Физика низких температур, 1996, т. 22, № 11, с. 1252–1256

Оптическое поглощение пленок BiSrCaCuO

В. Д. Окунев, Т. А. Дьяченко

Донецкий физико-технический институт им. А. А. Галкина НАН Украины, Украина, 340114, г. Донецк, ул. Р. Люксембург, 72

Исследованы спектры оптического поглощения аморфных и кристаллических пленок $Bi_{1,8}Pb_{0,2}Sr_2Ca_2Cu_3O_{10+x}$ (фаза 2223) и $Bi_2Sr_2Ca_1Cu_2O_{8+x}$ (фаза 2212). Установлено, что вид спектров чувствителен к структуре пленок. В длинноволновой области спектров поглощения кристаллических пленок имеется участок, обусловленный поглощением свободными носителями заряда, в котором величина коэффициента поглощения пропорциональна произведению объемной концентрации металлической фазы на концентрацию дырок. Положение минимума в спектрах поглощения (его предельные значения составляют 1,25 эВ для пленок фазы 2223 и ~ 1,15 эВ для пленок 2212) связывается с положением уровня Ферми. Продемонстрированы примеры использования полученных результатов для определения концентраций металлической фазы и дырок.

Досліджено спектри оптичного поглинання аморфних та кристалічних плівок $Bi_{1,8}Pb_{0,2}Sr_2Ca_2Cu_3O_{10+x}$ (фаза 2223) і $Bi_2Sr_2Ca_1Cu_2O_{8+x}$ (фаза 2212). Виявлено, що вид спектрів чутливий до структури плівок. У довгохвильовій області спектрів поглинання кристалічних плівок є ділянка, зумовлена поглинанням вільними носіями заряду, в якій величина коефіцієнта поглинання пропорційна добутку об'ємної концентрації металічної фази на концентрацію дірок. Положення мінімуму в спектрах поглинання (його граничні значення складають 1,25 еВ для плівок фази 2223 і ~ 1,15 еВ для плівок 2212) зв'язується з положенням рівня Фермі. Продемонстровано зразки використання отриманих результатів для визначення концентрацій металічної фази і дірок.

Исследования оптических свойств ВТСП дают возможность получать важную информацию о свободных носителях заряда и межзонных оптических переходах в этой группе материалов [1–4]. Данная работа посвящена изучению спектров оптического поглощения пленок $Bi_{1,8}Pb_{0,2}Sr_2Ca_2Cu_3O_{10+x}$ и $Bi_2Sr_2Ca_1Cu_2O_{8+x}$, представляющих две основные фазы (2223 и 2212) системы BiSrCaCuO. В отличие от измерений коэффициента отражения, результаты которых существенным образом зависят от состояния поверхности исследуемых образцов, измерения коэффициента поглощения в значительной мере лишены этого недостатка и характеризуют в основном объемные свойства материала.

Пленки фаз 2223 и 2212 выращивались распылением мишеней стехиометрических составов на постоянном токе в обычной диодной системе при умеренных режимах взаимодействия газоразрядной плазмы с поверхностью роста [5–7]. Основные исследования были выполнены для пленок, выращенных на подложках из MgO и Al_2O_3 в воздушной среде при давлении рабочего газа около 3 торр и плотности тока на мишени $\sim 1{,}2\cdot10^{-2}$ А/см^2. Изучались спектры поглощения пленок толщиной до 10 мкм, но большинство результатов относится к тонким (0,3–0,5 мкм) пленкам.

При температурах подложек $T_s \le 400$ °С (для фазы 2223) и $T_s \le 250$ °С (для фазы 2212) растут слои с аморфной структурой. Их спектры в области края фундаментального поглощения являются типичными для диэлектриков (рис. 1, кривые *1,9*). Как и для пленок YBaCuO в аморфном состоянии [8], зависимость α от $\hbar\omega$ является слабой (размытый край поглощения), без существенных особенностей; практически на всех спектрах наблюдаются достаточно протяженные участки, близкие по форме к урбаховской ($\alpha \sim \exp(\Gamma\hbar\omega)$). Обработка спектров при больших $\hbar\omega$, за областью урбаховского поглощения, в соответствии с зависимостью $\alpha \sim (\hbar\omega - E^2_{go})^2/\hbar\omega$ [9] дает значение оптической ширины запрещенной зоны E^a_{go}, изменяющееся с T_s в пределах от 1,6 до 2,2 эВ. Изменения эти немонотонные, причем наблюдается качественное соответствие изменений оптической ширины запрещенной зоны и удельного сопротивления пленок. При этом сохраняется свойственная аморфным полупроводникам [9] экспоненциальная связь между удельным сопротивлением ρ и E^a_{go}:

