

УДК 539.213:535.34:538.945

©1993

## ИЗМЕНЕНИЯ В СПЕКТРАХ ОПТИЧЕСКОГО ПОГЛОЩЕНИЯ ПЛЕНОК $\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.2}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+x}$ ПРИ ФАЗОВОМ ПЕРЕХОДЕ АМОРФНОЕ СОСТОЯНИЕ–КРИСТАЛЛ

*В.Д.Окунев, Т.А.Дьяченко*

Изменения в спектрах находят объяснение в рамках традиционных зонных представлений. В аморфном состоянии оптическая ширина запрещенной зоны  $E_{g0}^a$  составляет  $1.85 \pm 0.05$  эВ. В процессе кристаллизации пленок их электропроводность возрастает на 10 порядков, уровень Ферми смещается в глубь валентной зоны, а  $E_{g0}^c$  увеличивается до  $3.275 \pm 0.025$  эВ и не зависит от температуры перехода в сверхпроводящее состояние. Минимум коэффициента поглощения в спектре, где наряду с межзонными переходами проявляется участок, обусловленный поглощением свободными носителями заряда, расположен при энергии 1.25 эВ.

Фазовый переход аморфное состояние–кристалл нередко используется в технологии высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП), особенно при получении пленок со сложной структурой, к числу которых относятся тонкие слои системы  $\text{Bi-Sr-Ca-Cu-O}$  [ $1-4$ ]. Однако в этой ситуации исследователей интересует в первую очередь связанное со сверхпроводимостью кристаллическое состояние материала, а исходные аморфные пленки остаются практически не изученными, без чего невозможно понимание основных особенностей данного фазового перехода. Очевидно также, что для конечного результата, связанного с получением сверхпроводящих пленок с высокими критическими параметрами, исходное аморфное состояние образцов является не менее важным, чем выбор режимов термообработки.

В настоящей работе представлены данные о влиянии перехода аморфное состояние–кристалл на спектры оптического поглощения пленок  $\text{BiSrCaCuO}$ , которые дают возможность получения ценной информации, касающейся свободных носителей заряда и межзонных переходов в ВТСП. В отличие от измерений коэффициента отражения, существенным образом зависящих от состояния поверхности образцов, измерения коэффициента поглощения в значительной мере лишены этого недостатка и характеризуют в основном объемные свойства материала.

### Методика эксперимента и краткая характеристика пленок

Пленки толщиной от 0.3 до 7 мкм были получены методом катодного распыления на постоянном токе керамической сверхпроводящей мишени состава  $2223:\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.2}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+x}$  при осаждении распыляемого материала на подложки  $\text{MgO}$  (100). Особенности техники приготовления

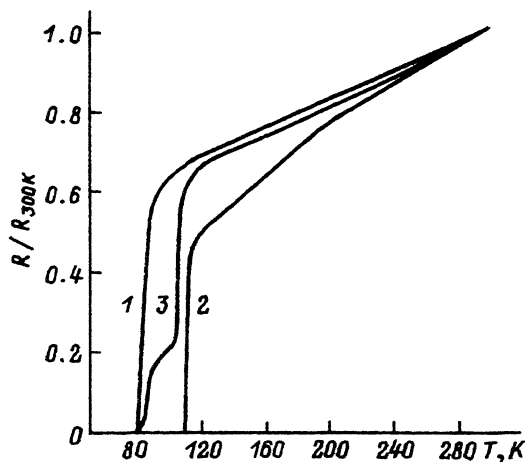


Рис. 1. Температурные зависимости сопротивления пленок.

$T_a$  ( $^{\circ}\text{C}$ ),  $t$  (мин): 1 — 850, 5; 2 — 860, 600; 3 — 865, 420.  $T_a$  — температура отжига,  $t$  — время отжига.

пленок можно найти в работе [5]. Кристаллизацию пленок осуществляли на воздухе при температурах  $T_a = 860 \div 865^{\circ}\text{C}$ . Структура пленок контролировалась рентгеновским методом. Спектры оптического поглощения были сняты на спектрофотометре SP 700 C при комнатной температуре.

