

02,13,12

Транспортные и морфологические характеристики тонких пленок $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ при импульсном лазерном напылении со скоростной фильтрацией лазерного эрозионного факела

© А.И. Ильин¹, А.А. Иванов²

¹ Институт проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов РАН, Черноголовка, Россия

² Национальный исследовательский ядерный университет „МИФИ“, Москва, Россия

E-mail: alivil2017@yandex.ru

Поступила в Редакцию 9 апреля 2021 г.

В окончательной редакции 9 апреля 2021 г.

Принята к публикации 19 апреля 2021 г.

Режимы импульсного лазерного напыления со скоростной фильтрацией эрозионного факела с частотой 4–33 Hz при разном времени осаждения на подложки $\text{SrTiO}_3(100)$ при 730–750°C, скорости отфильтрованных частиц применили для изменения характеристик зависимости $R(T)$ пленок $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ толщиной 150–200 nm. Осаждение при скоростях фильтрации лазерного факела ~ 30 Hz формировало ровную поверхность с сопротивлением при комнатной температуре в 2 раза большим, чем в пленках, полученных без фильтрации, что предполагало отсутствие путей легкого транспорта дырок в плоскости „ab“. Ширина сверхпроводящего перехода ΔT составила 2.5–2.9 K, а $T(R=0)$ до 85.8 K при кислородном индексе $y = 6.85$, соответствующем характеристикам хороших пленок такой толщины. Кислородный индекс в пленках был выше (6.85–7.04) и ниже (6.85–6.8) при частоте фильтрации 18–4.5 Hz и 21–33 Hz, соответственно. Исследования поверхности методами сканирующей электронной микроскопии позволили обнаружить перестройку кристаллической структуры при осаждении и ее влияние на транспортные характеристики пленок.

Ключевые слова: импульсное лазерное осаждение, рельеф поверхности, транспортные характеристики пленок, эволюция пленки, SrTiO_3 .

DOI: 10.21883/FTT.2021.09.51240.09H

1. Введение

Высокотемпературная сверхпроводимость была открыта в сложных оксидах с почти двумерными медно-кислородными кристаллографическими плоскостями. Проводимость в этих плоскостях в нормальном состоянии чувствительна к химическому легированию, термической обработке и окислительно-восстанавливающей атмосфере или изменению состава кристаллической решетки даже вдали от плоскости CuO_2 . Влияние на электропроводность происходит через вариации плотности электронных (дырочных) состояний на поверхности Ферми и/или изменением механизмов рассеяния. Основные подходы для объяснения нелинейности $R(T)$ в области до сверхпроводящего (СП) перехода используют классическую электрон-фононную теорию металлической проводимости Блоха–Грюнайзена или представления о термическом беспорядке Френкеля в длинных упорядоченных цепях кислорода, в которых кислородный ион движется по вакансиям [1–3].

Оптимально легированные кислородом купраты имеют линейную температурную зависимость сопротивления в плоскости „ab“, которая сохраняется выше температуры СП-перехода при всех различиях в кри-

сталлической структуре отдельных семейств купратов и температур начала перехода. Линейное изменение сопротивления присуще плоскостям CuO_2 , что подтверждает сопротивление при 300 K (R_{300}) единичной плоскости CuO_2 , почти не зависящее от химического состава купратов [1,4]. В недостаточно легированных (НЛ) $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (YBCO) пленках с кислородным индексом не менее ~ 6.5 , $R(T)$ приблизительно линейна при высоких температурах, но при понижении температуры отклоняется вниз из-за частичного удаления доминирующего канала рассеяния [1,5,6]. Среднее содержание кислорода в пленках можно регулировать при осаждении давлением и температурой окружающей газообразной среды [7]. Распределение кислорода в пленках после осаждения или термообработки обусловлено кислородным обменом на поверхности и в меньшей степени на границе раздела пленка/подложка. Концентрация кислорода в пленках YBCO, полученных импульсным лазерным напылением (ИЛН) с частотой 5 Hz, приблизительно пропорциональна глубине, что было определено методом аннигиляционной позитронной спектроскопии с переменным энергетическим позитронным пучком в пленках толщиной 230 nm [8]. Кислородный индекс $y = 7 - \delta$ уменьшался с ростом δ от 0 на свободной

поверхности до 0.4 на границе раздела пленка/подложка, приводя к падению температуры полного СП-перехода ($T(R=0)$) с увеличением глубины. Температура начала диффузии кислорода, природа которой до конца не установлена [8], была немногим выше 240°C , что отражало его высокую подвижность вдоль оси C . Отжиг при $120\text{--}140^\circ\text{C}$ в аргоне или длительная выдержка при комнатной температуре на воздухе приводили к более линейному $\rho(T)$, а также к некоторому увеличению сопротивления и $T(R=0)$. Модель изменения $\rho(T)$ [9], в основе которой лежит термически активированное перераспределение кислорода $O(5)$ [10] в YBCO, предполагает, что резистивные свойства слоя CuO_2 могут быть модифицированы остаточным количеством кислорода $O(5)$, позволяющим току течь в плоскости „ab“ между рядами атомов по пути наименьшего сопротивления.

Обычно индекс кислородного легирования тонких пленок определяют из рентгеновского спектра по связи между параметром решетки „ C “ и содержанием кислорода [10], а из зависимости $R(T)$ определяют $T(R=0)$. Применяя для оценки кислородного индекса зависимость $R(T)$, мы исходили из того, что основной транспорт проходит по оптимально легированным плоскостям, а $R(T)$ отражает транспорт в этих плоскостях в большей степени, в отличие от рентгеновского метода, где получаются усредненные результаты по объему пленки. Однако форма $R(T)$ изменяется при отжиге [9], что мы учитывали при сравнительном анализе индекса кислородного легирования, измеренного на $R(T)$ пленок, осажденных за разное время. Крутизна СП-перехода качественно отражала однородность легирования по толщине пленки.

