

## Влияние лазерного облучения на структуру и свойства столбчатых диэлектрических кластеров в сверхпроводящих пленках $YBaCuO$

© В.Д. Окунев,<sup>1</sup> З.А. Самойленко,<sup>1</sup> S.J. Lewandowski,<sup>2</sup> Т.А. Дьяченко,<sup>1</sup> В.А. Исаев,<sup>1</sup>  
Е.И. Пушенко,<sup>1</sup> В.Н. Варюхин,<sup>1</sup> P. Gierlowski,<sup>2</sup> S. Barbanera<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Донецкий физико-технический институт НАН Украины,  
83114 Донецк, Украина

e-mail: okunev@mail.fti.ac.donetsk.ua

<sup>2</sup> Institute of Physics, Polish Academy of Sciences,  
02668 Warsaw, Poland

<sup>3</sup> Istituto di Electronica dello Stato Solido-Consiglio Nazionale delle Ricerche,  
42-00156 Roma, Italy

(Поступило в Редакцию 19 февраля 2012 г.)

Исследовано влияние лазерного облучения на структуру и свойства эпитаксиальных сверхпроводящих пленок  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  ( $T_c = 90-91$  К), выращенных на подложках  $SrTiO_3$  и  $LaAlO_3$  и имеющих систему пирамидальных выступов, встроенных в основной монокристаллической структуре пленок с ориентацией системы плоскостей  $(00l)$ , параллельных поверхности подложки. Показано, что выступы представляют собой ростовые дефекты, являющиеся результатом релаксации накапливающихся напряжений за счет несоответствия кристаллографических параметров растущих слоев пленки и подложки. Возникающие в результате релаксации напряжений островки структуры приобретают ориентацию  $(11l)$  или  $(10l)$  и растут вверх над пленкой, прорастая сквозь ее слои. Показано, что с помощью лазерного облучения в режиме коротких импульсов можно модифицировать структуру диэлектрических кластеров и сгладить рельеф поверхности пленок при незначительном (на 5–10%) уменьшении концентрации сверхпроводящей фазы. Увеличение плотности энергии выше  $100$  мДж/см<sup>2</sup> и количества импульсов выше пяти вызывает увеличение объема диэлектрических фаз и ухудшение параметров образцов.

### Введение

В течение последнего десятилетия в связи с интенсивным развитием нанoeлектроники одной из постоянных проблем является получение материалов с высокой степенью однородности. Однако ее решение наталкивается на специфические свойства, присущие сложным системам. К их числу принадлежат и типичные представители металлооксидов — высокотемпературные сверхпроводники (ВТСП), ферроэлектрики и манганиты. Высокая склонность к фазовому разделению в этих материалах приводит к реализации механизмов формирования неоднородностей, которые невозможно удалить из-за физических причин возникновения и развития локальной гетерогенности и гетерофазности. Поэтому при создании новых устройств вместо стремления к получению однородных материалов в микро- и наномасштабах более эффективными оказываются поиски полезного использования неоднородностей при совмещении их размеров с размерами активных или пассивных элементов.

Включение диэлектрических наночастиц в структуру сверхпроводника является стандартным способом повышения критических токов [1]. Диэлектрические кластеры служат ловушками для абрикосовских вихрей, и критический ток сверхпроводника в магнитном поле повышается. Нановключения несколько снижают критические параметры сверхпроводящего слоя в собственном поле, поэтому введение центров пиннинга имеет смысл для применений в сильных магнитных полях [1]. Для ВТСП

основной поток публикаций в этом направлении связан с введением в пленки посторонних включений иного состава и структуры типа  $BaZrO_3$ ,  $BaTiO_3$  и др. [2]. Однако наиболее перспективными для применения считаем „собственные“ диэлектрические кластеры, которые вносят минимальные искажения в структуру сверхпроводящих пленок, не ухудшая при этом объемные свойства образцов. Подобные кластеры могут служить центрами пиннинга, способствуя захвату магнитного потока и увеличивая тем самым критический ток [3], в то же время их природа и механизмы образования не были изучены. Известно лишь, что в пленках ВТСП неоднородности представляют собой систему малых диэлектрических кластеров в сплошной среде с металлической проводимостью [4].

В настоящей работе, опираясь на ранее полученные результаты [4–6] и механизм Странски–Крастанова [7], исследована природа собственных (возникающих в процессе роста естественным путем) диэлектрических включений в эпитаксиальных сверхпроводящих пленках  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  ( $T_c = 90-91$  К) и изучен механизм их образования. На поверхности пленок обнаружена система пирамидальных выступов и установлена связь между поверхностным рельефом и формированием диэлектрических кластеров. Показано, что выступы представляют собой ростовые дефекты, являющиеся результатом релаксации накапливающихся напряжений за счет несоответствия кристаллографических параметров растущих слоев пленки и подложки. Возникающие в результате

релаксации напряжений островки структуры приобретают ориентацию  $(111)$  или  $(101)$  и растут вверх над пленкой, прорастая сквозь ее слои. В результате различных скоростей роста этих кристаллографических групп в сильно напряженных структурах высота неровностей сопоставима с толщиной пленки. Исследовано влияние лазерного облучения на структуру и свойства образцов. Показано, что с помощью лазерного облучения в режиме коротких импульсов можно сгладить рельеф поверхности пленок при незначительном (на 5–10%) уменьшении концентрации сверхпроводящей фазы.

## 1. Методика эксперимента

Исследуемые пленки были выращены на монокристаллических подложках  $\text{LaAlO}_3$   $(100)$  и  $\text{SrTiO}_3$   $(100)$ , нагретых до температуры  $T_s = 730^\circ\text{C}$ , с помощью импульсного лазерного распыления сверхпроводящей мишени  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  [4–6]. Использовался эксимерный лазер  $\text{XeCl}$  ( $\lambda = 308 \text{ nm}$ ,  $\hbar\omega = 4.11 \text{ eV}$ ) при длительности импульса  $\tau = 25 \text{ ns}$  и частоте следования импульсов  $10 \text{ Hz}$ . Распыление осуществлялось в атмосфере кислорода при давлении  $190 \text{ mTorr O}_2$  и плотности энергии на мишени  $\Phi = 3.3 \text{ J/cm}^2$ . Затем пленки разделялись на три части для облучения 0, 2 и 5 лазерными импульсами при средней плотности энергии импульса  $\Phi = 100 \text{ mJ/cm}^2$ , контролируемой прецизионным болометром. Такая плотность энергии является эффективной для изменения структурного состояния пленок  $\text{YBaCuO}$  [6].

