

02,13

Структура, морфология, транспорт и механизм потери кислорода в тонких пленках $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, полученных импульсным лазерным напылением со скоростной фильтрацией эрозионного факела

© А.И. Ильин¹, А.А. Иванов², В.К. Егоров¹

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 29 апреля 2022 г.

В окончательной редакции 29 апреля 2022 г.

Принята к публикации 12 мая 2022 г.

Экспериментально обнаружили по рентгеноструктурным и транспортным характеристикам и морфологии в СЭМ, перестройку структуры пленок $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ толщиной 100–200 нм при импульсном лазерном напылении с частотой 4–33 Hz скоростной фильтрации эрозионного факела от времени осаждения, скорости отфильтрованных частиц на подложки $\text{SrTiO}_3(100)$ при 730–750°C. Пленки или их часть, прилегающая к подложке, после осаждения имели в составе структуры кристаллы размером 3–10 нм, допированные кислородом, как и мишень с $\delta = 0.08$. При продолжительности осаждения от 10 до 60 min на поверхности пленок происходил рост правильных пирамид с треугольными и четырехугольными основаниями размером от 20 до 500 нм в основании и спиральных с многоугольными основаниями. Максимальная потеря кислорода до $\delta = 0.35$ и снижение температуры окончания сверхпроводящего перехода $T(R = 0)$ до 77.4 К совпадало по времени напыления с появлением на поверхности спиральных пирамид высотой до 100 нм. Установленные факты предполагают механизм обеднения верхних слоев тонких пленок $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ кислородом через образование и рост на их поверхности пирамид с кислородным дефицитом. Допирование кислородом и нанокристаллов, и правильных пирамид размером от 20–300 нм в пределах $\delta = 0.08–0.15$ обеспечивало $T(R = 0) = 84–87$ К при ширине сверхпроводящего перехода $\Delta T = 2.5–3.5$ К.

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

DOI: 10.21883/FTT.2022.09.52807.26NN

1. Введение

Тонкие пленки $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (YBCO), независимо от способа осаждения, имеют на поверхности рельеф, часто в виде пирамид, который выявляется методами атомно-силовой микроскопии и СЭМ [1–4]. Появление рельефа (минимальное значение которого в эпитаксиальных пленках не может быть меньше 1.1 нм — периода решетки вдоль кристаллографической оси C), неразрывно связанное с атомарной структурой, приводит к ухудшению функциональных свойств пленок и двумерных устройств на их основе. В связи с этим понимание механизмов образования атомарного строения поверхности в наиболее востребованных по своим электрофизическим характеристикам кислородо-дефицитных пленках YBCO с $0 \leq \delta \leq 0.4$, а также особенностей кристаллизации является важным и практически необходимым знанием, которое совершенствует технологии импульсного лазерного напыления (ИЛН) пленок [5,6]. Выявление причин изменения морфологии поверхности и распределения кислорода в пленках так же необходимо для оптимизации процессов создания наноструктур на основе высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП).

Оптимально легированные кислорододефицитные тонкие пленки с индексом $y = 7 - \delta \approx 6.85$ и равновесной структурой имеют температуру окончания сверхпроводящего перехода (СП) $T(R = 0) = 85–90$ К. Индекс допирования кислородом тонких пленок YBCO рассчитывают из рентгеновского спектра по его связи c -параметром решетки, а из зависимости $R(T)$ определяют $T(R = 0)$ [7–10]. Допирование можно также оценить по температуре начала отклонения от линейного хода температурной зависимости $R(T)$ кислорододефицитных тонких пленок, обозначенной нами далее как T_{dev} [8–10]. Рельеф поверхности пленок зависит от давления кислорода в напылительной камере при осаждении пленки и расстояния между подложкой и мишенью — с увеличением давления или уменьшением расстояния между подложкой и мишенью наблюдали преимущественно двумерный режим роста, в противном случае — режим роста с образованием пирамид, в том числе в форме спиралей. При спиральном росте пирамид шероховатость на поверхности пленок достигала 82 нм. Разный способ роста объяснили изменениями скорости поверхностной диффузии на 2 порядка величины [4], происходящий во

Режимы осаждения, фильтрации, характеристики структуры и СП-перехода пленок

Film №	d , mm	V_0 , 10^4 m/s	N , Hz	Z , Å/s	T , K ($0.9R_{92}$)	ΔT , K ($0.1R_{92}$)	ΔT , K	$T(R=0)$, K	ρ_{300} , $\mu\Omega\cdot\text{cm}$	δ^*	FWHM (005), deg**
1	10	2.0	28	4.9	89.2	86.4	2.8	85	2300	0.12 (0.1)	(0.9)
2	10	2.3	33	5.8	90.5	88	2.5	85.8	2300	0.09 (0.15)	0.11
3	10	1.5	21	6.2	90	86.6	3.4	84	1400	0.17 (0.22)	0.211
4	8	1.9	21	6.1	90.2	87.6	2.6	84	1400	0.07 (0.22)	0.14 (0.7)
5	6	2.1	4.5	0.5	82	< 77.4	—	< 77.4	1000	0.24 (0.35)	(0.58)
6	6	3.0	6.5	1.1	84	80.5	3.5	77.4	1000	0.35 (0.35)	0.115
7	—	—	15	4.5	90.8	88.4	2.4	87	1200	0.08 (0.15)	0.15(0.58)

Примечание. * Цифры без скобок показывают результат определения δ по c -параметру, а скобках — по T_{dev} , полученной из зависимости $R(T)$ [8–10]. ** Показан результат определения FWHM на угловой зависимости интенсивности (005) в фокусирующей геометрии Брегга–Брентано $\theta-2\theta$, а в скобках — из кривых качания [19], представляющих угловую зависимость интенсивности (005).