Скоростная фильтрация эрозионного факела при ИЛН позволила нам получить пленки толщиной $100\text{--}200\text{ nm}$ с поверхностью состоящей из пирамид диаметром в основании до $1.5\ \mu\text{m}$, высотой до 40 nm (уклон 2.5%) и ступеньками на боковых склонах $1\text{--}2\text{ nm}$ [11,12], которые пригодны для изготовления приборов с латеральным разрешением $\sim 100\text{ nm}$ как для исследования физических явлений, так и создания приборов и устройств [13–16]. Режимы ИЛН, влияющие на диффузию атомов по поверхности в интервалах между импульсами при разной частоте фильтрации лазерного факела и времени напыления, скорости отфильтрованных частиц применили для изменения характеристик зависимости $R(T)$ в данной работе. Исследования методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) позволили обнаружить перестройку кристаллической структуры поверхности, которая происходила при осаждении и ее влияние на транспортные характеристики пленок.

2. Материалы и методы исследования

Пленки осаждали на монокристаллические пластины $\text{SrTiO}_3(100)$, поверхность которых имела размах шероховатости до 2 nm и среднеквадратичное отклоне-

ние шероховатости $R_q = 0.14\text{ nm}$. Пластины размером $5 \times 10\text{ mm}$ и толщиной 0.5 mm перед напылением очищали травлением в смеси ($\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HNO}_3$) и промывали в дистиллированной воде. Пленки толщиной $150\text{--}200\text{ nm}$ осаждали со скоростной фильтрацией эрозионного факела, а толщиной 300 nm — без фильтрации.

Установка для ИЛН, подробно рассмотренная в [11,12], состояла из эксимерного лазера CL7100 (длина волны 248 nm , длительность импульса 15 ns), модернизированного вакуумного поста ВУП-4, оснащенного насосом Varian SH-110 и турбомолекулярного поста Varian TPS-compact. Установка позволяла получать в напылительной камере безмасляный вакуум и менять давление окислительной среды от 1 atmosphere до 10^{-6} torr , а также поддерживать нужную температуру подложки. Во время напыления давление кислорода в камере поддерживали в интервале $0.22\text{--}0.26\text{ torr}$ и температуру подложки $730\text{--}750^\circ\text{C}$. Энергию лазерного импульса измеряли с помощью измерителя мощности и энергии LabMax-TOP с датчиком энергии J-50MUV-248. Плотность энергии лазерного излучения на поверхности мишени меняли в диапазоне $1.5\text{--}2\text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$ с точностью 5% . Фракции распыленного потока вещества разделяли с использованием вращающегося диска с двумя отверстиями прямоугольной формы на диаметрально противоположных сторонах. Сторона отверстия вдоль радиуса диска была равна 19 mm , а перпендикулярная радиусу сторона (ширина d) имела размеры $4, 6, 8$ и 10 mm . Размер прямоугольного отверстия, частота и фаза вращения диска с отверстиями относительно момента лазерного импульса задавали промежуток времени, когда частицы распыленного материала пролетали через отверстие. Частота следования импульсов распыленного материала на подложку (частота фильтрации N) задавалась системой синхронизации запуска лазера с положением отверстий в диске и в наших экспериментах была равна частоте лазерных импульсов. Предельная частота лазерных импульсов при осаждении была меньше частоты вращения диска (n), которую изменяли от 90 до 160 Hz , поэтому при запуске лазера использовали делитель частоты, так что отношение n/N в различных экспериментах было от 5 до 20 . Минимальная скорость прошедших через фильтр частиц, далее называемая скоростью отсечки, $V_0 = L/T$, где удаленность диска от мишени $L = 30\text{--}35\text{ mm}$, а $T = d/(2\pi Dn)$; где D — расстояние от середины отверстия до оси вращения диска (75 mm). Толщину пленок определяли с помощью стилусного профилометра Dektak-150.

Морфологию поверхности изучали в СЭМ EVO-50. Температурную зависимость сопротивления пленок измеряли на чипах размером $5 \times 10\text{ mm}$ четырех контактным методом. Контакты в виде четырех полосок серебра шириной 0.5 mm осаждали на пленку YBCO поперек длинной стороны чипа с расстоянием между внутренними потенциальными полосками 7 mm . На зависимости сопротивления от температуры $R(T)$ для каждого образца определяли значения: T_{dev} — температуру начала

Таблица. Режимы осаждения, фильтрации и характеристики СП-перехода пленок

Film №	d , mm	V_O , 10^4 cm/s	N , Hz	$\text{\AA}/s$	T , K ($0.9R_{92}$)	T_{dev} , K	T , K ($0.1R_{92}$)	ΔT , K	$T(R=0)$, K
1	10	2.0	28	4.9	89.2	175	86.4	2.8	85
2	10	2.3	33	5.8	90.5	190	88	2.5	85.8
3	10	2.3	33	5.8	90.5	—	87.6	2.9	85.8
4	10	2.3	32	5.6	90.6	185	87.7	3.1	85.2
5	10	1.5	21	6.2	90	200	86.6	3.4	84
6	8	1.9	21	6.1	90.2	210	87.6	2.6	84
7	6	2.1	18	1.6	90	175	86.6	3.4	83.6
8	6	3.0	6.5	1.1	84	155	80.5	3.5	77.4
9	6	2.1	4.5	0.5	82	215	< 77.4	—	< 77.4
10	4	3.1	4.5	0.5	82.7	170	80.1	2.6	77.6
11	4	3.1	4.5	0.5	82.7	204 up	79.8	2.9	77.4
12	нет	—	15	4.5	90.8	180	88.4	2.4	87
13	нет	—	15	4.5	90	180	87.9	2.1	87

отклонения $R(T)$ от прямой линии в части температурного интервала до СП-перехода; R_{92} — сопротивление в нормальном состоянии перед СП-переходом, $T(R=0)$, $T(R=0.9R_{92})$, $T(R=0.1R_{92})$ — температуры перехода при значениях 0.9 и 0.1 от R_{92} , соответственно, $\Delta T = T(R=0.9R_{92}) - T(R=0.1R_{92})$.

