

02,13

Распределение кислорода в структуре тонких пленок $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ после хранения в вакууме при 300 К

© А.И. Ильин¹, А.А. Иванов², В.К. Егоров¹¹ Институт проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов РАН, Черноголовка, Россия² Национальный исследовательский ядерный университет „МИФИ“, Москва, Россия

E-mail: alivil2017@yandex.ru

Поступила в Редакцию 17 апреля 2023 г.

В окончательной редакции 17 апреля 2023 г.

Принята к публикации 11 мая 2023 г.

Установлено, что хранение тонких эпитаксиальных пленок $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ в вакууме при 300 К в течение 24 h приводит к уменьшению в них содержания кислорода и изменениям в кристаллической структуре, коррелирующими с условиями синтеза пленок. Пленки $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ толщиной 150–200 nm с разными $T(R=0)$ были получены импульсным лазерным осаждением со скоростной фильтрацией частиц эрозийного факела при температуре 720–740°C на подложках $\text{SrTiO}_3(100)$. Дополнительные максимумы на дифракционных пиках (005) пленок до и после их выдержки в вакууме свидетельствовали о наличии в пленках областей с разным содержанием кислорода, а изменение формы и углового положения дифракционных пиков на кривых качания — об изменении ориентации кристаллитов. После хранения в вакууме осажденных пленок с размером кристаллитов 2–10 nm дефицит кислорода δ увеличился от ~ 0.01 до ~ 0.6 , а при размере кристаллитов 500–1000 nm — от ~ 0.25 – 0.35 до ~ 0.6 . Сохранение сверхпроводящего перехода с остаточным сопротивлением на зависимости $R(T)$ связали с потерей кислорода преимущественно на границах и в приграничных областях кристаллитов, так что сами кристаллиты сохраняли сверхпроводящие свойства, в то время как их границы диэлектризовались. На основе данных рентгеноструктурного анализа и резистивных измерений сделано заключение о потере кислорода в пленках с нанокристаллами размером 2–10 nm через границы зерен, а в крупнокристаллических пленках — еще и через дефекты структуры.

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

DOI: 10.21883/FTT.2023.06.55643.28H

1. Введение

Сверхпроводящие свойства тонких пленок $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (YBCO) зависят от содержания кислорода, которое можно определить методами рентгеноструктурного анализа, по температурной зависимости сопротивления $R(T)$ в плоскости ‘ ab ’, методами аннигиляционной позитронной спектроскопии с переменным энергетическим позитронным пучком [1–8]. Тонкие пленки с оптимальным содержанием кислорода, соответствующим индексу $y = 7 - \delta \sim 6.85$ и равновесной однородной структурой имеют температуру окончания сверхпроводящего (СП) перехода $T(R=0) = 85$ – 90 К [1,5,6,9–13] при зависимости $R(T)$ в нормальном состоянии пропорциональной температуре. Значения $R(T)$ определяются сопротивлением плоскостей CuO_2 , поскольку сопротивление при 300 К единичной плоскости CuO_2 почти не зависит от химического состава купратов [1,5]. При содержании кислорода меньше оптимального значения линейный участок $R(T)$ в YBCO пленках сокращается и с понижением температуры образует вогнутую кривую. Более сильный дефицит кислорода изменяет зависимость $R(T)$

на параболическую выпуклую кривую из-за частичного удаления доминирующего канала рассеяния [1,2,14,15]. Значениям дефицита кислорода $\delta \sim 0.7$ и больше соответствует потеря сверхпроводящих свойств пленок. Сохранение в пленках или двумерных устройствах на их основе оптимального содержания кислорода, полученного при осаждении, достигается созданием буферного слоя на свободной поверхности [14]. Выдержка пленок без буферного слоя при давлении 10^{-3} Pa уменьшает T_c , увеличивает ширину СП-перехода и дефицит содержания кислорода δ [12]. В работе М. Reiner *et al.* [7] было установлено, что потеря кислорода пленками толщиной 230 nm начинается при температуре немного выше 240°C. Природа и механизм потери кислорода не были определены. У пленки YBCO, полученной лазерным осаждением с последующим отжигом в кислородной атмосфере 400 mbar при температуре 400°C, дефицит кислорода δ увеличивался от 0 на свободной поверхности до 0.4 на границе раздела пленка–подложка [7]. После выдержки в вакууме величина δ изменялась от 1.05 на свободной поверхности до 0.25 у подложки. Более того, сканирование позитронным пучком позволило обнаружить пространственную

вариацию δ , которая, как оказалось, колеблется со стандартным отклонением до 0.079 от среднего значения в пределах одной пленки YBCO [8]. Сравнительный анализ рентгеноструктурных данных, морфологии поверхности и температурной зависимости сопротивления $R(T)$ пленок позволил связать потери кислорода в тонких пленках YBCO, осажденных со скоростью менее 0.1 nm/s с образованием и ростом пирамид, обедненных кислородом. Учитывая рост спиральных пирамид над рельефом поверхности, был предложен путь диффузии кислорода по дефектам спиральных пирамид вдоль их высот [15,13]. Высота таких пирамид [2,5,11,15–17], достигала 80 nm или 30% толщины пленок, что было значительно больше неровностей высотой 5 nm в пленках толщиной 10–50 nm [14] при минимальной шероховатости свободной поверхности близкой к 1.1 nm — периоду решетки вдоль кристаллографической оси c .

В настоящей работе для пленок YBCO, полученных при разных режимах осаждения, был проведен сравнительный анализ рентгеноструктурных и резистивных свойств пленок до и после их выдержки в вакууме в течение 24 h при 300 K. Результаты показали потерю кислорода после хранения в вакууме пленок с размером кристаллитов 2–10 nm на $\delta \sim 0.5$, а пленок с крупными пирамидами размером ~ 500 nm на ~ 0.3 . Изменения содержания кислорода сопровождалось перестройкой ориентировок кристаллитов в пленках. Обусловленные структурой потери кислорода в наиболее востребованных по своим электрофизическим характеристикам YBCO пленках позволили предложить пути его диффузии, что является практически необходимым знанием для развития технологий импульсного лазерного осаждения [14,17] и создания нанотехнологий как для исследования физических явлений, так и создания двумерных приборов и устройств [17–21].

