

Логарифмическая релаксация неравновесного состояния волны зарядовой плотности в соединениях TbTe₃ и HoTe₃

А. В. Фролов⁺¹⁾, А. П. Орлов^{+*}, Д. М. Воропаев^{+×}, А. Хадж-Аззем^{°2)}, А. А. Синченко⁺, П. Монсо⁺²⁾

⁺Институт радиотехники и электроники им. В. А. Котельникова РАН, 125009 Москва, Россия

^{*}Институт нанотехнологий микроэлектроники РАН, 115487 Москва, Россия

[×]Московский физико-технический институт (Национальный исследовательский институт), 141701 Долгопрудный, Россия

[°]Université Grenoble Alpes, CNRS, Grenoble INP, Institut Néel, 38042 Grenoble, France

Поступила в редакцию 24 ноября 2022 г.

После переработки 6 декабря 2022 г.

Принята к публикации 8 декабря 2022 г.

Выполнены измерения электронного транспорта, в том числе динамических свойств волны зарядовой плотности в квазидвумерном соединении HoTe₃. Обнаружены и изучены эффекты медленной релаксации неравновесного состояния волны зарядовой плотности при изотермической выдержке в режиме нулевого тока, наблюдаемые ранее в TbTe₃. Значительное увеличение времени выдержки позволило наглядно продемонстрировать, что релаксационные зависимости имеют логарифмический вид; изучены особенности релаксации в разных температурных и временных диапазонах. Полученные данные указывают на стекольное поведение системы центров пиннинга волны зарядовой плотности в трителлуридах редкоземельных атомов.

DOI: 10.31857/S1234567823020131, EDN: ofsutk

Введение. Волна зарядовой плотности (ВЗП), которая долгие годы изучалась в основном в квазиодномерных соединениях [1], в последнее время находит все новые и новые проявления в квазидвумерных системах [2]. Свойства “двумерной” ВЗП, несмотря на общие сходства с одномерными системами, имеют достаточно много оригинальных особенностей, требующих глубокого изучения и теоретического объяснения [3]. Одной из немногих квазидвумерных систем, в которой наблюдаются практически все основные эффекты ВЗП, являются соединения, относящиеся к классу трителлуридов редкоземельных элементов и имеющие формулу RTe₃ (R: La, Ce, Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Er, Tm). Соединения данной группы привлекают значительное внимание благодаря обнаружению в них различных коллективных квантовых состояний: сверхпроводимости [4, 5], нескольких типов волн зарядовой плотности [6, 7] и магнитного упорядочения [8, 9], а также их взаимодействия/конкуренции друг с другом [10, 11].

Перечисленные выше соединения семейства RTe₃ имеют одинаковую кристаллическую структуру, а также близкий уровень заполнения энергетических зон. Параметры решетки монотонно возрастают с

увеличением атомного номера редкоземельного элемента, что обуславливает монотонность целого ряда свойств системы: анизотропии в плоскости слоев, векторов волны зарядовой плотности, температуры ВЗП-переходов и даже стабильности под воздействием атмосферы. Таким образом, замена редкоземельного атома на более легкий/тяжелый эквивалентна созданию так называемого химического давления в системе [6, 7] и позволяет тонко настраивать ее свойства, в том числе параметры волны зарядовой плотности.

В данных соединениях отчетливо наблюдаются и наиболее интересные динамические эффекты ВЗП: коллективный перенос заряда (“скольжение” ВЗП) и синхронизация ВЗП внешним электрическим полем (ступени Шапиро) [12–14]. Как и в квазиодномерных системах, эффект скольжения ВЗП проявляется в резком возрастании проводимости при приложении электрического поля выше определенной пороговой величины E_t , определяемой пиннингом – “сцеплением” волны зарядовой плотности с дефектами.

Недавно в соединении TbTe₃ был обнаружен ряд необычных крайне медленных релаксационных эффектов (характерное время релаксации – десятки часов), связанных с коллективным движением ВЗП: при изотермической выдержке образца наблюдался рост порогового поля с насыщением [15, 16]. Измене-

¹⁾ e-mail: fralek@mail.ru

²⁾ А. Hadj-Azzem, P. Monceau.

нием величины порогового поля можно было управлять с помощью внешних факторов: тока и температуры [17, 18]. Эффекты, по-видимому, связанные с динамикой центров пиннинга, имеют много общего с релаксационными процессами в стекольных системах, однако природа их по-прежнему неясна, особенно на микроскопическом уровне.

