

Разупорядочение электронной структуры аморфных пленок YBaCuO при включении в их состав кристаллических кластеров, формирующихся в лазерной плазме

© В.Д. Окунев¹, S.J. Lewandowski², Т.А. Дьяченко¹, А. Аба'осhev², P. Gierowski², В.А. Исаев¹

¹ Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины, Донецк, Украина

² Institute of Physics, Polish Academy of Sciences, Warsaw, Poland

E-mail: okunev@mail.fti.ac.donetsk.ua

(Поступила в Редакцию 19 января 2010 г.

В окончательной редакции 29 апреля 2010 г.)

Изучено влияние кристаллических кластеров, формирующихся в лазерной плазме, на оптические свойства аморфных пленок $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$, полученных методом импульсного лазерного осаждения. Показано, что с увеличением количества кластеров в спектрах образцов постепенно исчезают свойственные оптически однородным средам интерференционные полосы. Одновременно при вхождении металлических и диэлектрических кластеров в аморфную среду за счет разрыхления структуры и создания локальных напряжений наблюдается уменьшение оптической ширины запрещенной зоны E_0 аморфной матрицы YBaCuO от 1.28 до 1.06 eV и существенное снижение вероятности межзонных оптических переходов с переносом заряда $02p \Rightarrow \text{Cu}3d$. Обнаружена дополнительная щель E_1 , уменьшающаяся от 0.25–0.3 eV до нулевых значений с уменьшением E_0 и интерпретирующаяся как энергетический зазор между локализованными состояниями, относящимися к валентной зоне и зоне проводимости. С уменьшением плотности электронных состояний в узкой $3d$ -зоне наблюдается перекрытие хвостов плотности состояний, при этом щель E_1 становится отрицательной.

Работа частично поддержана грантом польского правительства N 202 058 32/1202.

1. Введение

Наноразмерные твердотельные объекты нередко представлены системой кластеров, распределенных случайным образом в средах с иной структурой или составом [1,2]. В материалах с достаточно совершенным атомным порядком кластеры, являясь наиболее дефектными образованиями, под влиянием жесткой матрицы имеют отчетливо выраженную пространственную ориентацию и оказывают значительное влияние на свойства окружающей среды [3–5]. Основную роль в возникновении кластеров в этом случае играет наличие разновалентных ионов, являющихся источниками локальных напряжений [6,7]. В системах с неупорядоченной структурой кластеры представляют собой стабильные флуктуации порядка, а их ориентация в матрице оказывается в основном случайной [8–11]. В этих средах кластеры имеют основные особенности электронной структуры, свойственные кристаллам, и характеризуют промежуточный (средний) атомный порядок материалов [12].

Когда рассматривают совместимость и взаимное влияние кластеров и матрицы, обычно считают, что эта проблема имеет отношение лишь к средам с совершенным атомным порядком. Влияние кластеров на атомный порядок и свойства матрицы с разупорядоченной структурой, как правило, не учитывается. В настоящей работе показано, что малое количество кластеров $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$, формирующихся в лазерной плазме и

входящих в состав аморфных пленок YBaCuO, может оказывать существенное влияние на оптические свойства аморфной матрицы. Представленные результаты могут быть полезны при решении проблемы создания сверхпроводящих устройств на основе квантово-размерных эффектов в пленках $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ [13–15].

2. Приготовление пленок и методика эксперимента

Аморфные пленки YBaCuO получены методом импульсного лазерного осаждения [9]. Стеклая подложка длиной 5.4 см, нагретая до температуры $T_s = 160^\circ\text{C}$, располагалась вдоль направления, перпендикулярного поверхности мишени (рис. 1), в котором наблюдается преимущественное распространение лазерной плазмы

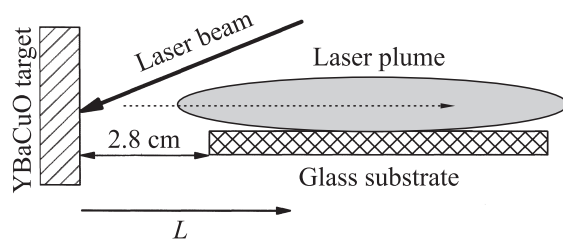


Рис. 1. Схема эксперимента

мы на стадии адиабатического расширения [16,17]. Сверхпроводящая мишень стехиометрического состава $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, где $\delta \approx 0$, распылялась импульсным эксимерным лазером KrF (длительность импульса $\tau = 25$ ns, частота следования $\nu = 10$ Hz и энергия кванта $\hbar\omega = 5.01$ eV) при давлении кислорода в рабочей камере 200 mTorr. Формирующееся на мишени прямоугольное световое пятно размером 0.2×0.5 см обеспечивало плотность энергии $F = 1.5$ J/cm². Время осаждения пленок составляло 15 min. Режим распыления мишени и условия осаждения вещества на подложку гарантировали отсутствие крупных частиц или капель в потоке плазмы, хорошую адгезию и механическую прочность аморфных слоев.

В непосредственной близости от мишени температура плазмы может достигать нескольких десятков тысяч градусов [16], поэтому формирование кластеров и рост пленок в этой зоне невозможны. В нашем эксперименте расстояние от края подложки до мишени L_0 составляло 2.8 см. При расстояниях $L > L_0$ реализуются условия, необходимые для формирования кластеров и осаждения пленок на подложку.

Оптические спектры пленок с пространственным разрешением 0.1 см вдоль движения плазмы изучались при комнатной температуре в интервале энергий кванта $\hbar\omega = 0.5$ –3.5 eV, где проявляются характерные особенности в электронной структуре $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ [12]. Первичная информация об оптических свойствах образцов с аморфной структурой получена из анализа спектров пропускания $t = t(\hbar\omega)$ и отражения $R = R(\hbar\omega)$. Спектры оптического пропускания, мало зависящие от состояния поверхности и характеризующие оптические свойства объема образцов, как правило, более информативны. Для количественных оценок, в частности при определении концентрации кластеров, использовали в основном спектры оптического поглощения, поскольку коэффициент поглощения не зависит от толщины пленок и представляет собой один из основных параметров материала.

3. Экспериментальные результаты

Оптические параметры пленок рассчитывались исходя из известной связи между пропусканием t , коэффициентом отражения R и поглощения α [18]

$$t = \frac{(1 - R)^2 [1 + (\lambda\alpha/4\pi n)^2]}{\exp(ad) - R^2 \exp(-ad)}, \quad (1)$$

где n — действительная часть коэффициента преломления, d — толщина пленки. Значения n были получены из анализа интерференционных картин в спектрах пропускания.