Поверхность пленок исследовалась методом атомно-силовой микроскопии (AFM), объемные свойства — методами рентгеноструктурного анализа и оптической спектроскопии [5]. Детальное изучение диффузного рассеяния рентгеновских лучей монокристаллических образцов с кластеризованной структурой осуществлялось с использованием длинноволнового  $\text{Cr}(K\alpha)$ -излучения. Транспортные измерения проводились четырехзондовым методом в интервале температур 4.2–300 К. Оптические спектры пленок исследовались спектрофотометром SP 700C при комнатной температуре.

## 2. Результаты

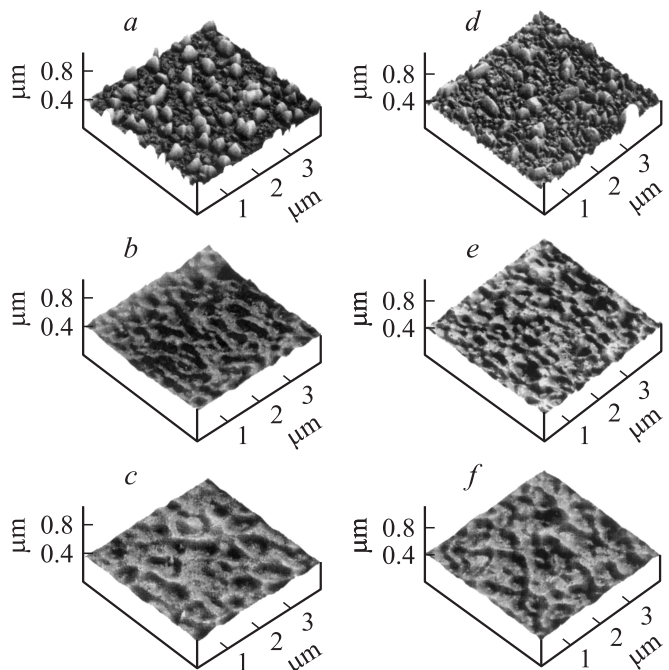
Для выявления связи между поверхностными и объемными неоднородностями выращивались достаточно толстые (1000–1500 Å) слои  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ . Пленки, осажденные на подложке  $\text{LaAlO}_3$ , по данным AFM, рентгеновских и оптических исследований, имеют более однородную структуру со слабой рельефностью поверхности. Структура образцов  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  на  $\text{SrTiO}_3$  более неоднородная, характеризуется наличием двух взаимно перпендикулярных кристаллографических ориентаций и ярко выраженной рельефностью поверхности. Рассмотрим эти различия подробнее.

### 2.1. Атомно-силовая микроскопия (AFM)

На рис. 1, *a* представлено AFM-изображение поверхности пленки  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  на  $\text{SrTiO}_3$  с ярко выраженной рельефностью в виде острых пирамидальных выступов по всей площади. Размер выступов у основания достигает  $(2-3) \cdot 10^3 \text{ \AA}$ , а высота —  $1 \cdot 10^3 \text{ \AA}$ . Они достаточно однородно распределены по поверхности при плотности  $(4-5) \cdot 10^8 \text{ cm}^{-2}$ . Для пленки, выращенной на  $\text{LaAlO}_3$ , наблюдаются редко расположенные невысокие пирамидальные выступы с пологой огранкой по всей площади (рис. 1, *d*). Их размер у основания равен  $(2-3) \cdot 10^3 \text{ \AA}$ , а высота —  $(4-6) \cdot 10^2 \text{ \AA}$  при плотности  $(1-2) \cdot 10^8 \text{ cm}^{-2}$ . Огранка выступов характеризует развитие неоднородной кристаллизации, при которой некоторые кристаллографические ориентации оказываются энергетически более выгодными и имеют большую скорость роста. В основе роста наблюдаемых рельефных выступов лежит процесс кристаллизации по механизму Странски–Крастанова [7–9]. При осаждении эпитаксиальной пленки на подложку с иным параметром кристаллической решетки ее свободная энергия ( $\Delta F$ ) описывается выражением

$$\Delta F = -\Delta F_v + \Delta F_s + \Delta F_{el},$$

где  $\Delta F_v$  — изменение энергии в результате перехода системы в более выгодное энергетическое состояние;  $\Delta F_s$  — изменение свободной энергии, обусловленное формированием поверхности кластера;  $\Delta F_{el}$  — изменение свободной энергии из-за упругой деформации



**Рис. 1.** AFM-изображения поверхности пленок  $\text{YBaCuO}$ , выращенных на  $\text{SrTiO}_3$  (*a-c*) и на  $\text{LaAlO}_3$  (*d-f*): *a, d* — исходное состояние; *b, e* — после облучения двумя лазерными импульсами; *c, f* — после облучения пятью импульсами.

кластера и окружающей матрицы [8,9]. Если в процессе роста пленки ее поверхность остается плоской, то энергия поверхности не изменяется ( $\Delta F_s = \text{const}$ ), а энергия упругой деформации линейно возрастает. Однако при достижении определенной критической толщины пленки такая ситуация становится не выгодной. Минимуму свободной энергии системы будет соответствовать формирование на поверхности роста трехмерных островков [8]. Основание таких островков, прилегающее к подложке, по-прежнему сильно деформировано. По мере удаления от границы с подложкой упругая деформация уменьшается. Таким образом, уменьшение энергии деформации является движущей силой роста кристаллических кластеров от пленки вверх [8] и определяет форму выступов в виде пирамид.

Расчет размерного несоответствия параметров решетки  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  для семейства плоскостей  $(004)$  с межплоскостным расстоянием  $d = 2.99 \text{ \AA}$  [10], представляющих основную структуру, проявляющуюся в виде самых интенсивных дифракционных максимумов от пленки  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ , с одной стороны, и подложки из  $\text{SrTiO}_3$  с рабочей плоскостью  $(100)$  и  $d = 3.905 \text{ \AA}$ , с другой стороны, в нашем эксперименте дает значение  $\frac{\Delta d}{d_{100}} = \frac{3.905 - 2.99}{3.905} = 23.43\%$ . Для того же семейства плоскостей  $(004)$  пленки  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  при сопряжении с плоскостью  $(100)$  подложки из  $\text{LaAlO}_3$  с  $d = 3.788 \text{ \AA}$  величина  $\frac{\Delta d}{d_{100}} = \frac{3.788 - 2.99}{3.788} = 21.06\%$ . В [9] различие параметров пленка–подложка (слои  $\text{InAs}$  на  $\text{Si}$ ) составляло 9%, а плотность выступов (кластеров) —  $10^{10} \text{ cm}^{-2}$  при размерах кластеров  $\sim 4000 \text{ \AA}$  и высоте  $\sim 1300 \text{ \AA}$ . При более низкой температуре роста размер островков составлял  $120 \text{ \AA}$ , высота  $\sim 40 \text{ \AA}$  и плотность  $\sim 5 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ .

Реализующийся при столь высоких напряжениях тип структуры можно отнести к мозаичным монокристаллам с совмещенными плоскостями  $(00l) + (11l)$  как результат релаксации островков упругой деформации при росте монокристаллических слоев на кристаллической подложке с параметром рассогласования  $> 9\%$  [8]. До некоторой критической толщины растут плоскости  $(00l)$ . Затем в результате переориентации части верхних слоев в упругом островке из него в виде выступов над поверхностью вырастают плоскости  $(11l)$ . При этом следует заметить, что в пленках на  $\text{SrTiO}_3$  из-за большего рассогласования параметров в соответствии с [8] должны реализоваться и более высокие упругие напряжения в зоне локальных островков, чем в пленках на  $\text{LaAlO}_3$ . По этой причине в первом случае из плоской поверхности пленок с ориентацией  $(004)$  на подложке  $\text{SrTiO}_3$  растут пирамидальные выступы большой высоты с четкой огранкой на основе плоскостей  $(111)$  (рис. 1, *a*). Во втором случае в пленках на  $\text{LaAlO}_3$  эти напряжения меньше, и поэтому растут выступы меньшей высоты (рис. 1, *d*) с пологими склонами из плоскостей типа  $(103)$ , как это следует из сравнения АФМ-картин и рентгеновских дифракций соответствующих образцов.

После облучения пленки двумя лазерными импульсами рельефность существенно ослабляется, высота неровностей понижается в 2–4 раза (рис. 1, *b, e*). Кристаллографическая огранка практически исчезает, что связано с оплавлением поверхности. В первую очередь при оплавлении разрушаются сами выступы, в области которых низкий теплоотвод, и в связи с этим реализуется максимальная температура.

После облучения пятью лазерными импульсами происходит дальнейшее сглаживание рельефа, и поверхность приобретает вид измятого листа фольги (рис. 1, *c, f*). Приведенные результаты показывают, что лазерное облучение вызывает сглаживание рельефа поверхности и нивелирование влияния типа подложки на разнообразие рельефа, которое проявляется в исходном состоянии пленок.

**Электрические свойства.** Как показали эксперименты, сопротивление сверхпроводящих пленок  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  всегда увеличивается при лазерном облучении (рис. 2), что сопровождается увеличением ширины перехода ( $\Delta T$ ) в сверхпроводящее состояние, снижением критической температуры и критической плотности тока.

В исходном состоянии кривая  $R(T)$  имеет характерный для сверхпроводящего состояния пленок  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  вид с  $T_c \approx 90 \text{ K}$  и ширины перехода  $\Delta T < 1 \text{ K}$  (кривая *a*). Это состояние оказывается достаточно устойчивым к лазерному облучению, если плотность энергии  $\Phi < 100 \text{ mJ/cm}^2$  и количество импульсов меньше пяти. Однако если увеличивать плотность энергии и количество импульсов, то наблюдается заметный рост сопротивления образцов. В результате на кривой  $R(T)$  сначала появляется перегиб, связанный с появлением фазы с  $T_c \approx 60 \text{ K}$  (кривая *b*). При дальнейшем увеличении плотности энергии до  $\Phi \approx 130 \text{ mJ/cm}^2$  сверхпроводящее состояние разрушается (кривая *c*) и демонстрирует переход в диэлектрическое состояние. С увеличением количества импульсов или плотности энергии никаких проявлений сверхпроводимости не

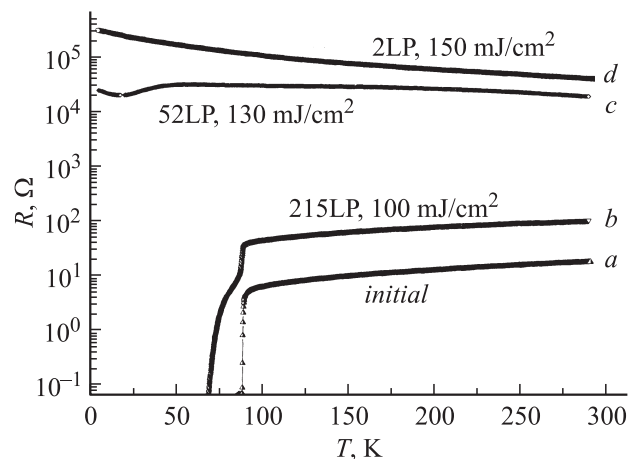
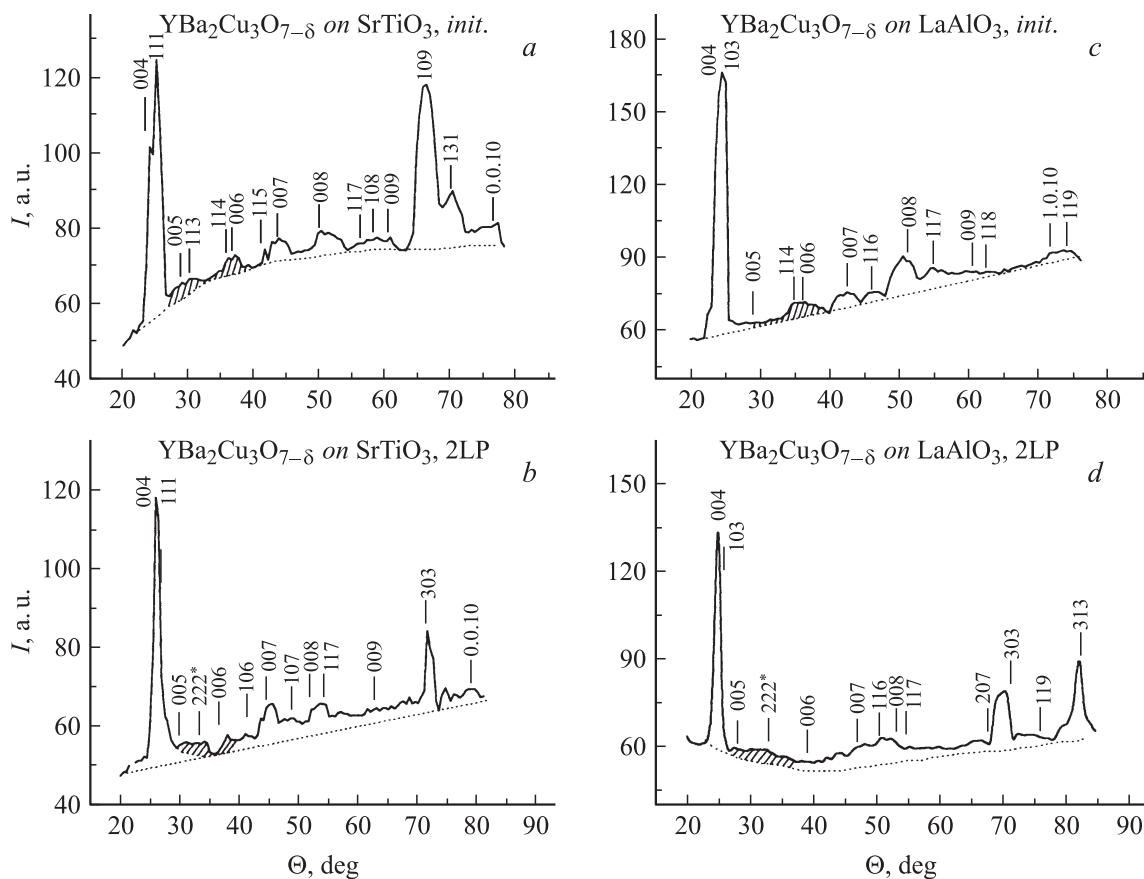