$$\rho \sim \exp(E_{go}^{a}/c)\,. \qquad (1)$$

Коэффициент оптического поглощения α при фиксированных значениях $\hbar\omega < E_{go}^{a}$ связан с удельным сопротивлением степенной зависимостью

$$\rho \sim \alpha^{-n}, \qquad (2)$$

где $n \simeq 4$.

Изменения оптических свойств пленок при старении или термообработке хорошо согласуются с изменением электропроводности. В зависимости от исходного структурного состояния и типа воздействия на исследуемые образцы в спектре поглощения могут проявляться изменения за счет уменьшения или увеличения плотности состояний. Максимальная энергия активации, наблюдающаяся при высокотемпературных измерениях ρ, составляет не 1/2, как это должно быть при достижении собственной проводимости, а не превышает 1/3 значения оптической ширины запрещенной зоны. Отсюда следует, что уровень Ферми расположен не в середине щели по подвижности, а смещен (на 0,3–0,4 эВ) к валентной зоне. Для пленок состава 2212 на кривых $\alpha = \alpha(\omega) \sim \exp(\Gamma\hbar\omega)$ в интервале $\hbar\omega = 1{,}5$–$1{,}8$ эВ нередко наблюдается максимум,

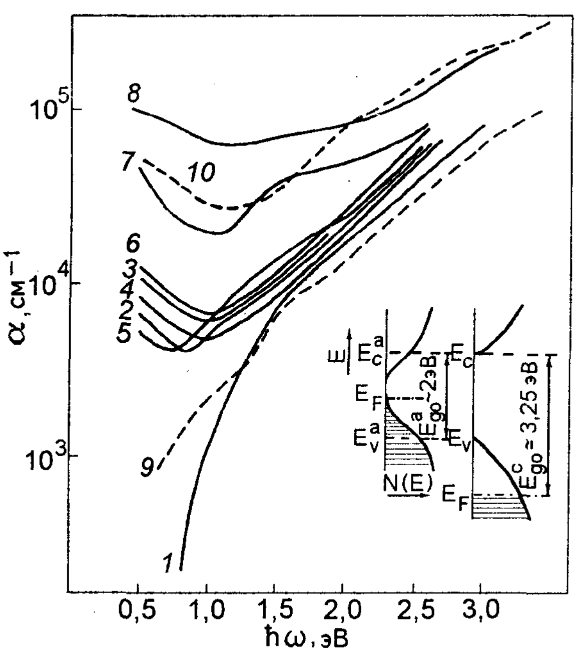

Рис. 1. Изменения в спектрах оптического поглощения пленок с температурой роста T_s, °С. Фаза 2223; T_s, °С: 400 (аморфное состояние) (*1*); 450 (*2*); 500 (*3*); 550 (*4*); 600 (*5*); 650 (*6*); 700 (*7*); после перехода аморфное состояние – кристалл в процессе высокотемпературного отжига (*8*). Фаза 2212; T_s, °С: 50 (аморфное состояние) (*9*); 670 (*10*).

природу которого мы связываем с оптическими переходами из зоны локализованных состояний Cu в зону проводимости.

Кристаллизация пленок при высокотемпературном отжиге в диапазоне температур 835-865 °С вызывает рост коэффициента оптического поглощения практически во всем исследованном интервале $\hbar\omega$ (рис. 1, кривая *8*). Наряду с уменьшением топологического беспорядка здесь, по-видимому, происходят существенные изменения состояния кислородной подсистемы, приводящие к образованию большого количества свободных носителей заряда (дырок) и к смещению уровня Ферми из диэлектрической щели в валентную зону. Все это сопровождается гигантским ростом электропроводности пленок σ (изменения σ составляют 8–11 порядков при $T = 300$ К и 15–18 порядков при $T = 120$ К) и превращением диэлектриков в сверхпроводники. Схематически изменения в распределении плотности состояний при переходе аморфное состояние — кристалл показаны на вставке к рис. 1. Наиболее значительные изменения α происходят в длинноволновой ($\hbar\omega < 1{,}3$ эВ) области спектров, где выявляется участок, обусловленный поглощением свободными носителями заряда при переходе образцов в состояние с металлической проводимостью. Обработка коротковолновой части спектра, обусловленной межзонными оптическими переходами, с использованием известного соотношения между α и $\hbar\omega$ для прямых переходов [10]

$$\alpha \sim (\hbar\omega - E_{go}^{0})^{1/2}/\hbar\omega \qquad (3)$$

дает значение $E_{go}^{0} = 3{,}275 \pm 0{,}025$ эВ для пленок 2223 с $T_c = 110$ К и несколько меньшее (3,20 эВ) для 2212 с $T_c = 80$ К.