Концентрация металлической фазы C_m или доля объема образцов, занимаемая кластерами с металлической проводимостью, определялась на участках поглощения свободными носителями заряда в оптических

спектрах на основе соотношения

$$\alpha \sim C_m p, \quad (2)$$

где p — концентрация дырок, которая считалась постоянной. В качестве эталонов использовались сверхпроводящие пленки с монокристаллической структурой и высокими критическими параметрами [19], для которых значение C_m принималось равным единице.

Иногда для определения C_m более удобными оказываются спектры пропускания. В этом случае величину C_m можно оценить, используя линейную связь между нормированной производной пропускания по энергии $(1/t)\partial t/\partial(\hbar\omega)$ и C_m . В рамках классической теории поглощения свободными носителями имеем [15]

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

где K_1 и K_2 — постоянные. Это возможно для образцов, осажденных при достаточном удалении от мишени, когда интерференционные полосы подавлены и не могут оказать заметного влияния на форму спектра.

Суммарный объем диэлектрических кластеров находился по величине характерных провалов в спектрах пропускания, центрированных при энергиях кванта $\hbar\omega = 1.4$ и 1.75 eV, свойственных спектрам диэлектрических образцов $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ [12].

3.1. Спектры оптического пропускания. При малых концентрациях кластеров пленки являются достаточно однородными, и в результате когерентного взаимодействия прошедшей через пленку волны с волной, отраженной от поверхностей пленки, в спектрах пропускания наблюдаются интерференционные полосы (рис. 2, кривая для $L = 3.1$ см). Интерференционная картина проявляется в виде регулярно расположенных максимумов, при разности фаз, равной четному числу полувольт, и минимумов, если эта разность равна нечетному числу полувольт [18]. В соответствии с положениями экстремумов установлено, что в исследуемом

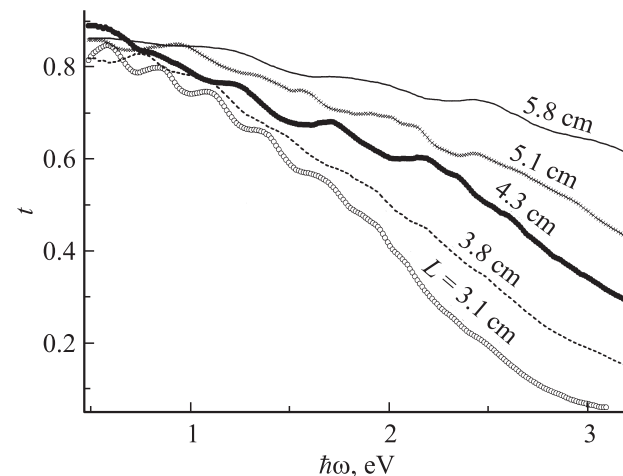


Рис. 2. Спектры оптического пропускания t образцов с аморфной структурой, осажденных на различных расстояниях от мишени L .

спектральном интервале значения n меняются от 1.6 ($\hbar\omega = 0.5$ eV) до 1.46 ($\hbar\omega = 2.5$ eV). Функция $n(\hbar\omega)$ имеет слабый максимум ($n = 1.705$) при энергии кванта $\hbar\omega = 1.25$ eV примерно соответствующей оптической ширине запрещенной зоны E_0 . Интерференционные полосы наблюдаются в спектрах пропускания образцов, осажденных при небольших расстояниях от мишени (рис. 2), и представляют собой важное свидетельство оптической однородности аморфных пленок [20]. Благодаря размытому краю оптического пропускания и слабому поглощению излучения интерференционные полосы в спектрах можно видеть в широком интервале изменения $\hbar\omega$. При малой глубине модуляции спектров, обусловленной низкими значениями коэффициента отражения ($R < 0.17$), рост поглощения излучения с увеличением $\hbar\omega$ затрудняет наблюдение интерференционных полос, поэтому спектральный интервал их наблюдения ограничен энергией кванта $\hbar\omega = 2.5$ eV.

С увеличением концентрации кластеров при удалении зоны роста образцов с аморфной структурой от мишени интерференционные полосы теряют свою регулярность, их амплитуда постоянно уменьшается, и в конце концов они практически исчезают (рис. 2), несмотря на значительное ослабление поглощения в спектральном интервале 1 eV $< \hbar\omega < 3.5$ eV. Это является результатом прямого влияния кластеров на спектры и свидетельствует о превращении оптически однородных пленок в оптически неоднородные среды.

В соответствии с общепринятой классификацией [21] пленки YBaCuO в аморфном состоянии относятся к классу диэлектриков с переносом заряда, которые имеют высокую электрическую прочность, превышающую 10^6 V/cm [22]. При комнатной температуре их удельная электропроводность на восемь-девять порядков меньше минимума металлической проводимости: $\sigma_{300} < 10^{-6} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, а оптические спектры являются типичными для аморфных полупроводников и диэлектриков [8,9,23].

В связи с низкой концентрацией кластеров с металлической проводимостью их влияние на оптические спектры диэлектрических образцов в области поглощения свободными носителями заряда слабое. Согласно модели плотности состояний (рис. 3), при изучении влияния кластеров на электронную структуру и оптические спектры пленок основные изменения в пропускании следует ожидать в основном за счет изменений в межзонных оптических переходах через щель с переносом заряда E_{CT} . Щель E_{CT} , характеризующая переходы электронов $O2p \rightarrow Cu3d$ и изменяясь в пределах от 1.4 до 1.75 eV, является важнейшей характеристикой электронной структуры YBaCuO_{7- δ} [24].

Представленные на рис. 2 кривые отражают изменения в спектрах образцов на различных стадиях формирования кластеров по мере охлаждения плазмы и увеличения расстояний от мишени. Вследствие структурного разупорядочения край оптического пропускания всех аморфных образцов сильно размыт. Пороговая энергия

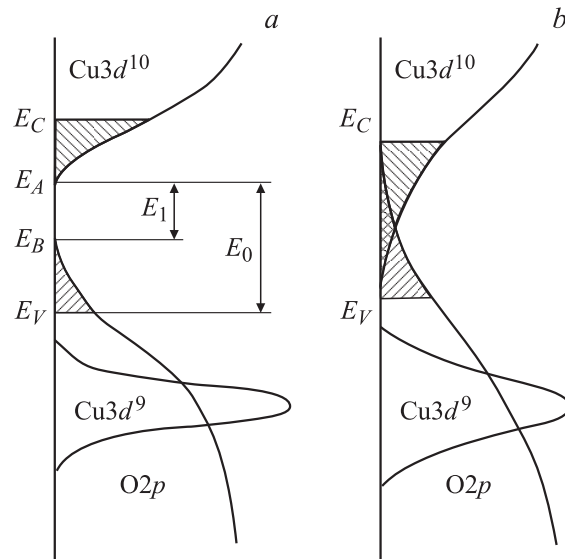


Рис. 3. Модели плотности состояний для малой (а) и высокой (б) концентраций кластеров.

