

Управление электронным спектром квазиодномерного проводника $K_{0.3}MoO_3$ с помощью микроконтакта

А. А. Синченко, В. Я. Покровский*¹⁾, С. Г. Зыбцев*

Московский государственный инженерно-физический институт, 115409 Москва, Россия

* Институт радиотехники и электроники РАН, 103907 Москва, Россия

Поступила в редакцию 3 июля 2001 г.

Вблизи точечного контакта к пайерлсовскому квазиодномерному проводнику $K_{0.3}MoO_3$ при приложении электрического поля наблюдается изменение проводимости, связанное с сильной локальной деформацией волны зарядовой плотности в запиннированном состоянии. При этом удается варьировать уровень химического потенциала в широком диапазоне значений, изменяя проводимость с n -типа на p -тип. Предложенная методика позволяет определять локальное положение уровня химического потенциала при различных температурах; в частности, объясняется низкотемпературная аномалия в проводимости.

PACS: 71.25.Tn, 71.45.Lg, 73.20.Mf, 73.40.Ns

В квазиодномерных проводниках ниже температуры пайерлсовского перехода, T_P , электроны конденсируются в волну зарядовой плотности (ВЗП) [1]. В области электрических напряжений ниже порогового для начала движения ВЗП, V_T , электронные свойства квазиодномерных проводников хорошо описываются полупроводниковой моделью ВЗП ([2] и ссылки в ней). Суть модели состоит в том, что транспортные свойства при неподвижной ВЗП определяются электронными и дырочными возбуждениями через пайерлсовскую щель 2Δ , а заряд квазичастиц $p-n$ изменяется при изменении волнового вектора ВЗП, q : $q - q(T=0) = \frac{1}{\pi}(p-n)$. В рамках этой модели удастся объяснить поведение проводимости, термоэдс, и коэффициента Холла в зависимости от температуры, а также гистерезис этих величин, связанный с деформацией ВЗП [2]. Эта деформация δq , то есть отклонение q от равновесного значения, может быть вызвана температурной предысторией и электрическим полем. Гистерезис связан с тем, что для изменения волнового вектора, q , ВЗП должна разорваться в каком-то слабом месте с тем, чтобы родился или уничтожился 1 период ВЗП, то есть произошло проскальзывание фазы (ПФ). Для этого необходимо растянуть или сжать ВЗП до критической величины, которую удобно характеризовать сдвигом уровня химического потенциала, ζ . Как правило, критический сдвиг химического потенциала составляет величину в пределах нескольких миллиэлектронвольт, то есть существенно меньше kT (k – постоянная Больцмана): при больших деформациях происходит ПФ ВЗП, то есть релакса-

ция метастабильного состояния. Соответственно, наблюдаемый гистерезис сопротивления $\delta R/R \lesssim 50\%$.

При приложении к образцу пайерлсовского проводника электрического поля $\lesssim E_T$ вблизи контактов с подводящим проводником происходит деформация ВЗП; при дальнейшем увеличении поля около контактов образуются центры ПФ, и начинается движение ВЗП. Как было сказано выше, в случае контактов большой площади приконтактный сдвиг химического потенциала незначителен ($< kT$). Иная ситуация может возникнуть вблизи микроконтакта. Проведем грубую оценку. Пусть размер микроконтакта $a \sim 100 \text{ \AA}$, значит, такого же порядка может быть и длина области деформации ВЗП, так как электрическое поле локализовано в области с характерным размером $\sim a$ [3]. При ПФ изменение q можно оценить как $\delta q = 2\pi/a$, а соответствующую величину $\delta\zeta_{2\pi}$ легко оценить, зная температурную зависимость сопротивления $R(T)$: $\delta\zeta_{2\pi} \approx \delta q(d\zeta/dq) \approx \approx kT(\delta q/q)(R(T)/R(300 \text{ K}))$ [4], что для типичных пайерлсовских проводников, таких как $K_{0.3}MoO_3$, во много раз превышает kT при всех температурах, за исключением области вблизи T_P . Таким образом, даже единичный акт ПФ сдвигает²⁾ химический потенциал на большую величину. Это значит, что ПФ не произойдет ранее, чем сдвиг химического потенциала достигнет хотя бы половины $\delta\zeta_{2\pi}$. В противном случае возникла бы деформация ВЗП противоположного знака еще