Логичным следующим шагом в изучении обнаруженных релаксационных процессов является их поиск в другом соединении данного класса, что и было сделано в данной работе. В качестве такого соединения был выбран HoTe_3 . Выбор обусловлен рядом факторов:

1. Гольмий – один из элементов, наиболее близких по свойствам к тербию: их атомные номера 67 и 65, молярные массы отличаются на несколько процентов, радиусы – на доли процентов. Соответственно, ожидаются близкие свойства соединений, что позволяет использовать отработанные для TbTe_3 технологии изготовления образцов и измерительные методики.

2. Также благоприятен тот факт, что ВЗП-переход в соединении HoTe_3 происходит при $T_{CDW1} = 285 \text{ K}$ [7] – чуть ниже комнатной температуры. Это позволило исследовать образцы, которые до начала измерений никогда не претерпевали переход в состояние с ВЗП. В соединении TbTe_3 ($T_{CDW1} = 336 \text{ K}$ [7]) в результате хранения кристаллов при комнатной температуре образовывалось состояние с повышенным пиннингом, которое наблюдалось на температурной зависимости порогового поля в виде максимума при 295–300 K, и следы которого сохранялись даже после длительного отжига образца.

В обоих соединениях TbTe_3 и HoTe_3 наблюдаются как высокотемпературная, так и низкотемпературная ВЗП. Волновые векторы обеих ВЗП лежат в плоскости слоев, перпендикулярно друг другу: $\mathbf{Q}_{CDW1} = (0, 0, 0.296)$, $\mathbf{Q}_{CDW2} = (0.32, 0, 0)$. Температуры переходов низкотемпературной ВЗП: $T_{CDW2} = 41 \text{ K}$ в TbTe_3 [19] и 110 K в HoTe_3 [7].

Эксперимент. Были проведены транспортные измерения (сопротивление, вольт-амперные характеристики) мостиков HoTe_3 в диапазоне температур 77–350 K. Образцы изготавливались следующим образом [20, 17]: из монокристаллов HoTe_3 , выращенных методом self-flux [12] и прикрепленных к сапфировой подложке тонким слоем клея Stycast, изготавливались пленки субмикронной толщины методом микромеханического расщепления. Качество кристаллов контролировалось с помощью рентгеновской дифракции, а гладкость и однород-

ность отщепляемых пленок – посредством оптического микроскопа Carl Zeiss Axio Imager A2 в режиме дифференциально-интерференционного контраста. Использование сапфира с двусторонней полировкой в качестве подложки оказалось крайне удачным для образцов такого типа ввиду, во-первых, его высокой теплопроводности, а во-вторых, из-за возможности оптического контроля качества поверхности с обеих сторон пленки. Также нам удалось уменьшить толщину клеевого слоя до долей микрона, о чем свидетельствует наличие структуры типа колец Ньютона при наблюдении поверхности образца со стороны подложки.

Из полученных пленок сфокусированным ионным пучком (*focused ion beam*, FIB) вырезались мостиковые структуры длиной 20–250 мкм и шириной 8–100 мкм. Использование FIB позволило изготовить мостики четырехконтактной геометрии с ровными краями, ориентированные с высокой точностью вдоль направления волнового вектора \mathbf{Q}_{CDW1} . После резки область мостика инкапсулировалась тонким слоем полимера. Электрические контакты изготавливались лазерной абляцией золота и холодной пайкой индия. HoTe_3 менее устойчив к воздействию атмосферы, чем TbTe_3 : уже через несколько часов наблюдаются признаки деградации поверхности. Разработанная нами методика изготовления образцов с использованием вакуумных систем (FIB, установка лазерного напыления, эксикаторы) и инкапсуляции позволила сократить время взаимодействия рабочей области образца с атмосферой до десятков минут.

Проводимость и вольт-амперные характеристики (ВАХ) структур измерялись четырехконтактным методом с использованием прецизионного источника-измерителя тока Keysight B2912A и нановольтметра Keysight 34420A. Все измерения проводились в инертной атмосфере гелия.

В рамках данного эксперимента было изготовлено и измерено 11 мостиковых структур. Эффекты, описанные ниже, наблюдались на всех образцах. В работе представлены результаты, полученные на образце с наименьшими значениями удельного сопротивления и порогового поля – мостике длиной $l = 100$ мкм, шириной $w = 23.5$ мкм и толщиной $t = 800$ нм.

