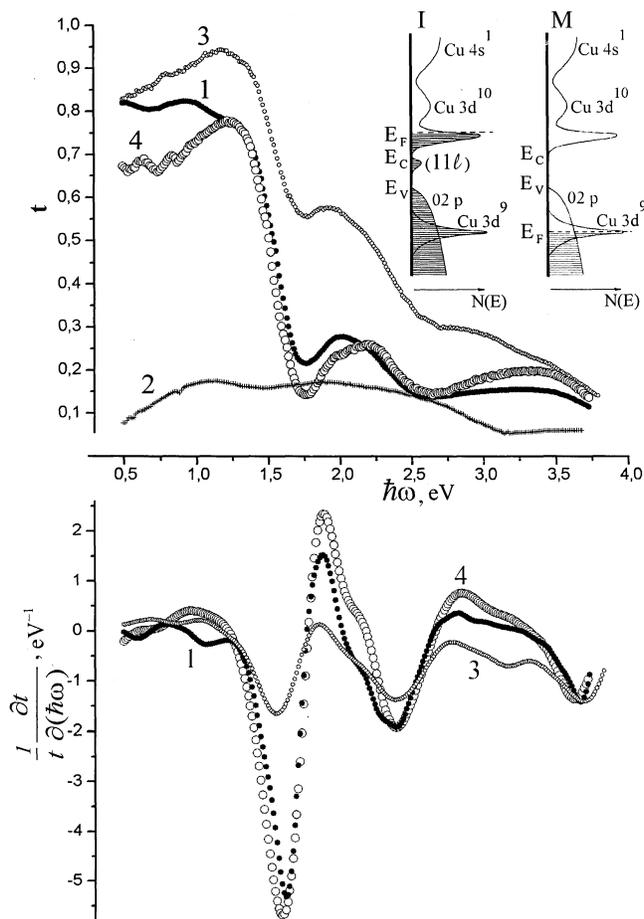


Рис. 1. Спектры оптического пропускания пленок $t = t(\hbar\omega)$ и их производные $1/t \partial t / \partial(\hbar\omega)$: 1 — образца с тетрагональной структурой и низкой концентрацией кислорода; 2 — эпитаксиальной пленки с орторомбической структурой и $T_{co} = 90.6$ К; 3 — пленки с тетрагональной структурой после лазерного облучения (20 импульсов 0.1 J/cm^2); 4 — пленки с тетрагональной структурой и повышенной концентрацией кислорода. На вставке: модели плотности состояний для основной диэлектрической матрицы пленок (I) и металлических кластеров (M).

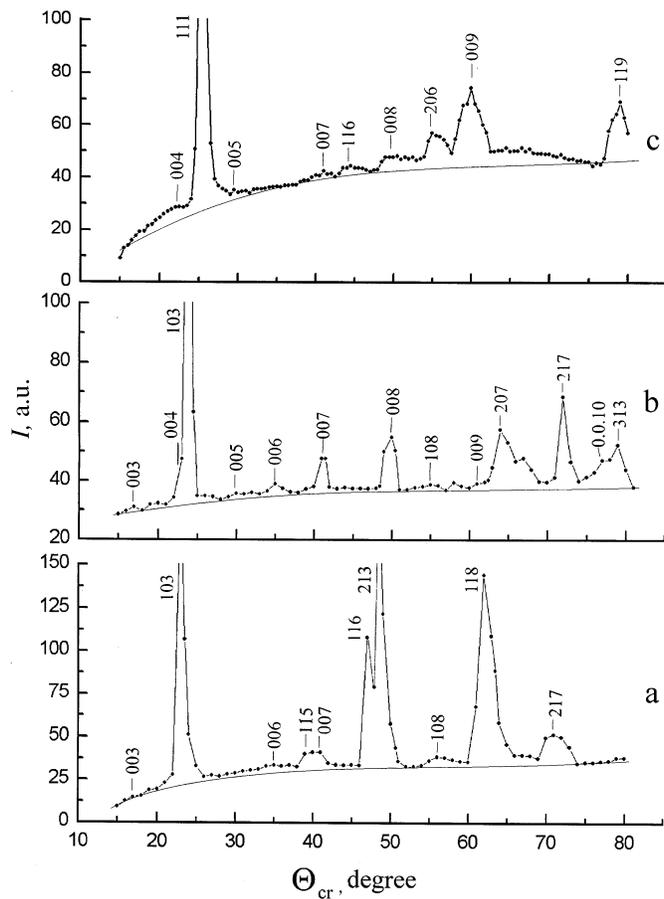


Рис. 2. Рентгеновские дифракционные картины пленок.