для межзонных оптических переходов сдвигается в сторону меньших энергий по сравнению с кристаллическим состоянием YBa₂Cu₃O_{7- δ} , что дает возможность наблюдать изменение пропускания в широком спектральном интервале — от $\hbar\omega = 0.5$ eV до $\hbar\omega = 3$ eV.

В кристаллических пленках межзонные оптические переходы реализуются при $\hbar\omega \geq 1.4$ eV для диэлектрического состояния YBa₂Cu₃O_{6+ δ} или же при $\hbar\omega \geq 2$ eV для образцов с металлической проводимостью [11,15]. В аморфных слоях YBaCuO с малой концентрацией кластеров заметные уменьшения в пропускании наблюдаются уже при $\hbar\omega \geq 0.6$ eV (рис. 2). Оптические переходы здесь, как и в кристаллическом YBaCuO, реализуются с участием щели с переносом заряда $E_{CT} = 1.4-1.75$ eV, однако вследствие размытости в распределении плотности состояний для аморфного материала пороговое значение $\hbar\omega$ для межзонных оптических переходов сдвигается в сторону меньших энергий [8,9]. Спектры пропускания образцов, осажденных в непосредственной близости от мишени, подобны спектрам аморфных пленок YBaCuO, полученных методом катодного распыления [23], не имеющих ярко выраженной тенденции к формированию кластеров в газовой фазе. При удалении зоны осаждения от мишени, т.е. с увеличением концентрации кластеров, край пропускания еще более размывается при заметном снижении крутизны изменения функции $t = t(\hbar\omega)$ (рис. 2). Природу этого явления можно понять, рассматривая возможные последствия внедрения кластера в матрицу с разупорядоченной структурой на простой модели двумерного кластера (рис. 4). Видно, что внедрение кристаллоподобных кластеров в аморфную среду должно сопровождаться увеличением концентрации дефектов в периферийных областях кластеров, т.е. максимальная концентрация дефектов возникает на

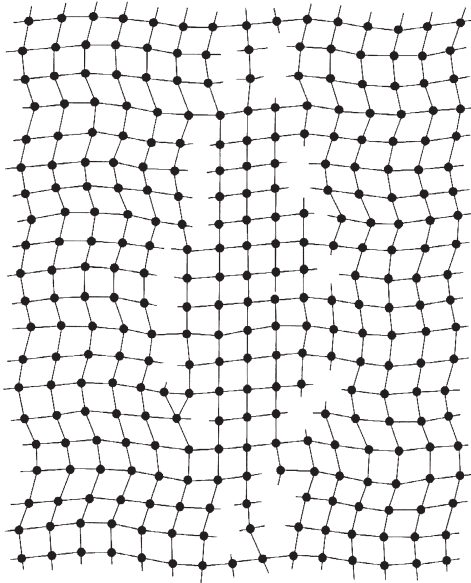


Рис. 4. Модель двумерного кластера в среде с неупорядоченной структурой.

стыке порядка с беспорядком. Подобно малым кристаллитам в стеклах кластеры сами являются дефектами и, разрыхляя структуру образцов, служат источниками локализованных состояний, генерируя оборванные связи и микропустоты.

3.2. Спектры оптического поглощения. Спектры образцов, относящихся к различным стадиям формирования кластеров и представленные в общепринятых координатах $\lg \alpha - \hbar\omega$ (рис. 5, *a*), характеризуются монотонным увеличением коэффициента поглощения α с ростом $\hbar\omega$. Это наблюдается в широком интервале $\hbar\omega$ при отсутствии сколько-нибудь выраженного порога поглощения для реализации межзонных оптических переходов. Интерференционные полосы хорошо выявляются при небольших расстояниях от мишени, но с увеличением L , как и в спектрах пропускания, практически исчезают (рис. 5, *a*), что обусловлено рассеянием излучения на входящих в состав пленок кластеров, формирующихся в лазерной плазме.

Почти во всем исследуемом спектральном интервале, за исключением области высоких $\hbar\omega$, спектры имеют урбаховскую форму, описываемую зависимостями

$$\begin{aligned} \alpha(\omega) &= \alpha(\omega_t) \exp[-\hbar(\omega_t - \omega)/\Delta_0] \\ &\approx \alpha(\omega_t) [1 - \hbar(\omega_t - \omega)/\Delta_0], \end{aligned} \quad (4)$$

$$\frac{1}{t} \frac{\partial t}{\partial(\hbar\omega)} = \frac{\alpha(\omega)d}{\Delta_0}, \quad (5)$$

где $\hbar\omega_t$ и Δ_0 — параметры системы [8,15].

Наклон кривых $\ln \alpha = f(\hbar\omega)$ уменьшается с удалением образцов от мишени, что является следствием влияния увеличивающейся концентрации кластеров на спектры. Наряду с этим в коротковолновой области при

$\hbar\omega > 1$ eV происходит существенное снижение значений коэффициента поглощения. Это связано с двумя основными причинами. Одна обусловлена уменьшением плотности состояний в разрешенных зонах за счет разрыхления структуры при вхождении кристаллоподобных кластеров в аморфную среду (рис. 4). Другая причина связана с локализацией электронных состояний в зоне проводимости $\text{Cu}3d^{10}$ благодаря дефектам, вносимым кластерами и увеличивающим амплитуду случайного потенциала. В узкой зоне $\text{Cu}3d^{10}$ этот процесс, уменьшающий вероятность межзонных оптических переходов, весьма ожидаем. Кроме того, малые размеры кластеров и локализации электронных состояний способствуют тому, что значительная часть кластеров остается в диэлектрическом состоянии с электропроводностью существенно ниже минимума металлической проводимости [20]

$$\sigma_{\min} = \frac{\pi e^2}{4z \hbar a} \left[\frac{G}{V_0} \right]_{\text{crit}}^2, \quad (6)$$

где z — координационное число, a — среднее межатомное расстояние, V_0 — амплитуда случайного по-