В HoTe_3 , как и в TbTe_3 , при выдержке образца при определенной температуре ниже ВЗП-перехода наблюдается изменение порогового поля со временем. В настоящей работе были последовательно измерены серии ВАХ в процессе выдержки при температурах 200, 220, 240, 260 и 280 K, аналогично [16]. В рамках одной серии образец охлаждался от тем-

пературы $T_{\text{анн}} > T_{CDW1}$ до заданной температуры экспозиции T_{exp} и затем изотермически выдерживался при T_{exp} в течение длительного времени, до 210 ч. В процессе выдержки измерялись пороговые вольт-амперные характеристики (ВАХ) через определенные промежутки времени, от 10 до 120 мин. Между измерениями ВАХ для контроля за процессом выдержки записывалась временная зависимость сопротивления образца на токе $I_{\text{exp}} = 10$ мкА. Пропускание через образец тока, много меньшего порогового тока скольжения ВЗП ($I_{CDW} > 300$ мкА), не влияет на процесс временной эволюции ВАХ [17], тем самым, эквивалентно режиму выдержки в режиме нулевого тока. Величина порогового поля $E_t = V_t/l$, соответствующего началу скольжения ВЗП, определялась по резкому излому на зависимости $dV/dI(V)$, получаемой численным дифференцированием.

Результаты и обсуждение. Типичный вид пороговых ВАХ до и после длительной изотермической выдержки при разных температурах T_{exp} показан на рис. 1а. Пороговое поле в процессе выдержки возрастало от двух до пяти раз (рис. 1б). При этом величина сопротивления, соответствующего режиму статической ВЗП, оставалась неизменной (рис. 1а). После завершения процесса выдержки производился кратковременный отогрев образца до $T_{\text{анн}} = 300$ К $>$ T_{CDW1} с последующим охлаждением до следующей температуры T_{exp} . Примечательно, что после кратковременного нагрева и охлаждения образца до одной и той же температуры T_{exp} пороговые ВАХ полностью воспроизводились, независимо от температуры и длительности процесса выдержки, предшествующего нагреву. Восстановление исходного вида ВАХ посредством кратковременного нагрева наблюдалось в обоих соединениях TbTe₃ и HoTe₃ и указывает на то, что процесс роста порогового поля не является диффузионным. Увеличение пиннинга из-за диффузии мобильных дефектов недавно наблюдалось в квазиодномерном соединении TaS₃ [21, 22].

Эволюция порогового поля при разных температурах в диапазоне 200–280 К (рис. 2а) имеет вид, аналогичный наблюдавшемуся ранее [16] – рост порогового поля, замедляющийся со временем. В работе [16] предполагалось, что зависимость порогового поля имеет вид $E_t(t) = E_0 - (E_0 - E_{t0}(t=0))e^{-t/\tau}$ – величина E_t стремится асимптотически к величине насыщения E_0 (вставка к рис. 2б). Для более точного определения значения E_0 было существенно увеличено время выдержки. Однако насыщения не наблюдалось даже после 150–200 ч выдержки.

После перестройки графиков в логарифмическом масштабе по оси X зависимости приобретают линей-