²⁾ Сдвиг химического потенциала мог бы быть несколько меньше, если бы ПФ происходило в виде крипа дислокационной петли в ВЗП. Однако при размере контакта $\sim 100 \text{ \AA}$ число цепочек ВЗП, попадающих в контакт, порядка 10, и о дислокации говорить не имеет смысла.

¹⁾ e-mail: pok@mail.cplire.ru

большой величины. Значит можно предположить, что в области точечного контакта достаточно малой площади можно получить очень большую деформацию ВЗП и сдвиг химпотенциала при неподвижной ВЗП. В работе [5] проводилось исследование характеристик точечных контактов $\text{Cu-K}_{0.3}\text{MoO}_3$. Полученные асимметричные зависимости дифференциального сопротивления от напряжения действительно указывали на деформацию ВЗП вблизи контакта. Однако достаточно большой диаметр исследованных контактов, соответствующий дифференциальному сопротивлению $R_d(0) \lesssim 10^3$ Ом, приводил к тому, что ПФ происходило уже при малых напряжениях, что проявлялось на зависимостях $R_d(V)$ в виде резкого уменьшения сопротивления и возрастания шумов.

В настоящей работе, с целью детального изучения локальной деформации ВЗП и экспериментальной проверки применимости модели [2], предпринята попытка исследования высокоомных точечных контактов нормального металла (Cu) с монокристаллами голубой бронзы, $\text{K}_{0.3}\text{MoO}_3$, типичного квазиодномерного проводника с ВЗП, в котором пайерлсовский переход происходит при $T_P = 180$ К. По сравнению с другими квазиодномерными проводниками кристаллы голубой бронзы отличаются относительно большими размерами, что облегчает приготовление к ним точечных контактов, в том числе для пропускания тока вдоль цепочек. В качестве нормальных электродов в настоящей работе использовались электрохимически заточенные медные проволоки диаметром 50 и 75 мкм. Радиус закругления игл не превышал 1 мкм. Точечные контакты образовывались непосредственно при низкой температуре с помощью прецизионной механической системы передачи движения. Диаметр контакта a оценивался по величине его сопротивления R с помощью формулы Шарвина [6]: $R \approx \rho l/a^2$, где $\rho = 0.2$ Ом·см – удельное сопротивление $\text{K}_{0.3}\text{MoO}_3$ при $T = 77$ К, а $l = 10$ нм – длина свободного пробега [1]. Были получены и исследованы контакты с сопротивлением до нескольких сотен килоом при $T = 78$ К, то есть $d \lesssim 100$ Å. К сожалению, получение температурных зависимостей для таких контактов оказалось очень затруднительным из-за их низкой стабильности, особенно при изменении температуры.

На рис.1 показаны несколько типичных зависимостей сопротивления $R \equiv V/I$ от напряжения, V , приложенного к различным точечным контактам при $T = 78$ К. Контакты создавались на торце образца, то есть ток протекал вдоль проводящих цепочек. В отличие от контактов, исследованных в [5], измене-