2. Методика

Пленки YBCO были синтезированы импульсным лазерным напылением (ИЛН) на монокристаллические пластины $\text{SrTiO}_3(100)$, поверхность которых имела размах шероховатости до 2 nm и среднеквадратичное отклонение шероховатости $R_q = 0.14$ nm. Пластины размером 5×10 mm и толщиной 0.5 mm перед напылением очищали травлением в смеси ($\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HNO}_3$) с последующей промывкой в дистиллированной воде. Пленки толщиной 150–200 nm получены со скоростной фильтрацией эрозийного факела, а толщиной 300 nm — без фильтрации (таблица). Установка для ИЛН, подробно рассмотренная в [13,15–17], 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. Эта установка позволяла получать в напылительной камере безмасляный вакуум и менять давление окислительной среды от 1 atm до 10^{-6} Torr.

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 использовался 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 $L = 30\text{--}35$ mm, а $T = d/(2\pi \cdot D \cdot n)$; где D — расстояние от центра отверстия до оси вращения диска (75 mm), а d — диаметр этого отверстия. Толщина пленок определялась с помощью стилусного профилометра Dektak-150. 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: 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 ($\text{CuK}\alpha = 1.54178 \text{ \AA}$) проводили при 25 kV и токе 20 mA в фокусирующей геометрии Брегга–Брентано $\theta\text{--}2\theta$ [22] с радиусом $R = 235$ mm. Исходный радиационный поток формировали вертикальной щелью шириной 0.1 mm и высотой 10 mm, а также горизонтальной щелью Солера 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 Солера, составила 2° . Однако, применение щели Солера 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 и высотой 10 mm. Дифракционные данные собирали в режиме пошагового сканирования с интервалом шага регистрации каждого измерения от 0.01 до 0.005° за 10 s. 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) [6].

Режимы осаждения, характеристики структуры и СП-перехода пленок до и после хранения в вакууме*

Film №	d , mm	V_0 , 10^4 m/s	N, Hz	\dot{A}/s	T , K ($0.1R_{92}$)	T , K ($0.9R_{92}$)	ΔT , K	$T(R=0)$, K	δ	FWHM, (005) deg.**	FWHM, (005) deg.***
1	10	2.0	28	4.9	89.2 (82.2)	86.4 (-)	2.8 (-)	85 (-)	0.12 (0.59)	- (0.16)	0.9 (0.33)
2	10	2.3	33	5.8	90.5	88	2.5	85.8	0.09 (0.58)	0.21 (0.32)	- (0.79)
3	10	1.5	21	6.2	90 (84.1)	86.6 (-)	3.4 (-)	84 (-)	0.17 (0.18)	0.2 (0.21)	- (0.365)
4	8	1.9	21	6.1	90.2	87.6	2.6	84	0.07 (0.16)	0.14 (0.18)	0.7 (0.64)
5	6	2.1	4.5	0.5	82	< 77.4	-	< 77.4	0.24 (0.62)	- (0.14)	0.58 (0.69)
6	6	3.0	6.5	1.1	84 (80)	80.5 (-)	3.5 (-)	77.4 (-)	0.35 (0.6)	0.115 (0.19)	- (0.55)
7	-	-	15	4.5	90.8 (88.4)	88.4 (-)	2.4 (-)	87 (-)	0.08 (0.45)	0.15 (0.15)	0.58 (0.7)

Примечание. * Характеристики пленок без скобок получены после осаждения, а в скобках — после хранения в вакууме 10^{-6} Па 24 ч.
 ** результаты определения FWHM на угловой зависимости интенсивности (005) в фокусирующей геометрии Брега–Брентано $\theta-2\theta$ [22],
 *** результаты определения FWHM из кривых качания [23], представляющих угловую зависимость интенсивности (005).

Ориентацию монокристаллических блоков пленок определяли по кривым качания [23], представляющим угловую зависимость интенсивности в области отражения (005) YBCO ($2\theta_{005} \sim 38.1^\circ$) при неподвижном счетчике в позиции максимальной интенсивности.

После исследований осажденных пленок методами рентгеноструктурного анализа и определения зависимости $R(T)$ их выдерживали в вакууме 10^{-6} Па 24 ч при температуре 300 К, а измерения повторяли. Для пленки 7 толщиной 300 нм интенсивность пиков рентгеновской дифракции на рисунках была пересчитана к средней толщине других пленок 175 нм (с коэффициентом (arb. units/300 · 175)).

3. Результаты

3.1. Измерения $R(T)$ пленок

Пленочные образцы 1–2, 3–4, 5–6 толщиной 150–200 нм, осажденные при разных условиях со скоростной фильтрацией эрозионного факела имели $T(R=0) = 85$ –85.8, 84, 77.4 К, а образец 7 толщиной 300 нм был осажден без скоростной фильтрации и имел $T(R=0) = 87$ К (см. таблицу). Зависимости $R(T)/R_{300}$ (где R_{300} — сопротивление пленки при 300 К) после осаждения были характерны для пленок с кислородным индексом не менее $y = 6.5$ [1,9–12,24,25] (рис. 1), т.е. были линейны на большей части температурного интервала от 300 К до СП-перехода, но имели разные $T(R=0)$, $T(R=0.9R_{92})$, $T(R=0.1R_{92})$, ΔT , зависящие от режимов скоростной фильтрации и осаждения

(см. таблицу). Значения R_{300} уменьшались (таблица на рис. 1) с уменьшением частоты фильтрации (см. таблицу) как до, так и после хранения в вакууме. Пленки толщиной 300 нм, полученные без фильтрации эрозионного факела, имели наименьшие значения R_{300} , высокое $T(R=0) = 87$ К, узкий СП-переход с $\Delta T = 2.4$ К и дефицит кислорода, оцененный по С-параметру $\delta = 0.08$, (см. таблицу). Хранение в вакууме повысило сопротивление при 300 К в пленках 1, 3, 6 и 7, так, что R_{vac}/R_{dep} (где R_{dep} и R_{vac} — сопротивление пленок до и после хранения в вакууме) составило $\sim 130, 22, 25$ и 18 соответственно.