3. Результаты

Пленки толщиной 300, 150–200 nm после осаждения без фильтрации и с фильтрацией лазерного эрозийного факела, соответственно (таблица), имели зависимость $R(T)$, характерную для пленок с кислородным индексом не менее $y = 6.5$ [1,5,6,9,11,17,18] (рис. 1). Пленки 1–4 имели величину $R_{300} = 165–205 \Omega$, пленки 5–7—100–120 Ω , пленки 8–11—75–90 Ω (рис. 1) и удельное сопротивление (ρ_{300}), рассчитанное по средним значениям 2313, 1375, 1030 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ соответственно. Разброс сопротивлений относительно минимального значения в каждой группе был в интервале 20–24%. Температура $T(R=0)$ для каждой группы была 85–86 K, 83–84 K и 77–78 K, т.е. чем меньше было R_{300} , тем меньше $T(R=0)$. Пленки 12, 13, полученные без фильтрации имели самые низкие $R_{300} = 50–60 \Omega$ при $\rho_{300} = 1180 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ и самые высокие $T(R=0) = 87$ K (таблица, рис. 1). Относительное уменьшение ρ_{300} в пленках осажденных с фильтрацией составило $(23.13–13.75)/10.3 \sim (2.2–1.3)$, а к пленкам, полученным без фильтрации: $(23.13–13.75–10.3)/11.8 \sim (2–1.2–0.872)$ раза. При $\rho_{300} = 2313$ и $1180 \mu\Omega \cdot \text{cm}$

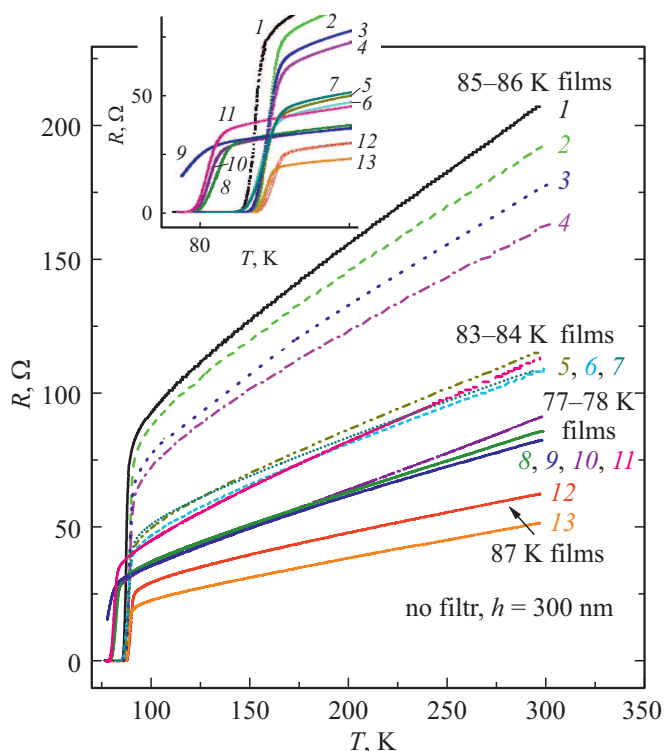


Рис. 1. Зависимости $R(T)$ пленок с $T(R=0) = 77–87$ K. На вставке крупным планом показана область СП-перехода.

пленки имели высокие $T(R=0) = 85–87$ K. Если различия ρ_{300} пленок в 1.2–0.872 раза могут быть обусловлены количеством дефектов в кристаллической структуре