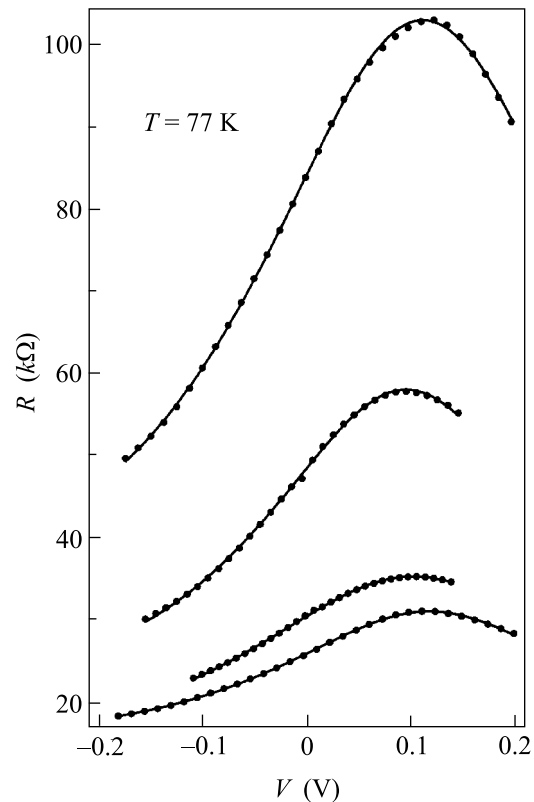


Рис.1. Зависимости сопротивления нескольких микроконтактов $\text{Cu-K}_{0.3}\text{MoO}_3$ от напряжения, приложенного к микроконтакту. Точки – эксперимент, сплошные кривые – приближение по формуле (1)

ние сопротивления $R(V)$ (рис.1) происходит плавно, то есть ВЗП остается неподвижной во всем диапазоне приложенных напряжений. На всех кривых при $V = V_0 > 0$ наблюдается максимум сопротивления. Величина V_0 при изменении диаметра контакта и температуры колебалась в пределах 60–110 мВ; систематического изменения $V_0(T)$ в диапазоне 77–84 К мы не наблюдали. Кривые, подобные приведенным, получались только при протекании тока в контакте строго вдоль цепочек, то есть когда контакт создавался на сколе образца, строго перпендикулярном цепочкам.

Чтобы выяснить, как соотносится наблюдаемая проводимость со свойствами объемных кристаллов, мы измерили температурную зависимость объемного сопротивления образца $\text{K}_{0.3}\text{MoO}_3$ из этой же партии. На рис.2 сплошной линией показана зависимость $R_v(T)$ для объемного кристалла из той же партии, а темными кружками – $R(0)$ для стабильного микроконтакта, на котором удалось провести измерения при нескольких температурах. Величина со-

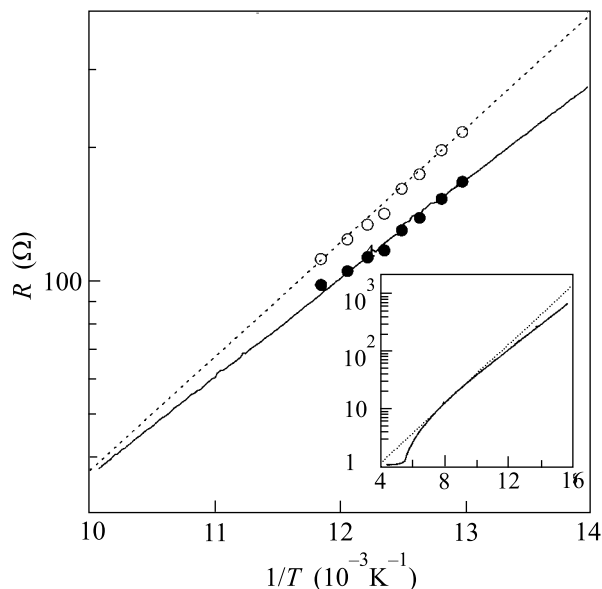


Рис.2. Зависимости сопротивления от обратной температуры для объемного монокристалла (сплошная линия), а также для стабильного микроконтакта при $V = 0$ (темные кружки) и при V , соответствующем максимуму $R(V)$ (светлые кружки) в интервале температур 77–100 К. Сопротивление микроконтакта домножено на $3.1 \cdot 10^{-3}$. На вставке – то же в интервале 63–300 К. Пунктиром показана прямая с энергией активации 590 К, соответствующей пайерлсовской энергетической щели для $\text{K}_{0.3}\text{MoO}_3$