время напыления при разных условиях. Известно, что из всех элементов, составляющих YBCO, структурный кислород обладает наибольшей подвижностью, и его концентрация зависит как от условий осаждения, так и условий последующего отжига. Отжиг в нейтральной атмосфере приводит к потере кислорода; более того, он может уходить даже при отжиге в кислородной атмосфере. В работе Reiner *et al.* [11] было найдено, что температура начала диффузии кислорода немного выше 240°C , природа и механизм диффузии не были установлены. У пленки YBCO, полученной лазерным напылением с последующим отжигом в кислородной атмосфере 400 mbar при температуре 400°C , кислородный индекс $y = 7-\delta$ уменьшался с ростом δ от 0 на свободной поверхности до 0.4 на границе раздела пленка–подложка [11]. После выдержки в вакууме величина δ изменялась от 1.05 на свободной поверхности до 0.25 у подложки.

Использование скоростной фильтрации эрозийного факела при ИЛН позволило получить сверхпроводящие пленки $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ толщиной 100–200 nm как с поверхностью, состоящей из пирамид со ступеньками на боковых склонах 1–2 nm, диаметром в основании до $1.5\ \mu\text{m}$, высотой до 40 nm (уклон 2.5%), так и спиральных и правильных пирамид с треугольными и многоугольными основаниями [10,12]. Пленки с лучшими характеристиками и морфологией можно использовать для создания структур с латеральным разрешением $\sim 100\ \text{nm}$ и $T(R=0)$ до 86 K для фундаментальных исследований и решения прикладных задач [13–17]. В этой работе результаты рентгеноструктурного анализа, морфологические и транспортные изменения свойств пленок были поставлены в соответствие с кислородным индексом. Обнаруженные факты предполагают механизм потери кислорода верхним слоем тонких пленок YBCO через образование и рост пирамид, обедненных кислородом. Мы также сделали предположение о диффузии

кислорода по дефектам спиральных пирамид вдоль их высот. Этот эффект наблюдался на пленках, выращенных за время осаждения 50–60 min со скоростной фильтрацией лазерного факела.

2. Методика

Пленки осаждали на монокристаллические пластины $\text{SrTiO}_3(100)$, поверхность которых имела размах шероховатости до 2 nm и среднеквадратичное отклонение шероховатости $Rq = 0.14\ \text{nm}$. 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 150–200 nm осаждали со скоростной фильтрацией эрозийного факела для получения $T(R=0) = 85-85.8, 84, 77.4\ \text{K}$, а толщиной 300 nm — без фильтрации (таблица). Установка для ИЛН, подробно рассмотренная в [10,12], 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. 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 частиц, прошедших через отверстие в диске, далее называемая скоростью отсечки, равна $V_0 = L/T$, где удаленность диска от мишени $L = 30-35\ \text{mm}$, а $T = d/(2\pi Dn)$; где D — расстояние от центра отверстия до оси вращения диска

(75 mm), а d — диаметр этого отверстия. Толщину пленок определяли с помощью стилусного профилометра Dektak-150. Скорость осаждения Z рассчитывали делением толщины пленок на время осаждения. Морфологию поверхности изучали в СЭМ EVO-50. $R(T)$ пленок измеряли на чипах размером 5×10 mm четырехконтактным 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 $R(T)$ для каждого образца определяли значения: T_{dev} — температуру начала отклонения $R(T)$ от прямой линии в части температурного интервала до СП-перехода; R_{92} — сопротивление в нормальном состоянии перед СП-переходом, $T(R = 0.9R_{92})$, $T(R = 0.1R_{92})$ — температуры перехода при значениях 0.9 и 0.1 от R_{92} , соответственно, $\Delta T = T(R = 0.9R_{92}) - T(R = 0.1R_{92})$, $T(R = 0)$ — температура окончания перехода.