Кристаллизация при низких температурах отжига также приводит к изменению спектров оптического поглощения, однако в этом случае отожженные образцы остаются диэлектриками и в спектрах не возникают участки, обусловленные поглощением свободными носителями заряда.

При умеренном воздействии плазмы на поверхность роста текстурированные сверхпроводящие слои получаются в узком интервале температур поверхности T_s от 690 до 720 °С. При меньших температурах растут пленки с поликристаллической структурой. Как и в аморфном состоянии, параметры пленок здесь изменяются немонотонно с T_s, причем характер этой немонотонности, как показали исследования, одинаков для систем 2212 и 2223 и не зависит от типа подложки. Эти изменения, в том числе и связанные с изменением положения минимума в спектре поглощения, достаточно рассмотреть при росте фазы 2223.

С увеличением температуры роста выше 400 °C и началом формирования поликристаллических пленок со свойствами, подобными свойствам гранулированных систем, проводимость которых обусловлена туннелированием электронов между металлическими гранулами через высокоомные прослойки в диэлектрической среде [6,11], происходят изменения вида спектра поглощения в области малых $\hbar\omega$: появляется участок, обусловленный поглощением свободными носителями заряда; имеется также устойчивая тенденция к увеличению α и к смещению минимума в зависимости $\alpha = \alpha(\hbar\omega)$ с ростом T_s (рис. 1). Аналогичное поведение свойственно и пленкам 2212. Предельное положение минимума составляет 1,25 эВ для пленок 2223 с $T_c = 110$ К и ~ 1,15 эВ для пленок 2212 с $T_c \approx 80$ К (рис. 2). В соответствии с элементарным анализом возможных типов оптических переходов в ВТСП положение минимума в зависимости $\alpha = \alpha(\hbar\omega)$ на рис. 1 следует связывать в основном с положением уровня Ферми в кристалле. Спектры поглощения пленок 2212 и 2223 мало отличаются друг от друга, что соответствует результатам работы [4], однако с ростом плотности состояний за счет упорядочения структуры пленок или же с ростом концентрации фазы 2223 (поглощение в таких пленках сильнее из-за более высокой концентрации дырок по сравнению с пленками 2212 [4]) наблюдается устойчивая тенденция к увеличению α. При этом с увеличением температуры сверхпроводящего перехода, как правило, происходит рост α во всем диапазоне $\hbar\omega$ и смещение минимума в спектре в область более высоких энергией.

В классическом приближении коэффициент поглощения α, обусловленный поглощением свободными носителями заряда, пропорционален их (в нашем случае дырок) концентрации p, квадрату длины волны излучения λ_0 в вакууме, обратно пропорционален дрейфовой подвижности μ_p и квадрату эффективной массы m_p^* [10]:

$$\alpha \sim p\lambda_0^2 / m_p^{*2} \mu_p . \tag{4}$$

В спектрах всегда можно выбрать участок, где поглощением за счет межзонных переходов можно пренебречь по сравнению с поглощением свободными носителями заряда. В этом случае при фиксированных λ_0

$$\alpha \sim C_m p , \tag{5}$$

где C_m — концентрация металлической фазы; p — средняя концентрация дырок в зернах с металлической проводимостью.

