

Письма в ЖЭТФ, том 15, вып. 11, стр. 668 – 673

5 июня 1972 г.

**ТЕМПЕРАТУРА СВЕРХПРОВОДЯЩЕГО ПЕРЕХОДА,
ЭЛЕКТРИЧЕСКОЕ СОПРОТИВЛЕНИЕ
И ОПТИЧЕСКИЕ СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ ПЛЕНОК Vc И Zn ,
ИСПАРЕННЫХ СОВМЕСТНО К НЕКОТОРЫМИ ДИЭЛЕКТРИКАМИ**

*Н.Е.Алексеевский, В.И.Цебро, В.М.Захаренко
Е.И.Альшиц, Р.И.Персонов*

Согласно современным теоретическим представлениям осуществление электрон-электронного механизма сверхпроводимости позволило бы значительно поднять температуру сверхпроводящего перехода [1]. Электрон-электронный механизм мог бы быть, например, реализован в тонких слоях состоящих из металла и подходящего органического соедине-

ния [2]. Одним из возможных вариантов является использование в качестве неметаллической компоненты порфириновых комплексов [3].

В работе [4] сообщались результаты исследований температуры сверхпроводящего перехода T_c пленок бериллия испаренных совместно с цинковым этиопорфирином. Значение T_c таких "металл-органических" пленок оказывалось на $1,5 - 2,0^\circ\text{K}$ выше, чем максимальное значение температуры перехода $8,6^\circ\text{K}$ на кривой зависимости T_c от толщины чистых бериллиевых пленок [5]. Так как аналогичные результаты были получены при соиспарении Ве с хлористым калием, было высказано предположение, что в таких системах небольшое увеличение T_c происходит не из-за электрон-электронного механизма, а в результате трехмерного квантования электронов в имеющих малые размеры кристаллитах Ве, разделенных диэлектриком [6]¹⁾. В этом случае металл и диэлектрическая компонента представляют собой механическую смесь и взаимодействие между ними отсутствует.

В связи с этим представляло интерес исследовать оптические спектры поглощения систем состоящих из металла и цинкового этиопорфина ($\text{Zn} - \text{эп}$). Такие исследования были проведены, как на исследовавшейся ранее системе $\text{Ве} + \text{Zn} - \text{эп}$, так и на системе $\text{Zn} + \text{Zn} - \text{эп}$. Кроме того исследовались спектры поглощения пленок, состоящих из Zn и цинкового фталоцианина ($\text{Zn} - \text{фтц}$).

Пленки приготавливались соиспарением компонентов на подложку, находящуюся при температуре жидкого гелия. Прибор в котором происходило испарение, а также схема измерения T_c подробно описаны в работе [5]. В этом приборе измерялась температура сверхпроводящего перехода и зависимость сопротивления пленок от температуры во время отжига. Спектры поглощения снимались на спектрофотометре СФ-10 при комнатной температуре.

Для сравнения были сняты оптические спектры поглощения пленок, содержащих только органические вещества, а также спектры растворов $\text{Zn} - \text{эп}$ в октане и $\text{Zn} - \text{фтц}$ в этаноле. На рис. 1 приведены полученные при комнатной температуре спектры для системы металл + $\text{Zn} - \text{эп}$, а на рис. 2 для системы $\text{Zn} + \text{Zn} - \text{фтц}$.

Спектр поглощения раствора $\text{Zn} - \text{эп}$ в видимой области состоит из двух интенсивных полос с максимумами при 5680 и 5320 \AA (рис. 1, а). Первая полоса соответствует электронному переходу, а вторая — имеет колебательное происхождение (вибронная полоса).

В спектре пленки чистого $\text{Zn} - \text{эп}$ (рис. 1, б, в) также наблюдаются две аналогичные полосы поглощения. Эти полосы по сравнению со спектром раствора уширены и смещены в длинноволновую сторону. Максимумы в этом случае расположены при 5800 и 5500 \AA .

¹⁾ Не исключается возможность того, что изменение T_c в такой диспергированной системе может быть следствием изменения фононного спектра (см., например, [7, 8]).