В аморфном состоянии пленки являются диэлектриками с удельным сопротивлением порядка  $10^7 \text{ Ом} \cdot \text{см}$  при  $T = 300 \text{ K}$ , что соответствует данным для пленок Y-Ba-Cu-O в аморфном состоянии [6].

Пленки кристаллизуются в виде текстурированных крупнокристаллических слоев, состоящих из плоскостей типа (001). На дебаеграммах это характеризуется яркими текстурными рефлексами, соответствующими отражениям от плоскостей (008), (0010), (0012) и (0014) фазы 2223.

Структурный фазовый переход сопровождается переходом диэлектрик-металл. Удельное сопротивление пленок в процессе кристаллизации уменьшается на 10 порядков, достигая значений  $(0.4-1) \cdot 10^{-3} \text{ Ом} \cdot \text{см}$ . Зависимости сопротивления образцов от температуры приобретают вид, свойственный металлам, с положительным температурным коэффициентом сопротивления (рис. 1). В зависимости от условий приготовления исходных аморфных пленок и последующего отжига можно получить три типа переходов пленок в сверхпроводящее состояние: 1) одноступенчатый переход с  $T_{c1} \approx 80 \text{ K}$ , 2) одноступенчатый переход с  $T_{c2} \approx 110 \text{ K}$  (состояние с нулевым сопротивлением реализуется при  $T = 108 \text{ K}$ ), 3) двухступенчатый переход.

### Спектры оптического поглощения пленок

Спектр аморфных пленок в области края фундаментального поглощения (кривая 4 на рис. 2) является типичным для диэлектрика. Как и для пленок YBaCuO [7,8], зависимость коэффициента поглощения  $\alpha$  от энергии кванта  $\hbar\omega$  является достаточно слабой (размытый край поглощения) без каких-либо существенных особенностей. Для построения кривой 4 использовались спектры поглощения нескольких пленок различной толщины.

Обработка спектра в соответствии с известной для аморфных веществ зависимостью  $\alpha$  от  $\hbar\omega$  [9], предполагающей наличие параболических зон

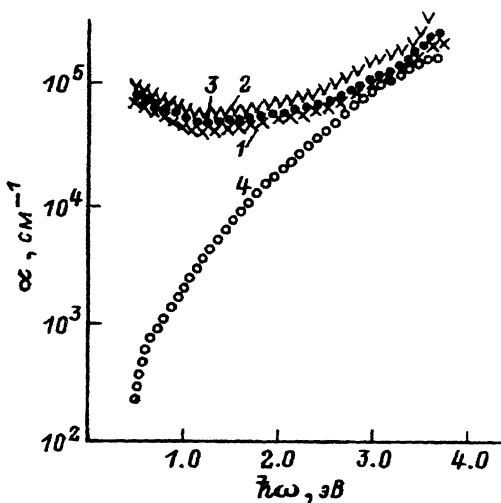


Рис. 2. Спектры оптического поглощения пленок.

Обозначения те же, что и на рис. 1; 4 — спектр поглощения аморфных пленок.

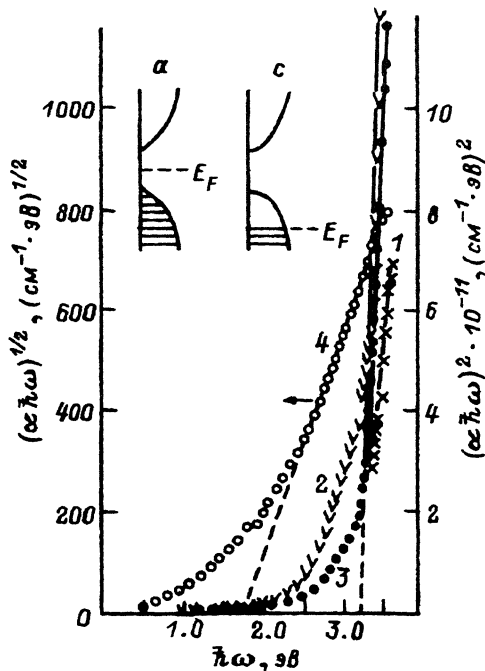


Рис. 3. Зависимости  $\alpha$  от  $\hbar\omega$  в координатах  $(\alpha\hbar\omega)^{1/2} - \hbar\omega$  для аморфного состояния (левая шкала) и  $(\alpha\hbar\omega)^2 - \hbar\omega$  для кристаллических пленок (правая шкала).