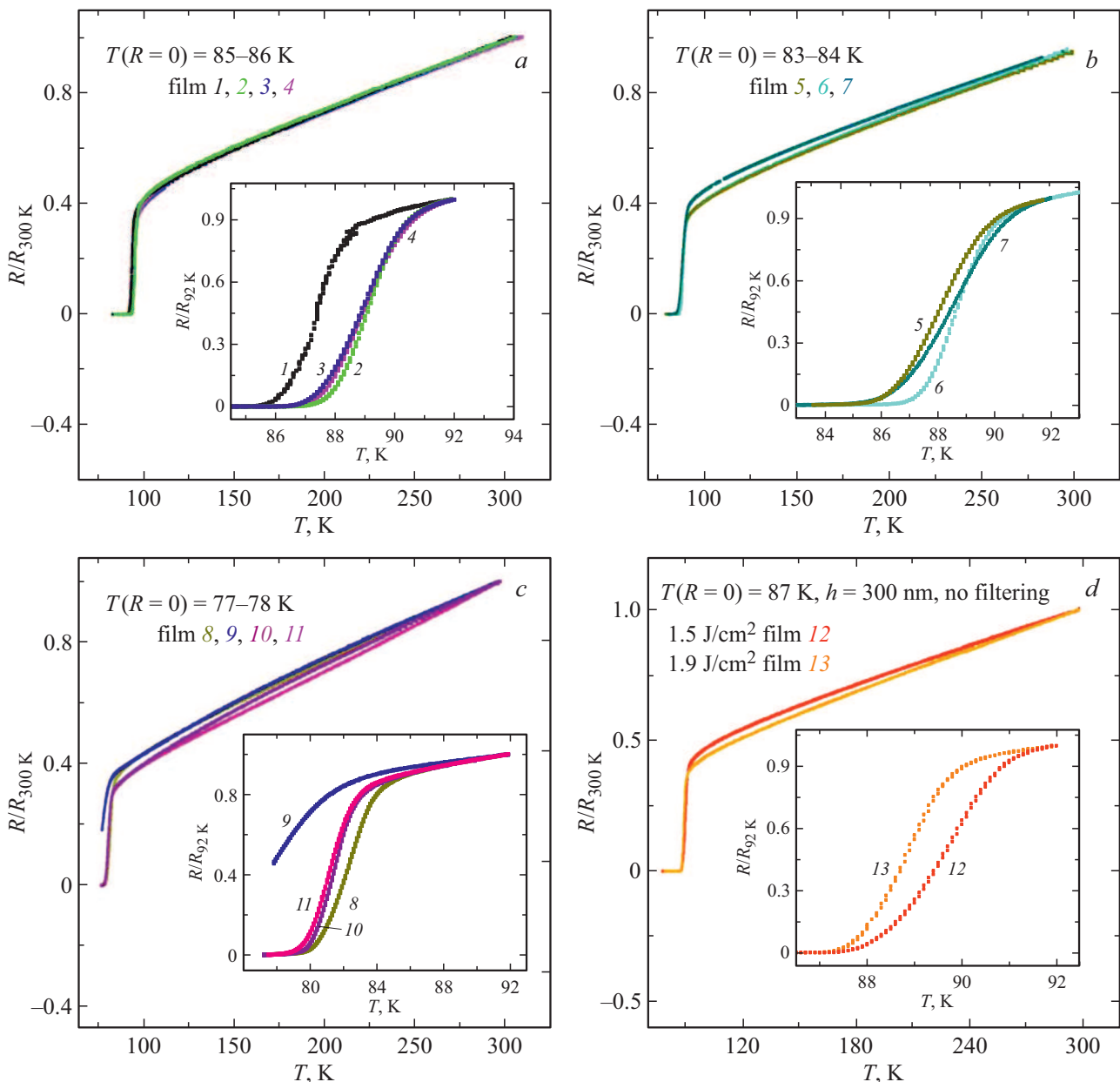


Рис. 2. Зависимости $R/R_{300}(T)$ пленок с разными $T(R=0)$: a — 85–86 К, b — 83–84 К, c — 77–78 К, d — 87 К. На вставках крупным планом показана $R/R_{92}(T)$ в области СП-перехода.

проводящего слоя, то изменения в 2 раза должны быть получены изменениями структуры или состава.

Зависимости $R/R_{300}(T)$ (рис. 2) были линейны на большей части температурного интервала до СП-перехода, но отклонялись вниз при разных температурах T_{dev} (таблица). Режимы скоростной фильтрации и осаждения влияли на $T(R=0)$, $T(R=0.9R_{92})$, $T(R=0.1R_{92})$, ΔT (рис. 2, таблица). При схожих режимах напыления и фильтрации зависимости $R/R_{300}(T)$ совпадали.

Пленки толщиной 300 nm, полученные без фильтрации эрозионного факела, имели высокую шероховатость поверхности с плоскими возвышениями без

ограники как и в [11,12] (рис. 3, a). Уменьшение флюенса с $1.9 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$ в пленке 13 до $1.5 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$ в пленке 12 изменило R_{300} в пределах 20% (рис. 1, рис. 2, d) и увеличило ΔT СП-перехода. Пленки имели самое высокое $T(R=0) = 87 \text{ K}$ и узкий СП-переход с $\Delta T = 2.1$ и 2.4 K , соответственно (таблица). Температура $T_{\text{dev}} \sim 180 \text{ K}$ позволила оценить кислородный индекс $y \sim 6.85$ [5,6,10].

3.1. Пленки с $T(R=0) = 85\text{--}86 \text{ K}$

Небольшие отличия флюенса, частоты фильтрации не оказали сильного влияния на $R(T)/R_{300}$ в интервале

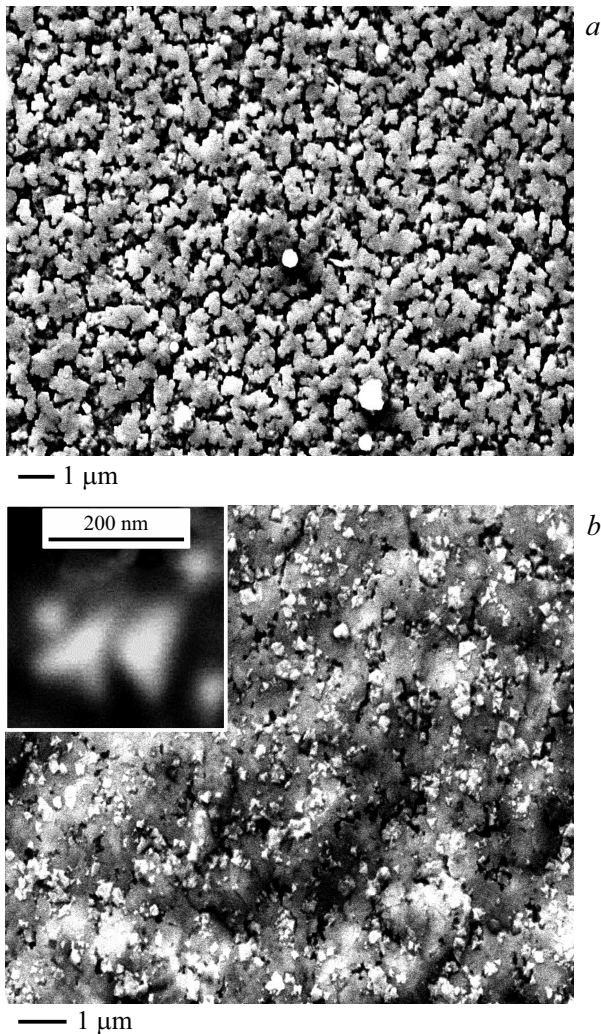


Рис. 3. Структура поверхности в СЭМ: *a* — пленка 12 с $T(R=0) = 87$ К, состоящая из фрагментов размером до 2–3 μm ; *b* — пленка 2 с $T(R=0) = 85.8$ К. На вставке показаны пирамиды с размером треугольного основания ~ 100 нм.

температур до СП-перехода (таблица, рис. 2, *a*) при осаждении пленок 2, 3, 4 через фильтр $d = 10$ нм. Уменьшение частоты фильтрации с 33 до 28 Hz ($\sim 20\%$) уменьшило в пленке 1 $T = 0.9R_{92}$ и $T(R=0)$ (таблица, рис. 2, *a*), что может быть связано как с увеличением, так и с уменьшением легирования пленки кислородом. Однако, поскольку T_{dev} в пленке 1 меньше, чем в пленках 2, 4, то ее следует считать больше легированной кислородом [5,6,10]. Пленки 2, 4 имели $\Delta T = 2.5\text{--}3.1$ К (таблица) и $T_{\text{dev}} \sim 185\text{--}190$ К и $y \sim 6.85$, что соответствовало максимальным $T(R=0)$. Поверхность пленок в СЭМ была без резких перепадов высоты рельефа за исключением отдельных вытянутых углублений и ограниченных пирамид с размером в основании от 20 до ~ 100 нм. Пирамиды часто были выстроены в цепочки, окружающие участки поверхности неправильной формы (рис. 3, *b*).