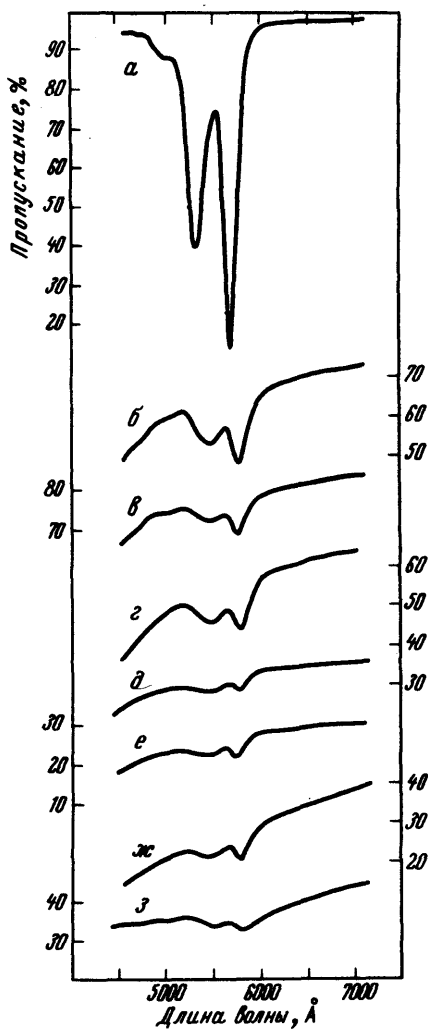


Рис. 1. Спектры поглощения цинкового комплекса этиопорфирина: *а* — раствор $Zn - \text{эп}$ в $H - \text{октане}$; *б, в* — пленки чистого $Zn - \text{эп}$; *г, д, е* — пленки $Be + Zn - \text{эп}$ различной толщины; *ж, з* — пленки $Zn + Zn - \text{эп}$

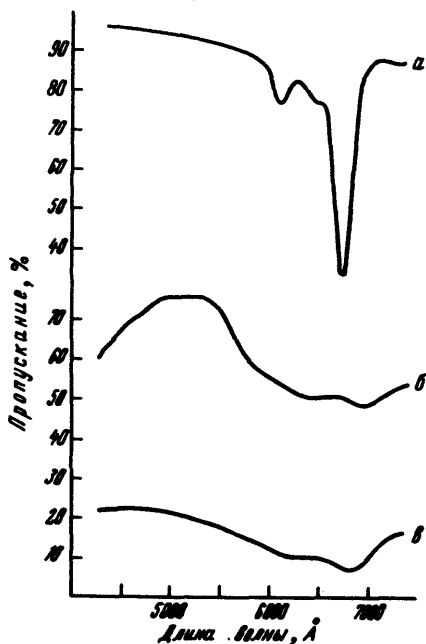


Рис. 2. Спектры поглощения цинкового комплекса фталоцианина: *а* — раствор $Zn - \text{фтц}$ в этаноле, *б* — пленка чистого $Zn - \text{фтц}$, *в* — пленка $Zn + Zn - \text{фтц}$

В спектрах поглощения пленок полученных при совместном испарении $Zn - \text{эп}$ с бериллием или цинком указанные выше полосы поглощения кристаллического $Zn - \text{эп}$ сохраняются (рис. 1 *г - з*). В ряде образцов полосы поглощения испытывают небольшое коротковолновое смещение по сравнению со спектром пленки чистого $Zn - \text{эп}$ на величину $\sim 50 \text{ \AA}$.

Спектр поглощения раствора $Zn - \text{фтц}$, состоит из двух полос с максимумами 6750 и 6120 \AA (рис. 2, *а*). В спектре поглощения чистого $Zn - \text{фтц}$ эти полосы очень сильно уширены и смещены в длинноволновую сторону по отношению к их положению в спектре раствора (рис. 2, *б*).

В спектрах поглощения пленок, полученных при совместном испарении Zn и Zn – фтц, указанные выше размытые полосы поглощения кристаллического Zn – фтц сохраняются и сдвинуты в коротковолновую сторону на величину $\sim 100 \text{ \AA}$ (рис. 2, в).

Таким образом, сравнение оптических спектров показывает, что спектры поглощения органической компоненты в "металл-органических" пленках практически совпадают со спектрами поглощения чистых органических пленок. Небольшое коротковолновое смещение может быть обусловлено мелкодисперсностью органической компоненты в пленках, полученных совместным испарением металла и диэлектрика (о влиянии размеров гранул на оптические спектры см. [9]).

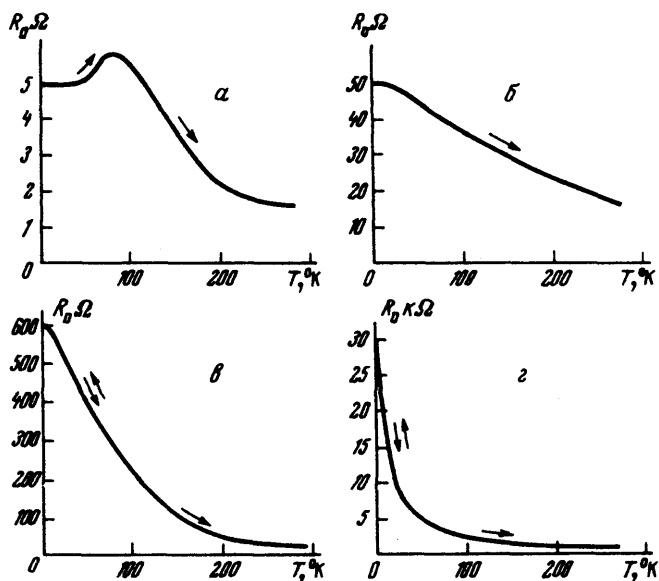


Рис. в. Зависимость сопротивления пленок Zn + Zn – эп от температуры при отогреве: а. – пленка чистого Zn, $T_c = 1,4^\circ\text{K}$, б – пленка Zn + Zn – эп, $T_c = 2,0^\circ\text{K}$, в – пленка Zn + Zn – эп, следы сверхпроводимости при $1,0^\circ\text{K}$, г – пленка Zn с большим содержанием Zn – эп, не сверхпроводит до $1,0^\circ\text{K}$