ВТСП и проявляющихся в виде диффузных максимумов над фоном, в облученном образце присутствуют восемь отражений. Доля объема, занимаемая кластерами с металлической проводимостью (по отражениям (005) и (006)), увеличивается от 1.6 до 2.4%, а средний размер (R) кластеров такого типа возрастает от 8 до 12 nm.

Развитие системы металлических кластеров приводит к разупорядочиванию структуры образцов. Это сопровождается размытием плотности состояний и хорошо заметно по поведению функции $1/t \partial t / \partial (\hbar\omega)$. В соответствии с определением коэффициента оптического пропускания $t = I/I_0 = f(R) \exp(-\alpha d)$, где I_0 и I — интенсивности падающего и прошедшего излучения, $f(R)$ — функция, зависящая от коэффициента отражения R (в простейшем случае $f(R) = (1 - R)$), α — коэффициент поглощения и d — толщина пленки. Считая $f(R)$ мало меняющейся по сравнению с изменением α , для функции $1/t \partial t / \partial (\hbar\omega)$ можно записать:

$$1/t \partial t / \partial (\hbar\omega) \cong -d \partial \alpha / \partial (\hbar\omega), \quad (1)$$

где коэффициент поглощения α прямо связан с плотностью состояний, участвующих в оптических переходах [11]. На рис. 1 видно, что при облучении амплитуды изменения функции $1/t \partial t / \partial (\hbar\omega)$, характеризующие градиенты в изменении плотности состояний, существенно уменьшаются. Нетрудно показать, что в области поглощения свободными носителями заряда, в классическом приближении, при использовании известных соотношений [1,7,9,11]

$$1/t \partial t / \partial (\hbar\omega) \sim K_1 + K_2 d p C_m (\hbar\omega)^{-3}, \quad (2)$$

где K_1 и K_2 — постоянные, p — концентрация дырок. Используя это приближение, было найдено, что концентрация металлической фазы C_m в исходной пленке составляет менее 0.5%, увеличиваясь до 1.1% после облучения. Если кластеры являются трехмерными образованиями, то расстояние между квантовыми точками можно определить по формуле [12,13]

$$l = R(C_m^{-1/3} - 1). \quad (3)$$

Для $C_m = 0.011$ при размерах кластеров $R = 8-12$ nm расстояние между ними составляет 28–42 nm. Вероятность туннельных переходов между кластерами в этом случае незначительна [14–16], и сопротивления образцов при низких температурах оказались слишком велики для проведения измерений и наблюдения участка $\rho(T) = \text{const}$ (измерения удалось осуществить лишь в диапазоне $T > 50$ K).

С повышением содержания кислорода средняя электропроводность пленок увеличивается (в наших экспериментах примерно на порядок при $T = 300$ K), а участки в спектрах пропускания, обусловленные поглощением свободными носителями заряда, наблюдаются уже в исходных

образцах (кривая 4 на рис. 1). Значение $C_m = 3.9\%$ (3.1% по рентгеновским данным), т.е. почти в 4 раза выше, а величина пропускания t ниже практически во всем спектральном интервале по сравнению с менее легированным образцом. В то же время амплитуды изменения $1/t \partial t / \partial(\hbar\omega)$ практически одинаковы (рис. 1). Из особенностей в спектрах следует наличие краевого пика в зоне проводимости (модели плотности состояний приведены на вставке к рис. 1). Минимум при энергии $\sim 3.4 \text{ eV}$ приходится на псевдощель между зонами $\text{Cu}3d^{10}$ и $\text{Cu}4s^1$. Дальнейшее увеличение плотности состояний и уменьшение пропускания с ростом $\hbar\omega$ при $\hbar\omega > 3.4 \text{ eV}$, по-видимому, уже связаны с вкладом состояний $\text{Cu}4s^1$ в оптическое поглощение.