Высокотемпературная прямая часть $R(T)/R_{300}$ в пленках 1, 6, после хранения в вакууме стала выпуклой, а в пленке 3 — вогнутой кривой, что свидетельствовало о большем содержании кислорода в проводящих объемах этой пленки, чем в пленках 1 и 6 (рис. 1) [12]. Это сравнение подтверждают и результаты рентгеноструктурного анализа, где усредненный по объему пленки 3 дефицит кислорода $\delta = 0.18$ оказался меньше $\delta = 0.6$ в пленках 1 и 6 (см. таблицу). Наибольшее увеличение δ произошло в пленках 1 и 2, полученных из частиц размером до 40 нм и осажденных с частотой фильтрации 28–33 Hz [15]. Поскольку кислород является самым подвижным из всех элементов в пленке, то увеличение отношения R_{dep}/R_{vac} более чем в 18 раз после хранения в вакууме при 300 К могло быть получено только в результате изменения его количества и/или распределения в структуре пленок. Температура $T(R=0.9R_{92})$ после хранения в вакууме пленок 1, 3, 6 и 7 уменьшилась на 7, 6, 4, 2.5 К, соответственно. Изменение формы

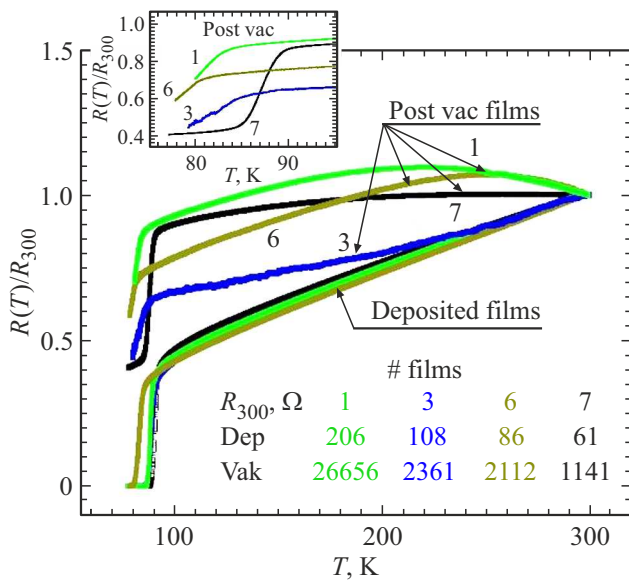


Рис. 1. Зависимости $R(T)/R_{300}$ пленок с разными $T(R=0)$: 1 — 86; 3 — 84; 6 — 78; 7 — 87 К. В таблице приведены R_{300} пленок до и после хранения в вакууме. На вставке крупным планом показана область СП-перехода пленок после хранения в вакууме.

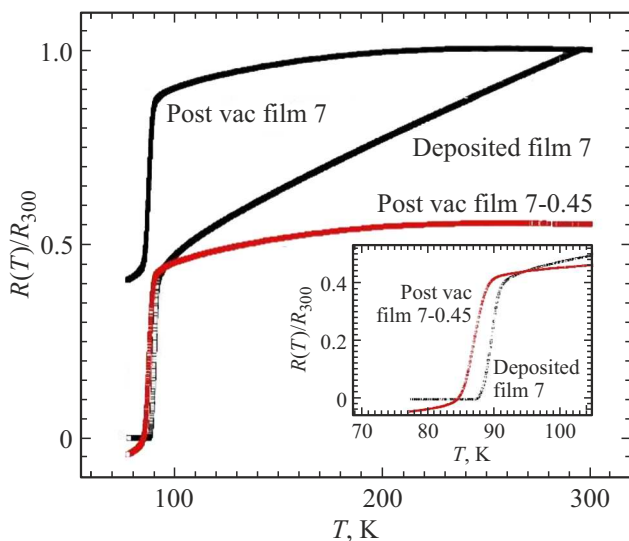


Рис. 2. Зависимости $R(T)/R_{300}$, пленки 1 с $T(R=0) = 87$ К до и после хранения в вакууме (для сравнения СП-переходов график $R(T)/R_{300}$, после хранения в вакууме сдвинут на 0.45 вниз и выделен цветом). На вставке крупным планом показана область СП-перехода.

высокотемпературной части зависимости $R(T)/R_{300}$ пленок после хранения в вакууме может быть связана как с уменьшением рассеивающих центров, которые задают наклон $R(T)$ до хранения в вакууме, так и с влиянием границ, которые будут давать растущий вклад в сопротивление с понижением температуры. Однако, по преобладающему уменьшению $R(T)/R_{300}$

с уменьшением температуры, можно говорить о преимущественном влиянии на общее сопротивление не границ зерен, а сопротивления плоскостей CuO_2 . Почти прямой и более горизонтальный участок (по сравнению с осажденной пленкой) нормальной части $R(T)/R_{300}$ в пленке 7 после хранения в вакууме свидетельствовал об уменьшении рассеивающих центров сопротивления (рис. 2). Наиболее вероятными центрами могут быть атомы кислорода, которых стало меньше на $\Delta\delta = 0.37$. При общем сохранении СП-перехода после хранения в вакууме, он закончился при ~ 77.2 К и остаточном сопротивлении $\sim 57 \Omega$. Остаточное сопротивление будет присутствовать и в пленках 1, 3, 6, поскольку увеличения $R(T)/R_{300}$ СП-перехода после вакуума в них составили 0.25–0.45. Наличие остаточного сопротивления во всех пленках подтверждает появление дополнительного сопротивления в плоскостях CuO_2 (001) после хранения в вакууме.

3.2. Результаты рентгеновской съемки методом $\theta - 2\theta$

Интенсивность пика (005) в пленках, полученных осаждением с фильтрацией эрозивного факела, оказалась тем больше, чем меньше частота фильтрации. После хранения в вакууме интенсивности отражений в пленках 2, 3, 6 уменьшились на 23–100%, а в пленках 4, 7 возросли на 20–50% (рис. 3). При этом во всех пленках FWHM пиков увеличилась (см. таблицу), что противоположно эффекту, получаемому при отжиге пленок — уменьшению FWHM и увеличению интенсивности отражений в результате релаксации напряжений [6]. Величина δ , оцененная по С-параметру

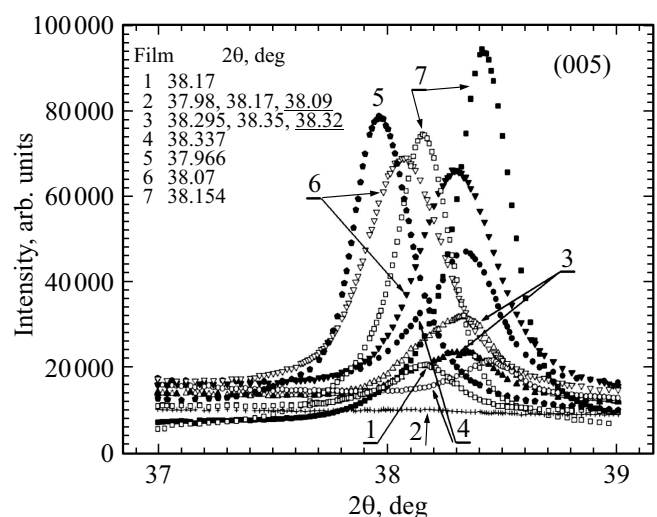


Рис. 3. Дифракционные пики (005) пленок $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ с разными $T(R=0)$: 7 — 87; 1, 2 — 85–85.8; 3, 4 — 84; 5, 6 — 77.4 К до (светлые значки) и после хранения пленок в вакууме 10^{-6} Па 24 часа (темные значки). В таблице приведены угловые положения (подчеркнуто среднее значение) дифракционных максимумов пленок после хранения в вакууме.

