

02

Рентгеновские фотоэлектронные спектры и состав пленок $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, полученных методом лазерной абляции

© Ю.В. Блинова¹, М.В. Кузнецов², В.Р. Галахов¹, С.В. Сударева¹, Т.П. Криницина¹,
Е.И. Кузнецова¹, М.В. Дегтярев¹, О.В. Снигирев³, Н.В. Порохов³

¹ Институт физики металлов УрО РАН,
Екатеринбург, Россия

² Институт химии твердого тела УрО РАН,
Екатеринбург, Россия

³ Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
Москва, Россия

E-mail: sudareva@imp.uran.ru

(Поступила в Редакцию 22 июля 2013 г.)

Исследованы рентгеновские фотоэлектронные спектры $\text{Y}3d$, $\text{Ba}3d_{5/2}$, $\text{Cu}2p_{3/2}$, $\text{O}1s$ толстых (600 nm) сверхпроводящих пленок $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, нанесенных на текстурированные подложки Ni–W с буферными слоями $\text{Y}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2$, CeO_2 . Установлено, что после механического удаления поверхностных слоев алмазным скребком (по мере приближения анализируемой области пленки к интерфейсу) уменьшается количество кислорода, в связи с чем уменьшается доля ортофазы, возрастают доли тетрафазы и ионов Cu^+ . Причиной этого являются упругие напряжения в сверхпроводящей пленке, которые вызваны несоответствием решеток фаз, составляющих композиционный образец. Эти напряжения препятствуют диффузии кислорода во время окислительного отжига. В спектрах сверхпроводящей пленки не обнаружены сигналы от элементов подложки и буферных слоев.

Работа выполнена при поддержке проекта Президиума УрО РАН № 12-П-2-1015 и гранта-субсидии Минобрнауки № 8244.

1. Введение

Высокотемпературные сверхпроводники второго поколения — пленки $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (Y123), напыленные на текстурированные по $\{001\}$ $\langle 100 \rangle$ подложки из сплава на основе никеля, немагнитного при температуре жидкого азота, — вызывают большой интерес благодаря высокой критической плотности тока ($\sim 10^6$ А/см²) и возможности их практического использования. В работе [1] показано, что пленки Y123 обладают нанокристаллической структурой, размеры кристаллитов или зерен которой составляют ~ 10 – 20 nm. Вследствие такой высокой дисперсности структуры в пленках Y123 существует большое количество внутренних границ. Кроме того, в композиционных пленках присутствуют очень большие внутренние упругие напряжения разного знака, вызванные несоответствием кристаллических решеток подложки Ni–W, буферных слоев и сверхпроводящего слоя Y123. В некоторых кристаллографических направлениях несоответствие решеток достигает 25% [1,2]. Упругие напряжения в напыленных слоях столь велики, что при электролитическом утонении композиционной пленки при исчезновении сдерживающего эффекта со стороны подложки Ni–W возникает такая сильная пластическая деформация, что точечная электронограмма, ориентированная по $(001)^*$, превращается в систему дебаевских колец, состоящих из отдельных рефлексов. Эти напряжения могут оказывать влияние на процессы диффузии, например, кислорода во время окислитель-

ного отжига, проводимого после осаждения пленки, что может изменить зарядовое состояние меди [3,4]. Как известно, в кристаллической решетке имеется два неэквивалентных положения Cu: в плоскостях Cu(2) и в цепочках Cu(1). С формальной точки зрения можно ожидать, что при увеличении содержания кислорода зарядовое состояние меди в цепочках Cu(1) будет плавно меняться от Cu^+ ($\delta = 1$, что соответствует тетрафазе $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$) до Cu^{3+} ($\delta = 0$, ортофаза $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$), а зарядовое состояние меди в плоскостях Cu(2) изменится скачком $\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}^{3+}$ при фазовом переходе тетрафаза \rightarrow ортофаза [4]. Одним из эффективных методов определения зарядовых состояний ионов в сложных химических соединениях и композитах является рентгеновская фотоэлектронная (РФЭ) спектроскопия.