Обозначения те же, что и на рис. 1, 2.

и не учитывающей переходы с участием локализованных состояний

$$\alpha(\hbar\omega) \sim (\hbar\omega - E_{g0}^a)^2 / \hbar\omega, \quad (1)$$

дает значение оптической ширины запрещенной зоны  $E_{g0}^a = 1.85 \pm 0.05$  эВ (кривая 4 на рис. 3), что существенно выше значений для пленок YBaCuO [8,10]. Значение  $E_{g0}^a = 1.85$  эВ не согласуется с результатами работы [11], в соответствии с которой величина диэлектрической щели аморфного BiSrCaCuO не превышает 0.1 эВ. Столь большое различие в величине щели связано, на наш взгляд, с не очень корректным определением структурного состояния образца и последующей интерпретацией экспериментальных данных в работе [11].

Необходимо отметить, что спектр поглощения следует хорошо известному для некристаллических веществ правилу: на зависимости  $\alpha = \alpha(\hbar\omega)$  значению  $\hbar\omega = E_{g0}^a$  соответствует  $\alpha \sim 10^4$  см<sup>-1</sup> [9].

Спектры оптического поглощения закристаллизованных пленок, температурные зависимости сопротивления которых приведены на рис. 1, представлены кривыми 1-3 на рис. 2 (обозначения образцов сохранены). Кристаллизация пленок вызывает рост коэффициента оптического поглощения практически во всем исследованном интервале  $\hbar\omega$ . Исключение составляет узкая область в окрестности  $\hbar\omega = 3.25$  эВ для пленок 1,3, в которой величина  $\alpha$  практически не меняется. Большие значения  $\alpha$  накла-

дывают жесткие ограничения на толщину пленок. В отличие от аморфного состояния поглощение в закристаллизованных пленках велико во всем интервале  $\hbar\omega$  и реально измерение пропускания возможно лишь в тонких слоях. В нашем случае наиболее удобными для измерений оказались пленки толщиной 0.3–0.4 мкм.

Наиболее значительные изменения  $\alpha$  происходят в длинноволновой ( $\hbar\omega < 1.3$  эВ) области спектра, где отчетливо выявляется участок, обусловленный поглощением свободными носителями заряда при переходе образцов в состояние с металлической проводимостью. Длительность отжига, как видно из сопоставления кривых 1, 3 на рис. 2, мало влияет на вид спектра. Изменение времени термообработки на два порядка приводит к росту  $\alpha$  в длинноволновой области в пределах 20%. При  $\hbar\omega > 3.3$  эВ изменения  $\alpha$  больше, однако и там они не превышают 30%. В интервале  $\hbar\omega$  от 2 до 3.5 эВ величина  $\alpha$  вообще не меняется. Увеличение температуры сверхпроводящего перехода до 110 К приводит к некоторому росту  $\alpha$  во всем диапазоне  $\hbar\omega$ , особенно в интервале от 2.4 до 3.4 эВ, по сравнению с пленками, имеющими более низкие температуры перехода в сверхпроводящее состояние (кривые 1, 3). Но эти изменения невелики (не более чем в 1.5 раза) и не вызывают качественного изменения вида спектра, сохраняющего не только форму, но и положение минимума. Минимум в зависимостях  $\alpha = \alpha(\hbar\omega)$  расположен при  $\hbar\omega = 1.25$  эВ для всех трех кривых, что близко к значению ( $\sim 1.3$  эВ), наблюдавшемуся в работе [12].