увеличилась в пленках на 0.01–0.51 при максимальном значении $\delta = 0.62$. В пленке 1, полученной при меньшей частоте фильтрации, чем пленка 2, после хранения в вакууме сформировался единственный максимум с $2\theta = 38.17^\circ$. В пленке 2 сформировалось два максимума при $2\theta = 37.98^\circ$ и $2\theta = 38.17^\circ$ (рис. 4, *a* и *b*). Если полагать, что максимумы (005) обусловлены присутствием в пленке 2 областей с разным содержанием кислорода, то его дефицит в областях когерентного рассеяния (ОКР), их генерирующих, будет соответствовать $\delta \sim 0.7$ и 0.42 при среднем значении ~ 0.58 . Снижение интенсивности пиков (005) в пленке 2 с ~ 1800 до 900 arb. units после ее хранения в вакууме (рис. 4, *a* и *b*) предполагает уменьшение количества ОКР в каждом пике в два раза. Таким образом, в пленке 2 кроме потери кислорода после выдержки в вакууме, возникло два пика от ОКР с разным содержанием кислорода, с меньшей интенсивностью, но большим общим значением FWHM в результате появления кристаллитов с разным содержанием кислорода, т. е. разных δ .

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. Отличие формы пика (005) в пленках 3 и 4 после осаждения заключалось в угловом положении дополнительных максимумов при $2\theta = 38.38^\circ$ в пленке 3 и $2\theta = 38.52^\circ$ в пленке 4 (рис. 4, *c*). Содержание кислорода в ОКР, их генерирующих, было выше, чем содержание в ОКР, генерирующих пик с максимальной интенсивностью, и δ составило 0 и 0.08 в пленках 3 и 4 соответственно. На фазовой диаграмме ВТСП этих пленок такие δ могли быть расположены по разные стороны максимума T_c , что определило равные $T(R=0) = 84$ К. После хранения пленки 3 в вакууме угловое положение равных по интенсивности максимумов при $2\theta = 38.295^\circ$ и $2\theta = 38.35^\circ$ соответствовало $\delta = 0.24$ и 0.13 (рис. 4, *c*) при среднем значении $\delta = 0.18$ (см. таблицу). Таким образом, в пленке 3 не произошло изменения среднего δ , но образование двух одинаковых по интенсивности дифракционных пиков от ОКР с разным содержанием кислорода снизило общую интенсивность дифракции в сравнении с дифракционным пиком пленки после осаждения. В пленке 4 после хранения в вакууме два пика объединились в один с возросшей интенсивностью при $2\theta = 38.34^\circ$, т. е. образовалась пленка со средним значением содержания кислорода, характеризуемым значением $\delta \sim 0.16$.

После выдержки в вакууме дефицит кислорода δ (см. таблицу) в пленках 5 и 6 достиг ~ 0.6 (как в пленках 1 и 2), увеличившись на 0.38 и 0.25 по сравнению со значениями после осаждения. Интенсивность пика в пленке 6 незначительно уменьшилась, а значение FWHM возросло, что может быть связано как с увеличением напряжений в кристаллической структуре, так и с увеличением разброса кислородного индекса без образования дополнительного дифракционного пика

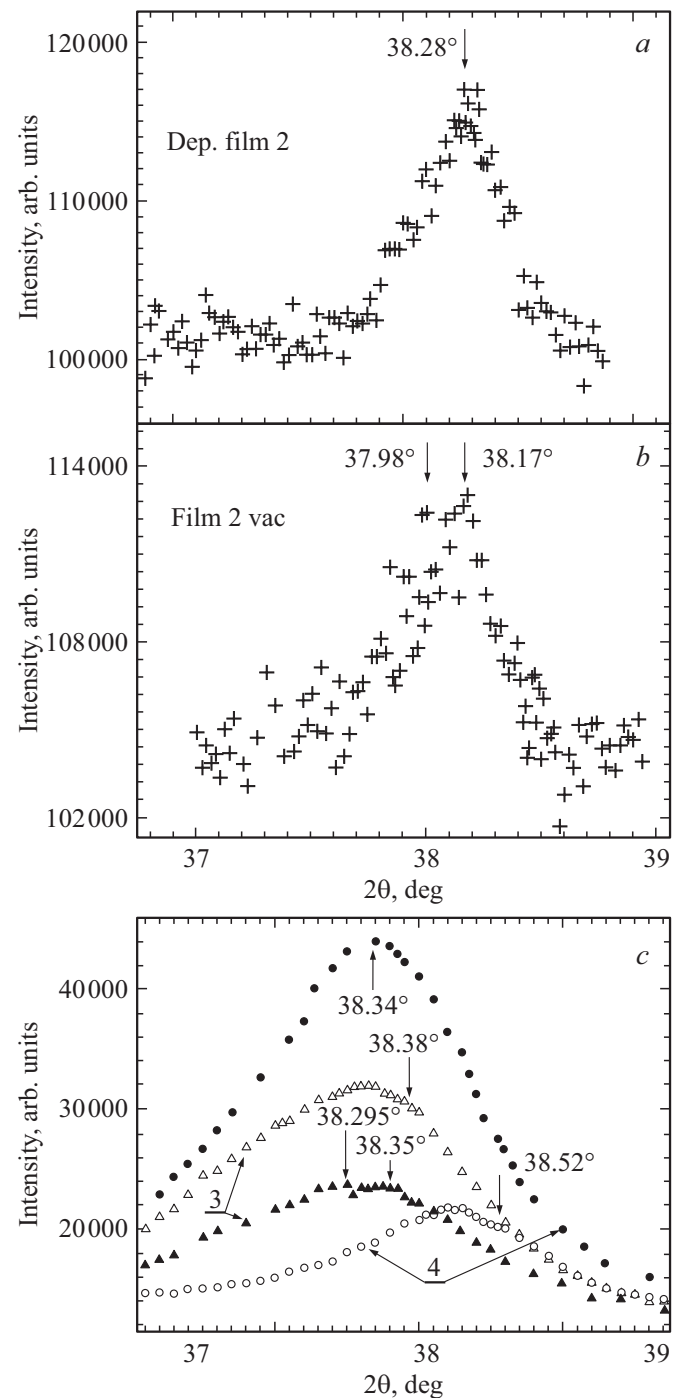


Рис. 4. Крупный план дифракционных пиков (005): пленки 2 — до (*a*) и после (*b*) хранения в вакууме; пленки 3 и 4 — до (светлые значки) и после хранения в вакууме (темные значки) (*c*).

