

05.4

Влияние наноразмерных эффектов на структуру эпитаксиальных пленок $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$

© Д.С. Корольков, Е.М. Кайдашев, К.Г. Абдулвахидов,
М.Ф. Куприянов

Ростовский государственный университет, Ростов-на-Дону

Поступило в Редакцию 12 мая 2003 г.

В окончательной редакции 22 августа 2003 г.

Приведены результаты исследования структуры пленок высокотемпературного сверхпроводника $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$, приготовленных в одинаковых условиях, но с различным временем напыления. Установлено, что полученные методом теневого внесевого напыления тонкие пленки YBCO являются эпитаксиальными с величинами микродеформаций не менее $1 \cdot 10^{-3}$. Выявлено, что основной причиной различий пленок по параметру c элементарных ячеек является различие размеров кристаллических блоков $\langle D \rangle$ в направлении, перпендикулярном поверхности пленок, что отражает известные для оксидов размерные эффекты.

Многочисленными исследованиями показано, что структура и физические свойства тонких пленок высокотемпературного сверхпроводника $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ (YBCO) сильно зависят от различных внутренних факторов. Такими основными факторами являются:

- в масштабе элементарной ячейки: химический состав, особенно по содержанию кислорода, вид и степени упорядочения кислорода и вакансий [1–4];
- в масштабе кристаллического блока: его симметрия и объем, степени структурной неоднородности (микродеформации) [5,6];
- в масштабе кристалла: наличие и виды протяженных дефектов (дислокации, двойниковые границы) [7];
- эффекты структурного согласования пленок и подложек [8].

В последние годы в связи с бурным развитием нанoeлектроники значительное внимание исследователей уделяется проблемам изменений и стабилизации свойств наноматериалов, т. е. проблемам размерных

эффектов. В эпитаксиальных (монокристаллических) тонких пленках активных веществ (сегнетоэлектриков, высокотемпературных сверхпроводников и др.) можно ожидать проявления двух видов размерных эффектов, связанных с толщинными зависимостями структуры и свойств пленок и связанных с особенностями их микроблочной структуры.

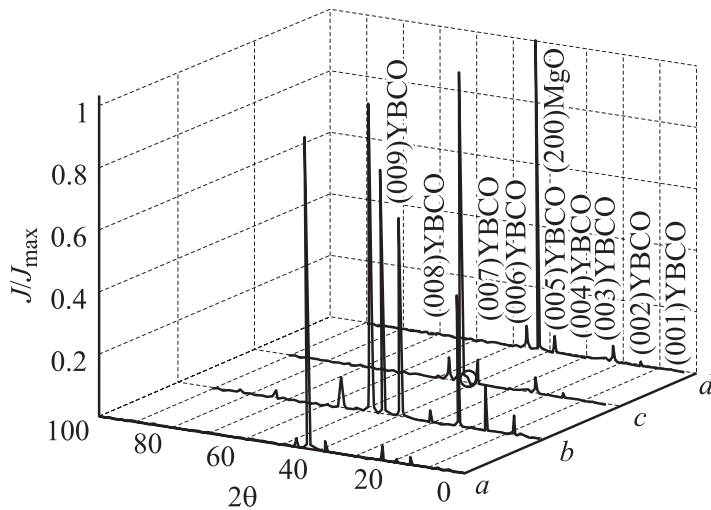
Целью настоящей работы являлось изучение методами рентгеноструктурного анализа взаимосвязей между параметрами, характеризующими структурный порядок/беспорядок разного масштаба в тонких эпитаксиальных пленках YBCO.

Тонкие пленки YBCO получены методом теневого внеосевого лазерного напыления на (001) MgO [9]. Лазерный луч (YAG: Nd³⁺) фокусировался на вращающуюся керамическую мишень состава YBa₂Cu₃O_{6,75}, приготовленную по способу, описанному в [10]. Для увеличения площади осаждения пленки лазерный луч дополнительно сканировался по поверхности мишени. Температура подложки варьировалась в интервале 700–760°C. Давление кислорода во время напыления составляло 10–30 Па. После осаждения пленки вакуумная камера наполнялась кислородом, и пленки охлаждались до комнатной температуры 0.5 h.

