

ОСОБЕННОСТИ МИКРОКОНТАКТНЫХ СПЕКТРОВ МЕТАЛЛ – КВАЗИОДНОМЕРНЫЙ ПРОВОДНИК С ВОЛНОЙ ЗАРЯДОВОЙ ПЛОТНОСТИ

А.А.Синченко⁺, Ю.И.Латышев, С.Г.Зыбцев, И.Г.Горлова¹⁾

Институт радиотехники и электроники РАН
103907 Москва, Россия

⁺ Московский государственный инженерно-физический институт
115409 Москва, Россия

Поступила в редакцию 23 декабря 1997 г.

Исследованы вольт-амперные характеристики (ВАХ) точечных контактов $\text{Cu-K}_{0.3}\text{MoO}_3$. Характер нелинейности и обнаруженные асимметричные особенности ВАХ указывают на то, что вблизи границы с нормальным металлом имеет место значительный сдвиг химического потенциала. Деформация волны зарядовой плотности приложенным электрическим полем приводит к сильному изгибу энергетических зон и образованию потенциальной ямы, причем уровень Ферми попадает в область разрешенных одноэлектронных состояний.

PACS: 71.45.Lr, 73.40.-c

С понижением температуры ниже температуры пайерлсовского перехода, T_p , в квазиодномерных проводниках возникает волна зарядовой (ВЗП) или спиновой (ВСП) плотности. Многие свойства материалов с ВЗП и ВСП хорошо изучены и их обзор можно найти в книге [1]. В пайерлсовском состоянии одноэлектронные возбуждения сосуществуют с деформируемой подвижной ВЗП. В электрических полях ниже порогового ВЗП не может двигаться как целое и проводимость пайерлсовских полупроводников (ПП) определяется одноэлектронными возбуждениями. Однако деформация ВЗП (например, электрическим полем) приводит к изменению концентрации электронов и дырок, вследствие чего локальные возмущения ВЗП могут давать значительный вклад в проводимость в полях ниже порогового. В этом смысле ПП можно рассматривать как обычный полупроводник, но с переменным уровнем легирования, зависящим от внешних возмущений. В недавних работах [2-5] было теоретически показано, что неоднородные возмущения фазы, которые могут быть вызваны неоднородностью образца, контактами или вариациями фазы ВЗП под действием центров пиннинга, играют важную роль в кинетических свойствах ПП, а экранирование одноэлектронными возбуждениями является эффективным вплоть до самых низких температур. Дефекты электронного кристалла (фазовые или амплитудные солитоны, дислокации) могут приводить к сильному изгибу энергетических зон так, что уровень Ферми может даже попасть в область разрешенных одноэлектронных состояний.

Точечный контакт нормального металла (М) с ПП является очень удобным объектом для исследования влияния локальных возмущений на свойства материалов с ВЗП, вследствие того, что электрическое поле локализовано вблизи контакта в малой области с характерным размером: порядка диаметра контакта d для изотропного металла [6], а в случае ПП – $d^* = d\sqrt{n}$, где n – фактор анизотропии.

¹⁾ e-mail: gorl@web.cplire.ru

В настоящей работе исследованы характеристики точечных контактов $\text{Cu} - \text{K}_{0.3}\text{MoO}_3$ ориентированных вдоль цепочек в диапазоне температур 77–300 К. Исследовались монокристаллические образцы $\text{K}_{0.3}\text{MoO}_3$ сечением $\sim 2 \div 5 \cdot 10^3$ мкм² и длиной 0.5–1.0 мм. Температура пайерлсовского перехода составляла $T_P = 183$ К. Монокристаллы были предоставлены Центром исследований при низких температурах (CRTBT – CNRS, Гренобль). Были исследованы десять монокристаллов $\text{K}_{0.3}\text{MoO}_3$, для каждого из которых проводилось не менее 10 формирований точечных контактов и измерений их характеристик. Для формирования точечных контактов непосредственно при низкой температуре и измерения вольт-амперных характеристик и их первых производных dV/dI использовалась экспериментальная установка, подробно описанная в работе [7]. В качестве нормальных контрэлектродов использовались тонкие проволоки (диаметром 40 и 71 мкм) из меди, заточенные электрохимически. Радиус закругления острия игл не превышал 1 мкм.