Данные по РФЭ-спектрам тонких пленок Y123, полученных разными способами и на различных подложках (SrTiO_3 , MgO , Ni и др.), приведены в работах [5–10]. В [8] показано, что фотоэлектронный пик $\text{Y}3d$ после снятия поверхностного слоя ионами Ag^+ очень сильно отличается по форме от аналогичных пиков массивного образца Y123 и поверхностного слоя пленки. При этом в тонких слоях пленки Y123, непосредственно прилегающих к интерфейсу (граница между Y123 и слоями $\text{CeO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2(\text{YSZ})/\text{CeO}_2/\text{Ni}$), обнаружены следы элементов Ce, Zr, Ni. Ширина спектров $\text{Y}3d$, $\text{Cu}2p$, $\text{Ba}3d$ зависит от качества пленки и коррелирует с шириной температурного перехода в сверхпроводящее состояние [9]. Отметим, что упомянутая выше „трехва-

лентная медь“ Cu^{3+} в соответствии с рентгеновскими фотоэлектронными и абсорбционными [11] измерениями характеризуется электронной конфигурацией $3d^9\bar{L}$, где \bar{L} обозначает перенос заряда с $2p$ -оболочки ионов кислорода на $3d$ -оболочку ионов меди [12].

Особого внимания заслуживает работа [5], поскольку в ней изложены представления, которые используются нами при анализе экспериментальных данных по РФЭ-спектрам напыленных пленок Y123. В [5] приведены РФЭ-спектры очень тонких пленок Y123 (толщиной 5, 10, 15 nm) на подложках CeO_2/YSZ . Эти пленки получены путем химического травления исходных пленок толщиной 20 nm, т. е. фактически спектры соответствуют трем разным областям одной и той же пленки, находящимся на разной глубине от поверхности пленки и на разном расстоянии от интерфейса. Авторы [5] показали, что по мере приближения к интерфейсу появляется дефицит кислорода; в результате вблизи интерфейса вместо орторомбической сверхпроводящей фазы возникает тетрагональная, и сверхпроводимость в этом тонком слое исчезает (см. также [13]). По мнению авторов [5], во время осаждения пленки Y123 происходит насыщение кислородом плоскостей решетки $Cu(2)$, плоскости же с $Cu(1)$ насыщаются кислородом во время последующего окислительного отжига. Во время отжига процессу диффузии кислорода к кислородным цепочкам препятствуют высокие упругие напряжения, которые возникают из-за несоответствия решеток составляющих композиционной пленки и возрастают от поверхности пленки Y123 к интерфейсу. Авторы [5] полагают, что все эти явления имеют место только в очень тонких пленках.

В [10] также обнаружено, что по мере приближения путем химического травления к интерфейсу CeO_2/YSZ изменяются РФЭ-спектры и структура пленки, наблюдаемая с помощью сканирующего электронного микроскопа. В [14,15] показано, что с увеличением толщины пленок Y123 их критические токи заметно падают. Авторы [14,15] считают, что причиной этого является увеличение количества дефектов, трещин, остаточных упругих напряжений.

В результате анализа литературных данных можно сделать следующее заключение: структура напыленных пленок Y123 может оказывать влияние на РФЭ-спектры. Структура тонких пленок Y123 (5–15 nm) изменяется по мере приближения к интерфейсу. В настоящей работе методами рентгенографии и электронной микроскопии исследован композиционный образец $Ni-W/YSZ/CeO_2/YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, получены РФЭ-спектры поверхности и объема сверхпроводящей пленки Y123 (толщина 600 nm).

2. Методика эксперимента

Образец представлял собой отрезок текстурированной по $\{001\}$ $\langle 100 \rangle$ ленты сплава $Ni-W$ разме-

ром 10×10 mm с толщиной $70 \mu m$, на которую методом лазерной абляции при температуре подложки $800^\circ C$ последовательно нанесены буферные слои YSZ ($ZrO_2 + Y_2O_3$) толщиной ~ 100 nm и CeO_2 толщиной ~ 50 nm и сверхпроводящий слой $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ толщиной ~ 600 nm. Область напыления представляет собой круг диаметром 9 mm. После напыления проводился отжиг при $500^\circ C$ в атмосфере кислорода для насыщения пленки Y123 кислородом с последующим медленным охлаждением образца до комнатной температуры. Температура сверхпроводящего перехода, определенная по кривой магнитного экранирования, составила $T_c = 86$ K, ширина перехода $\Delta T_c = 2$ K.