Рис. 2. Типичные изменения кривых  $R(T)$  пленок  $\text{YBaCuO}$  при лазерном облучении.



**Рис. 3.** Дифракционные картины от пленок  $\text{YBaCuO}$  на  $\text{SrTiO}_3$  (*a, b*) и на  $\text{LaAlO}_3$  (*c, d*) в исходном состоянии (*a, c*) и после облучения двумя лазерными импульсами (*b, d*).

наблюдается (кривая *d*). Эти результаты необходимо учитывать при уменьшении шероховатости поверхности пленок с помощью лазерного облучения.

## 2.2. Структура пленок

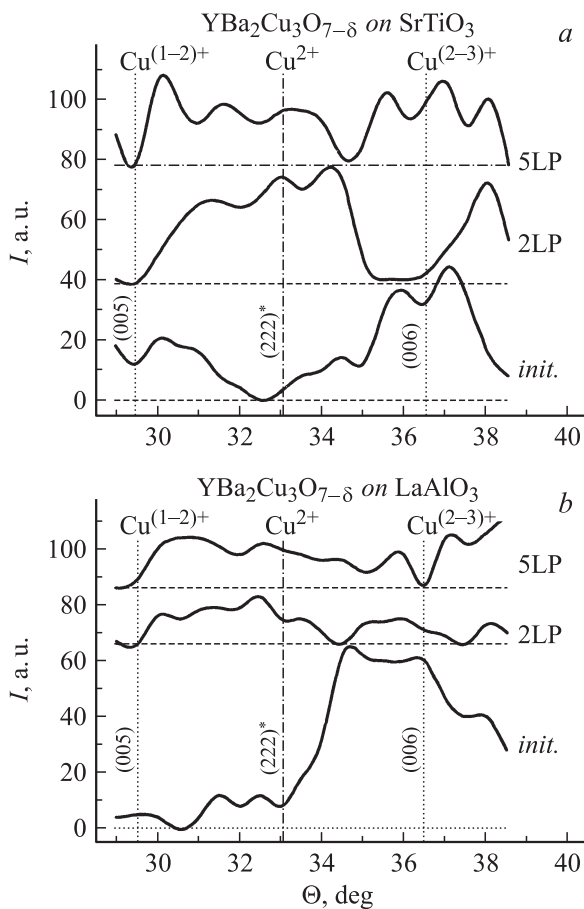
Рентгеноструктурные исследования выявили неоднородности в пленках  $\text{YBCO}$  как по структуре, проявившиеся для исходных образцов, так и по составу, которые наблюдались после облучения. Изложенные ниже результаты относятся к монокристаллическим слоям  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  с температурой перехода в сверхпроводящее состояние  $T_c \approx 90\text{--}91\text{ K}$ .

Как видно из дифракционных картин (рис. 3), для  $\text{YBCO}$  в исходном состоянии и после лазерного облучения самым интенсивным и узким является первый максимум, тогда как остальные имеют диффузную форму и в основном слабую интенсивность. Такая картина характеризует структуру пленок как монокристаллическую [11,12] с преобладающей кристаллографической упаковкой, отвечающей первому интерференционному максимуму орторомбической фазы  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ . Все остальные отражения также относятся к этой фазе.

Следует обратить внимание на то, что основной (первый) интерференционный максимум представляет

собой суммарный максимум от семейства плоскостей с близкими значениями межплоскостных расстояний  $d$ , а именно в порядке уменьшения  $d$  и соответственно в направлении увеличения дифракционного угла  $\Theta$ . На рис. 3 максимумы располагаются в следующей очередности: ( $004$ ), ( $103$ ) и ( $111$ ). При этом в сверхпроводящих пленках  $\text{YBCO}$  характерно преобладание дифракционных отражений от плоскостей типа ( $00l$ ), в том числе и в качестве основного максимума для монокристаллических пленок. В исследованных образцах на  $\text{SrTiO}_3$  (рис. 3, *a, b*) в качестве дополнительного к ( $00l$ ) выявляется максимум от семейства диагональных плоскостей ( $111$ ), представляющих основной кристаллографический элемент перовскитовой ячейки. В сверхпроводящих пленках на подложках  $\text{LaAlO}_3$  (рис. 3, *c, d*) видим максимум от другого, ( $103$ ), семейства плоскостей, которые известны под названием „косых“, для них характерно присутствие кристаллографического элемента в виде оси  $b$ , представляющего медькислородные цепочки.

При внешней схожести дифракционные картины различаются деталями распределения интенсивности в интервале углов  $\theta = 29\text{--}37^\circ$ , где расположены диффузные отражения, сформированные структурными группировками (кластерами) на основе  $\text{Cu}\text{--O}$ -плоскостей с межплоскостными расстояниями, равными длинам связей



**Рис. 4.** Участки дифракционных картин для интервала углов  $\theta = 29\text{--}39^\circ$  от пленок  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  на подложках  $\text{SrTiO}_3$  и  $\text{LaAlO}_3$  в исходном состоянии (init.) и после облучения двумя (2LP) и пятью (5LP) лазерными импульсами.