В соответствии с рентгеноструктурными данными средний размер кластеров $(00l)$ меньше, чем в предыдущем случае, и составляет около 6 nm (при росте их количества в несколько раз). Кроме этого, вместо трех типов плоскостей семейства $(00l)$ их число увеличивается до 5 (рис. 2, c). Для $C_m = 3.9\%$ $l = 11-12 \text{ nm}$ при $R = 6 \text{ nm}$. Экспоненциальный рост вероятности туннельных переходов с уменьшением l приводит к снижению сопротивления при низких температурах, что позволяет наблюдать участок $\rho(T) \cong \text{const}$ при $T < 20 \text{ K}$ (рис. 3).

Теории рассматриваемого эффекта пока нет, однако в соответствии с данными, приведенными на рис. 3, можно предполагать, что величина T_{crit} связана с переходом кластеров с квазинепрерывным спектром в квантовые точки. При $T < T_{\text{crit}}$ (как видно на рис. 3, $T_{\text{crit}} = 20 \text{ K}$) сопротивление образцов определяется туннелированием носителей заряда по системе квантовых точек, а $\rho(T) \cong \text{const}$. Приравнивая к $T_{\text{crit}} = 1.7 \cdot 10^{-3} \text{ eV}$ и расстояние между уровнями размерного квантования Δ , можно оценить размер кластеров R :

$$KT_{\text{crit}} \cong \Delta = [R^3 N(E_F)]^{-1} \cong [R^3 p / E_F]^{-1}, \quad (4)$$

где E_F — энергия Ферми и p — концентрация дырок. Откуда для $p = 1 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ находим $R = 4 \text{ nm}$, что несколько выше среднего размера кластеров в аморфных пленках YBaCuO [1], в которых $T_{\text{crit}} = 160-240 \text{ K}$. Однако, поскольку ширина слоя пространственного заряда у поверхности кластеров (слой, обедненный свободными дырками) $w \sim (1/p)^{1/2}$ составляет около 1 nm [1], то полученное значение R следует увеличить до 6 nm , что соответствует данным рентгеноструктурных исследований. Из примерно двух десятков свободных дырок $2/3$ их

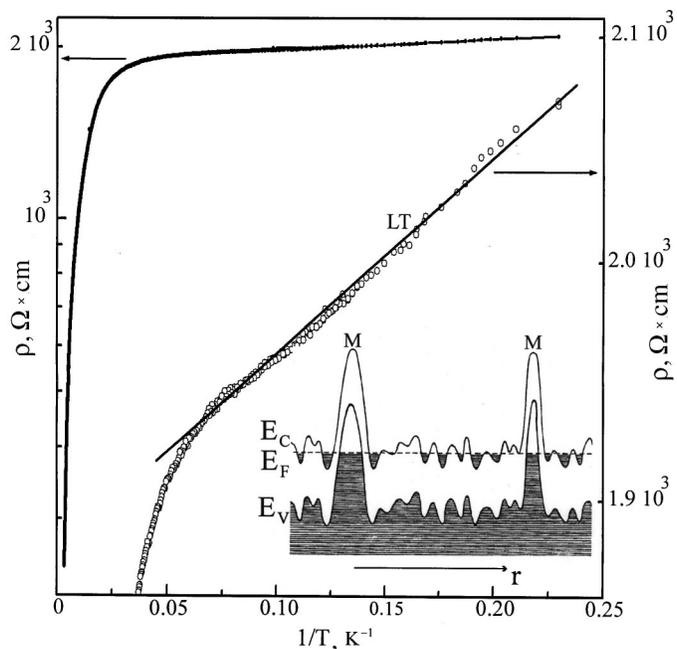


Рис. 3. Температурная зависимость удельного сопротивления пленки с повышенной концентрацией кислорода. На вставке: зонная энергетическая диаграмма диэлектрической пленки $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ с металлическими кластерами. E_C — край зоны проводимости, E_V — край валентной зоны; M — кластеры с металлической (дырочного типа) проводимостью.

приходится на обедненный слой. В связи с этим уменьшение размера кластеров до 3–4 nm, характерного для аморфных пленок [1,7], может иметь катастрофическое влияние на концентрацию свободных дырок в кластерах, объясняя тем самым большую разницу по T_{crit} между этими двумя типами образцов. Малые размеры кластеров в аморфных слоях, сопоставимые с удвоенным значением w , приводят к значительному уменьшению концентрации дырок в приповерхностных слоях кластеров и влиянию квантово-размерных эффектов на оптические спектры образцов уже при комнатной температуре [1].