Рентгенографическое исследование выполнено на автоматизированном дифрактометре STADI-P в излучении CuK_α . Электронно-микроскопический анализ структуры пленок Y123 проведен в просвечивающем электронном микроскопе JEM-200CX (Центр коллективного пользования УрО РАН „Испытательный центр нанотехнологий и перспективных материалов“); тонкие фольги для исследования получены путем бомбардировки исходного композиционного образца ионами Ar^+ в течение 32 h со стороны подложки $Ni-W$.

Измерения РФЭ-спектров проведены на электронном спектрометре VG ESCALAB MK II в Центре коллективного пользования УрО РАН „Электронная спектроскопия и СТМ-микроскопия поверхности“. Вакуум в камере анализатора поддерживался на уровне 10^{-8} Pa. В качестве возбуждающего рентгеновского излучения использовалось излучение MgK_α с энергией 1253.6 eV. Калибровка спектрометра осуществлялась по линии $Au4f_{7/2}$ (84.0 eV) от золотой фольги. Энергетические положения спектров корректировались с учетом зарядки образца в соответствии с энергией углеводородной $C1s$ -линии (284.5 eV).

Известно, что в подавляющем большинстве случаев состав и структура поверхностных слоев отличаются от таковых в объеме вещества. Одним из способов удаления поверхностного деградированного слоя и получения информации об объеме является механическая чистка образца скребком в вакууме. В настоящей работе фотоэлектронные спектры основных уровней основных элементов (Y, Ba, Cu, O) пленки Y123 получены как от ее поверхности, так и от объема за счет механического удаления поверхностных слоев алмазным скребком в препаративной камере электронного спектрометра, где поддерживался вакуум не хуже 10^{-6} Pa. Для сравнения приведены РФЭ-спектры этих же элементов (Y, Ba, Cu, O) для монокристалла $YBa_2Cu_3O_{6.8}$ [16].

3. Результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведен участок рентгеновской дифрактограммы композиционного образца $Ni-W/YSZ/CeO_2/Y123$, который затем был использован для анализа

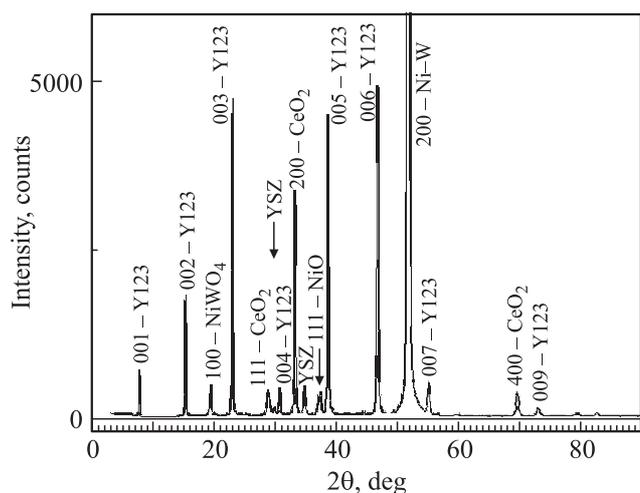


Рис. 1. Рентгеновская дифрактограмма композиционного образца Ni–W/YSZ/CeO₂/YBa₂Cu₃O_{7–δ}, излучение CuK_α.

методом РФЭ-спектроскопии. На этом участке присутствует единственная, очень сильная линия (200) от подложки Ni–W, что свидетельствует о существовании острой биаксиальной кубической текстуры. Такой же острой кубической текстурой обладает и сверхпроводящая пленка Y123 (параметр решетки $c = 11.681 \text{ \AA}$). В буферных слоях CeO₂, YSZ реализуется неострая кубическая текстура: есть линия (111), хотя линия (200) намного сильнее.