$\text{Cu}(1)\text{--O}$  и  $\text{Cu}(2)\text{--O}$  [13,14]. Первые из них проявляются в виде дифракционного максимума от семейства плоскостей типа (005), а вторые — (006). Локальные напряжения, обусловленные разной длиной связи  $\text{Cu}\text{--O}$  при изменении зарядового состояния меди от  $\text{Cu}^{1+}$  до  $\text{Cu}^{(2-3)+}$ , и действие электронных механизмов фазового разделения приводят к формированию подвижной кластерной структуры, на которую также могут влиять напряжения на границе раздела пленка—подложка и концентрация кислорода. Кластеры в монокристаллической структуре представляют собой мезоскопические области с нарушенным дальним порядком, сохраняющие когерентную связь с основной матрицей, имеющей дальний атомный порядок, подобно тому, как это наблюдается в манганитах [11,12,15–17]. Сосуществование мезоскопического и дальнего порядков обеспечивает быструю реакцию системы на лазерное облучение при сохранении проводящих и сверхпроводящих свойств пленок  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ .

Рассмотрим поведение структуры пленок на разных подложках. Основное внимание уделим изменениям

дифракции в интервале углов  $\Theta = 27\text{--}40^\circ$  (отмечено штриховкой на рис. 3 и детально показано на рис. 4).

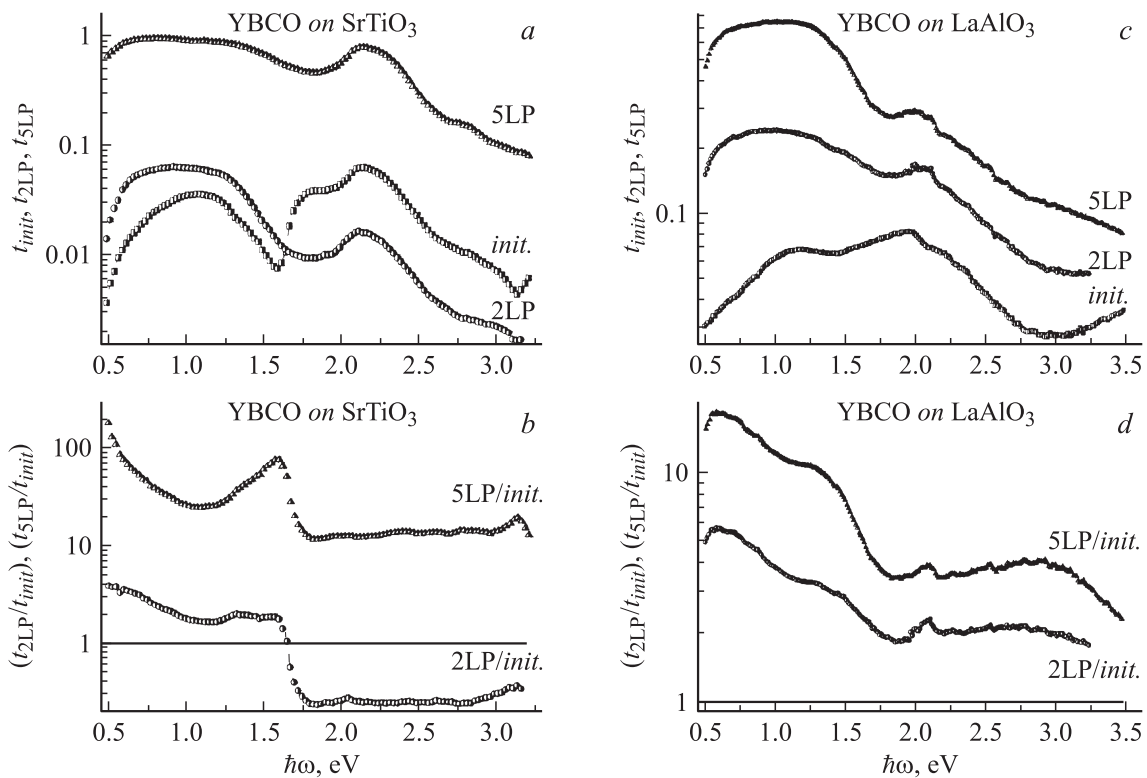
Для облученных образцов качественно новым по сравнению с исходным состоянием является отражение (222)\*, свойственное фазе  $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$  (называемой „зеленой“ фазой). Одновременно ослабляется интенсивность максимума (006), связанного с семейством плоскостей  $\text{CuO}_2$ , ответственных за проводящие и сверхпроводящие свойства пленок. После воздействия на пленку пяти лазерных импульсов изменения в области, показанной штриховкой, усиливаются.

Под действием лазерного облучения вклад в интегральную интенсивность от „металлических“ кластеров уменьшается, что соответствует уменьшению их концентрации. При этом с участием упругих напряжений в пленках обеих групп имеет место кристаллографический фазовый переход (006)  $\rightarrow$  (222)\* с развитием процесса деструкции структурных групп типа (006) и заменой преобладающих кластеризованных групп плоскостей с зарядовым состоянием  $\text{Cu}^{(2-3)+}$  орторомбической фазы  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  на группы с зарядовым состоянием  $\text{Cu}^{2+}$  другой орторомбической фазы,  $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$ , с частичной потерей кислорода. Группировки типа (222)\* формируются по перитектической реакции в сверхпроводящей матрице основной фазы  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  в виде оплавленных островков (рис. 1) с элементами структуры высокотемпературной фазы  $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$ . Кроме того, размеры „металлических“ кластеров для образцов  $\text{YBaCuO}$  на  $\text{SrTiO}_3$  и  $\text{LaAlO}_3$ , оцененные с учетом полуширины диффузных максимумов по методике, описанной в [4], уменьшаются от 130–150 Å в исходном состоянии до 100–60 Å под действием лазерного облучения.

### 2.3. Спектры оптического пропускания

В оптических спектрах образцов (рис. 5) можно выделить 3 спектральных интервала: 1)  $\hbar\omega < 1.2\text{ eV}$ , обусловленный поглощением свободными носителями заряда, 2)  $1.2 < \hbar\omega < 1.9\text{ eV}$ , связанный с наличием дефектов структуры или примесных фаз в эпитаксиальных слоях, 3)  $\hbar\omega > 1.9\text{ eV}$ , ответственный за межзонные оптические переходы в сверхпроводящих пленках.