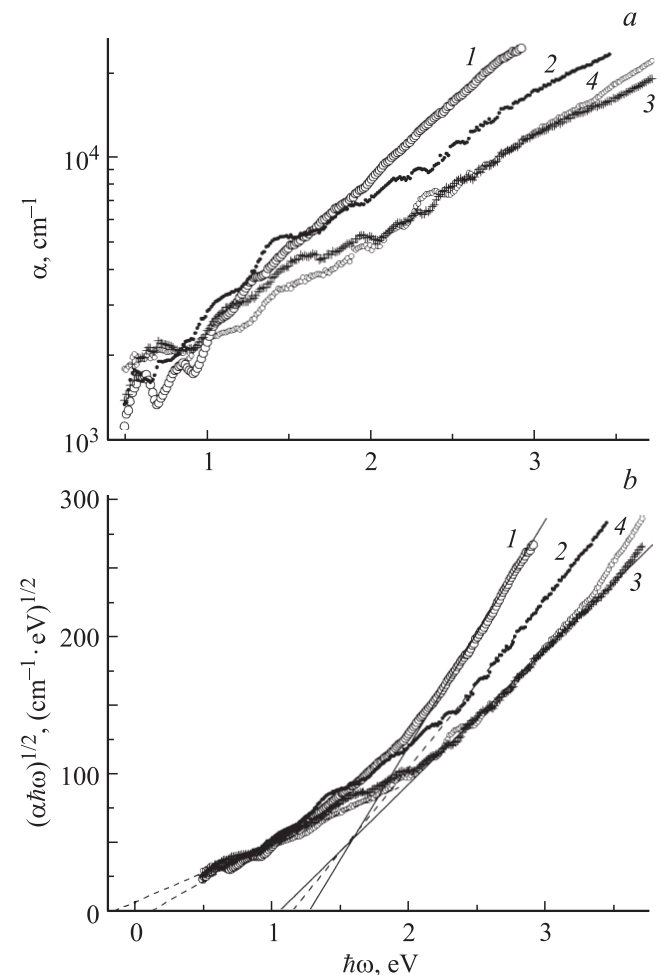


Рис. 5. Спектры оптического поглощения образцов, осажденных на различных расстояниях от мишени. L , см: 1 — 2.9, 2 — 4.2, 3 — 4.5, 4 — 4.7.

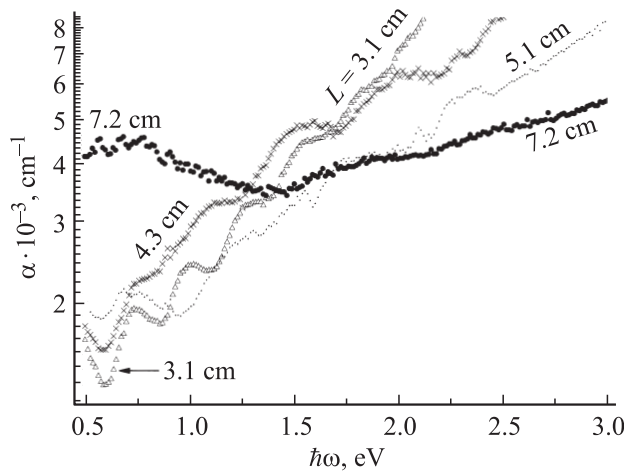


Рис. 6. Изменения в спектрах поглощения образцов в длинноволновой области с ростом концентрации кластеров с металлической проводимостью при увеличении расстояния от мишени L .

тенциала, G — ширина зоны. Согласно концепции Мотта [20], металлическая проводимость может реализоваться при условии $\sigma > \sigma_{\min}$. При $z = 6$ значение $\sigma_{\min} \approx 300 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. В соответствии с теорией Андерсона главным критерием локализации электронных состояний является соотношение между амплитудой случайного потенциала V_0 и шириной зоны G [20]. При достижении критического соотношения между V_0 и G за счет увеличения количества кластеров и концентрации связанных с ними дефектов начинает выполняться условие локализации. Очевидно, что локализация электронных состояний с увеличением V_0 в узкой $3d^{10}$ -зоне реализуется раньше, чем для s - или p -состояний. Поэтому независимо от концентрации кислорода в рабочей камере металлическую проводимость имеют далеко не все образующиеся кластеры.

В области $\hbar\omega < 1 \text{ eV}$, в которой в кристаллическом $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ реализуется поглощение свободными дырками при внутризонных оптических переходах [9,19], наблюдается заметный рост коэффициента поглощения α при сдвиге образцов от мишени. Более подробно этот спектральный интервал рассмотрен на рис. 6. В данном случае, т. е. в области малых $\hbar\omega$, рост α с увеличением L свидетельствует о том, что некоторые кластеры с благоприятным типом структуры имеют металлическую проводимость. Размер подобных кластеров, дающих вклад в поглощение при $\hbar\omega < 1 \text{ eV}$, должен превышать удвоенную толщину слоя пространственного заряда h у их поверхности [25]

$$h = \left(\frac{2\varepsilon\varepsilon_0 V_D}{ep} \right)^{1/2}. \quad (7)$$

где V_D — высота барьера, p — концентрация дырок. Для $p \cong 3 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ толщина слоя, обедненного дырками, $h \approx 10 \text{ \AA}$, что весьма существенно для малых кластеров

($D < 30 \text{ \AA}$). Очевидно, кластеры с размерами $D \approx 20 \text{ \AA}$ не могут иметь металлическую проводимость и в этом смысле мало отличаются от неупорядоченной межкластерной среды [9]. Таким образом, рост α при $\hbar\omega < 1 \text{ eV}$ по мере удаления от мишени является первым признаком формирования достаточно крупных кластеров, по размеру превышающих удвоенную толщину слоя пространственного заряда, определяющуюся формулой (6).

В условиях эксперимента наибольшие изменения C_m обнаружены в интервале $L = 3-5 \text{ cm}$. Величина C_m растет от 0.005–0.007 при $L = 2.8-3.0 \text{ cm}$ до 0.02 при $L = 4.5-4.7 \text{ cm}$. При оценках величины C_m на основе соотношений (2), (3) мы полагали, что значение p не зависит от размера кластеров. Учет изменений концентрации дырок p в кластерах [9] при использовании связи между p и энергией Ферми E_F в виде $\alpha \sim C_m(E_V - E_F)^{3/2}$ (E_V — энергия, соответствующая потолку валентной зоны) приводит к небольшой корректировке значений C_m : например, вместо $C_m = 0.02$ получаем 0.024. Положение уровня Ферми оценивалось по положению максимума в спектрах пропускания [9,12,19].

В соответствии с результатами, изложенными в [9,12,19], концентрация кислорода в кластерах $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ с металлической проводимостью соответствует значению $\delta = 0.2-0.3$.

В диэлектрических кластерах и в неупорядоченной межкластерной среде растворимость кислорода ниже и соответствует величине $\delta = 0.5-0.6$, свойственной упаковке атомов с тетрагональной структурой.

Концентрация диэлектрических кластеров, определяемая по наличию характерных для диэлектрического состояния YBaCuO минимумов в спектрах пропускания при энергиях кванта 1.4 и 1.75 eV, сопоставима с концентрацией металлических кластеров и достигает значений 0.02–0.023 на расстояниях $L = 4.5-5 \text{ cm}$ от мишени [12].