интенсивности. В пленке 7, полученной без фильтрации лазерного факела, увеличилась интенсивность отражения от ОКР и дефицит кислорода δ . Причиной этих изменений может быть рост количества ОКР при релаксации напряжений, происходящих с потерей кислорода. Перераспределение кислорода в ОКР увеличивает

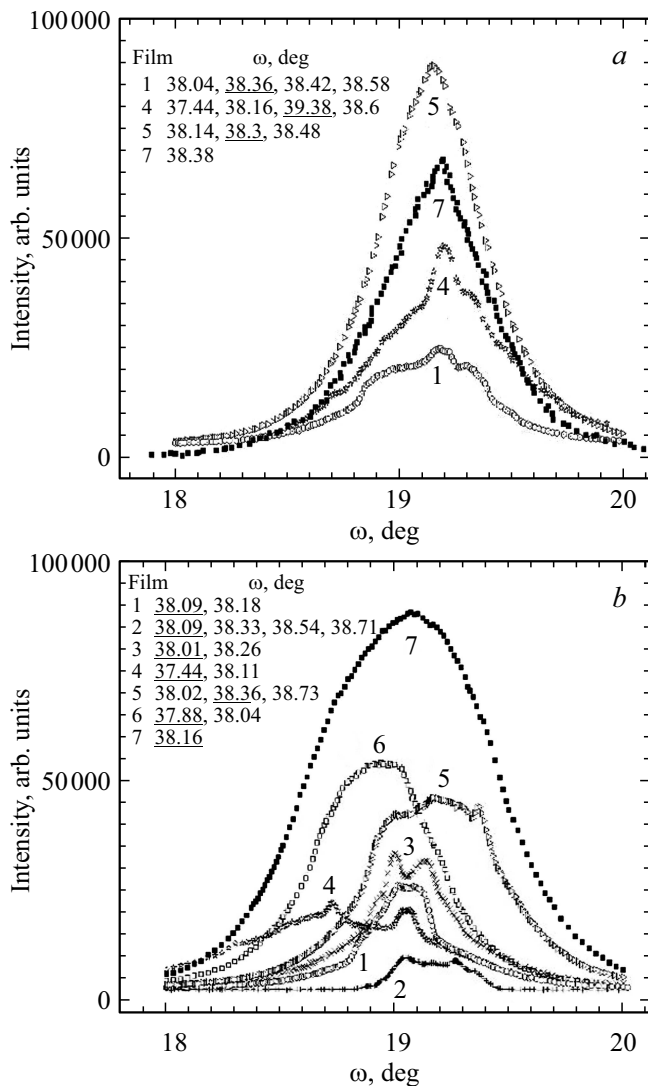


Рис. 5. Кривые качания пика (005) $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ пленок с разными $T(R=0)$: 1, 2 — 85,8; 3, 4 — 84; 5, 6 — 77,4; 7 — 87 К при постоянном для каждой пленки 2θ : до (a) и после (b) выдержки в вакууме 10^{-6} Па 24 h. В таблицах подчеркнуты угловые положения пиков с максимальной интенсивностью отражения.

FWHM и уменьшает интенсивность отражения в случае появления дополнительного максимума (как в пленке 2), но увеличивает FWHM и интенсивность отражения при слиянии основного пика интенсивности с дополнительным (как в пленке 4). Таким образом, увеличение значения FWHM отражали возрастание напряжений и/или разброса концентрации кислорода в кристаллической структуре, а возрастание интенсивности дифракционных пиков — увеличение количества ОКР.

3.3. Результаты съемки кривых качания

Интенсивность пиков на кривых качания, полученных с пленок 1, 4, 5, 7 после осаждения, с уменьшением

частоты фильтрации увеличивалась, при относительном сохранении некоторого подобия формы (рис. 5, a). Приблизительно сохранилось и угловое положение основного максимума пленок, что свидетельствовало о закономерности его формирования. Смещение максимума в сторону меньших углов подтверждало уменьшение содержания кислорода. FWHM в пленках 1, 4, 5, 7 составили 0,9, 0,7, 0,58, 0,58° (см. таблицу), соответственно, т.е. пленка 1, с наименьшей интенсивностью дифракционного пика (005) ~ 26000 arb. units (рис. 5, a), имела блоки монокристаллов с большим отклонением от $[00l]$. Уменьшение FWHM в пленках с уменьшением частоты фильтрации указывает на лучшую ориентацию к $[00l]$ кристаллитов при больших промежутках между импульсами осаждения. При меньшем отклонении от $[00l]$ (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 крупными присутствовали мелкодисперсные частицы. В тех же пленках 1, 4, 5, 7, хранившихся в вакууме, FWHM составило 0,33, 0,64, 0,69, 0,7°, соответственно. Интенсивности отражения (005) и FWHM на кривых качания оказались зависимыми не только от количества, но и углового положения пиков. Так, в пленке 1 два пика с разницей углового положения $0,09^\circ$ при 38,09 и 38,18° увеличили интенсивность отражения и уменьшили FWHM с 0,9 до 0,33, а в пленке 4 — разница крайних значений углового положения $0,7^\circ$ двух пиков снижала высоту пика и увеличивала FWHM. Аналогично, разница углового положения пиков в пленке 5 $\sim 0,7^\circ$, увеличила FWHM и уменьшила высоту. Т.е. большая разница крайних значений углового положения дополнительных пиков $\sim 0,7^\circ$ (от отдельных групп монокристаллических блоков) увеличивала FWHM и угловое отклонение от $[00l]$.

Таким образом, угловое положение максимумов на кривых качания, характеризующих ориентационные отклонения монокристаллических блоков пленок от кристаллографического направления $[00l]$, задаваемого структурой подложки, и их количество влияли на форму, высоту пиков и FWHM. Несомненным представляются изменения формы кривых качания, углового положения и числа дополнительных максимумов (005) после хранения пленок в вакууме при 300 К, которые происходили в результате диффузии кислорода по границам зерен и дефектам структуры, сформированных условиями осаждения пленок.