Рентгеновские съемки в дифрактометре HZG-4 с неподвижным анодом и трубкой БСВ-28 (CuK_α $\lambda = 1.54178$) проводили при 25 kV и токе 20 mA в фокусирующей геометрии Брегга–Брентано $\theta-2\theta$ [18] с радиусом $r = 235$ mm. Исходный радиационный поток формировали вертикальной щелью шириной 0.1 и высотой 10 mm, а также горизонтальной щелью Соллера с расстоянием между пластинами 1 mm. При ширине фокуса источника рентгеновского излучения 1.0 mm, угле отбора 6° и расстоянии от фокусного пятна до обрезавшей щели 50 mm формировался поток лучей с горизонтальной расходимостью $\Delta\varphi = 0.2^\circ$. Вертикальная расходимость потока, определяемая применением щели Соллера, составила 2° . Однако применение щели Соллера перед детекторной щелью позволило уменьшить угловую расходимость в регистрируемых отражениях до $\Delta\psi = 0.2^\circ$. Дифракционные линии регистрировали сцинтилляционным детектором с обрезавшей щелью шириной 0.1 mm и высотой 10 mm. Дифракционные данные собирали как в аналоговом режиме, так и в режиме пошагового сканирования с интервалом шага регистрации каждого измерения от 0.01 до 0.005° за 10 s. Применение фильтра из Ni-пленки толщиной 20 μm снижало интенсивность линии CuK_β в 500 раз при уменьшении интенсивности линий CuK_α лишь вдвое. Энергетическую дискриминацию зарегистрированных дифракционных линий осуществляли одноканальным анализатором типа SCA-550 фирмы „Ortec“. При его использовании вклад „белой“ составляющей в интенсивность регистрируемых дифракционных линий не превышал 5%. Содержание кислорода в пленках рассчитывали по прецизионным измерениям углового положения максимума отражения (005). Ориентацию монокристаллических блоков пленок определяли на так называемых кривых качания [19], представляющих угловую зависимость интенсивности в области отражения (005) YBCO ($2\theta_{005} \approx 38.1^\circ$) при неподвижном счетчике в позиции максимальной интенсивности по их FWHM.

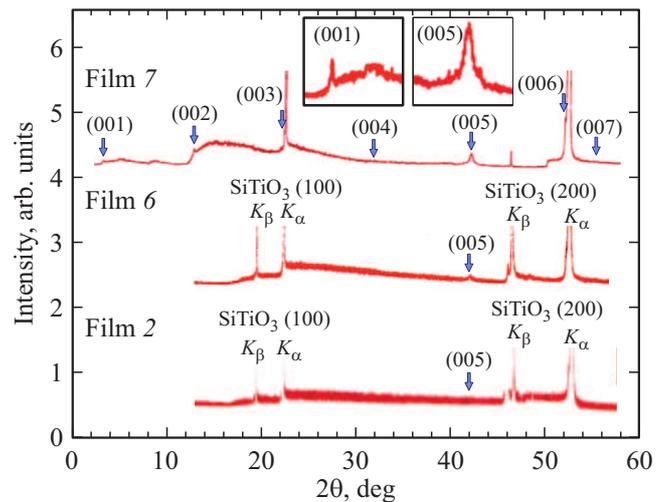


Рис. 1. Дифрактограммы $\theta-2\theta$ пленок $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ на подложках $\text{SrTiO}_3(100)$: пленка (film) 7 — на вставках крупным планом показаны пики (001) и (005), по отношению интенсивностей которых определяли дефицит кислорода $\delta = 0.08$ (дифрактограмма снята с Ni-фильтром) [7]; у пленок 6, 2 даже при съемке без Ni-фильтра отсутствует часть дифракционных максимумов.

3. Результаты

Пленки толщиной 300, 150–200 nm, осажденные без фильтрации и с фильтрацией лазерного эрозионного факела, соответственно (таблица), имели характерные кислорододефицитные $R(T)$ [10]. Пленки 7, полученные без фильтрации, были с низкими $\rho_{300} = 1200 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ и высокими $T(R = 0) = 87$ K (таблица). Пленки 1–2, 3–4, 5–6 имели величину $T(R = 0) = 85-85.8, 84, 77.4$ K и удельные сопротивления (ρ_{300}) $\sim 2300, \sim 1400, \sim 1000 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ соответственно, т.е. чем меньше было ρ_{300} , тем меньше $T(R = 0)$. Пленка 7, полученная без фильтрации, выбивается из этого ряда. При такой же высокой $T(R = 0)$, что и у образцов 1 и 2, и близких значений кислородного дефицита δ , она отличается в два раза меньшим удельным сопротивлением $\rho_{300}, 1200$ и $2300 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ соответственно. Это может быть связано с различной прозрачностью межзеренных границ, на что указывает и различие в FWHM кривых качания пика (005) этих образцов.

На дифрактограммах пленок на подложках, снятых в аналоговом режиме, наблюдали только пики от областей когерентного рассеяния (ОКР) ($h00$) подложки и (00 l) YBCO, разной взаимной интенсивности, зависящей от условий осаждения (рис. 1). Параметр решетки YBCO (00 l), рассчитанный по угловому положению пиков, был в диапазоне от 1.168 до 1.173 nm (таблица), что соответствовало кислородо-дефицитным пленкам. На дифрактограмме пленки 7, осажженной без фильтрации эрозионного факела, кроме брегговских пиков (00 l), присутствовали диффузные гало, наиболее значимые по интенсивности при $2\theta = 12-30, 50-60$ градусах (рис. 1).

