

УДК 539.213

© 1991

## РАССЕЯНИЕ РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ И ОПТИЧЕСКОЕ ПОГЛОЩЕНИЕ В АМОРФНЫХ ПЛЕНКАХ $Y-Ba-Cu-O$

*В. Д. Окунев, З. А. Самойленко*

Установлено, что структура исследуемых пленок наследует двухфазное состояние, свойственное мишеням. Основную роль в когерентном рассеянии рентгеновского излучения играют фрагменты кристаллоподобных плоскостей (001), соответствующих одноименным базисным плоскостям элементарных ячеек кристаллов  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  и  $Y_2BaCuO_5$ . Изучение спектров оптического поглощения подтвердило наличие в пленках двух аморфных фаз со значениями оптической ширины запрещенной зоны 0.5 и 1.52 эВ; количественные оценки, полученные для соотношения этих фаз, хорошо согласуются с рентгеновскими данными и соответствуют соотношению между фазами  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  и  $Y_2BaCuO_5$  в мишенях.

Получение пленок высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП) нередко связано с их аморфным состоянием [1-3], которое во многом определяет свойства ВТСП, формирующиеся при последующей термообработке образцов. Однако в литературе практически отсутствуют сведения об аморфном состоянии этих материалов, представляющие интерес не только для расширения существующих представлений о структуре и свойствах некристаллических веществ, но и для понимания особенностей технологических процессов получения ВТСП. Внимание к аморфным слоям ВТСП связано также и с возможностью их непосредственного практического использования в качестве защитных и маскирующих покрытий для сверхпроводящих пленок аналогичного состава. В настоящей работе представлены результаты исследований структуры и оптических свойств аморфных пленок  $Y-Ba-Cu-O$ .

### 1. Методика эксперимента

Пленки толщиной от 0.1 до 5 мкм получены распылением керамических сверхпроводящих мишеней  $Y-Ba-Cu-O$  в атмосфере аргона на постоянном токе при осаждении распыляемого материала на стеклянные (плоские или цилиндрические) подложки. Температура подложек в процессе роста не превышала 100 °С. Изготовленные по керамической технологии мишени диаметром 18—25 мм и толщиной 3—5 мм являлись двухфазными и наряду с основной орторомбической фазой  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  содержали фазу  $Y_2BaCuO_5$  (до 49 %), которая в небольшом количестве практически всегда присутствует в сверхпроводящей иттриевой керамике. Исследовались две группы образцов (А и В), для изготовления которых использовались мишени различного фазового состава с целью исследования влияния структуры распыляемого материала на свойства пленок.

Структура пленок исследовалась рентгеновским методом: анализировалась дифракционная картина (в лучах  $CuK_\alpha$ ), полученная на рентгенограммах в камере Дебая при комнатной температуре. Для исследования структуры использовались в основном образцы цилиндрической формы

пленки, осажденные на тонкие стеклянные капилляры диаметром 0.05—0.1 см).

Ширина запрещенной зоны образцов определялась из данных по оптическому поглощению. Спектры поглощения образцов были получены с использованием спектрофотометра SP700С, рабочий диапазон которого включает в себя интервал длин волн, соответствующий краю поглощения исследуемых пленок.

## 2. Рентгеновские дифракционные картины пленок

Рассеянное рентгеновское излучение анализировалось во всех углах дифракции. На дифракционных картинах наблюдались диффузные максимумы (гало) и фон, увеличивающийся с ростом угла рассеяния. Максимумы получаются в результате интерференции рентгеновских лучей, рассеянных когерентно от упорядоченно расположенных атомов в облучаемом образце. Фон является результатом некогерентного рассеяния рентгеновского излучения от неупорядоченно расположенных атомов [4].

На дифракционных картинах пленок наблюдались два гало, расположенные рядом в малых углах дифракции (более интенсивное под

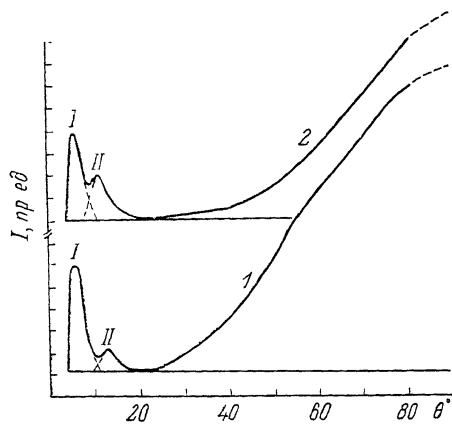


Рис. 1. Дифракционные картины аморфных пленок Y—Ba—Cu—O.