3.2. Пленки с $T(R=0) = 83\text{--}84$ К

Уменьшение частоты фильтрации до 18–21 Hz в пленках 5–7 снизило их $T(R=0)$. Увеличение скорости отсечки уменьшило ΔT на 0.8 К в пленке 6 по сравнению с пленкой 5 (рис. 2, *b*, таблица). Снижение скорости напыления почти в 3.5 раза и частоты фильтрации до 18 Hz сделало СП-переход более плавным при $\Delta T = 3.4$ К и увеличило $R(T)/R_{300}$ (рис. 2, *b*, таблица) в пленке 7. Рост величины сопротивления в пленке 7 согласуется с увеличением сопротивления при отжиге [9]. Пленки 5 и 6 имели $T_{\text{dev}} = 200\text{--}210$ К, а в пленке 7 $T_{\text{dev}} = 175$ К, что предполагает легирование кислородом $y = 6.68\text{--}6.78$ и 6.8, соответственно [5,6,10]. Поверхность пленок 5 и 6 в СЭМ была представлена волнистым рельефом с ограниченными пирамидами с треугольными основаниями как в пленках с $T(R=0) = 85\text{--}86$ К (рис. 3, *b*).

3.3. Пленки с $T(R=0) = 77\text{--}78$ К

Пленки с $T(R=0) = 77\text{--}78$ К имели самые низкие R_{300} и ρ_{300} из пленок, осажденных с фильтрацией лазерного факела (рис. 1). В пленке 8 $T(R=0) = 77.4$ К была получена при скорости отсечки $3.1 \cdot 10^4$ см/с и частоте фильтрации 6.5 Hz. Повышение в 1.5 раза частоты фильтрации в сравнении с пленками 10, 11 не изменило формы, но увеличило ΔT СП-перехода до 3.5 К (рис. 2, *c*, таблица).

Увеличение лазерного флюенса в пленках 10 и 11 с 1.5 до $1.8 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$ уменьшило T_{dev} , но не повлияло на форму и количественные характеристики СП-перехода (таблица, рис. 2, *c*). Принципиальная разница состояла в изменении в пленке 10 отклонения $R(T)$ с положения „вниз“ на „вверх“ в пленке 11, что соответствовало кислородному индексу 6.95 и 7.05, соответственно [5,6]. Уменьшение скорости отсечки до $2.1 \cdot 10^4$ см/с при одинаковой частоте фильтрации ухудшило количественные характеристики и форму СП-перехода, кислородный индекс изменило с 6.65 до 6.9 для пленок 9 и 10 соответственно.

Большая часть поверхности пленок 8–11 состояла из ограниченных пирамид с прямоугольными основаниями размером в поперечнике до 500 нм. Среди пирамид с прямоугольными основаниями были более крупные и высокие с основаниями многогранной или произвольной формы (рис. 4, *a*, вставки), очевидно, росшие быстрее пирамид с основаниями правильной формы. На поверхности пленок 10, 11 высокие пирамиды растворялись вокруг более крупных частиц, имеющих форму цилиндров шириной около 500 нм и длиной несколько μm (рис. 4, *b*, вставка).

4. Обсуждение

Снижение частоты фильтрации с 33 Hz в пленках 2–3, до 32 Hz в пленке 4, до 28 Hz в пленке 1, до 21 Hz в пленках 5–6, до 18 Hz в пленке 7, до

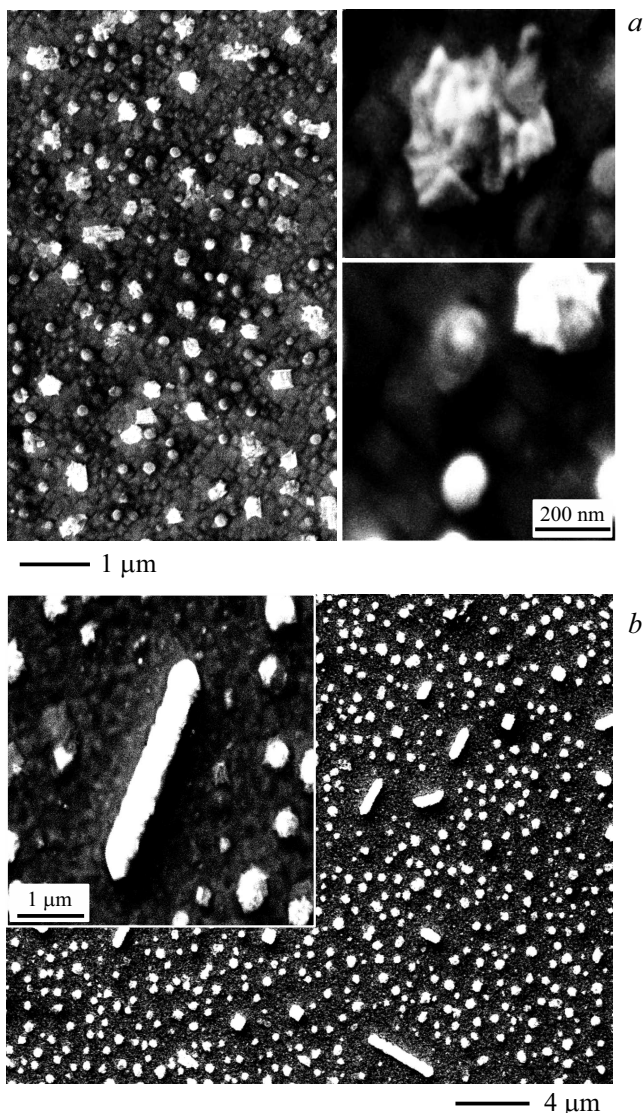


Рис. 4. Поверхность в СЭМ: *a* — пирамиды с прямоугольными и высокие пирамиды с многоугольными основаниями в пленке 10. На вставках показаны крупным планом высокие пирамиды; *b* — вытянутые частицы в пленке 11. На вставке крупным планом показана вытянутая частица, поглотившая вокруг себя высокие пирамиды.

6.5–4.5 Hz в пленках 8–11 снизило $T(R=0)$ на 0.6 K, 0.8 K, ~ 1.8 K, а затем на ~ 8.4 K соответственно. Таким образом, уменьшение частоты фильтрации всегда снижало $T(R=0)$ при значительных вариациях других параметров напыления. Уменьшение частоты фильтрации увеличивало время диффузии в пленках между импульсами и таким образом могло влиять на распределение элементов в структуре кристаллической решетки во время осаждения.