Диэлектрические кластеры по своим электрическим свойствам мало отличаются от межкластерной среды и поэтому не могут оказать заметного влияния на электропроводность образцов. Что касается металлических кластеров, то при существенном удалении осажденных образцов от мишени их концентрация оказывается достаточной для изменения не только оптических, но и электрических свойств пленок.

3.3. Влияние металлических кластеров на электрические свойства образцов. Электрические свойства аморфных пленок YBaCuO с малой концентрацией кластеров лимитируются прыжковой проводимостью [22]. Вхождение в аморфные пленки металлических кластеров при их заметной концентрации оказывает существенное влияние на величину σ . Механизм этого влияния обусловлен туннелированием электронов между кластерами. Туннельный механизм при достаточной концентрации металлических кластеров может шунтировать основной канал, связанный с прыжковой проводимостью.

Удельное сопротивление пленок в этом случае экспоненциально снижается с уменьшением среднего расстояния l между кластерами [3–5]

$$\rho = \rho_0 \exp\left(\frac{l}{l_0}\right). \quad (8)$$

В ρ_0 включен член $\sim \exp(\Phi^{1/2})$, где Φ — эффективная высота барьера, считающаяся неизменной. Основные параметры можно определить из эксперимента, считая, что трехмерные кластеры с размером D равномерно распределены в аморфной матрице. В этом случае расстояние между кластерами

$$l = D [(\gamma C_m)^{-1/3} - 1], \quad (9)$$

а выражение для удельного сопротивления имеет простой и наглядный вид [3–5]

$$\rho = \rho_0 \exp\left\{\frac{D}{l_0} [(\gamma C_m)^{-1/3} - 1]\right\}, \quad (10)$$

где коэффициент γ определяется формой кластеров. Если кластеры имеют форму куба со стороной D , то $\gamma = 1$.

При туннельном механизме заметного изменения сопротивления образцов с увеличением концентрации металлических кластеров следует ожидать, когда расстояние между кластерами становится меньше предельной длины туннелирования: $l < l_{\text{crit}}$. В качестве l_{crit} хорошим приближением можно считать величину $80\text{--}100 \text{ \AA}$ [26–29]. При $l > 100 \text{ \AA}$ электропроводность образцов будет определяться прыжковой проводимостью.

На рис. 7 приведена зависимость удельного сопротивления от параметра $(C_m)^{-1/3} - 1$. Очевидно, что точка Γ на рис. 7 соответствует критической длине туннелирования $l_{\text{crit}} = D [(\gamma C_m^{\text{crit}})^{-1/3} - 1]$. Уменьшение удельного сопротивления на рис. 7 наблюдается, когда доля объема, занимаемого кластерами с металлической

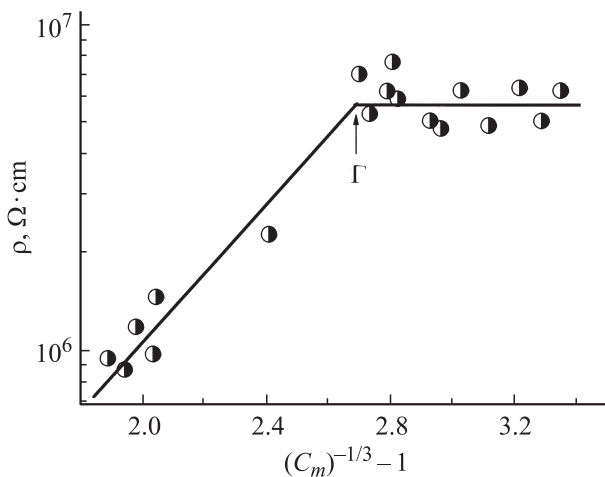


Рис. 7. Снижение удельного сопротивления ρ образцов при увеличении концентрации кластеров с металлической проводимостью C_m выше критического значения. $T = 290 \text{ K}$.

проводимостью, начинает превышать 2% ($C_m = 0.02$). Если считать, что точка Γ на рис. 7 соответствует $l_{\text{crit}} = 80\text{--}100 \text{ \AA}$ [26–29], то для размера кластеров получаем $D = 30\text{--}40 \text{ \AA}$.

Однако реальным кластерам не свойственна правильная кубическая форма. Если их в соответствии с экспериментом рассматривать в виде пластинок со стороной D и толщиной $D/3$, то в формулах (9) и (10) коэффициент $\gamma = 3$, а размер кластеров $D = 50\text{--}70 \text{ \AA}$. Величины $D = 30\text{--}70 \text{ \AA}$ согласуются с рентгеноструктурными данными [8,9,15].

3.4. Влияние кластеров на оптическую щель аморфных образцов. Для определения оптической щели в исследуемых пленках уместно использовать известную степенную связь между коэффициентом поглощения α и энергией кванта, которая хорошо себя зарекомендовала при описании взаимодействия оптического излучения с аморфными и стеклообразными веществами [20]:

$$\alpha = B \frac{(\hbar\omega - E_0)^2}{\hbar\omega}, \quad (11)$$

$$B = \frac{4\pi\sigma_{\text{min}}}{n_0 C \Delta E}, \quad (12)$$

где n_0 — показатель преломления, ΔE — ширина зоны локализованных состояний, C — скорость света. В (11) и (12) сохранены обозначения, принятые в [20]. Величина B является одной из фундаментальных характеристик вещества с неупорядоченной структурой [20] и мало зависит от конкретного материала, составляя $(4\text{--}8) \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{eV}^{-1}$. Это неплохо выполняется для обычных аморфных и стеклообразных полупроводников [20,30]. Однако в нашем случае уже на начальных стадиях формирования кластеров на расстояниях $2.8\text{--}3.2 \text{ cm}$ от мишени, при которых в спектрах наблюдается еще регулярная и хорошо развитая интерференционная картина, при ширине оптической щели $E_0 = 1.28 \text{ eV}$ (рис. 5, *b*) величина $B = 2.7 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{eV}^{-1}$, что более чем на порядок меньше значений, свойственных аморфным и стеклообразным полупроводникам. В соответствии с моделью двумерного кластера на рис. 4 причина столь низких значений B связана с разрыхлением структуры при вхождении в аморфную среду кластеров с кристаллоподобной упаковкой атомов. В конечном итоге это приводит также и к малым значениям коэффициента оптического поглощения. Для аморфных пленок YBaCuO , приготовленных методом катодного распыления, не имеющим столь ярко выраженной тенденции к кластерообразованию, $B = (1.3\text{--}1.5) \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{eV}^{-1}$ [23].