При электронно-микроскопическом исследовании тонких фольг образцов Ni–W/YSZ/CeO₂/Y123, полученных методом ионного утонения, обнаружена высокодисперсная структура сверхпроводящей пленки (рис. 2). Пленка состоит из отдельных островков размером 500–800 Å, которые в свою очередь состоят из мелких зерен размером 100–150 Å (рис. 2, *a, c*). На соответствующих электронограммах (рис. 2, *b, d*) присутствуют четкие рефлекссы фазы Y123 с характерными для нее параметрами

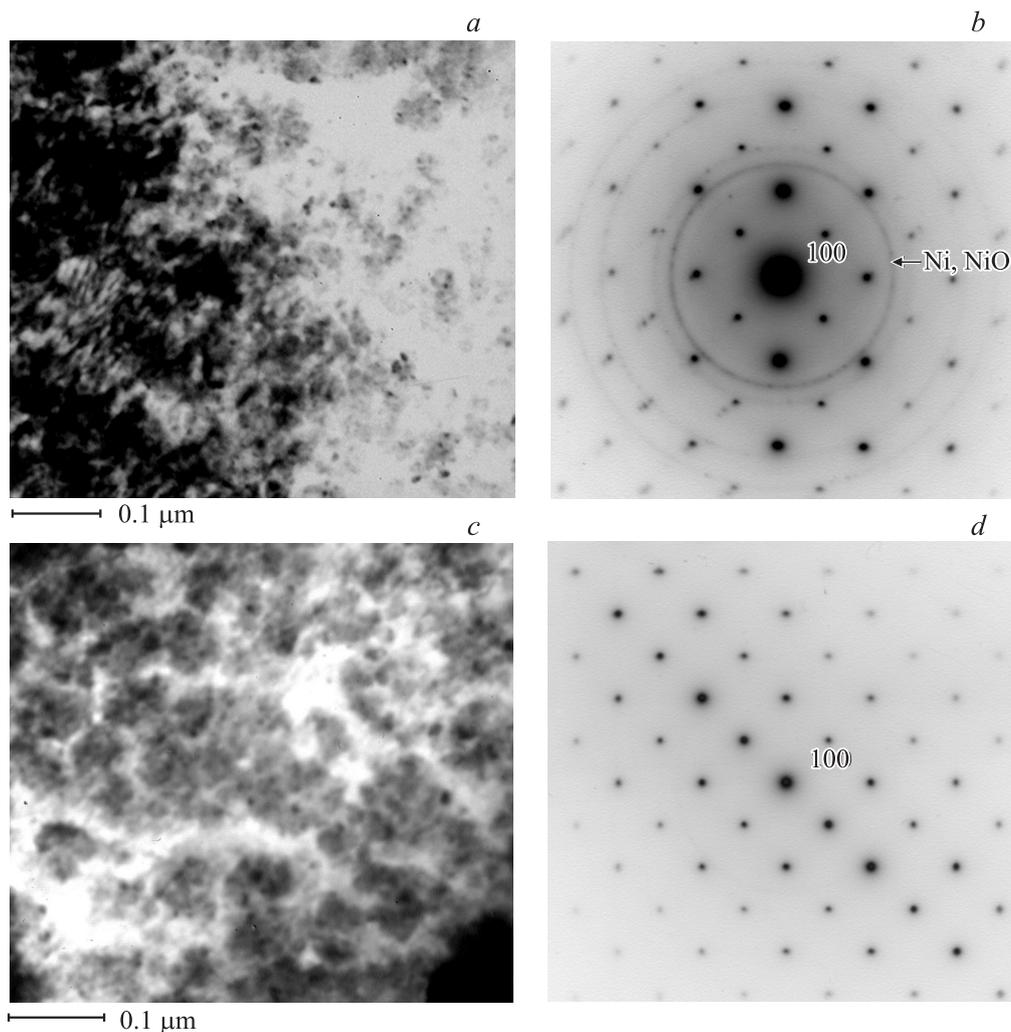


Рис. 2. Нанокристаллическая структура сверхпроводящей пленки YBa₂Cu₃O_{7–δ} по данным просвечивающей электронной микроскопии (*a, c*) и электронограммы (*b, d*), ось зоны [001].