1 — группы А, 2 — группы В.

углом  $\theta_1=5.71^\circ$  и менее интенсивное под углом  $\theta_2=8.44^\circ$ ), и фон, увеличивающийся с ростом угла  $\theta$  (рис. 1). Интегральные интенсивности гало I и II невелики. Их суммарная доля в полной интенсивности рассеянного излучения составляет около 4 % для образцов группы А и 12 % для образцов группы В. Положениям максимумов гало соответствуют межплоскостные расстояния  $d_I=11.5 \text{ \AA}$  и  $d_{II}=7.8 \text{ \AA}$ . Такие параметры характерны для дифракционных отражений от плоскостей (001) соответственно фазы  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  (гало I) и  $Y_2BaCuO_5$  (гало II). Специальные эксперименты пока-

Фазовый состав (в %) мишеней и пленок

Объект	Метод измерения	Группа А		Группа В	
		$YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$	$Y_2BaCuO_5$	$YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$	$Y_2BaCuO_5$
Мишень	Рентгеновский	88	12	51	49
Пленка	То же	87.8	12.1	59.3	40.7
	Оптический	87	13	42	58

зали, что эти гало в малых углах воспроизводятся, если температура подложек при росте пленки не превышает  $200^\circ\text{C}$ . При более высоких температурах роста вместо малоугловых гало появляются гало в средних углах рассеяния ( $\theta \approx 23\text{--}25^\circ$ ), где сосредоточены наиболее интенсивные линии кристаллических фаз. Соотношение интегральных интенсивностей гало I и II с большой точностью совпадает с соотношением кристаллических фаз в распыляемых мишенях, определяемых методом количественного фазового анализа, что видно из таблицы.

Спектры оптического поглощения двух серий образцов различного состава, снятые при комнатной температуре, приведены на рис. 2. Край оптического поглощения расположен при  $\hbar\omega \sim 0.5$  эВ. Нельзя не обратить внимания на слабую зависимость коэффициента оптического поглощения  $\alpha$  от  $\hbar\omega$  (размытый край) и ее явное несоответствие правилу Урбаха. Кривые на рис. 2, с являются монотонными без каких-либо значительных особенностей; некоторое отклонение их от нормального хода наблюдается при  $\hbar\omega > 2.0$  эВ для образцов группы А и при  $\hbar\omega > 1.5$  эВ для образцов группы В. В интервалах  $\hbar\omega$  0.8—2 и 0.8—1.5 эВ соответственно эти две кривые описываются известной зависимостью [5]

$$\alpha(\hbar\omega) \sim \frac{(\hbar\omega - E_{01})^2}{\hbar\omega}, \quad (1)$$

полученной в предположении о параболических зонах и при учете оптических переходов только между делокализованными состояниями (рис. 2, d). Значение оптической ширины запрещенной зоны  $E_{01}$ , как видно из

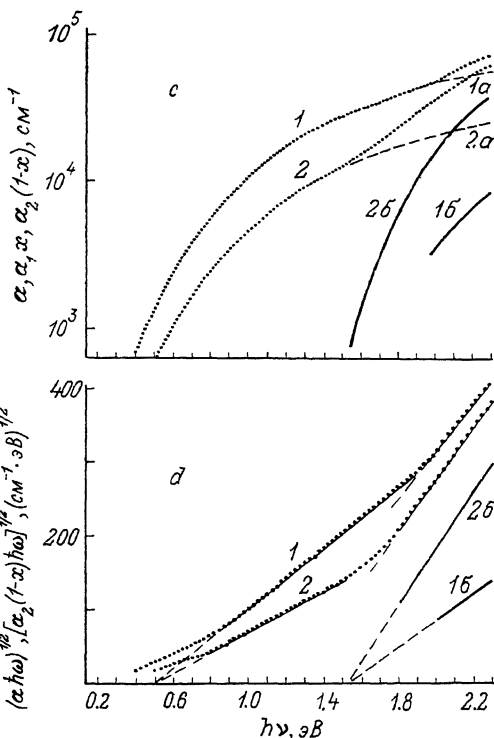


Рис. 2. Спектры оптического поглощения аморфных пленок Y—Ba—Cu—O.