**Интервал  $\hbar\omega < 1.2\text{ eV}$ .** Наиболее общим и ярким эффектом при лазерном облучении является уменьшение поглощения свободными носителями, сопровождающееся ростом пропускания при  $\hbar\omega < 1.2\text{ eV}$ , уширением первого максимума в спектре пропускания и сдвигом его в длинноволновую область от 1.2 до 0.8 eV (рис. 5). Изменения нарастают по мере уменьшения  $\hbar\omega$ , начиная с 1.1 eV, что хорошо видно по относительным спектрам на рис. 5, b, d. Сдвиг положения максимума свидетельствует о смещении уровня Ферми в сторону меньших энергий, характеризую уменьшение концентрации свободных дырок. Увеличение пропускания для облученных пленок связано как с уходом кислорода, так и с уменьшением размера металлических кластеров при облучении. Уширение максимума свидетельствует



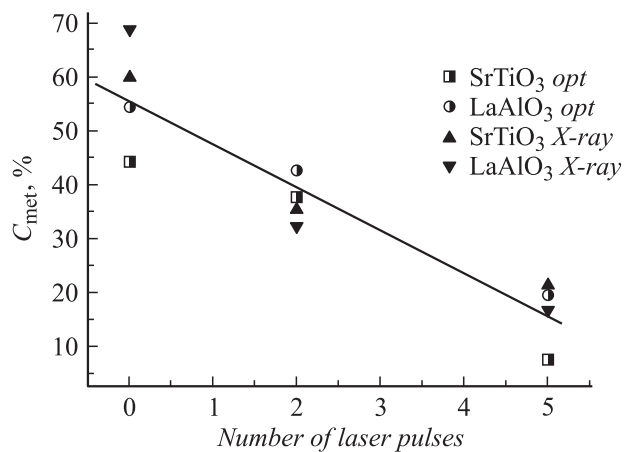
**Рис. 5.** Изменения спектров оптического пропускания пленок YBaCuO/SrTiO<sub>3</sub> (a) и YBaCuO/LaAlO<sub>3</sub> (c) при лазерном облучении; b и d — сравнительные спектры пропускания тех же образцов относительно их исходного состояния.

о разупорядочении в системе металлических кластеров, связанном с уменьшением их размера и с увеличением разброса концентрации свободных дырок в них. Последнее неизбежно, поскольку в малых кластерах удвоенная толщина слоя пространственного заряда ( $h$ ), обедненного дырками, сопоставима с размером кластеров. Для кластеров с металлической проводимостью величина ( $h$ ) определяется как [18]:  $h = (2\epsilon\epsilon_0 V_D / ep)^{1/2}$ , где  $\epsilon$  — диэлектрическая проницаемость материала,  $\epsilon_0$  — электрическая постоянная,  $V_D$  — высота барьера,  $e$  — заряд электрона и  $p$  — концентрация свободных дырок. В образцах YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7- $\delta$</sub> , насыщенных кислородом, концентрация дырок  $p \approx 10^{22} \text{ cm}^{-3}$  уменьшилась при облучении (в соответствии со смещением максимума от 1.2 до 0.8 eV не более чем в 1.5 раза) и  $h = 10\text{--}20 \text{ \AA}$ .

При получении количественных данных о концентрации металлической фазы ( $C_{\text{met}}$ ) измерялось оптическое пропускание образцов в области  $\hbar\omega$ , соответствующей поглощению свободными носителями заряда, при  $\hbar\omega = 0.75 \text{ eV}$ , т.е. при энергии кванта существенно ниже пороговой энергии для межзонных оптических переходов. Концентрация металлической фазы ( $C_{\text{met}}$ ) оценивалась также с помощью рентгеноструктурного метода по относительной интегральной интенсивности отражения ( $006$ ) в общей интегральной интенсивности диффузного рассеяния от Cu–O-плоскостей в интервале углов  $\Theta = 29\text{--}38^\circ$ . В соответствии с результатами оп-

тических и рентгеновских измерений концентрация металлической фазы ( $C_{\text{met}}$ ) в пленках на SrTiO<sub>3</sub> и LaAlO<sub>3</sub> уменьшается при лазерном облучении (рис. 6).

**Интервал  $1.25 < \hbar\omega < 1.9 \text{ eV}$ .** В этой области главной особенностью является наличие минимума в спектрах пропускания. Для образцов на LaAlO<sub>3</sub> он расположен при  $\hbar\omega = 1.4 \text{ eV}$ , что соответствует минимальной для YBaCuO щели с переносом заряда  $E_{CT} = 1.37 \text{ eV}$  [19]. В спектрах пленок, выращенных на SrTiO<sub>3</sub>, минимум



**Рис. 6.** Изменение концентрации металлической фазы ( $C_{\text{met}}$ ) в пленках YBCO после лазерного облучения по данным оптического поглощения и рентгеноструктурного анализа.

локализован при  $\hbar\omega = 1.6$  eV. Особенности в оптических спектрах при 1.4 и 1.6 eV наблюдаются в образцах  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$  с пониженной концентрацией кислорода ( $\delta = 0-0.1$ ) и обусловлены влиянием кристаллографической ориентации на ширину щели диэлектрических областей, изменяющейся в пределах от 1.37 до 1.8 eV [19–26]. В нашем случае относящийся к пленке на  $\text{LaAlO}_3$  минимум при  $\hbar\omega = 1.4$  eV характеризует оптическую щель диэлектрических пирамид с системой плоскостей (103). Аналогично в образцах на  $\text{SrTiO}_3$  минимум при 1.6 eV представляет оптическую щель диэлектрических пирамид с системой плоскостей (111).

При лазерном облучении рекристаллизация в областях пирамид после их оплавления осуществляется с подстраиванием атомов к основной структуре, что приводит к смещению минимума в спектре пропускания от 1.4 или 1.6 eV к 1.75–1.8 eV, т.е. независимо от его положения в исходном состоянии, дополнительно свидетельствуя о том, что природа минимумов  $\hbar\omega = 1.4$  и 1.6 eV не связана с нестехиометрией и с образованием посторонних фаз. Энергия  $\hbar\omega = 1.75-1.8$  eV является важнейшим параметром электронной структуры соединения  $\text{YBaCuO}$ , характеризуя наличие щели с переносом заряда  $\text{O}2p \rightarrow \text{Cu}3d$ , и обычно наблюдается при отсутствии свободных дырок [23,24]. Это состояние проявляется в образцах на  $\text{SrTiO}_3$  уже в исходном состоянии (рис. 5).