С увеличением расстояния от мишени до 4.5 cm значение B еще уменьшается — до $9.5 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{eV}^{-1}$ (кривая 3 на рис. 5, *b*) — при сужении оптической щели E_0 до 1.06 eV . При $L > 4.5 \text{ cm}$ величина E_0 практически не меняется. В соответствии с формулами (11) и (12) уменьшение крутизны зависимости $(\alpha\hbar\omega)^{1/2} = f(\hbar\omega)$

обусловлено увеличением ширины зоны локализованных состояний ΔE . Это понятно из представленных на рис. 3 моделей, иллюстрирующих влияние кластеров на распределение плотности состояний в пленках.

Рассмотрим подробнее связь между шириной щели E_0 и шириной зоны локализованных состояний ΔE . Результаты, представленные на рис. 5, *b*, демонстрируют, что уменьшение наклона отрезков прямых в соответствии с формулами (11) и (12) сопровождается увеличением ΔE . Мотт и Дэвис при выводе формул (11) и (12) считали, что можно пренебречь переходами, в которых начальное и конечное состояния локализованы. При этом условии ширина щели E_0 в (11) равна меньшей из величин $E_A - E_V$ или $E_C - E_B$ (рис. 3). Считая для простоты, что плотности состояний в разрешенных зонах $N(E_C) = N(E_V)$, $E_C - E_A = E_B - E_V = \Delta E$, и учитывая, что разница $E_C - E_V = 1.37$ eV соответствует минимальной щели с переносом заряда в кристаллическом YBaCuO [31], можно найти величину ΔE . Для малой концентрации кластеров (0.005–0.007) на расстоянии 2.8–3 см от мишени получаем $E_0 + \Delta E = 1.28 + 0.09 = E_{CT} = 1.37$ eV. Увеличение полной концентрации кластеров до 0.044–0.047 при $L = 4.5$ – 4.7 см вызывает рост ΔE от 0.09 до 0.31 eV и сужение оптической щели E_0 от 1.28 до 1.06 eV.

Кроме этого, представляет интерес поведение функции $(\alpha\hbar\omega)^{1/2}$ в длинноволновой области спектра при энергиях кванта $\hbar\omega < E_0$ (рис. 5, *b*). Поскольку при оптических переходах в этом интервале энергий и начальное, и конечное состояния являются локализованными, это выходит за пределы анализа Мотта и Дэвиса [20]. Как видно из представленного рисунка, в достаточно протяженном интервале $\hbar\omega = 0.5$ – 1.8 eV данные $(\alpha\hbar\omega)^{1/2} = f(\hbar\omega)$ можно также аппроксимировать отрезками прямых, если усреднить значения $(\alpha\hbar\omega)^{1/2}$, попадающие на интерференционные полосы. После такой аппроксимации находим значения дополнительных щелей E_1 . Это процедура не является бесспорной, однако в ее защиту можно отметить явную связь между наклонами отрезков $(\alpha\hbar\omega)^{1/2} = f(\hbar\omega)$ в длинноволновой и коротковолновой областях спектров. В результате видим, что уменьшение значений E_0 и B , обусловленное увеличением ширины зоны локализованных состояний ΔE , сопровождается также и снижением значений ширины малой щели E_1 , причем в том же интервале расстояний от мишени. Более того, E_1 уменьшается от 0.25–0.3 eV до нулевых значений при расстояниях от мишени 4.5 см, т.е. обе щели E_0 и E_1 уменьшаются на одну и ту же величину — 0.25–0.3 eV. Качественно это можно понять при анализе модели плотности состояния, представленной на рис. 3, если щель E_1 рассматривать как энергетический зазор между полосами локализованных состояний, относящихся к зоне проводимости и валентной зоне.

С увеличением расстояний от мишени более 4.5 см щель E_0 не меняется, а значение щели E_1 становится отрицательным. Начальная стадия этого процесса показана

кривой 4 на рис. 5, *b* для $L = 4.7$ см. С увеличением L до 5.5–6 см щель E_1 достигает значений $-(0.3$ – $0.4)$ eV, что подтверждает существующую для сильно коррелированных систем возможность образования щелей с отрицательными значениями энергии [32,33]. Отрицательная щель наблюдалась также для гидрогенизированных пленок аморфного углерода [34]. Для нашего случая отрицательную щель можно интерпретировать как область перекрытия локализованных состояний в щели по подвижности (рис. 3, *b*).

4. Обсуждение результатов

Среди различных методов выращивания тонких пленок метод импульсного лазерного осаждения выделяется высокой вероятностью формирования в лазерной плазме кластеров — „замороженных“ атомных конфигураций с признаками, характерными для электронной структуры YBa₂Cu₃O_{7- δ} [2,8,9,12]. Кластерообразование начинается, когда кинетическая энергия движения атомов (ионов) при охлаждении плазмы становится меньше энергии связи между ними, когда равновесие между образованием кластеров и их разрушением под действием высокой температуры смещается в пользу формирования устойчивых атомных комплексов, свойственных мишени. В результате этого на стеклянной подложке формируется погруженная в аморфную среду система кристаллических кластеров с размерами, меняющимися от 20 до 80–100 Å [9,12,15,16].

Тонкая структура оптических спектров кластеризованных пленок демонстрирует наличие как „металлических“, так и диэлектрических кластеров [11,17]. „Металлические“ кластеры выявляются по наличию в спектрах участков поглощения свободными носителями заряда (участки $\hbar\omega < 1.2$ eV на рис. 5, 6). Металлическую проводимость могут иметь лишь достаточно крупные кластеры, оказывающие значительное влияние на сопротивление образцов (рис. 7). Важными критериями состояния кластеров являются положения экстремумов в спектрах. Для кристаллических пленок с металлической проводимостью максимум пропускания расположен при $\hbar\omega = 1.2$ eV [12]. Наблюдающийся для кластеризованных образцов с аморфной структурой сдвиг максимума пропускания в область значений $\hbar\omega = 0.8$ – 1.0 eV [12] свидетельствует о смещении уровня Ферми в сторону меньших энергий, характеризуя тем самым снижение концентрации дырок в „металлических“ кластерах в основном из-за их ограниченного размера и связанной с этим локализации дырок на поверхностных состояниях кластеров малых размеров, сопоставимых с удвоенной толщиной обедненного слоя h (см. (7)).