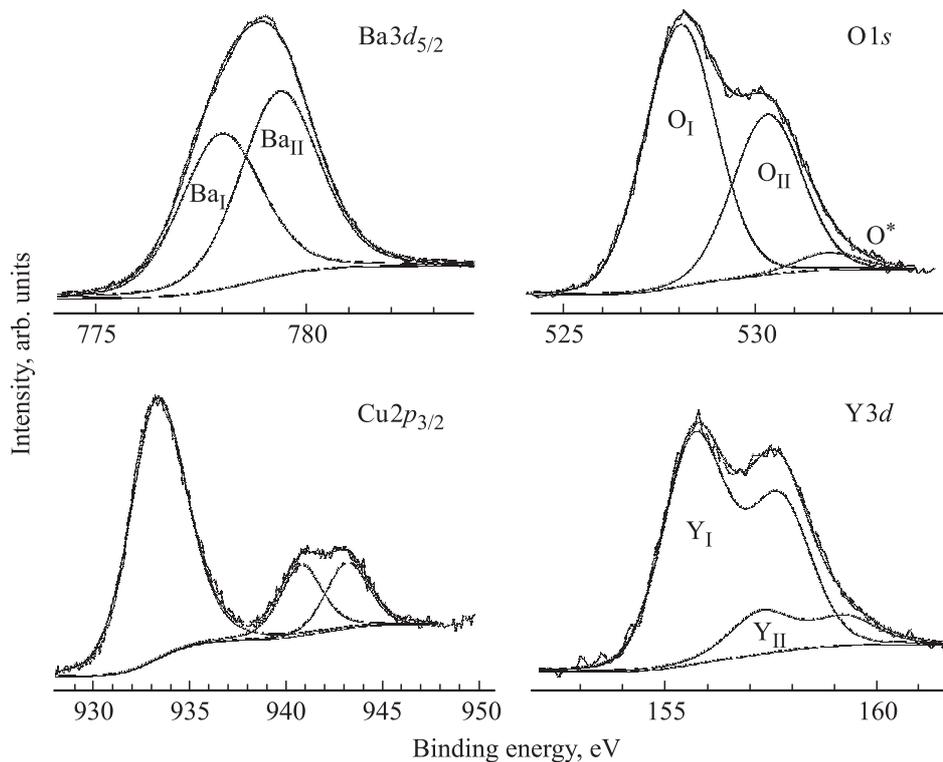


Рис. 3. РФЭ-спектры монокристалла $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.8}$ после чистки поверхности алмазным скребком [16].

решетки a и b . Рефлексы фазы Y123 принадлежат плоскости $(001)^*$, т.е. текстура пленки сохранилась, хотя на электронограмме (рис. 2, d) отсутствуют признаки наличия в тонкой фольге других „содержающих“ фаз (CeO_2 , YSZ, Ni–W). На электронограмме (рис. 2, b) наблюдается система сплошных дебаевских колец (самое сильное кольцо с $d = 2.08 \text{ \AA}$), которые принадлежат Ni и NiO, — это результат пересадки никеля. Отметим, что размеры зерен фазы Y123, выявленные после ионного утонения композиционного образца, такие же, как и после электрополировки (см. [1]).

Рассмотрим сначала РФЭ-спектры монокристалла Y123 [16] для того, чтобы сравнить их со спектрами сверхпроводящей пленки, обладающей особой структурой. На рис. 3 приведены спектры $\text{Ba}3d_{5/2}$, $\text{O}1s$, $\text{Cu}2p_{3/2}$ и $\text{Y}3d$, которые были получены после снятия с монокристалла деградированного слоя с помощью алмазного скребка (в вакууме), т.е. эти спектры более характерны для объема образца. Для всех спектров выполнены стандартные операции обработки: вычтен фон по методу Ширли и проведено разложение на составляющие с помощью функции псевдо-Фойгта, в результате чего выделено несколько химически неэквивалентных состояний.