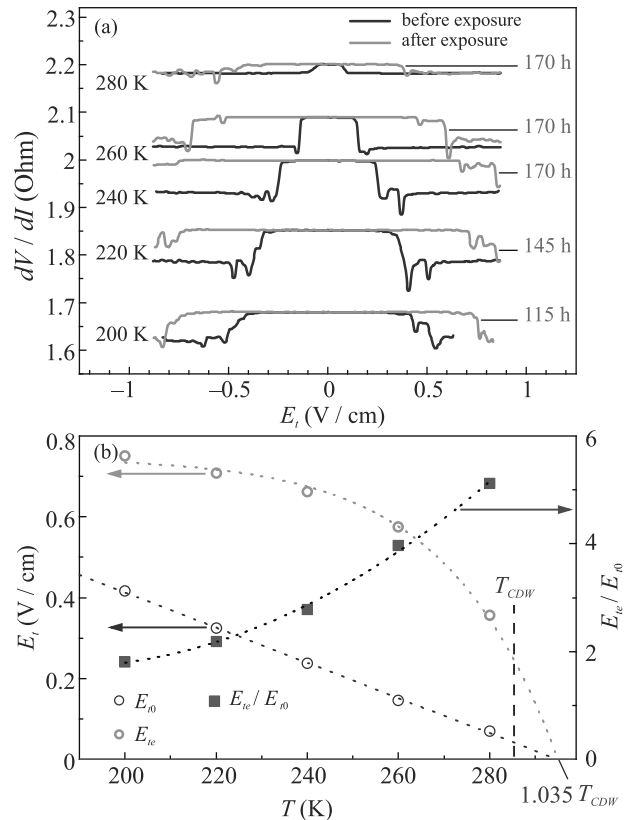


Рис. 1. (Цветной онлайн) (а) – Пороговые зависимости дифференциального сопротивления микромостика HoTe₃ от величины электрического поля при разных температурах до и после длительной изотермической выдержки. (б) – Температурные зависимости порогового поля до и после выдержки, $E_{t0}(t=0)$ и $E_{te}(t=t_{\text{exp}})$, и их отношение E_{te}/E_{t0} , показывающее, во сколько раз выросло пороговое поле за время выдержки. Пунктирные кривые проведены для ориентира

ный вид (рис. 3), что соответствует эволюции порогового поля по закону $E_t(t) \sim \lg(t/\tau)$. На вставке к рис. 2 можно увидеть, что релаксационная зависимость для TbTe₃ при 280 К напоминает логарифмическую, однако из-за недостаточного времени экспозиции был сделан вывод о выходе зависимостей в режим насыщения. Новые результаты для HoTe₃ позволили наглядно продемонстрировать, что процесс релаксации имеет более сложный вид.

Логарифмический закон релаксации часто встречается в сложных сильно неупорядоченных системах: обычные [23] и спиновые [24] стекла, андерсоновские диэлектрики [25], а также в биологических объектах, например, в ДНК [26] или в корнях кукурузы [27]. Элементы в таких системах, как правило, сильно взаимодействуют между собой на микроуровне, при этом взаимодействие сильно зависит от истории системы. Нейроны в мозгу человека, как из-

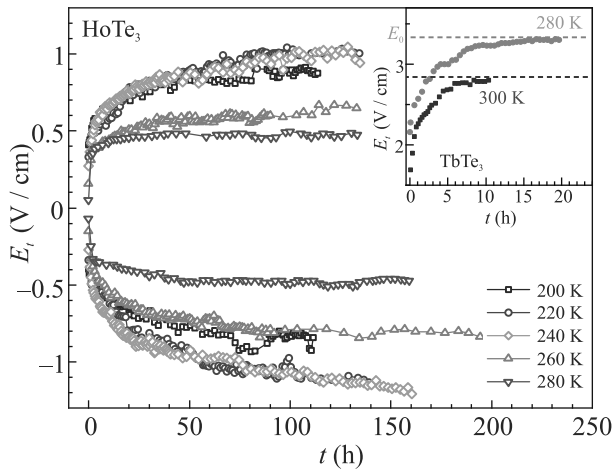


Рис. 2. (Цветной онлайн) Эволюция порогового поля в HoTe_3 в процессе изотермической выдержки для разных значений температур выдержки. На вставке – похожие зависимости, полученные в работе [16] для соединения TbTe_3

вестно, тесно взаимосвязанные друг с другом, также имеют логарифмическое распределение [28].

В обоих соединениях на релаксационной зависимости (рис. 3а, б) прослеживается наличие двух временных отрезков с разными углами наклона. В HoTe_3 переход отчетливо виден для большинства температур (рис. 3б), при этом точка излома для разных температур практически одна и та же: $t_b \approx 10$ ч.

Изменение наклона логарифмической зависимости часто наблюдается в различных стекольных системах и обычно связано с явлением “старения” [29] – зависимости релаксационного поведения системы от времени t_w нахождения в состоянии, предворяющем процесс релаксации. Причем время t_b , при котором наблюдается излом, как правило, коррелирует с временем старения, $t_b \approx t_w$.

В рамках данного эксперимента не наблюдаются характерных времен масштаба 10 ч: процесс охлаждения до заданной температуры T_{exp} занимает не более 30 мин, а время стабилизации температуры перед началом серии измерений и вовсе не превышает нескольких минут. Вероятно, возникновение излома на релаксационной зависимости прямо не связано с процессом старения. В то же время вопрос существования в нашей системе эффектов старения остается открытым. Старение неразрывно связано со стекольными системами, поэтому его экспериментальное обнаружение могло бы прояснить природу неравновесного состояния в соединениях RTe_3 .