В области  $1.4 < \hbar\omega < 1.9$  eV поглощение свободными носителями, связанное с внутризонными переходами, заведомо отсутствует, а межзонные оптические переходы, обусловленные участием сверхпроводящей фазы, еще не наблюдаются, поскольку край оптического поглощения для межзонных оптических переходов в сверхпроводящей фазе находится при  $\hbar\omega \geq 1.95$  eV [24]. Поэтому средняя область спектра  $1.4 < \hbar\omega < 1.9$  eV использовалась для оценки концентрации диэлектрической фазы.

Следует отметить, что генерация диэлектрических кластеров при облучении образцов небольшим количеством лазерных импульсов еще не приводит к катастрофическим изменениям параметров. Например, после воздействия двух импульсов концентрация металлической фазы в соответствии с данными по оптическому поглощению уменьшается на 7–10% по сравнению с исходным состоянием (рис. 6).

**Интервал  $\hbar\omega > 1.9$  eV.** В этой области вид спектра определяется межзонными оптическими переходами и содержит информацию обо всех структурных состояниях сверхпроводящей и диэлектрической фаз  $\text{YBaCuO}$ , в том числе о структурных группировках, обусловленных нарушением стехиометрии образцов при лазерном облучении. Как видно из рис. 5, свойственные сверхпроводящей фазе межзонные оптические переходы в исходных образцах реализуются при  $\hbar\omega > 1.9$  eV. Для пленки на  $\text{LaAlO}_3$  максимум в спектре пропускания находится при  $\hbar\omega = 1.9$  eV, смещаясь после облучения к  $\hbar\omega = 2.0$  eV. Кроме этого, в виде плеча наблюдается слабый максимум при 2.1–2.15 eV. Поскольку концентрация дырок

уменьшается при облучении, то смещение максимума  $\hbar\omega = 1.9$  eV в коротковолновую область не может быть связано со сдвигом Бурштейна–Мосса для сверхпроводящей фазы. Наблюдающийся сдвиг максимума и размытие края поглощения в коротковолновой области (рис. 5) свидетельствуют о вкладе структурных элементов, обусловленных нарушением стехиометрии и формированием локальных микрообластей, представленных фрагментами плоскостей (222)\* фазы  $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$ , которая образуется за счет частичной потери кислорода и отклонения от стехиометрии в процессе нагревания пленок лазерным излучением до высоких температур. Для  $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$  характерна лишь одна широкая полоса поглощения в видимой области спектра с энергией вблизи 2.4 eV [27,28].

В спектрах пленок на  $\text{SrTiO}_3$  имеются две особенности, не свойственные образцам на  $\text{LaAlO}_3$ . Во-первых, краевой максимум пропускания сдвинут к 2.1–2.15 eV уже в исходных пленках (рис. 5, а), и при лазерном облучении это положение не меняется. Во-вторых, наблюдается сильное уменьшение прозрачности в коротковолновой области ( $\hbar\omega = 1.6-2.7$  eV) после облучения двумя импульсами, хотя на участке поглощения свободными носителями ( $\hbar\omega < 1.1$  eV) пропускание увеличивается в 2.5–3 раза, фиксируя тем самым уменьшение концентрации свободных дырок.

### 3. Обсуждение результатов

Авторы показали, что существует прямая связь между поверхностной и объемной неоднородностями эпитаксиальных пленок  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ , выращенных методом импульсного лазерного осаждения, и дали этому объяснение на основе механизма роста кристалла, предложенного Странски и Крастановым [7]: несоответствия параметров решеток пленки и подложки и связанные с этим напряжения приводят к островковому росту выступов наряду с эпитаксиальным ростом слоев (001), параллельных поверхности подложки. При этом выступы прорастают сквозь эпитаксиальный слой в виде пирамид на основе плоскостей (101) при меньших внутренних напряжениях или (111) при более высоких напряжениях.

Неоднородности с диэлектрическими свойствами проявляются в спектрах оптического пропускания в виде минимумов с  $\hbar\omega = 1.4$  и 1.6 eV, которые после облучения преобразуются в минимум при  $\hbar\omega = 1.75-1.8$  eV, свойственный образцам с низкой концентрацией кислорода.

Наличие включений диэлектрика в сверхпроводящих пленках оказывает существенное влияние на их электрические свойства. Рост сопротивления образцов связан с четырьмя основными причинами:

1) частичным уходом кислорода в пределах существования фазы 123 и соответствующим снижением средней концентрации дырок. Факт ухода кислорода из соответствующих групп плоскостей подтверждается смеще-

нием основного дифракционного максимума в сторону больших углов на дифракционных картинах облученных образцов, характеризуя уменьшение соответствующих межплоскостных расстояний;

2) изменением кристаллографической упаковки плоскостей в пользу диэлектрического состояния структуры в процессе перехода  $(00l) \rightarrow (10l)$ ,  $(11l)$ ;

3) изменениями фазового состава в результате отклонения от стехиометрии  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  при нагревании до высоких температур с образованием „зеленой“ фазы  $Y_2BaCuO_5$ ;

4) развитием мощных локальных напряжений при импульсном лазерном нагреве и созданием градиентов температур, достигающих  $10^8$  К/см [29].

Эти градиенты многократно усиливают напряжения на границе раздела пленка–подложка и являются источником структурных фазовых переходов, отмеченных разд. 1–3, в результате которых наблюдается увеличение сопротивления образцов.

## Заключение

В результате исследований влияния лазерного облучения на поверхностную и объемную неоднородности сверхпроводящих пленок  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ , выращенных на различных подложках, нами были установлены следующие закономерности.

1. Образцы  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  на  $LaAlO_3$  в соответствии с результатами AFM, рентгеноструктурных и оптических исследований имеют более однородную структуру как на поверхности, так и в объеме по сравнению с образцами  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  на  $SrTiO_3$ .

2. Впервые показано, что при условиях роста пленок, благоприятных для развития кристаллографических плоскостей типа  $(004)$ , а не  $(003)$ , из-за большого ( $\sim 20\%$ ) несоответствия параметров пленка–подложка, в растущих слоях формируются локальные участки с повышенной концентрацией упругих напряжений. При увеличении толщины слоев в этих участках происходят ориентационные переходы  $(00l) \rightarrow (11l)$  или  $(00l) \rightarrow (10l)$  с изменением типа растущей плоскости и ее направления, вызывающие прорастание сквозь толщину пленки пирамидальных выступов, перпендикулярных поверхности пленки, что согласуется с механизмом роста кристаллов по Странски–Крастанову.

3. Облучение шероховатой поверхности пленок в контролируемых условиях (1–2 импульсами при плотности энергии  $\Phi \sim 100$  мДж/см<sup>2</sup>) позволяет существенно уменьшить шероховатость поверхности без значительного ухудшения объемных свойств пленок  $YBaCuO$ .