Типичные значения сопротивления контактов при касании иглы нормального электрода поверхности исследуемых кристаллов при $T = 77$ К составляли 100–200 кОм. Данные контакты были крайне неустойчивы и отличались невоспроизводимостью. Увеличение силы прижима приводило к снижению сопротивления до $15 \div 80$ кОм и повышению стабильности контактов. В данном диапазоне сопротивлений характеристики контактов не содержали гистерезисных явлений и были полностью обратимы. На рис.1 показаны зависимости дифференциального сопротивления $R_d = dV/dI$ от напряжения V точечных контактов такого типа с тремя различными образцами, снятые при $T = 77$ К. Точечно-контактные спектры являются достаточно сложными. Однако можно отметить ряд характерных особенностей, присущих большинству исследованных контактов. Во-первых, это ярко выраженная асимметрия кривых и смещение максимума $R_d(V)$ из нуля в область положительных напряжений. Во-вторых, наличие участка линейной зависимости $R_d(V)$ вблизи нулевого смещения. В-третьих, для большинства контактов при достижении напряжения $V = V_0$, соответствующего максимуму R_d , наблюдалось резкое уменьшение дифференциального сопротивления, часто имевшее характер срыва (кривые 1 и 2 на рис.1) и сопровождавшееся возрастанием шума. В нескольких случаях резкое уменьшение сопротивления имело место при напряжениях, немного больших V_0 (кривая 3 на рис.1). Для некоторых контактов удалось наблюдать температурную эволюцию точечно-контактных характеристик. На рис.2 показаны зависимости $R_d(V)$ контакта 3 (рис.1) при различной температуре. Как видно, наклон линейного участка $R_d(V)$ монотонно уменьшается с повышением температуры, а при $T > 100$ К пропадает вообще. В этом диапазоне температур максимум дифференциального сопротивления уже соответствует нулевому напряжению смещения, а зависимость $R_d(V)$ приближается к симметричной.

Для двух контактов, зависимости $R_d(V)$ которых показаны на рис.3 и 4, при $T = 77$ К и при положительном напряжении смещения в интервале от 150 до 200 мВ наблюдался резкий глубокий минимум дифференциального сопротивления, ширина которого составляла $\sim 15 \div 20$ мВ. Данная особенность хорошо воспроизводилась и не носила характера срыва. Попытка проследить эволюцию минимума при изменении сопротивления контакта путем плавного увеличения давления иглы приводила к быстрому размытию и полному исчезновению особенности. Для данных контактов интересным является поведение дифференциального сопротивления вблизи мак-

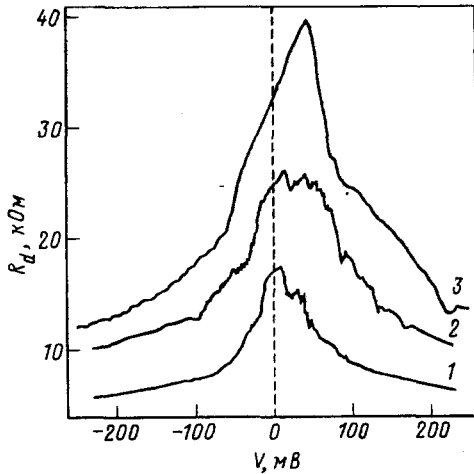


Рис.1 Зависимости $R_d(V)$ трех различных контактов $\text{Cu-K}_{0.3}\text{MoO}_3$ при $T = 77 \text{ K}$

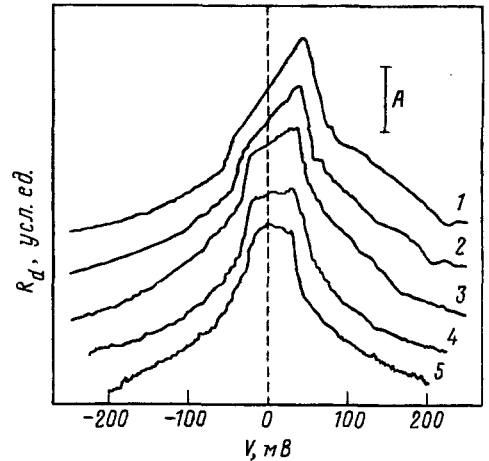


Рис.2. Зависимости $R_d(V)$ контакта 3 (рис.1) при $T, R_d(0)$ и A , равными соответственно: 77 K, 32.6 кОм и 10 кОм (1); 83.5 K, 19.3 кОм и 6 кОм (2); 91 K, 11.4 кОм и 3 кОм (3); 96.8 K, 8.3 кОм и 2.5 кОм (4); 108.4 K, 3.7 кОм и 1 кОм (5)

симула $R_d(V)$ (смотри вставки на рис.3 и 4). Резкое уменьшение сопротивления происходит после достижения максимума $R_d(V)$ при напряжении, превышающем напряжение V_0 . При этом линейная зависимость $R_d(V)$ сохранялась и после достижения максимума дифференциального сопротивления, причем знак тангенса угла наклона изменялся на обратный.