Исследования структуры полученных пленок разной толщины (a, b, c, d) проведены на автоматизированном рентгеновском дифрактометре HZG-4B (CuK $_{\alpha}$ -излучение) методом Брэгга–Брентано θ – 2θ со сканированием детектора шагом 0.02° и временем измерения интенсивности $t = 2$ s в интервале углов $5 \leq 2\theta \leq 90$. При выбранных щелях гониометра разрешение схемы съемки рентгенограмм составляло $\Delta\theta = 0.01$ градуса. Обработка дифракционных профилей включала в себя:

- 1) прецизионное определение параметров решетки,
- 2) определение размеров областей когерентного рассеяния $\langle D \rangle$ и микродеформаций,
- 3) определение эффективных толщин пленок.

Для рентгенодифракционного определения толщин пленок использовались соотношения интегральных интенсивностей рефлексов $I(006)_{\text{YBCO}}/I(002)_{\text{MgO}}$. Учет факторов рассеяния по кинематической теории рассеяния рентгеновских лучей дает возможность вычислить эти соотношения. Простыми преобразованиями получены формулы для



Дифракционные картины пленок YBCO различной относительной толщины: a — 0.764, b — 1, c — 0.822, d — 0.816 а.е.

определения толщины пленок:

$$I_1(h_1) \approx \frac{[1 + \cos^2(2\theta_1)] |F_1|^2 \left(1 - \exp\left(-\frac{2\mu_1 h_1}{\sin \theta_1}\right)\right) N_1^2}{\sin(2\theta_1) \mu_1},$$

$$I_2(h_1) \approx \frac{[1 + \cos^2(2\theta_2)] |F_2|^2 \left(1 - \exp\left(-\frac{2\mu_2 h_2}{\sin \theta_2}\right)\right) N_2^2 \cdot \exp\left(-\frac{2\mu_2 h_2}{\sin \theta_2}\right)}{\sin(2\theta_2) \mu_2},$$

где I_1, I_2 — интенсивности отражений рентгеновского пучка от пленки и подложки; $|F_1|^2, |F_2|^2$ — соответствующие структурные факторы; θ_1, θ_2 — брэгговские углы отражений для пленки и подложки; h_1, h_2 — толщины пленки и подложки; μ_1, μ_2 — линейные коэффициенты поглощения. На рисунке приведены дифракционные картины тонких пленок YBCO. Указаны относительные толщины пленок, толщина пленки b равна 0.3μ .

Очевидно, что тонкие пленки должны быть достаточно „прозрачными“ для дифракционных лучей от подложки, чтобы измерять соответствующие интегральные отражения с необходимой точностью.

Зависимость параметра решетки c от размера областей когерентного рассеяния D и полуширин B

Образцы	$\theta(006)$	$c, \text{Å}$	$B, \text{grad.}$	$D, \text{Å}$
a	23.272	11.697	0.37	259.6959
b	23.271	11.6976	0.37	259.6939
c	23.271	11.698	0.35	274.5336
d	23.292	11.6877	0.33	291.2179

Установлено, что полученные пленки YBCO являются эпитаксиальными (монокристаллическими) с ориентацией направления [001] перпендикулярно плоскости подложки. Лишь в тонкой пленке c помимо рефлексов типа 00 l наблюдался рефлекс 200, что свидетельствовало о наличии 90-градусной двойниковой ($a-c$)-структуры. Разделение влияния областей когерентного рассеяния и деформации проводилось из зависимости полуширины пиков от брэгговского угла. Оценка величин микродеформаций по измеренным полуширинам дифракционных отражений показала, что они для всех пленок составляют менее $1 \cdot 10^{-3}$. Основной вклад в уширение рефлексов 00 l вносят размеры областей когерентного рассеяния $\langle D \rangle$ — перпендикулярно плоскостям пленок. Ранее было показано [11,12], что параметры c элементарной ячейки YBCO весьма чувствительны к величине y — нестехиометрии YBCO по кислороду.