с: 1, 2 — экспериментальные зависимости  $\alpha$  от  $h\nu$  для групп А и В соответственно; 1а, 2а — расчетные зависимости  $\alpha_1, \alpha$  от  $h\nu$  для пленок групп А и В соответственно ( $\alpha_1$  — коэффициент оптического поглощения,  $x$  — концентрация основной аморфной фазы  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ ); 1б, 2б — расчетные зависимости  $\alpha_2, \alpha_2(1-x)$  от  $h\nu$  для пленок групп А и В соответственно ( $\alpha_2$  — коэффициент оптического поглощения,  $(1-x)$  — концентрация аморфной фазы  $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$ ); d: кривые рис. 2, с перестроены в координатах, соответствующих формуле (1).

рис. 2, d, составляет  $0.5 \pm 0.01$  эВ для образцов обеих групп независимо от величины  $\alpha$  и конкретной зависимости  $\alpha = \alpha(\omega)$ . Отсюда очевидно, что  $E_{01} = 0.5$  эВ есть оптическая ширина запрещенной зоны вполне определенной аморфной фазы, являющейся в данном случае основной, содержание которой в пленках зависит от состава исходного материала, используемого в качестве мишени. Понятие «фаза» относится к результату статистического усреднения по ансамблю совокупности малых элементов с одинаковой структурой ближнего порядка. Следует полагать, что отклонение от нормального хода зависимости  $\alpha(\omega) \sim (\hbar\omega - E_{01})^2 / \hbar\omega$  при больших значениях  $\hbar\omega$  на рис. 2, с и d обусловлено наличием в пленках второй аморфной фазы. Непосредственное определение оптической ширины запрещенной зоны  $E_{02}$  для этой фазы по ходу кривых 1 и 2 на рис. 2, d оказывается невозможным, поскольку значение отсечки (значение  $\hbar\omega$  при  $(\alpha \hbar\omega)^{1/2} = 0$ ) оказывается зависящим от концентрации основной фазы, которая в обоих случаях дает значительный вклад в оптическое поглощение образцов. Для определения спектров поглощения второй аморфной фазы в пленках можно воспользоваться хорошо известным правилом аддитивности коэффициентов поглощения

$$\alpha(\omega) = \alpha_1(\omega)x + \alpha_2(\omega)(1-x), \quad (2)$$

где  $x$  — концентрация основной стеклообразной фазы, а индексы 1, 2 относятся к соответствующим фазам. Формула (2) применима для двухфазной системы при отсутствии анизотропии в распределении структурных элементов. При  $\hbar\omega < 1.5$  эВ вторая фаза не оказывает влияния на спектральную зависимость  $\alpha$ , характеризующуюся соотношением (1), и полный коэффициент поглощения в этой области  $\hbar\omega$   $\alpha(\omega) \approx \alpha_1(\omega)x$ . Аппроксимируя дальнейший ход зависимости  $\alpha_1 = \alpha_1(\omega)$  для основной фазы при больших  $\hbar\omega$  соотношением (1) с  $E_{01} = 0.5$  эВ (кривые 1а и 2а на рис. 2, с), можно получить спектры поглощения второй аморфной фазы. Кривые 1б и 2б, являющиеся результатом вычитания кривых 1, 1а и 2, 2а, представляют собой зависимости  $\alpha_2(1-x)$  от  $\hbar\omega$  для образцов обеих групп. Спектральная зависимость  $\alpha_2 = \alpha_2(\omega)$  описывается соотношением, аналогичным формуле (1), где значение оптической ширины запрещенной зоны для второй аморфной фазы  $E_{02} = 1.52 \pm 0.02$  эВ (это иллюстрируется прямыми 1б и 2б на рис. 2, д) втрое превышает значение  $E_{01}$ .

Данные, представленные на рис. 2, позволяют выполнить количественный фазовый анализ образцов. Количественные оценки для соотношения двух аморфных фаз, полученные с использованием данных по оптическому поглощению и включенные в таблицу, близки к соотношению фаз  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  и  $Y_2BaCuO_5$  в кристаллических мишенях.