При удалении от мишени коэффициент поглощения α в области внутризонных переходов, обусловленных поглощением свободными носителями заряда в кластерах с металлической проводимостью, заметно возрастает (рис. 5, 6). Диэлектрические кластеры проявляются наличием слабых полос поглощения

при $\hbar\omega = 1.4$ и 1.75 eV, не свойственных аморфной среде [12]. Энергия кванта $\hbar\omega = 1.4$ eV соответствует минимальному значению щели с переносом заряда в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ [18] и наблюдается, если диэлектрическое состояние образцов вместо системы плоскостей (001) представлено системой плоскостей (111) [17]. Полосы поглощения при $\hbar\omega = 1.75$ и 1.4 eV характеризуют кристаллоподобную структуру кластеров. Они не свойственны аморфной среде и характеризуют кристаллическое состояние $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$. Диэлектрические кластеры по своим свойствам мало отличаются от неупорядоченной межкластерной среды, однако благодаря генерации дефектов (см. модель на рис. 4) они подобно „металлическим“ кластерам влияют на распределение плотности состояний.

Как показали результаты, изложенные в подразделах 3.1–3.4, несмотря на относительно невысокую концентрацию кластеров, их влияние на оптические свойства аморфной среды весьма значительно и отличается большим разнообразием. Первые признаки этого влияния связаны с превращением однородных пленок с характерной интерференционной картиной в оптически неоднородные среды. Интерференционные полосы в спектрах пропускания и поглощения постепенно теряют свою регулярность и исчезают по мере удаления от мишени. Одновременно в спектрах начинают выявляться области поглощения свободными носителями заряда, обусловленные внутризонными оптическими переходами в кластерах с металлической проводимостью.

Рост концентрации дефектов при вхождении кластеров в аморфную среду вызывает уменьшение плотности состояний в валентной зоне и зоне проводимости. С увеличением концентрации кластеров происходит размытие и локализация электронных состояний в узкой $3d$ -зоне, что резко снижает вероятность межзонных переходов, уменьшая коэффициент поглощения в области $\hbar\omega > 1.2$ eV (рис. 5, 6). Уменьшение поглощения в области межзонных переходов и ослабление интерференционных полос в спектрах с последующим их исчезновением позволяют обнаруживать диэлектрические кластеры и определять их концентрацию [12].

Одновременно с ослаблением поглощения при $\hbar\omega > 1.2$ eV наблюдается уменьшение оптической ширины запрещенной зоны E_0 , сопровождающееся уменьшением зазора между локализованными состояниями E_1 . При расстояниях от мишени $L < 4.5$ см два процесса, связанных с уменьшением щелей E_0 и E_1 , идут параллельно. Однако далее характер этих превращений меняется: снижение значений E_0 приостанавливается, в то время как щель E_1 продолжает уменьшаться и, наконец, становится отрицательной, что интерпретируется нами как перекрытие хвостов плотности состояний (рис. 3, б).

Основные закономерности изменений электронной структуры образцов, осажденных на различных расстояниях от мишени обусловлены особенностями формирования кластеров в лазерной плазме. В кластерообразовании имеются две основных стадии: зарождение

кластеров и их последующий рост, предполагающий достаточно высокую диффузионную подвижность атомов (ионов). С одной стороны, с увеличением расстояния от мишени L температура плазмы падает, что благоприятным образом сказывается на увеличении центров конденсации, т.е. на зарождении кластеров и их концентрации в плазме, с другой — снижение температуры плазмы и уменьшение кинетической энергии ионов с удалением от мишени лимитирует процесс роста кластеров, и увеличение их размеров останавливается. В нашем случае это реализуется при $L > 4.5$ см.

Различный характер изменения щелей E_0 и E_1 с расстоянием от мишени следует связывать с разными типами дефектов. Процесс образования кристаллических кластеров стимулирует генерацию большого количества точечных дефектов (в первую очередь оборванных связей и микропустот вокруг кластеров (рис. 4)), вызывающих возникновение внутренних напряжений в среде с аморфной структурой. Микропустоты, возникающие лишь вокруг достаточно крупных кластеров и создающие значительные локальные напряжения (модель плоского кластера на рис. 4), провоцируют увеличение средних межатомных расстояний и тем самым влияют на распределение плотности состояний и оптическую ширину запрещенной зоны E_0 . Оборванные связи являются основными источниками локализованных состояний и хвостов в щели по подвижности.

Малые кластеры не в состоянии образовывать микропустоты значительных размеров. Поэтому ограниченные размеры кластеров при охлаждении плазмы ограничивают и уменьшение оптической щели E_0 . В то же время ограничение размера кластеров не мешает увеличению количества группировок атомов с кристаллоподобной структурой меньших размеров (тенденция увеличения объема, занимаемого кристаллическими кластерами сохраняется до расстояний $L = 7.5$ см от мишени), увеличивающих хвосты плотности состояний за счет роста концентрации точечных дефектов. Благодаря снижению поглощения в средней области спектра в этом случае возможно наблюдать участки поглощения свободными дырками в области малых $\hbar\omega$ (например, участок $\hbar\omega = 0.75–1.3$ eV с $\partial\alpha/\partial\hbar\omega < 0$ на кривой для $L = 7.2$ см на рис. 6). Необходимо отметить, что подобные образцы, имеющие в спектрах поглощения участки с производной $\partial\alpha/\partial\hbar\omega > 0$ при $\hbar\omega < 0.75$ eV (кривая для $L = 7.2$ см на рис. 6), характеризуются наличием кристаллических кластеров малых размеров, сопоставимых с удвоенной шириной слоя h у поверхности кластеров, обедненного дырками (см. (7)) [9].

С изменением размера кластеров при удалении от мишени, по-видимому, связана одна очень интересная и важная в практическом отношении особенность: при данном режиме распыления мишени максимальное соотношение концентраций металлических и диэлектрических кластеров $C_{\text{met}}/C_{\text{ins}} \approx 1.15–1.2$ реализуется при $L = 6.5 \pm 0.1$ см.

Следует отметить, что модель с перекрытием хвостов локализованных состояний, относящихся к зоне проводимости и к валентной зоне, представленная на рис. 3, б,

хорошо известна для аморфных и стеклообразных полупроводников (модель Козна—Фриче—Овшинского [35], которая в свое время позволила объяснить некоторые противоречивые результаты, полученные при исследовании халькогенидных стекол), хотя природа этого явления осталась не очень ясной [20]. В соответствии с изложенными результатами причиной возникновения сильно перекрывающихся хвостов плотности состояний является встраивание в аморфную среду металлических и диэлектрических кластеров, которые создают в ней большое количество дефектов и крупномасштабные флуктуации потенциала [9].

5. Заключение

Нами установлено, что кластеры, формирующиеся в лазерной плазме, оказывают значительное влияние на оптические свойства аморфных пленок. Под влиянием малого количества кластеров в спектрах наблюдаются несколько ярких особенностей.

Одна связана с постепенной потерей регулярности и последующим исчезновением интерференционной картины в спектрах пропускания (поглощения) в процессе превращения однородных пленок в оптически неоднородные среды по мере удаления осажденных образцов от мишени. Одновременно в спектрах начинают выявляться области поглощения свободными носителями заряда, обусловленные внутризонными оптическими переходами в кластерах с металлической проводимостью.