противления микроконтакта домножена на $3.1 \cdot 10^{-3}$. Видно, что зависимости практически совпадают. Это значит, что проводимость микроконтакта при $V = 0$ отражает объемные свойства кристалла, причем контактный сдвиг химпотенциала не играет существенной роли. Ниже 100 К на обеих зависимостях заметно отклонение от активационного закона, соответствующего $\Delta/k = 590$ К (пунктирная прямая). Здесь же показана зависимость $R_M(T)$ (светлые кружки), где R_M при каждой температуре соответствует максимуму $R(V)$ (рис.1). Видно, что зависимость $R_M(T)$ практически не отклоняется от активационного закона вплоть до самых низких температур, причем энергия активации, соответствующая температуре $T = 590$ К, близка к известному значению Δ [7, 8]. Отметим, что отклонение зависимости $R(T)$ от активационного закона при низких температурах характерно для всех материалов с ВЗП [1].

Из этих результатов вытекает следующая качественная картина: деформация ВЗП δq приводит к частичному экранированию электрического поля вблизи контакта. При этом возникает сдвиг химическо-

го потенциала $\delta\zeta \approx \delta q(d\zeta/dq)$ и происходит изменение сопротивления. Максимум сопротивления соответствует положению химпотенциала в эффективной середине щели ($\mu_n n = \mu_p p$, где μ_n и μ_p – подвижности электронных и дырочных возбуждений, соответственно), то есть переходу от электронной проводимости к дырочной: как известно из измерений термоэдс и эффекта Холла [9], голубая бронза обладает n -типом проводимости. На рис.3 показана схема энергетических зон вблизи точечного контакта. Положительный знак V_0 соответствует сдвигу химического потенциала вниз (будем считать $\delta\zeta > 0$, что соответствует растяжению ВЗП, $\delta q < 0$). Действительно, как видно из рис.3, деформация ВЗП вблизи контакта происходит так, что электрическое поле, определяемое градиентом электростатического потенциала (штриховая кривая на рис.3), вблизи контакта уменьшается. При $V > 0$ химпотенциал вблизи контакта опускается вниз³⁾, и при достаточно большой деформации ВЗП может оказаться ниже середины щели. Столь значительного сдвига химпотенциала квазичастиц ранее не наблюдалось. При этом отклонение температурных зависимостей R_v и $R(0)$ от активационного закона (рис.2) находит естественное объяснение в рамках полупроводниковой модели: при понижении температуры средний сдвиг химпотенциала относительно середины щели в равновесии становится $\gtrsim kT$.

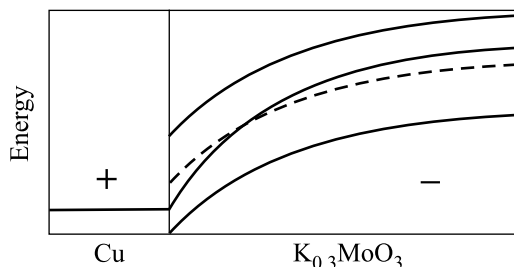


Рис.3. Схема изгиба зон вблизи точечного контакта металл-ВЗП при $V > V_0$. Штрихом обозначена эффективная середина пайерлсовской щели (электростатический потенциал). Вблизи контакта происходит частичное экранирование электрического поля: наклон электростатического потенциала меньше, чем электрохимического (сплошная линия). При этом электрохимический потенциал пересекает середину щели (переход от n - к p -типу проводимости)

³⁾Тот же результат получится, если учесть что при $V > 0$ ВЗП, имеющая положительный заряд (дырочная), растягивается вблизи контакта. При этом число мест над щелью уменьшается, что приводит к возрастанию числа дырок под щелью, то есть сдвигу химического потенциала вниз.