#### 4. Обсуждение результатов

Данная ситуация, когда гало на дифракционной картине наблюдаются в столь малых углах, а не на месте наиболее интенсивных линий кристаллических фаз (что характерно для обычных аморфных металлических и полупроводниковых материалов), является уникальной. Значения  $d$ , соответствующие положениям этих двух гало в малых углах, на порядок превышают значения средних межatomных расстояний. Очевидно, что данный тип дифракционных картин нельзя описать с помощью каких бы то ни было разновидностей модели неупорядоченной случайной сетки, поскольку в этих моделях положение первого дифракционного максимума заведомо не может соответствовать положению гало, наблюдающемуся в эксперименте. Единственная разумная возможность объяснения результатов по дифракции в этом случае связана с участием в рассеянии кристаллоподобных базисных плоскостей (001), формирующихся в неупорядоченной среде в результате самоорганизации составляющих их атомов под влиянием сил химической связи. Базисные плоскости ( $ab$ ), расстояния между которыми соответствуют расстояниям между одноименными плоскостями элементарной ячейки кристалла, являются наиболее совершенными элементами структуры пленок. Эти плоскости, а точнее их небольшие фрагменты с кристаллоподобной упаковкой атомов, участвуют в когерентном рассеянии рентгеновских лучей, формируя гало на дифракционной картине. В отличие от кластерной структуры известных аморфных полупроводников [6-9] в исследуемых образцах расстояния между плоскостями, когерентно рассеивающими излучение, велики; между ними имеется большое количество атомов (и возможных плоскостей), у которых отсутствует порядок во взаимном расположении. Эти атомы относятся к неупорядоченной среде, дающей основной вклад в некогерентное рассеяние рентгеновского излучения и усиливающей фон, пропорциональный  $\sin^2 \theta$ .

Оценка по методике [10] линейных размеров двумерных областей с упорядоченной структурой, определяющих масштаб промежуточного порядка в исследуемых пленках, дает значения 50—90 Å. Прямым подтверждением существования неоднородностей структуры мезоскопического масштаба в аморфных пленках Y—Ba—Cu—O являются результаты их электронномикроскопических исследований [11]. В [11] наблюдались структурные неоднородности, названные авторами псевдозернами, размером 20—50 Å.

В заключение необходимо сделать пояснение к приведенной таблице.

Доля объема, когерентно рассеивающего рентгеновские лучи, невелика и по порядку величины соответствует суммарному вкладу обоих гало в полную дифракционную картину. Поэтому фазовый состав пленок, определенный рентгеновским методом по соотношению интегральных интенсивностей гало, фактически характеризует лишь объемное соотношение двух типов структурных образований мезоскопического масштаба с кристаллоподобной упаковкой атомов. Напротив, оптические измерения относятся к среде с неупорядоченным расположением атомов, занимающей основную долю объема образцов. Совпадение данных о соотношении аморфных фаз в пленках, полученных рентгеновским и оптическим методами, указывает на качественное соответствие структуры неупорядоченной среды, характеризующейся наличием только ближнего порядка в расположении атомов, структуре кристаллоподобных образований с упорядоченным расположением атомов, имеющих наряду с ближним и промежуточный порядок. Причем везде сохраняется соотношение фаз  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  и  $Y_2BaCuO_5$ , свойственное мишеням.

#### Список литературы

- [1] Yavari A. R., Lejay P. // *J. Cryst. Growth*. 1988. V. 91. P. 290—294.
- [2] Головчанский М. Е., Ермолов С. Н., Костылева О. П., Коханчик Л. С., Марченко В. А., Никулов А. В., Розенфланц В. Ж. // *Письма в ЖТФ*. 1989. Т. 15. № 3. С. 51—55.
- [3] Kunio Matsuzaki, Akihisa Inoue, Hisamichi Kimura, Keiji Moroishi, Tsuyoshi Masumoto. // *Jap. J. Appl. Phys.* 1987. V. 26. N 4. P. L334—L336.
- [4] Архаров В. И., Самойленко З. А. // *ФММ*. 1983. Т. 55. № 1. С. 143—148.
- [5] Мотт Н., Дэвис Э. *Электронные процессы в некристаллических веществах*. М.: Мир, 1982. 662 с.
- [6] Окунев В. Д., Самойленко З. А. // *Письма в ЖТФ*. 1986. Т. 43. № 1. С. 24—27.
- [7] Окунев В. Д., Самойленко З. А. // *Письма в ЖТФ*. 1988. Т. 14. № 17. С. 1621—1625.
- [8] Окунев В. Д., Пафомов Н. Н., Самойленко З. А. // *ФТТ*. 1988. Т. 30. № 5. С. 1344—1351.
- [9] Окунев В. Д., Самойленко З. А. // *ФТТ*. 1989. Т. 31. № 9. С. 257—259.
- [10] Китайгородский А. И. *Рентгеноструктурный анализ мелкокристаллических и аморфных тел*. М.; Л., 1952. 588 с.
- [11] Котлярчук Б. К., Попович Д. И., Флис А. А., Флис В. С. // *Тез. докл. II Всес. конф. по высокотемпературной сверхпроводимости*. Киев, 1989. Т. 2. С. 361.

Донецкий  
Физико-технический институт  
АН УССР

Поступило в Редакцию  
10 декабря 1990 г.