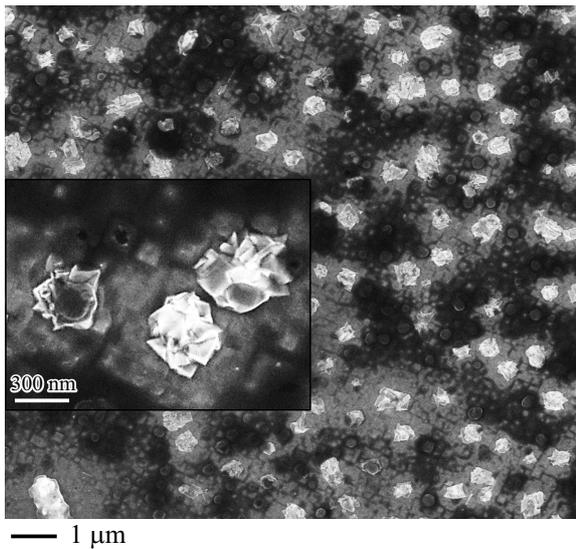


Рис. 2. Поверхность пленки 5 с высокими спиральными пирамидами с многоугольными основаниями высотой до 80 нм в СЭМ. На вставке крупным планом показаны спиральные пирамиды, расположенные над пирамидами с прямоугольными основаниями.

Интенсивности пиков (001) и (002) были одинаковыми и в два раза меньше, чем от (005), а пиков (004) и (007) были немного выше уровня фона. Максимумы отражений (003) и (006) YBCO совпадали с сильными отражениями (001) и (002) от подложки SrTiO₃ при $2\theta = 22.777$ и 46.523° соответственно. Поэтому отражения (005) при $2\theta = 38.609^\circ$, не совпавшие с углами дифракции от гало и подложки, были в предпочтительном положении для изучения. Оценки дефицита кислорода в пленке 7, сделанные как по отношению интенсивностей отражений (001)/(005) [7], так и с-периоду решетки, дали величину $\delta = 0.08$, и соответствовали концентрации кислорода в мишени. В пленках 6 и 2 было два диффузионных гало при $2\theta = 12\text{--}46$ и $48\text{--}58^\circ$ и рефлексы (003), (005), (006) в пленке 6 и (006) в пленке 2 (рис. 1).

Интенсивность рефлекса (005) в пленке 7, полученной без фильтрации факела составила $\sim 170\,000$, а приведенная к толщине 175 нм равна $(170\,000/300) \cdot 175 = 99\,167$, что равно интенсивности 100 000 от пленки 6. Размер FWHM в пленке 7 (0.15) больше, чем в пленке 6 (0.12), на 0.03° , что соответствует представлениям об одинаковой релаксации напряжений в пленках [7], а кислородный дефицит δ составил 0.08 и 0.35, соответственно. Таким образом, при одинаковых интенсивностях ОКР, близких значениях FWHM (различие в 20%) в пленке 6 величина δ была больше в 4.5 раза, что было причиной уменьшения $T(R=0)$ до 77.4 К. Структура поверхности пленки 6 представлена как пирамидами с прямоугольными основаниями, так и спиральными пирамидами (рис. 2) высотой до 100 нм, которых не было в других пленках.

Таким образом, кислородный дефицит δ вызван большим временем напыления и коррелирует с появлением на поверхности крупных спиральных пирамид.

Значения δ , рассчитанные по угловому положению максимума пика (005) (рис. 3), составили 0.08 для пленки 3 и 0.17 для пленки 4, что должно соответствовать $T(R=0) = 87$ К в пленке 3 (как в пленке 7) и 84 К в пленке 4. Однако обе пленки при FWHM = 0.2° , высоте пика 17 500 и FWHM = 0.14° , высоте пика 7500, соответственно, имели равные $T(R=0) = 84$ К. Осаждение пленки 4 при большей скорости подлета частиц, чем при осаждении пленки 3, формировало в 2 раза менее интенсивный пик от ОКР, но сильнее насыщенный кислородом. Меньшая интенсивность ОКР означала наличие большей доли нанокристаллов, формирующих диффузное гало. Наноструктура уменьшает температурный интервал СП перехода в образце 4 (таблица), вероятно, поддерживая высокий градиент концентрации кислорода по толщине пленки. В таком случае можно полагать, что она имеет меньший коэффициент диффузии кислорода, а значит, высокое ρ_{300} . В пределах углового интервала пика (005) был обнаружен более слабый максимум при $2\theta = 38.38^\circ$ в пленке 3 и $2\theta = 38.52^\circ$ в пленке 4 (рис. 3, вставка А). Если полагать, что дополнительные максимумы (005) обусловлены разным допированием кислородом, то его содержание в ОКР, их генерирующих, будет выше, чем в основном пике, и δ составит ~ 0.08 и 0 в пленках 4 и 3, соответственно, а на фазовой диаграмме ВТСП этих пленок δ будет по разные стороны максимума перевернутой параболы, и это определяет равные $T(R=0) = 84$ К. Интенсивность пика (005) ~ 1500 с $\delta = 0.09$ в пленке 2 предполагает долю $\sim 1\text{--}2\%$ от количества ОКР в пленке 7 с высотой пика 150 000 с почти равными $T(R=0) = 85.8$ и 87 К, соответственно. Таким образом, пленка 2 состоит в основном из нанокристаллов (которые могут иметь свои особенности [20]), а пленки 3, 4, 6 — из разнолегированных пирамид с брегговскими ОКР.