Несмотря на выполнение приблизительного равенства $\rho(T) \cong \text{const}$, из приведенного рис. 3 видно, что, в отличие от аморфных пленок, слабая зависимость ρ от T остается здесь и при низких температурах. Это отчетливо проявляется на кривой LT — на зависимости ρ от T при $T < 30$ К, показанной в более подробном масштабе. В диапазоне температур от 300 до 20 К значения локальной энергии активации $\delta\varepsilon$, определяемой общепринятым образом как $\delta\varepsilon = \partial \ln n\rho / \partial (kT^{-1})$ [17], изменяются от 0.35 до $4 \cdot 10^{-4}$ eV, приобретая в интервале $4.2 \text{ К} < T < 13 \text{ К}$ необычайно низкое и весьма странное значение $\delta\varepsilon = 9.6 \cdot 10^{-5}$ eV, что в 4 раза ниже значения kT при 4.2 К и в 12 раз — при 13 К. Наиболее вероятной причиной этого мы считаем наличие "хвостов" от механизмов электропроводности, связанных с термической активацией, действие которых при низких температурах шунтируется проводимостью по системе туннельно связанных квантовых точек. Следует отметить, что $\delta\varepsilon = 9.6 \cdot 10^{-5}$ eV соответствует энергии электромагнитного кванта $\hbar\omega$ в СВЧ-области (сантиметровый диапазон, длина волны $\lambda = 1.3$ см), что открывает новые возможности для исследования природы изучаемого явления.

Данная работа была частично поддержана грантом \dot{i} PBZ-KBN-013/T08/19 правительства Польши.

Список литературы

- [1] Okunev V.D., Samoilenko Z.A., Svistunov V.M. et al. // J. Appl. Phys. 1999. V. 85. N 10. P. 7282–7290.
- [2] Прохоров В.Г., Каминский Г.Г., Флис В.С., Янг Пак Ли // ФНТ. 1999. Т. 25. В. 10. С. 1060–1066.
- [3] Окунев В.Д., Пафомов Н.Н., Абалешев А. и др. // Письма в ЖТФ. 2000. Т. 26. В. 20. С. 20–27.
- [4] Алферов Ж.И. // ФТП. 1998. Т. 32. В. 1. С. 3–18.
- [5] Леденцов Н.Н., Устинов В.М., Щукин В.А. и др. // ФТП. 1998. Т. 32. В. 4. С. 385–410.
- [6] Смирнов Б.М. // УФН. 2000. Т. 170. В. 5. С. 495–534.
- [7] Okunev V.D., Samoilenko Z.A., Abal'oshev A. et al. // Phys. Rev. B. 2000. V. 62. P. 696–701.
- [8] Швейкин Г.П., Губанов В.А., Фотиев А.А., Базуев Г.В., Евдокимов А.А. Электронная структура и физико-химические свойства высокотемпературных сверхпроводников. М.: Наука, 1990. 239 с.

- [9] *Okunev V.D., Samoilenko Z.A., Abal'oshev A.* et al. // *Appl. Phys. Lett.* 1999. V. 75. N 13. P. 1949–1951.
- [10] *Singh R.K., Narayan J.* // *Phys. Rev. B.* 1990. V. 41. N 13. P. 8843–8859.
- [11] *Смит Р.* Полупроводники.
- [12] *Okunev V.D., Rafomov N.N., Svistunov V.M.* et al. // *Physica. C.* 1996. V. 262. N 1&2. P. 75–80.
- [13] *Окунев В.Д., Дьяченко Т.А.* // *ФНТ.* 1996. Т. 22. № 11. С. 1252–1256.
- [14] *Xu Y., Matsuda A., Beasley M.R.* // *Phys. Rev. B.* 1990. V. 42. N 2. P. 1492–1495.
- [15] *Xu Y., Ephron D., Beasley M.R.* // *Phys. Rev. B.* 1995. V. 52. N 4. P. 2843–2859.
- [16] *Yoshida J., Nagano T., Hashimoto T.* // *J. Low Temp. Phys.* 1997. V. 106. N 3/4. P. 327–332.
- [17] *Окунев В.Д., Пафомов Н.Н.* // *ЖЭТФ.* 1999. Т. 116. В. 1. С. 276–298.