Еще одна особенность, которую можно наблюдать на рис. 3: рост порогового поля максимален при промежуточных значениях температур. Для всех ре-

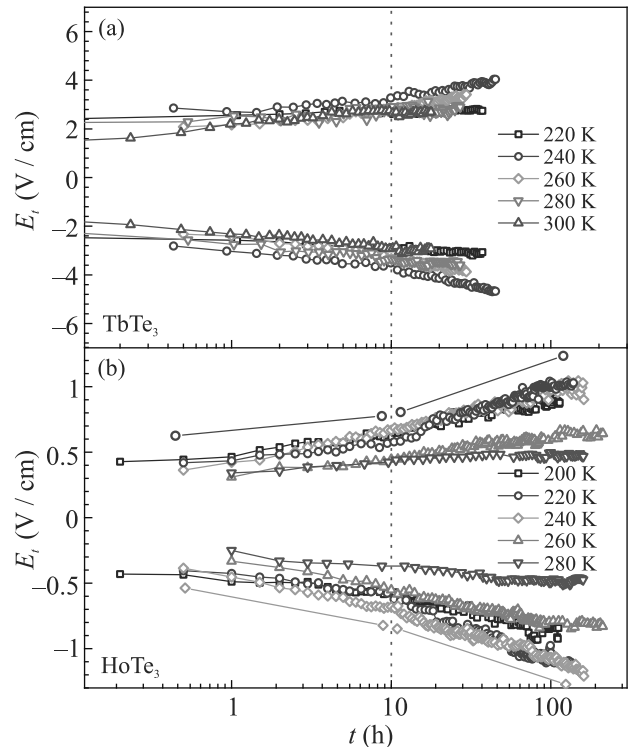


Рис. 3. (Цветной онлайн) Зависимости временной эволюции порогового поля при разных температурах, построенные в логарифмическом масштабе по оси x . (а) – В TbTe_3 , данные из работы [16]. (б) – В HoTe_3 , данные рис. 2. Вертикальной пунктирной линией показана условная граница между двумя временными участками с разными значениями угла наклона, $t_b \approx 10$ ч. Прямые линии (б) показывают, как изменяется угол наклона на разных участках для отдельных зависимостей соответствующего цвета (220 К, $E_t > 0$ и 240 К, $E_t < 0$)

лаксационных кривых на рис. 3а и б были определены значения углов наклона $dE_t/d \lg t$ для обоих временных диапазонов. На зависимостях полученных величин от температуры выдержки (рис. 4а), как и ожидалось, наблюдается максимум в центральной части, на 50–80 К ниже температуры ВЗП-перехода T_{CDW1} . Для соединения TbTe_3 максимум располагается выше по температуре примерно на 30 К.

Возникновение максимума на зависимости скорости роста порогового поля от температуры несмотря на то, что другие параметры соединений RTe_3 (сопротивление, пороговое поле) ведут себя монотонно в данном диапазоне температур, может показаться неожиданным, однако есть несколько возможных причин замедления скорости роста E_t как при высоких, так и при низких температурах.

При охлаждении происходит естественное замедление тепловых процессов, в том числе и в систе-