Интенсивность пика дифракции на кривой качания пика (005) для пленки 7, нормированная на толщину 175 нм $(120\,000/300 \cdot 175) = 70\,000$ меньше, чем интенсивность дифракции от пленки 5, которая равна 90 000, т.е. структура пленки 5 меньше релаксировала, так как при отжиге высота уменьшается [7]. Количество дополнительных максимумов на кривых качания, характеризующих преимущественные угловые отклонения монокристаллических блоков пленок от [00l], уменьшается с увеличением высоты пиков от 4 в пленке 1 до 2 в пленке 5, причем сохраняется некоторое подобие формы кривых с увеличением высоты основных пиков в пленках 1 и 4 (рис. 4). Приблизительно сохраняется и угловое положение дополнительных максимумов в пленках 1 и 4, что свидетельствует как о закономерности формирования их углового положения, так и о закономерности смещения основного максимума в сторону меньших углов. FWHM в пленках 7, 5, 4, 1 составили 0.58, 0.58, 0.7, 0.9° (таблица), соответственно, т.е. пленка 1, с наименьшей

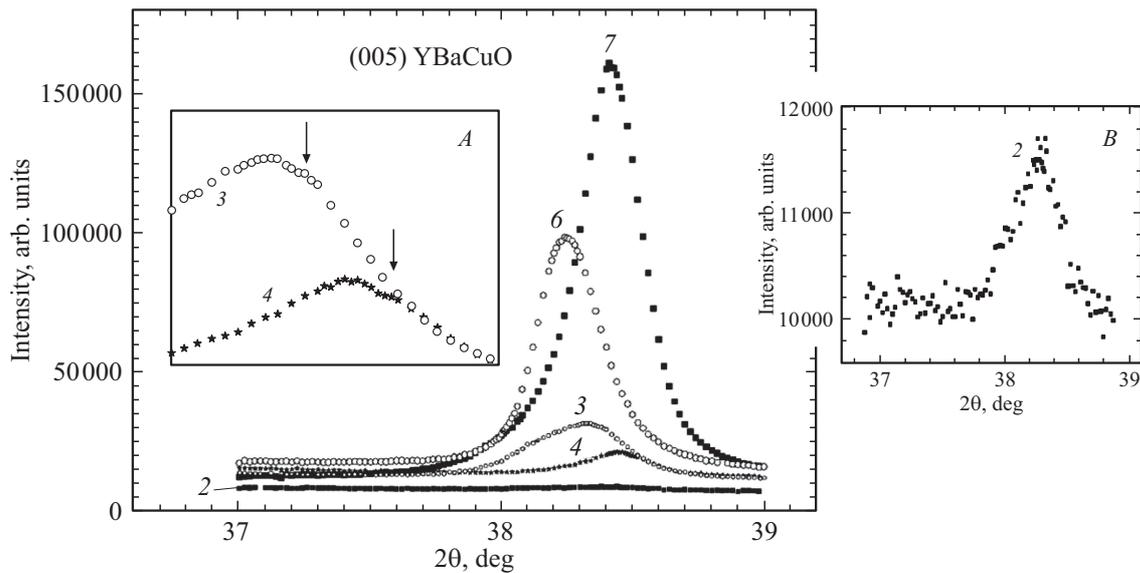


Рис. 3. Дифракционные пики (005) пленок $\text{YBaCu}_3\text{O}_{7-\delta}$ с разными $T(R=0)$: 2 — 85,8, 3 и 4 — 84, 6 — 77,4, 7 — 87 К. На вставке А крупным планом и стрелками показаны дополнительные дифракционные пики пленок 3 и 4, на В — высота дифракционного пика пленки 2.

интенсивностью дифракционного пика (005) $\sim 26\,000$, имеет наиболее разориентированные блоки монокристаллов при наименьшем времени осаждения. Уменьшение FWHM с увеличением времени осаждения говорит об уменьшении разориентации монокристаллических блоков в пленках при больших временах осаждения. Более ориентированные (с меньшим FWHM) пленки 5 и 7 в одном случае были сформированы длительным осаждением, а в другом — осаждением без фильтра, т.е. из потока, в котором наряду с мелкодисперсной частью присутствовали крупные частицы. Тем не менее, при росте в режиме без фильтрации условия эпитаксии были ближе к оптимальным.

4. Обсуждение

Наличие в интервале угловой ширины основного пика (005) (рис. 3) дополнительного максимума ОКР свидетельствует о неоднородном распределении химического состава кристаллической решетки, вероятно, кислорода, как наиболее подвижного элемента [11] в пленках 3 и 4. Если высотами центральных максимумов интенсивности дифракций характеризовать долю частиц, их формирующих, то образование брэгговских ОКР после осаждения с фильтрацией в наименьшей степени прошло в пленке 1 и 2, а максимально — в пленках 5 и 6, достигая отношения величин ~ 70 раз. Наиболее значимые по величине диффузные гало, наблюдаемые для пленки 7 в угловых интервалах $2\theta = 12\text{--}30, 50\text{--}60$ deg по формуле Селякова–Шеррера:

$$D = n\lambda / \beta \cos(\theta),$$

где D — размер ОКР, n — порядок отражения, β — уширение линии в радианах, θ — угол рассеяния, дают оценку величины нанокристаллов в ~ 4 и $\sim 8\text{--}10$ nm, соответственно. Аналогичный расчет для двух диффузионных гало при $2\theta = 12\text{--}46$ и $48\text{--}58$ deg (рис. 1) в пленках 6 и 2 дает значения $\sim 2\text{--}3$ и $\sim 8\text{--}10$ nm. Поскольку ограниченные пирамиды на поверхности пленок 1 и 2 расположены редко и не образуют сплошного покрытия [10], то именно наноразмерные кристаллы имеют измеренные характеристики СП (таблица) с $T(R=0) = 85\text{--}85,8$ К. Таким образом, в пленках 1 и 2 преобладают наноразмерные кристаллы, а в пленках 5, 6, 7 — кристаллы более 200 nm (размер за пределами применимости формулы Селякова–Шеррера), что почти не влияет на $T(R=0)$. В пленках 6 и 7 потеря кислорода δ составила 0,35 и 0,08, а $T(R=0)$ составило 77,4 и 87 К, соответственно, при близких величинах FWHM, а значит, значения $T(R=0)$ определяет дефицит кислорода. В то же время в пленках 1 и 2 преобладают нанокристаллы, которые, видимо, удерживают кислород, что дает пленкам 1 и 2 лучшие характеристики СП с $\Delta T = 2,5\text{--}2,8$ К, а пленки 3 и 4 состоят из смеси нанокристаллов и разноразмерных ограниченных пирамид. Можно полагать, что нанокристаллическая структура по сравнению со структурой, дающей брэгговские отражения, даже при оптимальном количестве кислорода, хороших $T(R=0)$ и характеристиках СП формирует высокие ρ_{300} , вероятно, благодаря увеличению количества в объеме пленок и/или уменьшению прозрачности межкристаллитных границ раздела.

Числа дополнительных максимумов интенсивности 4, 3, 2 на кривых качания пленок 1, 4 и 5, соответственно, свидетельствует о разном угловом отклонении

отдельных монокристаллических блоков пленок относительно ориентации [005] в зависимости от условий осаждения (рис. 2), а их образование происходит одновременно. Некоторое подобие формы кривых и близость угловых положений части дополнительных максимумов в пленках 1 и 4 указывает на неслучайную природу образований ориентировок. Амплитуда пиков растет с уменьшением числа дополнительных максимумов. Обычно такие процессы происходят при рекристаллизации структуры с образованием более сильной текстуры, как и в данном случае. Как установлено ранее [6], пирамиды на поверхности пленок состоят из стержней толщиной до 10 nm. Вероятно, стержни вырастают из такого же размера нанокристаллов, дающих диффузные гало, а пирамиды, состоящие из них, не образуются непосредственно из продуктов эрозионного лазерного факела, а растут на благоприятно ориентированных объемах осажденного материала. Такому росту способствует мелкодисперсная составляющая факела, разлетающаяся с высокими скоростями (мелкие кластеры, атомы и ионы из мишени), которые облегчают миграцию уже адсорбированных атомов. Преимущественный рост отдельных кристаллов наблюдали ранее [21] на поперечных срезах в пленках алюминия. Образование когерентных границ [22,23] между отдельными стержнями при большом времени напыления формирует хорошую текстуру. Большее значение FWHM кривой качания пленки 1, чем в пленке 5, при меньшей высоте центрального максимума можно рассматривать как довод в пользу предлагаемой природы текстуры (рис. 3). Боковые максимумы на кривой качания в пленке 7, осажденной в основном частицами размером до 1000 nm [12], не могут появиться из-за малого количества мелкодисперсной составляющей эрозионного факела лазера.

Почти все значения дефицита кислорода δ (таблица), рассчитанные по измерениям параметра решетки YBCO (005), оказались меньше, чем полученные с использованием зависимости $R(T)$ [7–10] — вероятно, по причине как менее упорядоченного и неравномерного распределения катионов и кислорода, так и более дефектной кристаллической структуры [7,24]. Близкие значения дефицита кислорода δ получаются в этих методах при осаждении с низкими скоростями, т. е. в пленках с релаксированной структурой. Неоднородность распределения кислорода в пленках 3 и 4 проявляется на дифрактограммах $\theta-2\theta$ в виде двух дифракционных пиков (005) (рис. 3). Дополнительные дифракционные максимумы соответствуют большему допированию кислородом, чем основной, а приблизительные значения δ , рассчитанные по их угловому положению для пленок 3 и 4, составляют 0.08 и 0.0, соответственно. Поскольку дополнительные дифракционные максимумы с меньшим дефицитом кислорода δ не наблюдаются в пленках при медленном осаждении, а количество пирамид в них и их размер больше, то основной максимум формирует дифракция от больших пирамид. Таким образом, пленки с кислородным разупорядочением состоят из пирами-

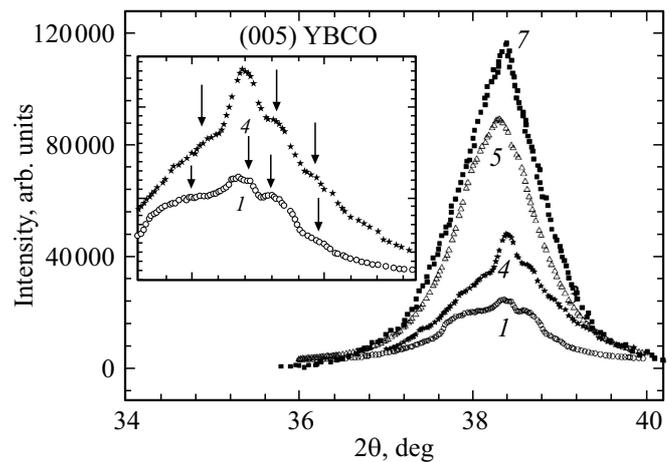


Рис. 4. Кривые качания пика (005) пленок $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ с разными $T(R=0)$: 1 — 85,8, 4 — 84, 5 — 77,4, 7 — 87 К. На вставке крупным планом на кривых качания стрелки показывают приблизительные углы дополнительных интенсивностей дифракции в угловом интервале качания образцов 1 и 4.