Для количественного описания $R(V)$ (рис.1) заметим, что изменение сопротивления приконтактной области происходит неоднородно (рис.3). Для простоты представим R как сумму $R(\delta\zeta) + R_0$, где $\delta\zeta = bV$, а R_0 не зависит от V (b – коэффициент пропорциональности между V и $\delta\zeta$; случай $b = 1$ соответствует полному экранированию приложенного поля (см. рис.3)). Иными словами, область падения напряжения представим как последовательное соединение двух участков: с однородным сдвигом хипотенциала и с не зависящим от V сопротивлением:

$$R(V) = R_1 / \cosh \left(\frac{b(V - V_0)}{kT} \right) + R_0. \quad (1)$$

Мы получили выражение с четырьмя подгоночными параметрами; величина bV_0 дает оценку начального сдвига хипотенциала ζ_0 относительно эффективной середины щели. На рис.1 сплошными линиями показаны результаты приближения полученных зависимостей $R(V)$ с помощью выражения (1). Как видно из рисунка, предложенная модель прекрасно описывает экспериментальные зависимости. Величина R_1 , как правило, в несколько раз превышает R_0 , то есть ВЗП деформируется практически во всей области падения контактного напряжения. Значение b получается около $1/20$, соответственно $\zeta_0 = aV_0 \approx 3 - 5$ мэВ. Сравнительно малое значение b означает, что ВЗП лишь частично экранирует поле вблизи точечного контакта, что связано с пиннингом на примесях и на соседних цепочках ВЗП. Начальный сдвиг хипотенциала относительно эффективной середины щели мал по сравнению с самой щелью, но сравним с kT , что может объяснить практически униполярный (электронный) тип проводимости голубой бронзы.

Таким образом, нам удалось наблюдать безгистерезисную деформацию ВЗП вблизи точечного контакта; с помощью приложенного к микроконтакту напряжения можно управлять уровнем химического потенциала в широком диапазоне значений, в том числе изменяя знак основных носителей. Изменение сопротивления микроконтакта при этом хорошо описывается в рамках полупроводниковой модели ВЗП. Показано, что отклонение температурной зависимос-

ти сопротивления $K_{0.3}MoO_3$ от активационного закона, наблюдаемое при низких температурах, связано с тем, что существующий в равновесии сдвиг химического потенциала относительно эффективной середины щели ($\zeta_0 \approx 4$ мэВ) становится сравним с kT . Результаты настоящей работы показали, что предложенный метод микроконтактной спектроскопии позволяет определять локальный сдвиг хипотенциала относительно середины щели и может оказаться перспективным для изучения дефектов и метастабильных состояний материалов с ВЗП.

Авторы признательны Ю. И. Латышеву, И. Г. Горловой и А. В. Головне за помощь в работе, С. В. Зайцеву-Зотову и С. Н. Артеменко за обсуждение, Р. Е. Торну за предоставление образцов $K_{0.3}MoO_3$. Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты # 99-02-17364, # 99-02-17387, # 01-02-16321, # 00-02-22000 НЦНИ) и программы “Физика твердотельных наноструктур”, # 97-1052 Министерства науки РФ.

1. *Charge Density Waves in Solids*, Eds. L. Gor'kov and G. Grüner, Elsevier Science, Amsterdam, 1989; G. Grüner, in *Density Waves in Solids*, Addison-Wesley Reading, Massachusetts, 1994.
2. С. Н. Артеменко, В. Я. Покровский, С. В. Зайцев-Зотов, *ЖЭТФ* **64**, 509 (1996).
3. И. О. Кулик, А. Н. Омелянчук, Р. И. Шехтер, *ФНТ* **3**, 1543 (1977).
4. V. Ya. Pokrovskii and S. V. Zaitsev-Zotov, *Synthetic Metals* **32**, 321 (1989).
5. А. А. Синченко, Ю. И. Латышев, С. Г. Зыбцев, И. Г. Горлова, Письма в *ЖЭТФ* **67**, 146 (1998).
6. Ю. В. Шарвин, *ЖЭТФ* **48**, 984 (1965).
7. B. Dardel, D. Malterre, M. Gironi et al., *Europhys. Lett.* **19**, 525 (1992).
8. G. Travaglini, P. Wachter, J. Marcus, and C. Schlenker, *Solid State Comm.* **37**, 599 (1981).
9. C. Schlenker, in *Low-dimensional electronic properties of molybdenum bronzes and oxides*, Kluwer Academic Publishers, 1989.