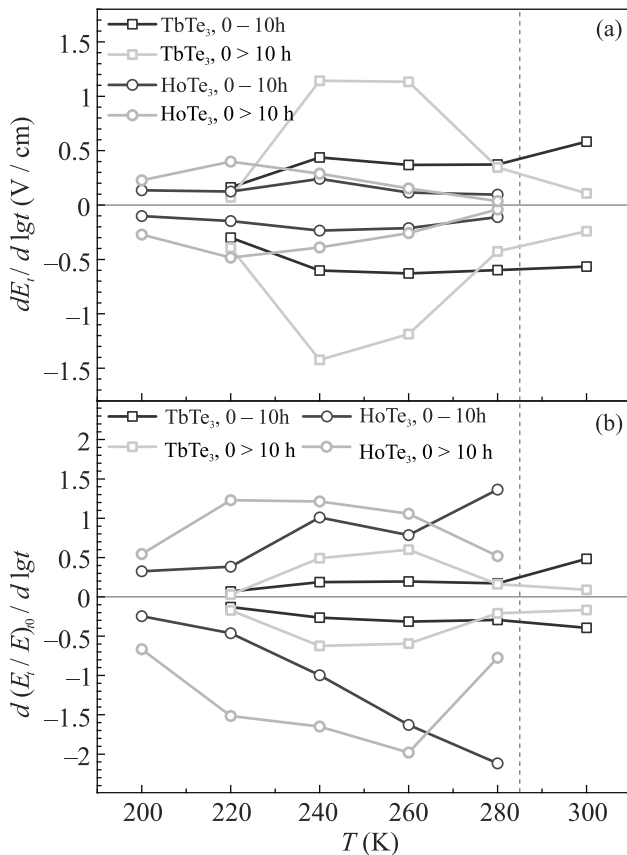


Рис. 4. (Цветной онлайн) Зависимость углов наклона, извлеченных из графиков 3а, b, для соединений $TbTe_3$ и $HoTe_3$, для двух временных диапазонов. Пунктирной линией показана температура ВЗП-перехода в $HoTe_3$, $T_{CDW1} = 285$ К (в $TbTe_3$ $T_{CDW1} = 336$ К находится за пределами графика)

ме ВЗП. Если предполагать, что система центров пиннинга находится в сильно неупорядоченном стекловом состоянии, которое, как известно, является неравновесным, и происходит медленная релаксация к состоянию равновесия, то уменьшение температуры приводит к увеличению времени перехода между метастабильными состояниями пиннинга и, тем самым, сильному замедлению процесса релаксации. Замедление роста E_t при высоких температурах, вероятно, связано с близостью к переходу ВЗП – флуктуации разрушают неравновесное состояние (схожие явления наблюдались и в спиновых стеклах).

В соединениях RTe_3 , в отличие от одномерных материалов с ВЗП, температурная зависимость порогового поля, $E_{t0}(T)$, имеет строгий линейный вид (рис. 1b), [13] несмотря на то, что величина E_{t0} является неравновесной. На данный момент не существует теоретической модели, объясняющей наблюдаемую линейную зависимость. Примечательно, что температурная зависимость порогового поля после

длительной экспозиции и, соответственно, сильного замедления процесса релаксации $E_{te}(T)$ на рис. 1b имеет совершенно другой вид, напоминающий типичную зависимость щели ВЗП от температуры. Отметим также, что если обе зависимости интерполировать в область низких температур, то возможно их пересечение при температуре $100 < T < 120$ К, вблизи $T_{CDW2} = 110$ К.

Учитывая, что в $HoTe_3$ значения E_{t0} при 200 и 280 К отличаются практически на порядок, было решено проанализировать, как меняется с температурой не только абсолютная величина порогового поля, но и ее отношение к начальному неравновесному значению, E_t/E_{t0} . На рисунке 4b показана зависимость величины $d(E_t/E_{t0})/dlt$ при разных температурах для обоих соединений. На начальном временном участке скорость роста E_t/E_{t0} монотонно увеличивается с повышением температуры выдержки, в то время как при T_{exp} , близким к T_{CDW} , после ~ 10 ч выдержки рост E_t/E_{t0} практически останавливается. Возможно, при температурах, близких к переходу ВЗП, образование полностью упорядоченной структуры центров пиннинга невозможно из-за флуктуаций, в результате чего в процессе релаксации образуется квазиравновесное состояние с пиннингом, близким к максимальному значению для заданной температуры выдержки. Зависимости на рис. 4b имеют схожий вид для обоих соединений.

Один из основных вопросов, связанных с обнаружением неравновесного состояния ВЗП в соединениях RTe_3 : является ли эволюция величины E_t изменением параметров пиннинга, определяющего E_{t0} , или образуется пиннинг нового типа? Полученные результаты показывают, что скорость роста порогового поля в процессе релаксации слабо коррелирует с величиной начального значения порогового поля E_{t0} , что является указанием к образованию и эволюции в соединениях RTe_3 особого типа пиннинга. Поскольку проводимость образцов и температура ВЗП-перехода не изменяются в процессе изотермической выдержки, наблюдаемая эволюция порогового поля может быть обусловлена только трансформациями в подсистеме ВЗП. Наиболее вероятно, таковым может быть перестройка макроструктуры ВЗП, например, образование и эволюция специфической доменной структуры. Выяснение природы наблюдаемого эффекта требует проведения новых исследований.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, проект # 22-22-00331.