дальных кристаллов верхнего слоя с разным допированием кислородом и нижнего слоя, допированного сильнее. Разница в легировании верхнего и нижнего слоев кислородом $\Delta\delta = 0.1$ совпадает с результатами аннигиляционной позитронной спектроскопии с переменным энергетическим позитронным пучком в пленках толщиной 230 nm [11], полученными после отжига пленок в вакууме. Транспортные характеристики таких пленок будут определяться всеми кристаллами одновременно. Поэтому пленки 4 с двумя брэгговскими максимумами ОКР, среди которых есть с $\delta = 0.08$ (как в пленке 7), имеют высокую $T(R=0.9R_{92})$, определяющуюся наилучшими характеристиками сверхпроводящей фазы.

Принято считать, что рост пленок YBCO наиболее соответствует механизму Вольмера–Вебера, когда атомы и мелкие кластеры сильнее связываются между собой, чем с подложкой, в трехмерные островки, разрастаясь затем в текстурированную пленку. При ИЛН-осаждении со скоростной фильтрацией ~ 30 Hz в пленках 1 и 2 брэгговские отражения имеют малую интенсивность или частично отсутствуют (рис. 1), а наличие широких диффузных гало свидетельствует о преобладании нанокристаллической структуры размером 2–10 nm. Поток распыленного материала не успевает повторить кристаллическую структуру подложки, а за время между импульсами $\sim 3 \cdot 10^{-2}$ s на поверхности вырастают только отдельные пирамиды с треугольными основаниями величиной $\sim 20-100$ nm [10,12]. Имея огранку, они дают брэгговскую дифракцию малой интенсивности, и поэтому методами рентгеноструктурного анализа в этих пленках невозможно определить хорошую эпитаксию. С увеличением времени напыления образуется поверхность из пирамид с прямоугольными основаниями, которым в пленках 3 и 4 соответствует разделение на области, обогащенные и обедненные кислородом. Обо-

гащенные и бедные кислородом области принадлежат пирамидам, дающим брэгговскую дифракцию. Обогащенные кислородом области пропадают, а содержание кислорода падает в пленках 5 и 6, осажденных медленно. В этих пленках среди пирамид с прямоугольными основаниями появляются более высокие пирамиды от многогранного основания (рис. 2, вставка). Поскольку они появляются на фоне пирамид с прямоугольными основаниями в пленках с большим временем осаждения и имеют большую высоту, то растут быстрее, вероятно, с участием диффузии атомов, в том числе кислорода, по дефекту пирамиды вдоль ее высоты к вершине (рис. 4). Увеличение размеров пирамид сопровождается потерей кислорода из слоев пленки, прилежащих к подложке. Возможно, что этому способствует уменьшение числа вакансий и других дефектов в крупных ориентированных пирамидальных кристаллах. Учитывая многочисленность винтовых пирамид и их относительную регулярность, можно полагать, что рост пленок при осаждении происходит не по механизму Вольмера–Вебера, а по механизму Странски–Крастанова, когда в сплошном монослое осаждаемого материала, покрывающем подложку, образуются структурные дефекты в виде дислокаций, на которых растут зародыши верхнего слоя, образующие эпитаксиальную пленку. Обнаруженный механизм потери кислорода, вероятно, происходит и без образования нанокристаллов, если зародыши успевают разрастись уже на подложке в пирамиды с размерами дающими брэгговские отражения. В любом случае, потеря кислорода будет обусловлена ростом пирамид сначала с прямоугольными основаниями, а затем и спиральных пирамид.

5. Заключение

При импульсном лазерном осаждении пленок со скоростной фильтрацией эрозионного факела с частотой 4–33 Нз слой пленки, прилегающий к подложке, обогащен кислородом, его содержание соответствует $\delta = 0.08$, а обедненные кислородом слои находятся на свободной поверхности. Слой, обогащенный кислородом, состоит из наноразмерных кристаллов и обнаруживается на дифрактограммах по диффузному гало. Слой, обедненный кислородом, состоит из ограненных в виде пирамид кристаллов на поверхности пленки, обнаруживаемый в СЭМ и на дифрактограммах по брэгговской дифракции. С появлением на поверхности кристаллических пирамид, увеличивается дефицит кислорода, определяемый по s -параметру решетки и транспортным характеристикам пленок. Потеря кислорода с ухудшением свойств ВТСП происходит особенно быстро при образовании в структуре пленок спиральных пирамид. Установленные факты предполагают механизм обеднения верхних слоев тонких пленок $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ кислородом через образование и рост на их поверхности

кислорододефицитных пирамид, как некоторой новой фазы.