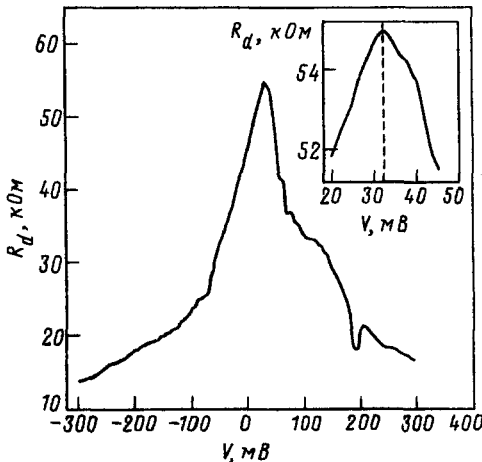


Рис.3. Зависимость $R_d(V)$ при $T = 77 \text{ K}$ контакта №3

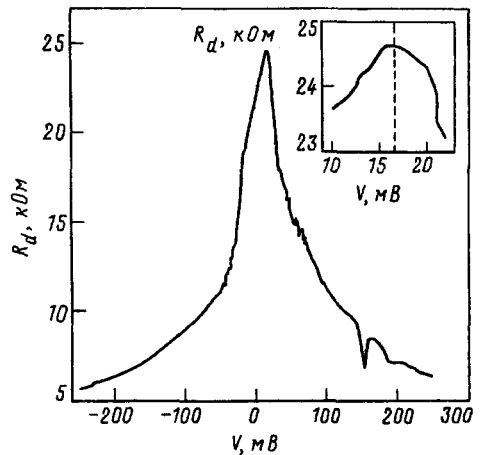


Рис.4. Зависимость $R_d(V)$ при $T = 77 \text{ K}$ контакта №4

Для объяснения полученных результатов будем исходить из того, что весь образец находится в пиннинговом состоянии, то есть когерентное скольжение ВЗП во всем объеме образца в исследуемом диапазоне напряжений невозможно. Действ-

вительно, сопротивление точечного контакта формируется в малой области вблизи контакта и составляет $\sim 10^4 - 10^5$ Ом, что значительно больше сопротивления самых тонких образцов в пиннингговом состоянии (~ 1 кОм). Оценка диаметров контактов по формуле Шарвина [8] приводит к значениям $d = 5 \div 15$ нм, откуда для области изменения электрического поля имеем оценку $d^* \sim 50 \div 100$ нм. В отсутствие скольжения данное поле будет приводить к деформации ВЗП и к изменению концентрации квазичастиц, а следовательно, к сдвигу химического потенциала, μ . Как известно, квазичастичная проводимость ПП $\sigma \propto |\Delta q|$ (смотри, например, [9]), где Δq – изменение волнового вектора ВЗП, соответствующее сдвигу μ от середины запрещенной зоны. Логично связать участок линейной зависимости $R_d(V)$ с упругой деформацией ВЗП. В этом случае максимум дифференциального сопротивления для кривой 3 на рис.1, а также для кривых на рис.3 и 4 соответствует $\Delta q = 0$. С повышением температуры возрастает эффективность экранирования электрического поля одноэлектронными возбуждениями [4], что может явиться причиной уменьшения наклона линейного участка с увеличением T . Химический потенциал на границе М–ПП при $V = 0$ оказывается смещенным относительно середины щели вниз, и, следовательно, на границе с нормальным металлом $K_{0.3}MoO_3$ – полупроводник p -типа, тогда как в массиве, согласно [10,11], "голубая бронза" – полупроводник n -типа. То есть, контакт с металлом приводит к образованию в приповерхностном слое $K_{0.3}MoO_3$ $p - n$ -перехода. На рис.5а схематично показана зонная картина, иллюстрирующая данное явление. Зоны загнуты вверх, так как в $K_{0.3}MoO_3$ работа выхода составляет $\Phi \approx 3.5$ эВ [12], тогда как в меди $\Phi = 4,4$ эВ. Как показано в работе [5], в неоднородном случае, который реализуется в нашем случае, для экранирования электрического поля имеются два характерных масштаба длин вдоль цепочек: малый, r , порядка длины корреляции (~ 6 нм), и макроскопический, который определяется большими длинами спада возмущений потенциала. Причем наибольшее изменение потенциала происходит на длине r (см.рис.5).