Одинаковость условий приготовления тонких пленок YBCO (a, b, c, d) лишь с разным временем напыления практически исключает их вариации по содержанию кислорода. Можно считать, что главной причиной различий пленок по параметру c элементарных ячеек являются различия размеров кристаллических блоков $\langle D \rangle$ в направлении, перпендикулярном поверхности пленок (см. таблицу). Увеличение в тонких пленках YBCO периода c с уменьшением $\langle D \rangle$ отражает известные для оксидов размерные эффекты, ранее наблюдаемые лишь в нанокристаллических порошковых оксидных системах [13–17]. Следует отметить, что „разрыхление“ оксидных структур с уменьшением размеров нанокристаллических частиц (в отличие от металлических систем) приводит при критических размерах частиц к повышению симметрии кристаллических фаз, а в ряде случаев и к реконструктивным фазовым переходам.

Измерения четырехзондовым методом электрических параметров и магнитной восприимчивости полученных пленок YBCO показали, что критический ток в тонкой пленке d с наибольшим $\langle D \rangle$ при $T = 77$ К и $B = 0$ достигает значений $J_c = 3 \cdot 10^6$ А/см², а температура фазового перехода $T_c = 90$ К. В пленках с меньшими $\langle D \rangle$ T_c практически не изменяется, а критические токи уменьшаются.

Список литературы

- [1] *Barbur I., Burzo E., Pop V.* et al. // *Materials Lett.* 1995. V. 24. P. 195–197.
- [2] *Накамура К., Гуфан А.Ю., Гуфан Ю.М.* и др. // *Кристаллография.* 1999. Т. 44. № 3. С. 510–515; № 4. С. 650–656.
- [3] *Бобович Я.С.* // *УФН.* 1997. Т. 167. № 9. С. 973–999.
- [4] *Гуфан А.Ю., Гуфан Ю.М., Прус Ю.В.* и др. // *ФТТ.* 2000. Т. 42. В. 10. С. 1774–1779.
- [5] *Multani M.S., Guptasarma P., Palkar V.R.* et al. // *Phys. Lett. A.* 1989. V. 142. P. 293–297.
- [6] *Ayyub P., Palkar V.R., Chattopadhyay S.* et al. // *Phys. Rev. B.* 1995. V. 51. N 9. P. 6135–6138.
- [7] *Любутин И.С.* // *Сверхпроводимость: физика, химия, техника.* 1991. Т. 4. № 12. С. 2349–2356.
- [8] *Segmuller A.* // *Mater. Sci. Forum.* 1991. V. 79–82. Pt. II. P. 493–502.
- [9] *Kaidashev E., Dneprovski V., Breus D.* et al. // *Journal of Supercond.* 2000. V. 13. N 3. P. 407–410.
- [10] *Kofanova N., Kogan V., Kupriyanov M.* // *Supercond. Sci. Technol.* 2001. N 14. P. 448–451.
- [11] *Jorgensen J.D., Veal B.D., Paulikas A.P.* et al. // *Phys. Rev. B.* 1990. V. 41. N 4. P. 1863–1869.
- [12] *Грабай И.Э., Зубов И.В., Илюшин А.С.* и др. // *ФТТ.* 1998. Т. 30. В. 11. С. 3436–3443.
- [13] *Гусев А.К., Ремпель А.А.* *Нанокристаллические материалы.* М.: Физматлит, 2000. 224 с.
- [14] *Gatarnik M.Ya.* // *Mater. Sci. Forum.* 1993. V. 133–136. P. 927–932.
- [15] *O'Brien S., Brus L., Murray B.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2001. V. 123. P. 12085–12086.
- [16] *Tsenekawa S., Ishikawa K., Li Z.-Q.* et al. // *Phys. Rev. Lett.* 2000. V. 85. N 16. P. 3440–3443.
- [17] *Palkar V.R., Ayyub P., Chattopadhyay S.* et al. // *Phys. Rev. B.* 1996. V. 53. N 5. P. 2167–2170.