Положение уровня Ферми E_F в вырожденном полупроводнике связано с концентрацией дырок выражением [12]

$$E_v - E_F = \left(\frac{h^2}{2m_p^*}\right)\left(\frac{3}{8\pi}\right)^{2/3} p^{2/3} , \tag{6}$$

где E_v — энергия, соответствующая потолку валентной зоны. Концентрация дырок

$$p = (E_v - E_F)^{3/2}(2m_p^*/h^2)^{3/2}(3/8\pi) , \tag{7}$$

и для коэффициента поглощения вместо (5) можно записать

$$\alpha \sim C_m(E_v - E_F)^{3/2}\left(\frac{2^{3/2}}{h^3}\right)\left(\frac{3}{8\pi}\right)\lambda_0^2 \frac{1}{m_p^{*1/2}\mu_p} . \tag{8}$$

Значение $E_v - E_F$ определялось по положению минимума в спектрах поглощения. При нахождении C_m в качестве эталонных кривых, для которых концентрация металлической фазы принималась равной 100%, были взяты кривые из работы [4]. В соответствии с результатами [4] и данными нашей работы, вид спектров и величины α для фаз 2212 и 2223 мало различаются (например, при длине волны $\lambda = 2{,}2$ мкм $\alpha = 1{,}4 \cdot 10^5$ см$^{-1}$ для фазы 2212 и $\alpha = 1{,}7 \cdot 10^5$ см$^{-1}$для фазы 2223), поэтому можно пользоваться усредненными данными для этих фаз. Возможная ошибка в определении концентрации металлической фазы за счет процедуры усреднения (~ 10%) сопоставима с погрешностью измерения толщины пленок.

Расчет показал, что немонотонность в изменении α с T_s обусловлена не только немонотонностью изменения концентрации металлической фазы, но и соответствующей зависимостью концентрации в самих зернах с металлической проводимостью от температуры роста пленок (вставка к рис. 2). Качественно поведение C_m в зависимости от α соответствует данным рентгеноструктурных исследований и хорошо коррелирует с изменением p.

Наиболее существенные изменения концентрации дырок в зернах происходят на начальных стадиях формирования кристаллической структуры пленок, когда концентрация металлической фазы не превышает 10%. Это видно из данных на рис. 2, на котором показана зависимость положения минимума в спектре от α при $\lambda = 2{,}2$ мкм. В текстурированных сверхпроводящих пленках концентрация