## Список литературы

- [1] *Самойленков С.* Сверхпроводники в электроэнергетике. Бюл. РНЦ „Курчатовский институт“. 2007. Т. 4. Вып. 1.
- [2] *Namba M., Awaji S., Watanabe K., Ito S., Aoyagi E., Kai H., Mukaida M., Kita R.* // Phys. C: Superconductivity. 2009. Vol. 469. N 15–20. P. 1404–1409.
- [3] *Maiorov B., Wang H., Foltyn S.R., Li Y., DePaula R., Stan L., Arendt P.N., Civale L.* // Supercond. Sci. Technol. 2006. Vol. 19. N 9. P. 891–895.
- [4] *Okunev V.D., Samoilenko Z.A., Abal'oshev A., Gierlowski P., Klimov A., Lewandowski S.J.* // Appl. Phys. Lett. 1999. Vol. 75. N 13. P. 1949–1951.
- [5] *Okunev V.D., Samoilenko Z.A., Svistunov V.M., Abal'oshev A., Dinowska E., Gierlowski P., Klimov A., Lewandowski S.J.* // J. Appl. Phys. 1999. Vol. 85. N 10. P. 7282–7290.
- [6] *Okunev V.D., Samoilenko Z.A., Abal'oshev A., Abal'osheva I., Gierlowski P., Klimov A., Lewandowski S.J., Varyukhin V.N., Barbanera S.* // Phys. Rev. B. 2000. Vol. 62. N 1. P. 696–701.
- [7] *Stranski I.N., von Krastanow L.* // Akad. Wiss. Let. Mainz. Math. Naturh. 1939. Vol. 146. P. 797–810.
- [8] *Мильвидский М.Г., Чалдышев В.В.* // ФТП. 1998. Т. 32. Вып. 5. С. 513–522.
- [9] *Цырлин Э., Петров В.Н., Дубровский В.Г., Масалов С.А., Голубок А.О., Комяк Н.И., Леденцов Н.Н., Алферов Ж.И., Бимберг Д.* // Письма в ЖТФ. 1998. Т. 24. Вып. 8. С. 10–15.
- [10] *Ramesh R., Inam A., Bonner W.A., England P., Wilkens B.J., Meagher B.J., Nazar L., Wu X.D., Hegde M.S., Chang C.C., Venkatesan T., Padamsee H.* // Appl. Phys. Lett. 1989. Vol. 55. N 11. P. 1138–1140.
- [11] *Okunev V.D., Samoilenko Z.A., Abal'oshev A., Baran M., Berkowski M., Gierlowski P., Lewandowski S.J., Szewczyk A., Szymczak H., Szymczak R.* // Phys. Lett. A. 2004. Vol. 325. P. 79.
- [12] *Okunev V.D., Samoilenko Z.A., Pafomov N.N., Plehov A.L., Szymczak R., Baran M., Szymczak H., Lewandowski S.J., Gierlowski P., Abal'oshev A.* // Phys. Lett. A. 2004. Vol. 332. P. 275.
- [13] *Balestrino G., Barbanera S., Castellano G., Foglietti V., Giammatteo M., Liu Y.L., Paroli P., Scarinci F.* // Mater. Res. Bull. 1988. Vol. 23. N 8. P. 1119–1125.
- [14] *Scheel H.J., Licci F.* // J. Cryst. Growth. 1987. Vol. 85. N 3–4. P. 607–614.
- [15] *Окунев В.Д., Самойленко З.А., Дьяченко Т.А., Сzymczak R., Lewandowski S.J., Szymczak H., Baran M., Gierlowski P.* // ФТТ. 2004. Т. 46. Вып. 10. С. 1831–1840.
- [16] *Самойленко З.А., Окунев В.Д., Пушенко Е.И., Дьяченко Т.А., Черенков А., Gierlowski P., Lewandowski S.J., Abal'oshev A., Klimov A., Szewczyk A.* // ЖТФ. 2003. Т. 73. Вып. 2. С. 118–124.
- [17] *Окунев В.Д., Самойленко З.А., Шимчак Р., Левандовский С.И.* // ЖЭТФ. 2005. Т. 128. Вып. 1 (7). С. 150–167.
- [18] *Sze S.M.* // Phys. Semiconductors. Wiley: N.Y., 1981.
- [19] *Kakinuma K., Fueki K.* // Phys. Rev. B. 1997. Vol. 56. N 6. P. 3494–3507.
- [20] *Geserich H.P., Schreiber G., Geerk J., Li H.C., Linker G., Assmus W., Weber W.* // Europhys. Lett. 1988. Vol. 6. N 3. P. 277–282.
- [21] *Salamon D., Ran Liu, Klein M.V., Karlow M.A., Cooper S.L., Cheong S.-W., Lee W.C., Ginsberg D.M.* // Phys. Rev. B. 1995. Vol. 51. N 10. P. 6617–6633.



- [22] *Bun R., Wruck D., Merbach M., Muller J.-P.* // *Physica. C.* 1994. Vol. 228. N 1, 2. P. 49–57.
- [23] *Humlíček J., Schmidt E., Vocanek L., Garriga M., Cardona M.* // *Sol. Stat. Commun.* 1990. Vol. 73. N 2. P. 127–130.
- [24] *Еременко В.В., Самоваров В.Н., Свищев В.Н., Вакула В.Л., Либин М.Ю., Уютнов С.А.* // *ФНТ.* 2000. Т. 26. Вып. 8. С. 739–754.
- [25] *Окунев В.Д., Пафомов Н.Н., Исаев В.А., Дьяченко Т.А., Klimov A., Lewandowski S.J.* // *ФТТ.* 2002. Т. 44. Вып. 1. С. 150–154.
- [26] *Окунев В.Д., Самойленко З.А., Исаев В.А., Klimov A., Lewandowski S.J.* // *Письма в ЖТФ.* 2002. Т. 28. Вып. 2. С. 12–20.
- [27] *Kelly M.K., Barboix P., Tarascon J.-M., Aspnes D.E.* // *Phys. Rev. B.* 1989. Vol. 40. N 10. P. 6797–6805.
- [28] *Сухарева Т.В., Еременко В.В.* // *ФТТ.* 1997. Т. 39. Вып. 10. С. 1739–1746.
- [29] *Окунев В.Д., Исаев В.А., Gierłowski P., Klimov A., Lewandowski S.J.* // *Письма в ЖТФ.* 2005. Т. 31. Вып. 14. С. 2.