1. G. Grüner, Rev. Mod. Phys. **60**, 1129 (1988).
2. P. Monceau, Adv. Phys. **61**, 325 (2012).

3. X. Zhu, Y. Cao, J. Zhang, E. W. Plummer, and J. Guo, Proceedings of the National Academy of Sciences **112**, 2367 (2015).
4. D. A. Zocco, J. J. Hamlin, K. Grube, J.-H. Chu, H.-H. Kuo, I. R. Fisher, and M. B. Maple, Phys. Rev. B **91**, 205114 (2015).
5. J. J. Hamlin, D. A. Zocco, T. A. Sayles, M. B. Maple, J. H. Chu, and I. R. Fisher, Phys. Rev. Lett. **102**, 177002 (2009).
6. E. DiMasi, M. C. Aronson, J. F. Mansfield, B. Foran, and S. Lee, Phys. Rev. B **52**, 14516 (1995).
7. N. Ru, C. L. Condrón, G. Y. Margulis, K. Y. Shin, J. Laverock, S. B. Dugdale, M. F. Toney, and I. R. Fisher, Phys. Rev. B **77**, 035114 (2008).
8. Y. Iyeyri, T. Okumura, C. Michioka, and K. Suzuki, Phys. Rev. B **67**, 144417 (2003).
9. N. Ru, J.-H. Chu, and I. R. Fisher, Phys. Rev. B **78**, 012410 (2008).
10. E. A. Nowadnick, S. Johnston, B. Moritz, R. T. Scalettar, and T. P. Devereaux, Phys. Rev. Lett. **109**, 246404 (2012).
11. B. F. Hu, B. Cheng, R. H. Yuan, T. Dong, and N. L. Wang, Phys. Rev. B **90**, 085105 (2014).
12. A. A. Sinchenko, P. Lejay, and P. Monceau, Phys. Rev. B **85**, 241104 (2012).
13. A. Sinchenko, P. Lejay, O. Leynaud, and P. Monceau, Solid State Commun. **188**, 67 (2014).
14. A. A. Sinchenko, P. Lejay, O. Leynaud, and P. Monceau, Phys. Rev. B **93**, 235141 (2016).
15. A. V. Frolov, A. P. Orlov, A. A. Sinchenko, and P. Monceau, JETP Lett. **109**, 203 (2019).
16. A. V. Frolov, A. P. Orlov, A. Hadj-Azzem, P. Lejay, A. A. Sinchenko, and P. Monceau, Phys. Rev. B **101**, 155144 (2020).
17. A. V. Frolov, A. P. Orlov, D. M. Voropaev, A. Hadj-Azzem, A. A. Sinchenko, and P. Monceau, Appl. Phys. Lett. **118**, 253102 (2021).
18. A. Frolov, A. Orlov, D. Voropaev, V. Shakhunov, A. Sinchenko, and P. Monceau, in *2021 IEEE International Conference on Manipulation, Manufacturing and Measurement on the Nanoscale (3M-NANO)*, Xi'an, China, IEEE (2021), p. 457.
19. A. Banerjee, Y. Feng, D. M. Silevitch, J. Wang, J. C. Lang, H.-H. Kuo, I. R. Fisher, and T. F. Rosenbaum, Phys. Rev. B **87**, 155131 (2013).
20. A. V. Frolov, A. P. Orlov, P. D. Grigoriev, V. N. Zverev, A. A. Sinchenko, and P. Monceau, JETP Lett. **107**, 488 (2018).
21. V. E. Minakova, A. M. Nikitina, and S. V. Zaitsev-Zotov, JETP Lett. **110**, 62 (2019).
22. V. E. Minakova, A. M. Nikitina, and S. V. Zaitsev-Zotov, JETP Lett. **112**, 346 (2020).
23. M. D. Ediger, C. A. Angell, and S. R. Nagel, J. Phys. Chem. **100**, 13200 (1996).
24. K. Binder and A. P. Young, Rev. Mod. Phys. **58**, 801 (1986).
25. A. Vaknin, Z. Ovadyahu, and M. Pollak, Phys. Rev. Lett. **84**, 3402 (2000).
26. E. B. Brauns, M. L. Madaras, R. S. Coleman, C. J. Murphy, and M. A. Berg, Phys. Rev. Lett. **88**, 158101 (2002).
27. K. Büntemeyer, H. Lüthen, and M. Böttger, Planta **204**, 515 (1998).
28. G. Buzsáki and K. Mizuseki, Nat. Rev. Neurosci. **15**, 264 (2014).
29. V. S. Dotsenko, Phys.-Uspekhi **36**, 455 (1993).