Другой эффект связан с существенным снижением плотности состояний, участвующих в межзонных оптических переходах за счет роста концентрации дефектов при встраивании кластеров в аморфную среду. С ростом концентрации кластеров происходит размытие и локализация электронных состояний в узкой $3d$ -зоне, что резко снижает вероятность межзонных переходов, уменьшая коэффициент поглощения.

Параллельно со снижением плотности электронных состояний в разрешенных зонах аморфной среды заметно уменьшается оптическая ширина запрещенной зоны E_0 . Основное влияние на величину E_0 оказывают напряжения, создаваемые микропустотами вокруг крупных кластеров. Ограничение размера кластеров при $L > 4.5$ см прекращает изменение E_0 .

Наконец, последняя особенность в спектрах обусловлена уменьшением энергетического зазора между хвостами плотности состояний в щели по подвижности, относящимися к валентной зоне и зоне проводимости, и перекрытием их при полной концентрации кластеров выше 5%.

Список литературы

- [1] П.В. Каштанов, Б.М. Смирнов, Р. Хипплер. УФН **177**, 473 (2007).
- [2] К. Wegner, P. Piseri, H. Vahedi Tafreshi, P. Milani. J. Phys. D: Appl. Phys. **39**, R 439 (2006).
- [3] В.Д. Окунев, З.А. Самойленко, R. Szymczak, S.J. Lewandowski. ЖЭТФ **125**, 150 (2005).
- [4] V.D. Okunev, R. Szymczak, M. Baran, H. Szymczak, P. Gierlowski. Phys. Rev. B **74**, 014 404 (2006).
- [5] V.D. Okunev, Z.A. Samoilenko, N.N. Pafomov, A.L. Plehov, R. Szymczak, M. Baran. H. Szymczak, S.J. Lewandowski, P. Gierlowski, A. Abal'oshev. Phys. Lett. A **332**, 275 (2004).
- [6] J.M.D. Coey, M. Viret, S. von Molnar. Adv. Phys. **48**, 167 (1999).
- [7] J.B. Goodenough, J.S. Zhou, F. Rivadulla, E. Winkler. J. Solid State Chem. **175**, 116 (2003).
- [8] V.D. Okunev, Z.A. Samoilenko, A. Abal'oshev, I. Abal'osheva, P. Gierlowski, A. Klimov, S.J. Lewandowski. Phys. Rev. B **62**, 696 (2000).
- [9] V.D. Okunev, Z.A. Samoilemko, V.M. Svistunov, A. Abal'oshev, E. Dynowska, P. Gierlowski, A. Klimov, S.J. Lewandowski. J. Appl. Phys. **85**, 7282 (1999).
- [10] V.D. Okunev, Z.A. Samoilenko, N.N. Pafomov, T.A. D'yachenko, A.L. Plehov, R. Szymczak, M. Baran, H. Szymczak, S.J. Lewandowski. Phys. Lett. A **346**, 232 (2005).
- [11] V.D. Okunev, Z.A. Samoilenko, N.N. Pafomov, A.L. Plehov, R. Szymczak, H. Szymczak, S.J. Lewandowski. Phys. Lett. A **373**, 894 (2009).
- [12] В.Д. Окунев, В.А. Исаев, Т.А. Дьяченко, S.J. Lewandowski. Письма в ЖТФ **34**, 2, 46 (2008).
- [13] В.З. Кресин, Ю.Н. Овчинников, УФН **178**, 449 (2008).
- [14] В.Д. Окунев, Н.Н. Пафомов, В.А. Исаев, Т.А. Дьяченко, A. Klimov, S.J. Lewandowski. ФТТ **44**, 150 (2002).
- [15] В.Д. Окунев, З.А. Самойленко, В.А. Исаев, A. Klimov, S.J. Lewandowski. Письма в ЖТФ **28**, 2, 12 (2002).
- [16] R.K. Singh, J. Narayan. Phys. Rev. B **41**, 8843 (1990).
- [17] T. Venkatesan, X.D. Wu, A. Inam, J.B. Wachman. Appl. Phys. Lett. **52**, 1193 (1988).
- [18] Ю.И. Уханов. Оптические свойства полупроводников. Наука, М. (1977). 366 с.
- [19] V.D. Okunev, Z.A. Samoilemko, A. Abal'oshev, P. Gierlowski, A. Klimov, S.J. Lewandowski. Appl. Phys. Lett. **75**, 1949 (1999).
- [20] Н. Мотт, Э. Девис. Электронные процессы в некристаллических веществах. Мир, М. (1982) Т. 1. 368 с.
- [21] J.B. Torrance, P. Lacorre, C. Asavaroengchai, R.M. Metzger. J. Solid State Chem. **90**, 168 (1991).
- [22] В.Д. Окунев, Н.Н. Пафомов. Письма в ЖТФ **17**, 9, 1 (1991).
- [23] В.Д. Окунев, З.А. Самойленко. ФТТ **33**, 2811 (1991).
- [24] В.В. Еременко, В.Н. Самоваров, В.Н. Свищев, В.Л. Вакула, М.Ю. Либин, С.А. Уютнов. ФНТ **26**, 739 (2000).
- [25] С. Зи. Физика полупроводниковых приборов. Мир, М. (1984). 455 с. Т. 1.
- [26] Л.И. Глазман, К.А. Матвеев, ЖЭТФ **94**, 332 (1988).
- [27] А.И. Ларкин, К.А. Матвеев, ЖЭТФ **93**, 1030 (1988).
- [28] Y. Xu, A. Matsuda, M.R. Beasley. Phys. Rev. B **42**, 1492 (1990).
- [29] Y. Xu, D. Ephron, M.R. Beasley. Phys. Rev. B **52**, 2843 (1995).
- [30] В.Д. Окунев, Т.В. Ведерникова. ФХС **16**, 889 (1990).
- [31] K. Kakinuma, K. Fueki. Phys. Rev. B **56**, 3494 (1997).
- [32] В.Д. Окунев, З.А. Самойленко, Т.А. Дьяченко, R. Szymczak, S.J. Lewandowski, H. Szymczak, M. Baran, P. Gierlowski. ФТТ **46**, 1831 (2004).
- [33] А.С. Москвин, Е.В. Зенков, Ю.Д. Панов, Н.Н. Лошкарева, Ю.П. Сухоркуов, Е.В. Мостовщикова. ФТТ **44**, 1452 (2002).
- [34] F.W. Smith. J. Appl. Phys. **55**, 764 (1984).
- [35] M.H. Cohen, H. Fritzsche, S.R. Ovshinsky. Phys. Rev. Lett. **22**, 1065 (1969).