Обработка коротковолновой части спектра, обусловленной межзонными оптическими переходами с использованием известного соотношения между  $\alpha$  и  $\hbar\omega$  для прямых межзонных переходов [13]

$$\alpha \sim (\hbar\omega - E_{g0}^c)^{1/2} / \hbar\omega, \quad (2)$$

дает одно и то же значение оптической ширины запрещенной зоны для всех трех образцов (кривые 1–3 на рис. 3)  $E_{g0}^c = 3.275 \pm 0.025$  эВ независимо от типа зависимости  $R = R(T)$ . Полученное значение  $E_{g0}^c$  находится в хорошем согласии с рядом косвенных данных об энергетическом интервале между уровнем Ферми и зоной проводимости в кристаллах системы Bi-Sr-Ca-Cu-O [11, 14–16].

### Обсуждение результатов

Самым ярким эффектом при переходе аморфное состояние–кристалл в данном случае, безусловно, является гигантский рост электропроводности  $\sigma$  (при  $T = 300$  К он составляет более 10 порядков, а при  $T = 120$  К — 16–17 порядков) и превращение диэлектрика в сверхпроводник. Очевидно, что столь значительные изменения  $\sigma$  нельзя объяснить простым увеличением подвижности носителей заряда за счет превращения локализованных состояний в делокализованные при формировании дальнего порядка в расположении атомов. Переход от прыжковой к зонной проводимости сопровождается обычно ростом  $\sigma$  на 3–4 порядка [9]. Наряду с уменьшением топологического беспорядка здесь происходят существенные изменения состояния кислородной подсистемы, приводящие к образованию большого количества свободных носителей заряда (дырок) и смещению уровня Ферми из глубины диэлектрической щели в валентную зону. Схематически изменения в распределении плотности состояний при переходе аморфное состояние–кристалл показаны на вставке к

рис. 3. Положение уровня Ферми в кристалле мы связываем с положением минимума в зависимости  $\alpha = \alpha(\hbar\omega)$  на рис. 2.

При сопоставлении кривых 1, 3 на рис. 2 видно, что изменение времени отжига на два порядка мало влияет на спектр поглощения. (Влияние это, безусловно, слабое, однако его направленность достаточно очевидна: совершенствование структуры пленок с увеличением длительности отжига сопровождается ростом плотности состояний и соответственно увеличением коэффициента поглощения излучения во всем исследованном спектральном интервале  $\hbar\omega$ ). Это указывает на то, что основные изменения в структуре и электронном спектре при переходе пленок  $\text{BiSrCaCuO}$  из аморфного состояния в кристаллическое происходят достаточно быстро и не связаны с диффузионным перемещением атомов на значительные расстояния. Исходя из этого, можно предполагать, что в аморфном состоянии исследованные пленки сохраняют основные структурные единицы, свойственные кристаллу, которые определяют тип ближнего порядка и основные, наиболее характерные особенности в электронном спектре химического соединения  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ . Последнее подтверждается данными, представленными на рис. 2. В коротковолновой области спектра ( $\hbar\omega > 3 \text{ эВ}$ ), на которую мало влияет наличие свободных носителей заряда, значения  $\alpha$  аморфных и закристаллизованных пленок не очень сильно отличаются. Особенно это относится к сверхпроводящей пленке 1, полученной при малом ( $\sim 5$  мин) времени отжига, для которой зависимость  $\alpha = \alpha(\hbar\omega)$  практически совпадает с соответствующей зависимостью для аморфного состояния. Наблюдается также соответствие ряда не очень выделяющихся особенностей в спектрах аморфных и кристаллических пленок: например, слабый минимум в окрестности  $\hbar\omega = 3 \text{ эВ}$  и достаточно заметный рост крутизны в зависимости  $\alpha = \alpha(\hbar\omega)$  при  $\hbar\omega > 3.25 \text{ эВ}$ . Последнее обстоятельство скорее всего связано с особенностью в плотности состояний  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ , фиксирующей положение уровня Ферми и определяющей тем самым предельную концентрацию дырок в этом кристалле.