4. Обсуждение

Сопrotивление R_{300} пленок 1, 3, 6 и 7, после осаждения (таблица на рис. 1), уменьшалось с уменьшением частоты фильтрации и увеличения размера кристаллитов, составляющих $\sim 2-10$, 200–300, 500 и 1000 nm [13,15,16], соответственно, в согласии со знаниями о релаксации структуры пленок, осаждаемых

при 720–740°C. Чем менее дисперсной была структура от пленки 1 к пленке 7, тем меньше был рост R_{300} как до, так и после выдержки в вакууме (таблица с R_{300} на рис. 1.), и это подтверждает сильное влияние границ зерен на транспорт дырок в плоскости 'ab'. Если пересчитать R_{300} пленки 7 толщиной 300 nm (таблица с R_{300} на рис. 1.) к толщине 175 nm ($R(\text{пленка } 7, h = 175 \text{ nm}) = R(\text{пленка } 7, h = 300 \text{ nm}) \times 300/175$) как после осаждения, так и хранения в вакууме, то оно составит ~ 105 и 1966Ω соответственно. Отношение R_{300} пленки 1 (206Ω) к пересчитанному на толщину 175 nm значению R_{300} пленки 7 (105Ω) после осаждения равно ~ 2 , а отношение R_{300} пленки 1 (26656Ω) к пересчитанному на толщину 175 nm значению R_{300} пленки 7 (1966Ω) после выдержки в вакууме — ~ 14 , в то время как отношение характерных размеров зерен осталось постоянным $\sim 1000/5 \sim 200$, т.е. уменьшение среднего размера зерна увеличивало сопротивление после осаждения в 2 раза и в ~ 14 раз после хранения в вакууме. Можно полагать, что сопротивление границ зерен пленок 1, 3, 6 и 7 после хранения в вакууме увеличивалось вместе с R_{300} в $\sim 130, 22, 25$ и 18 раз. Поскольку границы кристаллитов или границы ОКР являются поверхностью с высокой скоростью диффузии и обмена кислородом с окружающей средой, то они при хранении в вакууме теряют кислород больше, чем объем зерна, что диэлектризует границы, приводя к росту сопротивления пленок до и после СП-перехода. Поэтому уменьшение $T(R = 0.9R_{92})$ в пленках (см. таблицу) после хранения в вакууме дает основание предполагать наличие различия в содержании кислорода внутри кристаллитов и на их границах. Недодопированные и оптимально допированные кислородом тонкие пленки, выращенные *in situ* при разных давлениях кислорода и времени охлаждения от температуры осаждения в работе Riccardo Agraia *et al.* [12], по сути являлись проявлением выдержки пленок при разных давлениях кислорода (минимальное давление $1.5 \cdot 10^{-5}$ mbar) и позволили выявить влияние содержания кислорода в пленках на вид $R(T)$. Остаточное атмосферное (вместо кислорода) давление в нашей вакуумной камере не изменило формы $R(T)$: т.е. слегка выпуклая кривая пленки 7 и уменьшение угла к оси температур показывали небольшую потерю кислорода, в то время как вогнутая парабола в пленке 3 и выпуклая — в пленках 1 и 6 характеризовали влияние уменьшения содержания на форму $R(T)/R_{300}$. Таким образом, форма $R(T)/R_{300}$ (рис. 1 и 2) характеризовала не только δ и сопротивление пленок до и после хранения в вакууме, но и показала независимую от состава остаточной атмосферы потерю кислорода через границы зерен в вакууме при 300 K.

Уменьшение частоты фильтрации при осаждении увеличило интенсивность брэгговских отражений (005), характеризуя разрастание ОКР до границы применимости соотношения Селякова–Шеррера ~ 200 nm [13]. Если интенсивностью самых высоких максимумов дифракций характеризовать долю частиц их формирующих,

то отношение интенсивности брэгговских отражений (005) от ОКР-пленки 7 (100000 arb. units) к интенсивности отражения (005) (1000 – 10000 arb. units) в пленках 1, 2 (рис. 3, 4), после осаждения даст оценку количества нанокристаллов величиной 2–10 nm 90–99%, соответственно, имеющих хорошие характеристики СП-перехода (см. таблицу) и $T(R = 0) = 85$ – 85.8 K. Отношение интенсивности отражений (005) пленок 3 и 6 к интенсивности (005) пленки 7 (0.45 и 0.89) позволяет оценить количество нанокристаллов в этих пленках как 55 и 11%, соответственно. Однако, если интенсивности отражений уменьшились (рис. 3) в присутствии дополнительных пиков, то приведенную оценку мы понимаем как максимальное количество нанокристаллов в пленках 2, 3. Поскольку звеном, замедляющим потерю кислорода пленкой, является диффузия внутри кристаллитов, постольку дефицит кислорода на границах зерен можно считать больше среднего в пленке. Достижение значения $\delta = 0.7$ в границах соответствует пределу стабильности орторомбической фазы YBCO и будет вызывать диэлектризацию как границ, так и приграничных областей зерен. При среднем по пленке 2 значении $\delta = 0.58$ (рис. 4, b, таблица) отклонение δ от 0.7 составляет 0.12, что подтверждает пространственную вариацию δ , найденную в тонкопленочных образцах YBCO Reiner *et al.* [8] сканированием позитронным пучком, которая колебалась со стандартным отклонением до 0.079 от среднего значения по одной пленке в плоскости 'ab'.

Остаточное сопротивление после хранения пленок в вакууме, обусловленное отсутствием СП-фазы на границах между кристаллитами, где $\delta \geq 0.7$, предполагает уменьшение в пленках содержания кислорода не только в направлении к свободной поверхности (вдоль [00l]), но и в плоскостях CuO₂ (вдоль (00l)) между границами зерен и их внутренним объемом. Изменения углов наклона зависимости $R(T)/R_{300}$ в области СП-перехода после хранения в вакууме (вставка на рис. 1) могут быть связаны с перераспределением кислорода в объеме пленки как в направлении к свободной поверхности, так и в плоскостях CuO₂. Последнее предположение может подтверждаться наклоном зависимости $R(T)/R_{300}$ СП-перехода в пленке 7 (рис. 2, вставка), сохранившимся после хранения пленки в вакууме. В этом случае меньшее содержание кислорода в прилежащих к свободной и внутренним границам раздела объемах пленки увеличивает интервал температур „входа“ и „выхода“ в/из СП-перехода на кривой $R(T)/R_{300}$, а потери кислорода внутренним объемом больших зерен сдвигают СП-переход на ~ 4 K к более низким температурам без существенного изменения угла наклона (рис. 1, таблица). В макроскопических монокристаллах YBCO наблюдали свидетельства существования сверхпроводящих областей с разными, но близкими T_c , т.е. областей с разными значениями δ [26]. В таком случае исчезновение электрического сопротивления связали с образованием кластера областей с одинаковой T_c , который распространялся на весь образец. Природу расширения СП-перехода при разном

содержании кислорода в монокристаллах авторы [26] не предложили, но несомненно, что она зависит от вариации содержания кислорода, подобной наблюдаемой в кристаллитах пленок 2, 3, 4 после осаждения или хранения в вакууме (рис. 4).