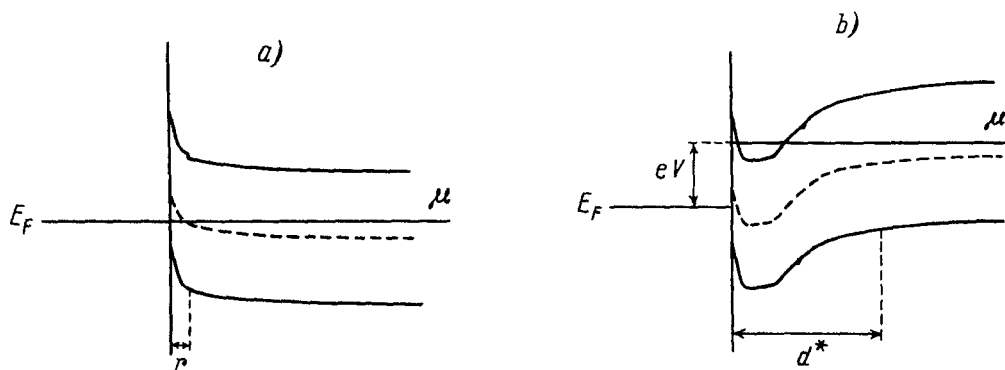


Рис.5. Схематичная диаграмма М-ПП-границы: а) $V = 0$; б) $V > 0$

Линейная зависимость $R_d(V)$ будет иметь место до момента достижения деформации ВЗП критического значения, с которым мы связываем наблюдаемое резкое уменьшение сопротивления. Следует отметить, что контакты 1 и 2 на рис.1 отличаются неоднородностью критической деформации по сечению контакта. Видно, что

после первого срыва сопротивления снова наблюдается линейный участок. Такая ситуация возможна, если величина критической деформации различна для различных групп цепочек, включенных в контакт, который в общем случае представляет собой множественную микрозакоротку.

Известно два механизма снятия накопленной деформации. Первый соответствует началу проскальзывания фазы при динамическом процессе скольжения ВЗП (смотри, например, [13] и ссылки в ней), что до сих пор рассматривалось как коллективный процесс, имеющий место во всем образце. С учетом того, что растекание в поперечном направлении ничтожно мало, а электрическое поле в объеме образца заведомо меньше порогового, для реализации данного механизма в нашем случае следует предположить возможность локального скольжения ВЗП вдоль группы цепочек, включенных в контакт, на достаточно малой длине. Второй механизм предполагает образование дефекта электронного кристалла - фазового солитона. Однако, как показано в [4], солитоны обладают малой подвижностью и их дрейф не дает существенного вклада в проводимость. В настоящий момент предложить исчерпывающее объяснение данного явления мы не можем.

Можно представить следующую зонную картину процесса. При приложении к контакту положительного напряжения электрический потенциал вдоль цепочек изменяется при увеличении расстояния x от границы по закону [6]

$$\varphi \propto \frac{x}{\sqrt{x^2 + d^{*2}}}.$$

Вследствие упругой деформации химический потенциал на границе раздела М-ПП смещается к середине запрещенной зоны и в ряде случаев пересекает ее. Данный процесс имеет место на характерной длине изменения поля d^* , которая больше, чем r . В массиве кристалла электрическое поле ничтожно мало, деформация ВЗП отсутствует и химический потенциал смещается вверх вместе с зонами. Изгиб зоны проводимости образует потенциальную яму, размерность которой, в силу квазиодномерности исследуемого материала, может быть близка к нулю. Ширина ямы вблизи ее дна может быть достаточно малой. В результате, к моменту достижения критической деформации получается зонная картина, схематично показанная на рис.5б. Как видно из рисунка, область, соответствующая максимальному смещению химического потенциала от середины щели, удалена от поверхности раздела М-ПП и расположена вблизи дна потенциальной ямы. Значения eV , соответствующие критической деформации, для контактов, характеристики которых показаны на рис.3 и 4, составляют 39 мэВ и 21 мэВ соответственно. Оценка, согласно [9], сдвига химического потенциала при $T = 77$ К для $K_{0,3}MoO_3$ дает значение $\Delta\mu \sim 15 \div 20$ мэВ. Величина энергетической щели для $K_{0,3}MoO_3$ составляет $2\Delta = 100$ мэВ [14-16]. Таким образом, химический потенциал наверняка пересекает яму для контакта, показанного на рис.3 и может пересекать яму для контакта, показанного на рис.4, в случае, если энергетическая щель вблизи контакта оказывается меньше равновесного значения. А такая ситуация наверняка имеет место для обоих контактов в силу известной зависимости Δ от давления [17]. То есть давление иглы приводит к локальному уменьшению энергетической щели, причем для контакта на рис.4 давление иглы больше (сопротивление почти в два раза меньше), чем для контакта на рис.3, а значит Δ меньше. При дальнейшем увеличении напряжения ВЗП более не деформируется, но при этом возможно возникновение нестационарных процессов. Однако в среднем