Проведенные нами в диапазоне толщин $50 \div 1000 \text{ \AA}$ измерения T_c чистых цинковых пленок показали, что $T_c = 1,4^\circ\text{K}$ и от толщины не зависит¹⁾. Температура перехода пленок Zn соиспаренных с Zn – эп превышала эту величину. Максимальное значение T_c равное $2,0^\circ\text{K}$ наблюдалось для пленок состоящих из металла и Zn – эп в соотношении 3 : 1²⁾. Для пленок с большей концентрацией Zn – эп T_c резко

¹⁾ Значения T_c и температурный ход сопротивления хорошо согласуются с данными полученными еще Буккемем и Хилшем [10].

²⁾ Все оптические измерения проведены в основном на пленках такого же состава.

падает и пленки становятся несверхпроводящими. При толщине слоя $\sim 300 \text{ \AA}$ величина R_{\square} (сопротивление пленки имеющей форму квадрата) составляла для чистых цинковых пленок 5 ом ; а для пленок $\text{Zn} + \text{Zn} - \text{эп}$, имеющих максимальное значение T_c , $\sim 50 \text{ ом}$. Пленки с $R_{\square} \gg 500 \text{ ом}$ не сверхпроводили до $1,0^\circ\text{K}$. Подобное поведение T_c и R_{\square} наблюдали Абелес и Ханак на системе $\text{Al} + \text{SiO}_2$ [11]. Для всех пленок Zn соиспаренных с $\text{Zn} - \text{эп}$ сопротивление при отогреве уменьшалось. Зависимость $R_{\square}(T)$ для нескольких слоев различной концентрации показана на рис. 3. Следует отметить, что для начала рекристаллизации (до температур $\sim 100^\circ\text{K}$) R_{\square} изменяется с температурой обратимым образом.

Полученные данные по поведению сопротивления и T_K говорят в пользу высказанного ранее предположения о том, что соиспаренные пленки системы металл-диэлектрик и в частности металл - $\text{Zn} - \text{эп}$ представляют собой мелкодиспергированную систему невзаимодействующих с диэлектриком металлических частиц. Данные по оптическим спектрам поглощения в области длин волн $4000 - 7500 \text{ \AA}$ также, по-видимому, подтверждают эту точку зрения, так как возникновение химической связи между металлом и диэлектриком должно бы сказаться на кривой поглощения. Небольшое увеличение T_c в таких системах может быть либо следствием изменения фононного спектра, либо следствием проявления размерного квантования в мелких кристаллитах металла, окруженных диэлектриком.

Несмотря на то, что для интерпретации полученных экспериментальных данных нет необходимости привлекать электрон-электронный механизм сверхпроводимости, принципиальная возможность реализации такого механизма в исследованных системах не исключается. Возможно, что такой механизм не может быть реализован из-за наличия барьера между металлом и органической компонентой.

Авторы благодарны В.Г.Назину за помощь в экспериментах.

Институт физических проблем
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
27 апреля 1972 г.

Литература

- [1] В.Л.Гинзбург. УФН, 101, 185, 1970.
- [2] Proceedings of Int. Conf. on Organic Superconductors, ed by W.A.Little, Honolulu, 1969.
- [3] A.D.Adler. Proceedings of Int. Conf. on Organic Superconductors, Honolulu, 1969, p. 73
- [4] Н.Е.Алексеевский, В.И.Цебро, Е.И.Филипович. Письма в ЖЭТФ, 13, 242, 1971.
- [5] Н.Е.Алексеевский, В.И.Цебро, J. Low. Temp. Phys., 4, 679, 1971.
- [6] R.H.Parmenter. Phys. Rev., 166, 392, 1968.
- [7] A.Rothwarf. Phys. Lett., 30A, 55, 1969.

- [8] J.W.Garland, K.H.Bennemann, F.M.Muller. Phys. Rev. Lett., 21, 1315, 1968.
- [9] Г.П.Гуринович, А.Н.Севченко, К.Н.Соловьев. Спектроскопия хлорофилла и родственных соединений, Минск, Изд. Наука и техника, 1968 г., стр. 452.
- [10] W.Buckel, R.Hilsch. Z. Physik, 138, 109, 1954.
- [11] B.Abeles, J.J.Hanak. Phys. Lett., 34A, 165, 1971.
-