Дополнительные максимумы интенсивности отражений (005) на дифрактограммах $\theta-2\theta$ в пленках 3 и 4 после осаждения (рис. 4, *с*) соответствуют приближенным значениям δ , рассчитанным по их угловому положению 0.08 и 0.0 соответственно. Поскольку в пленках, полученных осаждением с малой частотой следования импульсов (см. таблицу), дополнительные дифракционные максимумы, характеризующие области с меньшим дефицитом кислорода δ не наблюдаются, а количество и средний размер пирамид на их поверхности больше, то можно сделать вывод, что основной максимум формирует дифракция от больших пирамид, [13,15,16]. Таким образом, пленки 3 и 4 с разным содержанием кислорода состоят из пирамидальных кристаллов верхнего слоя и нижнего слоя, в котором содержание кислорода больше, чем в верхнем. Разница в содержании кислорода в верхнем и нижнем слоях $\Delta\delta = 0.1$ совпадает с результатами аннигиляционной позитронной спектроскопии с переменным энергетическим позитронным пучком в пленках толщиной 230 nm [7]. Можно было ожидать, что пленки 3 и 4 с $\delta \sim 0.17$ после хранения в вакууме покажут $T(R=0) \sim 84$ К, как и после осаждения (см. таблицу), однако, по уширению дифракционного пика (005) можно предполагать увеличение в кристаллической структуре механических напряжений или изменений в распределении кислорода. Угол наклона $R(T)/R_{300}$ в области СП-перехода к температурной оси координат в этих пленках меньше, чем после осаждения. Расширение области СП-перехода может быть обусловлено присутствием кристаллитов и/или кластеров внутри кристаллитов [25] с разным содержанием кислорода. В пленке 4 после хранения в вакууме дополнительный второй максимум практически исчезает, объединяясь с максимальным пиком и вызывая его рост при $2\theta = 38.34^\circ$ (рис. 4, *с*). Интенсивность пика (005) свидетельствует об образовании в объеме пленки 60% ОКР (по отношению к высоте пика пленки 7) со средним значением дефицита кислорода $\delta = 0.16$, т.е. содержание кислорода в нижнем слое и пирамидах стала одинаковой. Если принять во внимание большую потерю кислорода после хранения в вакууме в пленках 1, 2 с мелкодисперсной структурой, то причину сохранения среднего количества кислорода $\delta \sim 0.16$ в пленках 3 и 4 можно полагать в наличии на их поверхности слоя ограниченных пирамид, состоящих из стержней диаметром до 10 nm [17], перпендикулярных подложке. Пока пирамиды за время осаждения не проросли на всю толщину пленки, они представляют собой монокристаллы с малоугловыми границами между стержнями в них, обладающими меньшей проницаемостью для атомов кислорода, чем границы зерен пленок с дисперсной структурой. Подобную перестройку кристаллической структуры по-

сле осаждения наблюдали в микролегированных пленках алюминия [27] и пленках висмута [28,29], в которых из мелкодисперсной кристаллической фазы на подложке вырастали более крупные кристаллы другой ориентации. Минимальный размер пирамид [13,16] на поверхности после осаждения составлял 20–30 nm. Для сплошного покрытия поверхности пленок толщиной 175 nm нужен слой пирамид 25/175 \sim 15%, что меньше доли ОКР (45%), которая содержится в пленке 3 и уменьшает потерю кислорода.

Форма и угловое положение максимумов на кривых качания в разных пленках после хранения в вакууме не обнаруживали общей закономерности, поскольку формировались от разной исходной структуры [13]. Однако, у пленок 1 и 2 с мелкодисперсной структурой при $\omega = 19.45^\circ$ находится один общий максимум (рис. 5), что свидетельствует о некоторой закономерности в образовании более крупных и совершенных по структуре кристаллов из нанокристаллов, полученных при осаждении. Ширина кривых качания FWHM в пленках 1, 4, 5, 7 составила до выдержки в вакууме 0.9, 0.7, 0.58, 0.58 $^\circ$, а после выдержки — 0.33, 0.64, 0.69, 0.7 $^\circ$, соответственно, т.е. только в пленке 1 произошло уменьшение углового распределения ориентации кристаллитов в ~ 2.5 раза, в то время как в других пленках были разнонаправленные изменения в пределах $\sim 15\%$ величин. Однако, несомненным представляются изменения формы, ориентировки кристаллитов и интенсивности пиков на кривых качания после хранения в вакууме, которые могут быть только результатом диффузии кислорода при 300 К. Мы полагаем, что при хранении пленок в вакууме из-за уменьшения в пленках содержания кислорода в них возникают механические напряжения, которые и приводят к изменениям ориентировки кристаллитов. Поэтому в пленках толщиной ~ 230 nm температура начала диффузии кислорода при 240 $^\circ$ C [7,8] или в пленках толщиной 100 nm температура начала диффузии кислорода при $\sim 180^\circ$ C [30] может быть пересмотрена в сторону уменьшения до 300 К по крайней мере для пленок после хранения в вакууме.