можно считать, что зонная картина сохраняется и смещается вверх как целое до момента, когда значение eV станет равным разности работ выхода контроэлектродов и потенциальная яма начнет сглаживаться. В ходе увеличения напряжения глубина потенциальной ямы будет меняться, что неизбежно скажется на положении уровней энергии размерного квантования, возникающих в яме. Мы связываем наблюдение резкого униполярного минимума на кривых рис.3 и 4 с моментом, когда положение низлежащего уровня энергии размерного квантования совпадает с положением химического потенциала при увеличении напряжения на контакте (при изменении глубины потенциальной ямы). Указанием на то, что мы имеем дело с уровнем энергии, является соответствие ширины минимума температурному размытию kT . Значения напряжения, соответствующие минимумам, различны, что может быть связано с различной шириной потенциальной ямы (сопротивления контактов на рис.3 и 4 различаются почти в два раза). Легко объяснимо и исчезновение особенности при изменении сопротивления контакта, так как при изменении диаметра контакта изменяется ширина потенциальной ямы, а следовательно, и положение уровня в ней.

Таким образом, в работе экспериментально показано, что вблизи границы с нормальным металлом имеет место значительный сдвиг химического потенциала, а деформация ВЗП приложенным электрическим полем приводит к сильному изгибу энергетических зон и образованию потенциальной ямы, причем уровень Ферми попадает в область разрешенных одноэлектронных состояний. Наблюдаемые особенности дифференциальных контактов ВАХ могут быть связаны с эффектом размерного квантования.

Авторы благодарны С.Н.Артеменко, С.В.Зайцеву-Зотову и В.Я.Покровскому за полезные обсуждения экспериментальных результатов, П.Монсо - за обсуждение и поддержку работы. Работа поддержана грантами 97-02-17108 и 95-02-04456 Российского фонда фундаментальных исследований.

-
1. G.Grüner, *Density Waves in Solids*, Addison-Wesley, Reading, Massachusetts 1994.
 2. С.Н.Артеменко, Ф.Гляйсберг, Письма в ЖЭТФ **61**, 762 (1995).
 3. S.N.Artemenko and F.Gleisberg, *Phys.Rev.Lett.* **75**, 497 (1995).
 4. С.Н.Артеменко, ЖЭТФ **111**, 1494 (1997).
 5. С.Н.Артеменко, Письма в ЖЭТФ **63**, 49 (1996).
 6. И.О.Кулик, А.Н.Омельячук, Р.И.Шехтер, ФНТ **3**, 1543 (1977).
 7. А.А.Синченко, ФНТ **15**, 438 (1989).
 8. Ю.В.Шарвин, ЖЭТФ **48**, 984 (1965).
 9. С.Н.Артеменко, В.Я.Покровский, С.В.Зайцев-Зотов, ЖЭТФ **110**, 1069 (1996).
 10. C.Schlenker, J.Dumas, C.Escribe-Filippini et al., *Phil.Mag.* B **52**, 643 (1985).
 11. L.Porró, J.R.Cooper, A.Jánossi, and K.Kamarás, *Phys.Rev.B* **34**, 9047 (1986).
 12. H.Matsuoka, K.Ohtake, R.Yamamoto et al., *Physica B* **143**, 189 (1986).
 13. F.Ya.Nad', Chap. 5 in: *Charge Density Waves in Solids*, Eds. L.Gor'kov and G.Grüner, Elsevier Science, Amsterdam 1989.
 14. B.Dardel, D.Malterre, M.Grioni et al., *Europhys. Lett.* **19**, 525 (1992).
 15. G.Travaglini, P.Wachter, J.Marcus, and C.Schlenker, *Solid State Comm.* **37**, 559 (1981).
 16. А.А.Синченко, Ю.И.Лягтшев, С.Г.Зыбцев и др., Письма в ЖЭТФ **64**, 259 (1996).
 17. G.Mihaly and P.Canfield, *Phys.Rev.Lett.* **64**, 459 (1990).