Наконец, в заключение необходимо привести выводы, которые можно сделать при сопоставлении данных на рис. 1, 2. С ростом критической температуры перехода пленок в сверхпроводящее состояние наблюдается почти параллельный сдвиг кривых, характеризующих зависимость  $\alpha$  от  $\hbar\omega$ . Рост  $\alpha$  с увеличением  $T_c$  очевиден, однако изменения  $\alpha$  невелики. При этом нет никаких оснований говорить о качественном изменении вида спектра для образцов 1 и 2, различающихся  $T_c$  — 80 и 110 К соответственно. Положение минимума (1.25 эВ) в зависимости  $\alpha = \alpha(\hbar\omega)$  остается неизменным для всех трех типов пленок. Кроме этого, ни в одной из пленок фаза 2212 не была обнаружена в сколько-нибудь заметных количествах. Поэтому разные зависимости  $R = R(T)$  на рис. 1 трудно связать с изменениями фазового состава пленок или большими различиями в концентрации дырок. Скорее всего изменения в зависимости  $R = R(T)$  отражают изменения в структуре и свойствах границ в поликристаллических пленках. Совершенствование структуры границ вызывает рост  $T_c$ , однако объем вещества в окрестности границ зерен не так велик, чтобы существенно повлиять на полный спектр оптического поглощения.

Авторы признательны З.А.Самойленко, Е.И.Пушенко за проведение рентгеноструктурных исследований пленок и Н.Н.Пафому, Ю.Ф.Ревенко за измерения зависимостей  $R = R(T)$ .

- [1] Yavari A.R., Lejay P. // J. Cryst. Growth. 1988. V. 91. P. 290-294.
- [2] Atsushi Tanaka, Takato Machi, Nobuo Kamehara, Koichi Niwa // Appl. Phys. Lett. 1989. V. 54. N 14. P. 1362-1364.
- [3] Mei Yu, Luo H.L., Hu Roger // Appl. Phys. Lett. 1990. V. 56. N 6. P. 581-583.
- [4] Kaffy H., Labdi S., Laborde O., Monceau P. // Physica B. 1990. V. 165-166. P. 1423-1424.
- [5] Окунев В.Д., Пафомов Н.Н., Самойленко З.А., Свистунов В.М. // Письма в ЖТФ. 1993. Т. 19. № 5. С. 39-42.
- [6] Окунев В.Д., Пафомов Н.Н. // Письма в ЖТФ. 1991. Т. 17. № 9. С. 1-6.
- [7] Okunev V.D., Samoilenko Z.A. // Materials Science Forum. 1990. V. 62-64. P. 29-30.
- [8] Окунев В.Д., Самойленко З.А. // ФТТ. 1991. Т. 33. № 10. С. 2811-2815.
- [9] Мотт Н., Дэвис Э. Электронные процессы в некристаллических веществах. М., 1982. 662 с.
- [10] Окунев В.Д., Самойленко З.А. // Изв. РАН. Неорганич. материалы. 1992. Т. 28. № 4. С. 847-852.
- [11] Номерованная Л.В., Махнев А.А., Киримова М.М., Мошкин С.В., Любимов М.Г., Егорова Н.В. // СФХТ. 1992. Т. 5. № 8. С. 1468-1477.
- [12] Hirochi K., Setsune K., Hayashi S., Mizuno K., Matsushita T., Ichikawa Y., Adachi H., Wasa K. // Physica B. 1990. V. 165-166. P. 125.
- [13] Смит Р.А. Полупроводники. М.: Мир, 1982. С. 558.
- [14] Claessen R., Manzke R., Carstensen H., Burandt B., Buslaps T., Skibowski M., Fink J. // Phys. Rev. 1989. V. B39. N 10. P. 7316-7319.
- [15] Humlíček J., Schmidt E., Bočanek L., Garriga M., Cardona M. // Solid State Commun. 1990. V. 73. N 2. P. 127-130.
- [16] Zibold A., Dürller M., Gaymann A., Geserich H.P., Nücker N., Burlakov V.M., Müller P. // Physica C. 1992. V. C193. P. 171-177.

Донецкий физико-технический институт  
АН Украины

Поступило в Редакцию  
7 июля 1993 г.