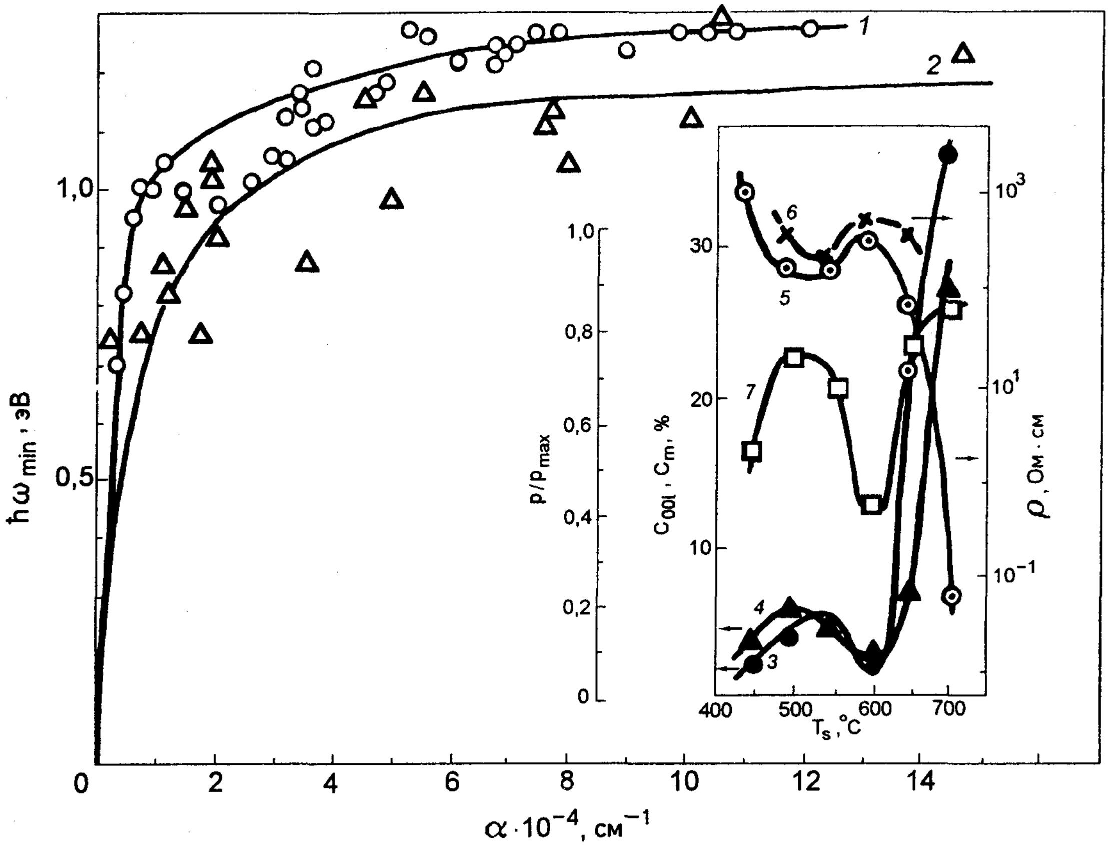

Рис. 2. Связь между положением минимума в спектрах оптического поглощения пленок и величиной α при $\hbar\omega$ = 0,55 эВ: 1 — пленка 2223; *2* — пленка 2212. На вставке: зависимость параметров пленок от температуры роста: *3* — концентрации «металлической» фазы C_{00l} объемной доли атомных группировок, представленных плоскостями (001), рентгеноструктурные данные; *4* — концентрации металлической фазы C_m (по данным оптического поглощения); *5, 6* — удельного сопротивления пленок ρ на подложках MgO и Al_2O_3; *7* — концентрации дырок p/p_{max}.

дырок, определяющаяся положением уровня Ферми, практически постоянна и в первом приближении не зависит от концентрации металлической фазы. В то же время небольшие изменения концентрации дырок от образца к образцу учитывались при количественных расчетах, в которых фигурирует величина C_m. При использовании набора значений C_m для нахождения среднего расстояния между гранулами было установлено, что электрические свойства пленок до перехода диэлектрик — металл определяются туннелированием носителей заряда между гранулами во всей области существования диэлектрического состояния пленок 2223 [12].

1. И. Я. Фуголь, В. Н. Самоваров, Ю. И. Рыбалко, В. М. Журавлев, *ФНТ* 17, 818 (1991).
2. В. Д. Окунев, Т. А. Дьяченко, *ФТТ* 34, 3076 (1993).
3. Л. В. Номерованная, А. А. Махнев, М. М. Кириллова, С. В. Мошкин, М. Г. Любимов, Н. В. Егорова, *СФХТ* 5, 1468 (1992).
4. K. Hirochi, K. Setsune, S. Hayashi, K. Mizuno, T. Matsushima, Y. Ichikawa, H. Adachi, and K. Wasa, *Physica* B165–166, 1255 (1990).
5. В. Д. Окунев, Н. Н. Пафомов, З. А. Самойленко, В. М. Свистунов, *Письма в ЖТФ* 19, 39 (1993).
6. В. Д. Окунев, Н. Н. Пафомов, Б. И. Перекрестов, В. М. Свистунов, *Письма в ЖТФ* 20, 60 (1994).
7. В. Д. Окунев, З. А. Самойленко, Е. И. Пушенко, Ю. Ф. Ревенко, Б. И. Перекрестов, *Неорганические материалы* 30, 226 (1994).
8. В. Д. Окунев, З. А. Самойленко, *ФТТ* 33, 2811 (1991).
9. Н. Мотт, Э. Дэвис, *Электронные процессы в некристаллических веществах*, Мир, Москва (1982).
10. Р. А. Смит, *Полупроводники*, Мир, Москва (1982).
11. P. Sheng and J. Klafter, *Phys. Rev.* B27, 2583 (1983).
12. П. С. Киреев, *Физика полупроводников*, Высшая школа, Москва (1969).

Optical absorption of BiSrCaCuO films

V. D. Okunev and T. A. Djachenko

Optical absorption spectra of amorphous and crystalline films of $Bi_{1,8}Pb_{0,2}Sr_2Ca_2Cu_3O_{10+x}$ (phase 2223) and $Bi_2Sr_2Ca_1Cu_2O_{8+x}$ (phase 2212) are investigated. The spectrum profile is found to be sensitive to film structure. A long-wave region of the absorption spectra of the crystalline films displays an area associated with the absorption by free charge carriers, the absorption coefficient in this area being proportional to the product of metal phase concentration by hole concentration. The position of the minimum in the absorption spectra (its limiting values are 1.25 eV for the films of phase 2223 and ~ 1.15 eV for these of phase 2212) is related to that of the Fermi level. Examples of application of the results obtained in the estimation of metal phase and hole concentrations are demonstrated.