Дефекты кристалла и структурное разупорядочение, сформировавшиеся во время осаждения, могут быть существенным фактором, вызывающим изменения параметров решетки тонких пленок, полученных ИЛН со скоростной фильтрацией эрозионного факела. Поэтому s -параметр решетки не является однозначной функцией содержания кислорода, определение которого в таких тонких пленках этим способом становится некорректным. Несмотря на возможное структурное разупорядочение и высокие ρ_{300} , пленки, осажденные с фильтрацией, имеют хорошие характеристики: $T(R=0) = 87\text{--}84\text{ К}$ и ширину СП $\Delta T = 2.8\text{--}2.5\text{ К}$. Характеристики СП и $T(R=0)$ пленок зависят от слоя с оптимальным легированием кислородом. В этом случае $R(T)$ в большей степени отражает транспортные свойства оптимально легированного слоя, в отличие от рентгеноструктурного анализа, который дает результаты, усредненные по объему пленки.

Финансирование работы

Работа выполнена по государственному заданию № 075-00706-22-00.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] B. Dam, J. Rector, M.F. Chang, S. Kars, D.G. de Groot, R. Griessen. *Appl. Phys. Lett.* **65**, 12, 1581 (1994).
- [2] Pulsed Laser Deposition of Thin Films / Eds D.B. Chrisey G.K. Hubler. John Wiley & Sons Inc. N.Y. (1994).
- [3] C. Gerger, D. Anslemetti, J.G. Bednorz, J. Mannhart, D.G. Schlom. *Nature* **350**, 279 (1991).
<https://doi.org/10.1038/350279a0>
- [4] B. Dam, J.H. Rector, J.M. Huijbregtse, R. Griessen. *Physica C* **305**, 1–2, 1 (1998).
- [5] R. Arpaia, D. Golubev, R. Baghdadi, R. Ciancio, G. Drazic, P. Orgiani, D. Montemurro, T. Bauch, F. Lombardi. *Phys. Rev. B* **96**, 6, 064525 (2017).
- [6] A.I. Il'in, A.A. Ivanov, O.V. Trofimov, A.A. Firsov, A.V. Nikulov, A.V. Zotov. *Russ. Microelectron.* **48**, 2, 119 (2019).
- [7] J. Ye, K. Nakamura. *Phys. Rev. B* **48**, 10, 7554 (1993).
- [8] N.E. Hussey. *J. Phys.: Condens. Matter* **20**, 12, 123201 (2008).
- [9] T. Ito, K. Takenaka, S. Uchida. *Phys. Rev. Lett.* **70**, 25, 3995 (1993).
- [10] А.И. Ильин, А.А. Иванов. *ФТТ* **63**, 9, 1209 (2021).
- [11] M. Reiner, T. Gigl, R. Jany, G. Hammerl, C. Hugenschmidt. *Phys. Rev. B* **97**, 14, 144503 (2018).
- [12] А.И. Ильин, О.В. Трофимов, А.А. Иванов. *ФТТ* **62**, 9, 1555 (2020).
- [13] V.L. Gurtovoi, A.I. Ilin, A.V. Nikulov. *Phys. Lett. A* **384**, 26, 126669 (2020).
- [14] А.А. Бурлаков, В.Л. Гуртовой, А.И. Ильин, А.В. Никулов, В.А. Тулин. *Письма в ЖЭТФ* **99**, 3, 190 (2014).

- [15] A.A. Burlakov, A.V. Chernykh, V.L. Gurtovoi, A.I. Il'in, G.M. Mikhailov, A.V. Nikulov, V.A. Tulin. *Phys. Lett. A* **381**, 30, 2432 (2017).
- [16] V.L. Gurtovoi, A.I. Il'in, A.V. Nikulov, V.A. Tulin. *Low Temper. Phys.* **36**, 10, 974 (2010).
- [17] R. Arpaia, D. Golubev, R. Baghdadi, R. Ciancio, G. Drazic, P. Orgiani, D. Montemurro, T. Bauch, F. Lombardi. *Phys. Rev. B* **96**, 6, 064525 (2017).
- [18] H.P. Klug, L.E. Alexander. *X-Ray diffraction procedures*. John Wiley & Sons, N.Y. (1974). 966 p.
- [19] L.V. Azarov. *X-Ray Diffraction*. McGraw-Hill Book Company, N.Y. (1974). 664 p.
- [20] А.И. Ильин, В.С. Крапошин. *Поверхность. Физика, химия, механика* **6**, 5 (1985).
- [21] А.И. Ильин, Е.Е. Гликман, И.Ю. Борисенко, Н.Д. Захаров, В.В. Старков. *Поверхность. Физика, химия, механика* **94**, 77 (1991).
- [22] A.I. Il'in, A.V. Andreeva, B.N. Tolkunov. *Mater. Sci. Forum* **207–209**, 625 (1996).
- [23] А.И. Ильин, А.В. Андреева. *Физика металлов и металловедение* **80**, 2, 132 (1995).
- [24] C.V. Eom, J.Z. Sun, B.M. Lairson, S.K. Streiffer, A.F. Marshall, K. Yamamoto, S.M. Anlage, J.C. Bravman, T.H. Geballe, S.S. Laderman, R.C. Taber, R.D. Jacowitz. *Physica C* **171**, 3–4, 354 (1990).

Редактор Е.В. Толстякова