Время напыления каждой пленки 1–6 составило ~ 300 s, T_{dev} изменялась от 175 до 210 K, кислородный индекс от ~ 6.85 до ~ 6.8. Время напыления для пленок 7–11 изменяли от 1000 до 3500 s. Пленки 8, 10

имели значения $T_{\text{dev}} = 155, 170$ K при $T(R=0) = 77.4, 77.6$ K и $y \sim 6.9$ –6.95 соответственно. Повышение значения кислородного индекса можно было бы считать обусловленным выпрямлением $R(T)$ при большом времени напыления как при отжиге [8,9]. Однако отклонение от линейности $R(T)$ в пленке 10 с положения „вниз“ на „вверх“ в пленке 11 с образованием двойки выпуклой „линзы“ между кривыми $R(T)$ вызвано появлением дополнительных центров рассеяния, возникающих при избытке кислорода [1]. Уменьшение $T(R=0)$ с уменьшением частоты фильтрации (таблица) отмечалось как при времени осаждения ~ 300 s в пленках 1–6, так и при его увеличении в пленках 7–11 и поэтому непосредственно с ним не связано. Общая зависимость $T(R=0)$ от времени напыления представлена в виде ниспадающей кривой (рис. 5, *a*).

Максимальные значения $T(R=0)$ по рис. 5, *b* были при $T_{\text{dev}} \sim 183$ K. Отклонение от этой величины в большую и меньшую стороны уменьшало или увеличивало кислородный индекс, соответственно, уменьшая $T(R=0)$ в обоих случаях (рис. 5, *b*). Пленки 5–6, полученные при частоте фильтрации 21 Hz, с $T(R=0) = 84$ K имели $T_{\text{dev}} = 200$ –210 K, что соответствует кислородному индексу $y \sim 6.7$ –6.8. При скорости отсечки $2.1 \cdot 10^4$ cm/s и частоте фильтрации 18 Hz в пленке 7 кислородный индекс был выше и составил ~ 6.85–6.9. В пленках 8, 10, 11 в соответствии с их T_{dev} (таблица) кислородный индекс $y = 6.9, 6.85$ –6.9, 7.04. В пленке 9, полученной со скоростью отсечки равной $2.1 \cdot 10^4$ cm/s кислородный индекс $y \sim 6.7$. Таким образом, кислородный индекс был больше (6.85–7.04) и меньше (6.85–6.8) при частоте фильтрации 18–4.5 Hz и 21–33 Hz соответственно.

Режимы осаждения и фильтрации изменяли кислородный индекс от 6.7 до 7.04. Значения $T(R=0)/(T_{\text{max}}=92$ K) в наших пленках составляли величины от 0.84 до 0.93, и им для массивных образцов соответствуют концентрации дырок от 0.11 до 0.13 на ячейку CuO_2 [19,20]. Величине отношения 0.93 соответствует максимум $T(R=0) = 85.8$ K и $T_{\text{dev}} = 183$ K и кислородный индекс 6.85. Эти две оценки, полученные независимыми способами, дают совпадающие с точностью до нескольких процентов кислородные индексы. Зависимость $T(R=0)$ от величины T_{dev} имеет вид куполообразной кривой, которая повторяет форму зависимости от дефицита кислородного индекса для купратов с дырочной проводимостью от $T(R=0)$ [1,18] (рис. 5, *b*). Поэтому использование T_{dev} для определения кислородного индекса, возможно, менее точные, чем через значения периода решетки вдоль оси „С“, обоснованно использовано для определения легирования пленок кислородом при скоростной фильтрации.

Самое однородное распределение кислорода по глубине, сделанное по значениям ΔT из таблицы, получается при напылении без фильтра, т.е. крупными частицами со скоростями не более 10^4 cm/s. Увеличение ΔT при схожих условиях осаждения в пленках 1 и 2, 5 и

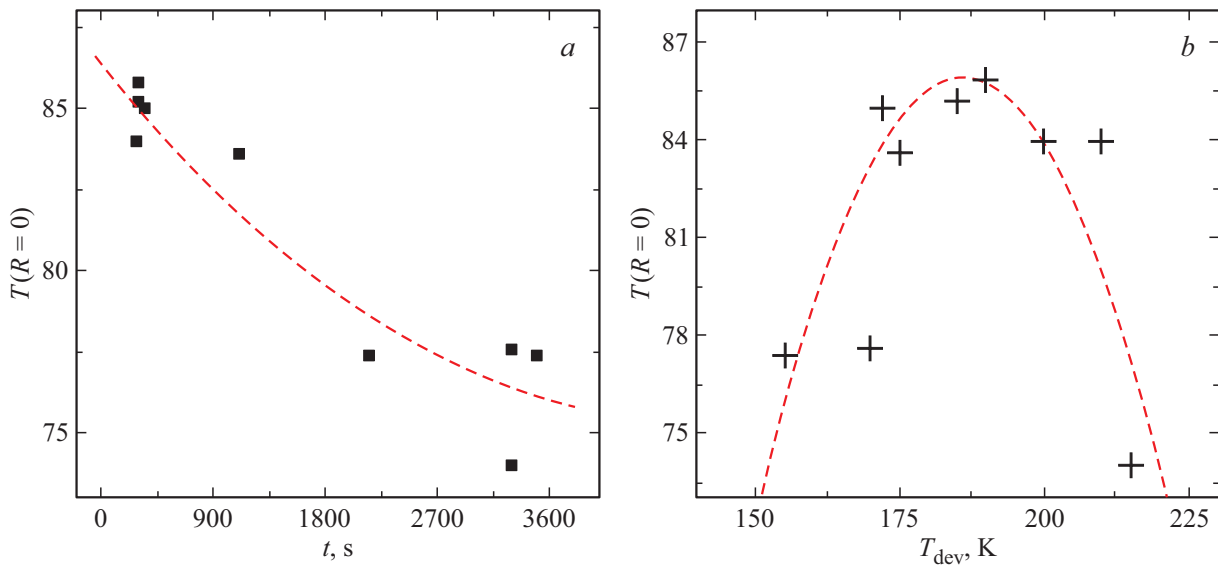


Рис. 5. Зависимость $T(R=0)$ пленок от: a — времени напыления (t); b — T_{dev} .