5. Заключение

Настоящие результаты указывают на необходимость учитывать высокую подвижность атомов кислорода для сохранения востребованных характеристик в пленках YBCO не только в процессе их роста при осаждении, но и при создании и эксплуатации двумерных приборов и устройств с использованием вакуумных технологий. Эта необходимость определяется увеличением дефицита кислорода δ в структуре пленок YBCO с размером кристаллитов 2–10 nm на ~ 0.5 , а в пленках с кристаллитами размером свыше 500 nm на $\sim 0.25-0.35$ за 24 часа при 300 К. Наибольшее увеличение δ и сопротивления происходит в пленках, полученных из частиц размером до 40 nm, осажденных с частотой

филтрации 28–33 Hz. Размер кристаллитов в 2–10 nm соответствует увеличению площади их поверхности, облегчая диффузию по ней кислорода, в связи с чем у таких пленок происходит сильное уменьшение кислородного индекса. Звеном, ограничивающим полную потерю кислорода пленкой, является его диффузия по монокристаллической центральной части зерна. В этом случае содержание кислорода на границах оказывается меньше среднего в пленке, а сама граница теряет СП-свойства. Наличие на рабочей части двумерных приборов границ зерен может привести к ухудшению или потере ВТСП-свойств всего устройства в вакууме. Остаточное сопротивление, как результат потери кислорода границами, подтверждает существование градиента концентрации кислорода не только по толщине пленки в направлении $[00l]$, но и в плоскости ‘ ab ’ в приграничных областях зерен, что ухудшает характеристики пленок. Наконец, изменения формы кривых качания, углового положения и числа максимумов отражений (005) после выдержки в вакууме при 300 K в течение 24 h могло быть только в результате диффузии кислорода по границам зерен и другим дефектам структуры, образующимся при осаждении пленок. Уменьшение количества кислорода в кристаллической структуре должно было происходить с образованием вакансий, которые имеют меньший объем, чем атом кислорода, что могло быть причиной увеличения напряженности и движущей силой изменения ориентации монокристаллических блоков, а также R_{300} . На основании анализа экспериментальных рентгеноструктурных результатов, а также транспортных характеристик пленок, полученных в данной работе, может быть пересмотрена температура начала диффузии кислорода в пленках толщиной ~ 100 –230 nm с ~ 180 –240° C до 300 K по крайней мере для случая хранения пленок $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ в вакууме.

Финансирование работы

Работа выполнена по государственному заданию № 075-01304-23-00.

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] B. Dam, J. Rector, M.F. Chang, S. Kars, D.G. de Groot, R. Griessen. *Appl. Phys. Lett.* **65**, 12, 1581 (1994).
- [3] Pulsed Laser Deposition of Thin Films / Eds D.B. Chrisey G.K. Hubler. John Wiley & Sons Inc. N.Y. (1994).
- [4] C. Gerger, D. Anslemetti, J.G. Bednorz, J. Mannhart, D.G. Schlom. *Nature* **350**, 279 (1991).
<https://doi.org/10.1038/350279a0>
- [5] B. Dam, J.H. Rector, J.M. Huijbregtse, R. Griessen. *Physica C* **305**, 1-2, 1 (1998).
- [6] J. Ye, K. Nakamura. *Phys. Rev. B* **48**, 10, 7554 (1993).
- [7] M. Reiner, T. Gigl, R. Jany, G. Hammerl, C. Hugenschmidt. *Phys. Rev. B* **97**, 14, 144503 (2018).
- [8] M. Reiner, T. Gigl, R. Jany, G. Hammerl, C. Hugenschmidt. *Appl. Phys. Lett.* **106**, 111910 (2015).
- [9] T. Ito, K. Takenaka, S. Uchida. *Phys. Rev. Lett.* **70**, 25, 3995 (1993).
- [10] B. Wuyts, V.V. Moshchalkov, Y. Bruynseraede. *Phys. Rev. B* **53**, 14, 9418 (1996).
- [11] M.M. Abdelhadi, J.A. Jung. *Phys. Rev. B* **68**, 18, 184515 (2003).
- [12] R. Arpaia, E. Andersson, E. Tralbaldo, Th. Bauch, F. Lombardi. *Phys. Rev. Mater.* **2**, 024804 (2018).
- [13] А.И. Ильин, А.А. Иванов, В.К. Егоров. *ФТТ* **63**, 9, 1211 (2022).
- [14] 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).
- [15] А.И. Ильин, А.А. Иванов. *ФТТ* **63**, 9, 1209 (2021).
- [16] А.И. Ильин, О.В. Трофимов, А.А. Иванов. *ФТТ* **62**, 9, 1555 (2020).
- [17] А.И. Ильин, А.А. Иванов, О.В. Трофимов, А.А. Фирсов, А.В. Никулов, А.В. Зотов. *Микроэлектроника* **48**, 2, 147 (2019).
- [18] V.L. Gurtovoi, A.I. P'in, A.V. Nikulov, V.A. Tulin. *Low Temper. Phys.* **36**, 10, 974 (2010).
- [19] А.А. Бурлаков, В.Л. Гуртовой, А.И. Ильин, А.В. Никулов, В.А. Тулин. *Письма в ЖЭТФ* **99**, 3, 190 (2014).
- [20] А.А. Burlakov, A.V. Chernykh, V.L. Gurtovoi, A.I. P'in, G.M. Mikhailov, A.V. Nikulov, V.A. Tulin. *Phys. Lett. A* **381**, 30, 2432 (2017).
- [21] V.L. Gurtovoi, A.I. P'in, A.V. Nikulov. *Phys. Lett. A* **384**, 26, 126669 (2020).
- [22] H.P. Klug, L.E. Alexander. *X-Ray diffraction procedures*. John Wiley & Sons, N.Y. (1974). 966 p.
- [23] L.V. Azarov. *X-Ray Diffraction*. McGraw-Hill Book Company, N.Y. (1974). 664 p.
- [24] B. Bucher, P. Steiner, J. Karpinski, E. Kaldis, P. Wachter. *Phys. Rev. Lett.* **70**, 13, 2012 (1993).
- [25] Y. Koike, Y. Iwabuchi, S. Hosoya, N. Kobayashi, T. Fukase. *Physica C* **159**, 1, 105 (1989).
- [26] R.V. Vovk, G.Ya. Khadzhai, Z.F. Nazyrov, S.N. Kamchatnaya, A. Feher, O.V. Dobrovolskiy. *J. Mater. Sci.* **29**, 6601 (2018).
- [27] А.И. Ильин, Е.Е. Гликман, И.Ю. Борисенко, Н.Д. Захаров, В.В. Старков. *Поверхность. Физика, химия, механика* **94**, 77 (1991).
- [28] A.I. P'in, A.V. Andreeva, B.N. Tolkunov. *Mater. Sci. Forum* **207–209**, 625 (1996).
- [29] А.И. Ильин, А.В. Андреева. *Физика металлов и металловедение* **80**, 2, 132 (1995).
- [30] Ю.Н. Дроздов, С.А. Павлов, А.Е. Парафин. *Письма в ЖТФ* **24**, 1, 55 (1998).

Редактор К.В. Емцев