6 и особенно сильно в пленках 9 и 10 наблюдали при уменьшении скорости отсечки, что проявлялось на графиках уменьшением крутизны перехода. Поэтому уменьшение ΔT СП-перехода пленок YBCO, возможное при малом градиенте дефицита кислорода по глубине пленок, может достигаться при разной частоте фильтрации, но скоростях отсечки выше $2.3 \cdot 10^4$ cm/s. Изменение концентрации кислорода с глубиной изменяет $T(R=0)$ [8] и крутизну СП-перехода пленки, определяемую через ΔT .

Рост пленок при скоростной фильтрации наиболее соответствует механизму Вольмера–Вебера, когда атомы и мелкие кластеры сильнее связываются между собой, чем с подложкой, а трехмерные островки зарождаются и растут на подложке в текстурированную пленку. Отличие пленок, осажденных без фильтра от остальных, заключалось в их формировании в основном частицами размером меньше микрона [12] со скоростью подлета к подложке менее 10^4 cm/s. Поэтому рельеф поверхности пленок 12–13 в СЭМ состоял из гладких фрагментов размером до нескольких микрон, разделенных глубокими впадинами (рис. 3, a). Крупные частицы или зерна формируют меньше границ между собой [21,22], уменьшая ρ_{300} в пленках 12, 13.

Пленки 7–11, осажденные за время 1000–3500 s частицами размером ~ 40 nm [11–12], имеют самые низкие ρ_{300} . Рельеф пленок представлен как пирамидами с прямоугольными основаниями в поперечнике до 500 nm так и более крупными и высокими пирамидами с основаниями многогранной или округлой формы (рис. 4, a , вставки). Значения плотности винтовых дислокаций в пленках YBCO равны $(9\text{--}28) \cdot 10^8$ cm $^{-2}$ [7,23]. Высокие пирамиды в пленках 8–11 расположены с плотностью $(5\text{--}10) \cdot 10^8$ cm $^{-2}$ (рис. 4). Округлое основание, форма часто в виде спирали и высота, которая больше

пирамид с основаниями прямоугольной формы, предполагают, что рост высоких пирамид стимулировался дефектами структуры, например, в виде центральной винтовой дислокации [24,25]. В этом случае дефекты на поверхности подложки (под поверхностью ВТСП) образуют ступеньку, на которой происходит зарождение и последующий быстрый рост пирамид транспортом материала по дефекту. В результате среди пирамид с прямоугольными основаниями мы наблюдаем винтовые пирамиды с основаниями произвольной формы. Дальнейшая эволюция поверхности пленки 11 происходила с образованием вытянутой формы частиц шириной ~ 500 nm и длиной несколько μ m (рис. 4, b), растущих, возможно, по механизму созревания Оствальда. Природа низких значений ρ_{300} находится в перестройке и релаксации структуры пленки за время напыления 50–60 min.

При осаждении с частотой фильтрации ~ 33 Hz поток распыленного материала не успевает повторить рельеф дефектов подложки и образования структуры в виде остранных пирамид не происходит. За время между импульсами $\sim 3 \cdot 10^{-2}$ s вырастают только отдельные пирамиды с треугольными основаниями величиной ~ 100 nm. Поэтому гладкая поверхность пленок 1–6 обязана отсутствию существенной диффузии. Малая концентрация мостиков O(5) [8] в неравновесной структуре формирует высокие R_{300} и ρ_{300} .

Известно, что уменьшение кислородного индекса в НЛ купратах YBCO уменьшает $T(R=0)$, а R_{300} или ρ_{300} увеличивает [1,5,6,10], а также, что отжиг [5,8] несколько повышает $T(R=0)$, ρ_{300} и R_{300} . Осаждение пленок со скоростями фильтрации ~ 30 Hz и скоростями отсечки $\sim 2.3 \cdot 10^4$ cm/s позволило нам получить $T(R=0) = 85.8$ K при узком $\Delta T = 2.5\text{--}2.9$ K и высоком ρ_{300} . Если уменьшение $T(R=0)$ на 1.2 K и уширение СП-перехода в среднем на 0.45 K по отно-

шению к пленкам толщиной 300 nm, полученным без фильтрации вызваны размерным эффектом толщины, то кристаллическая структура с высоким ρ_{300} не оказывает влияния на форму и количественные характеристики СП-перехода. Концентрация кислорода $y = 6.85$ в пленках 2–4, соответствует пленкам с хорошими СП-свойствами [1,5,6,10], однако, с необычно высоким значением R_{300} и ρ_{300} . Изменение энергетической щели в этой структуре вблизи уровня Ферми по аналогии с металлами, где ее увеличение приводит к повышению $T(R = 0)$, может быть причиной сохранения $T(R = 0)$ и характеристик СП-перехода при высоких R_{300} . Последние предположения могут подтвердить дальнейшие рентгеновские и ИК спектральные исследования пленок, осажденных с использованием скоростной фильтрации эрозийного факела лазера.

5. Заключение

В пленках, полученных со скоростной фильтрацией лазерного эрозийного факела, наблюдали увеличение R_{300} и ρ_{300} одновременно с $T(R = 0)$. Наименьшие значения $\rho_{300\min}$ имели пленки с $T(R = 0) = 77\text{--}78\text{ K}$ и ниже, с шириной СП-перехода $\Delta T = 2.5\text{--}3.5\text{ K}$ и кислородным индексом 6.85–7.04, осажденные со скоростной фильтрацией лазерного факела частотой 18–4.5 Hz, с крупными кристаллами в форме пирамид размером в основании до 500 nm на поверхности. Форма крупных пирамид в виде спиралей указывает на возможную быструю диффузию кислорода вдоль высоты пирамид и его перераспределение в пленках вдоль оси „С“. Фильтрация лазерного факела с частотой $\sim 30\text{ Hz}$ при скоростях отсечки $\sim 2.3 \cdot 10^4\text{ cm/s}$, формирует пленки с неравновесной кристаллической структурой без путей легкого транспорта дырок в плоскости „ab“, что повышает ρ_{300} до $2 \cdot \rho_{300\min}$. Ширина СП-перехода составляет $\Delta T = 2.5\text{--}2.9\text{ K}$, $T(R = 0) = 85.8\text{ K}$, а кислородный индекс $y = 6.85\text{--}6.8$. Пленки после напыления без фильтра в основном крупными частицами размером до μm со скоростями менее $2.3 \cdot 10^4\text{ cm/s}$ имели $\rho_{300} = 1.1\rho_{300\min}$ с шириной СП-перехода $\Delta T = 2.1\text{--}2.4\text{ K}$, а $T(R = 0) = 87\text{ K}$. Поверхность пленок состояла из гладких фрагментов латеральным размером до нескольких μm . Если уменьшение $T(R = 0)$ на 1.2 K и уширение СП-перехода в среднем на 0.45 K по отношению к пленкам толщиной 300 nm, полученным без фильтрации, вызваны размерным эффектом толщины, то неравновесная структура пленок с ρ_{300} до $2\rho_{300\min}$ не оказывает влияния на форму и количественные характеристики СП-перехода.

Режимы ИЛН и фильтрации позволили изменять кислородный индекс в интервале 6.7–7.04. Уменьшения ΔT наблюдали при увеличении скорости отсечки при схожих условиях осаждения в пленках 1 и 2 (с 2.0 до $2.3 \cdot 10^4\text{ cm/s}$), 5 и 6 (с 1.5 до $1.9 \cdot 10^4\text{ cm/s}$), и особенно сильно в пленках 9 и 10 (с 2.1 до $3.1 \cdot 10^4\text{ cm/s}$), что на

зависимости $R(T)$ видно по увеличению крутизны перехода. Возможно, что высокая скорость отсечки препятствует термодинамически равновесному распределению кислорода в пленке и таким образом влияет на $T(R = 0)$ и характеристики СП-перехода пленок.

Финансирование работы

Работа выполнена по государственному заданию № 075-00355-21-00.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] N.E. Hussey. *J. Phys.: Condens. Matter* **20**, 12, 123201 (2008).
- [2] U. Poppe, N. Klein, U. Dähne, H. Soltner, C.L. Jia, B. Kabius, K. Urban, A. Lubig, K. Schmidt, S. Hensen, S. Orbach, G. Müller, H. Piel. *J. Appl. Phys.* **71**, 11, 5572, (1992).
- [3] D. Goldschmidt, Y. Eckstein. *Physica C* **200**, 1, 99 (1992).
- [4] Y. Ando, G.S. Boebinger, A. Passner, T. Kimura, K. Kishio. *Phys. Rev. Lett.* **75**, 25, 4662 (1995).
- [5] T. Ito, K. Takenaka, S. Uchida. *Phys. Rev. Lett.* **70**, 25, 3995 (1993).
- [6] B. Wuyts, V.V. Moshchalkov, Y. Bruynseraede. *Phys. Rev. B* **53**, 14, 9418 (1996).
- [7] B. Dam, J.H. Rector, J.M. Huijbregtse, R. Griessen. *Physica C* **305**, 1, 1 (1998).
- [8] M. Reiner, T. Gigl, R. Jany, G. Hammerl, C. Hugenschmidt. *Phys. Rev. B* **97**, 14, 144503 (2018).
- [9] M.M. Abdelhadi, J.A. Jung. *Phys. Rev. B* **68**, 18, 184515 (2003).
- [10] J. Ye, K. Nakamura. *Phys. Rev. B* **48**, 10, 7554 (1993).
- [11] А.И. Ильин, А.А. Иванов, О.В. Трофимов, А.А. Фирсов, А.В. Никулов, А.В. Зотов. *Микроэлектроника* **48**, 2, 147 (2019).
- [12] А.И. Ильин, О.В. Трофимов, А.А. Иванов. *ФТТ* **62**, 9, 1555 (2020).
- [13] А.А. Бурлаков, В.Л. Гуртовой, А.И. Ильин, А.В. Никулов, В.А. Тулин. *Письма в ЖЭТФ* **99**, 3, 190 (2014).
- [14] А.А. Burlakov, A.V. Chernykh, V.L. Gurtovoi, A.I. Ilin, G.M. Mikhailov, A.V. Nikulov, V.A. Tulin. *Phys. Lett. A* **381**, 30, 2432 (2017).
- [15] V.L. Gurtovoi, A.I. Ilin, A.V. Nikulov, V.A. Tulin. *Low Temper. Phys.* **36**, 10, 974–981 (2010).
- [16] V.L. Gurtovoi, A.I. Ilin, A.V. Nikulov. *Phys. Lett. A* **384**, 26, 126669 (2020).
- [17] B. Bucher, P. Steiner, J. Karpinski, E. Kaldis, P. Wachter. *Phys. Rev. Lett.* **70**, 13, 2012 (1993).
- [18] А.И. Головашкин. *Физ. ин-т им. П.Н. Лебедева РАН, Москва. Препринт.* 10. 1-32, (2005).
- [19] Y. Koike, Y. Iwabuchi, S. Hosoya, N. Kobayashi, T. Fukase. *Physica C* **159**, 1, 105 (1989).

- [20] C.N.R. Rao, J. Gopalakrishnan, A.K. Santra, V. Manivannan. *Physica C* **174**, 1, 11 (1991).
- [21] A.I. Il'in, A.V. Andreeva, B.N. Tolkunov. *Mater. Sci. Forum* **207–209**, 625 (1996).
- [22] A.И. Ильин, A.В. Андреева. *Физика металлов и металловедение* **80**, 132 (1995).
- [23] C. Gerger, D. Anselmetti, J.G. Bednorz, J. Mannhart, D.G. Schlom. *Nature* **350**, 6316, 279 (1991).
- [24] O. Malyi, L. Klinger, D.J. Srolovitz, E. Rabkin. *Acta Mater.* **59**, 2872 (2011).
- [25] D. Chatain, V. Ghetta, P. Wynblatt. *Interface Sci.* **12**, 7 (2004).

Редактор Т.Н. Василевская