Спектр $\text{Ba}3d_{5/2}$ (рис. 3) состоит из двух пиков с энергиями связи 777.6 eV (Ba_I) и 779.1 eV (Ba_{II}). Согласно литературным данным, пик Ba_I отвечает состоянию бария в структуре орторомбической фазы Y123, а в формирование пика Ba_{II} вносят вклад тетрагональная

фаза Y123, поверхностные соединения бария в структуре Y123, а также карбонат и гидроксид бария [6,17–19].

Из рис. 3 видно, что спектр кислорода $\text{O}1s$ может быть разложен на полосы O_I с максимумом при 528.5 eV и O_{II} с максимумом при 531.1 eV, также имеется слабый пик O^* (532 eV). Полосу O_I в литературе однозначно связывают со сверхпроводящей фазой $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ [17]. Высокоэнергетическую полосу O_{II} относят как к соединениям кислорода с барием и медью в поверхностных слоях структуры $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ [17,20], так и к поверхностным загрязнениям $-\text{CO}_3^{2-}$. Низкоинтенсивная полоса O^* обусловлена слабосвязанными состояниями кислорода типа OH^- [16], которые могут быть обусловлены влагой, проникшей в образец из атмосферы. В таблице, составленной по экспериментальным данным ряда работ [5,6,17–23], приведены значения энергий связи, которые соответствуют состояниям $\text{O}1s$ и $\text{Ba}3d_{5/2}$ в различных фазах.

Спектр $\text{Cu}2p_{3/2}$ представлен основной линией при 933 eV и сателлитом. Согласно концепции о переносе заряда от ионов кислорода к металлу [12], основные линии спектра обусловлены электронными конфигурациями конечного состояния электронной системы $2p^5 3d^{10} L$, а сателлитная структура связана с мультиплетным характером электронных состояний в ионе Cu^{2+} и соответствует конфигурации $2p^5 3d^9$. Отношение интенсивности сателлита к интенсивности основной линии составляет 0.46, что близко к аналогичному соотношению для CuO [12].

Энергии связи различных составляющих спектров $O1s$ и $Ba3d_{5/2}$ по данным [5,6,17–23]

РФЭ-спектр	Энергия связи, eV	Принадлежность
$O1s$	527.4–527.5	Ортофаза, цепочки $Cu(1)-O$
	528.2	Ортофаза, плоскости $Cu(2)-O$
	528.7–528.9	Тетрафаза, плоскости $Cu(2)-O$
	530–534	Поверхностные фазы
$Ba3d_{5/2}$	777.8, 777.7 (пленки), 777.95 (поликристалл)	Ортофаза
	779.5, 778.6 (пленки), 779.28 (поликристалл)	Тетрафаза
	780.2–780.4	BaO , $BaCO_3$, поверхностные фазы

Спектр иттрия $Y3d$ монокристалла $YBa_2Cu_3O_{6.8}$ не содержит существенных особенностей. Он состоит из двух полос, каждая из которых характеризует собой различные химические состояния иттрия. Полоса большой интенсивности Y_I с максимумом при 155.7 eV — это дублет $Y3d_{5/2,3/2}$ с величиной спин-орбитального расщепления 1.9 eV. Она определяется позицией иттрия в объеме фазы $Y123$. Вторая дублетная полоса Y_{II} с максимумом при 157.4 eV связана с соединениями на поверхности.

Прежде чем перейти к описанию спектров элементов осажденной пленки $Y123$, отметим, что на всех этапах эксперимента в обзорных спектрах пленки не обнаружены сигналы от элементов подложки $Ni-W$ и буферных слоев $YSZ + CeO_2$. Поэтому мы можем исключить вклады атомов подложки и буферных слоев в формирование обсуждаемых далее спектров элементов, входящих в состав пленки.

На рис. 4, *a, b* представлены РФЭ-спектры всех элементов фазы $Y123$, которые были получены непосредственно с поверхности исходной сверхпроводящей пленки $Y123$. При этом в первом случае (рис. 4, *a*) пучок был направлен перпендикулярно пленке, во втором случае (рис. 4, *b*) — под углом скольжения $\gamma = 15^\circ$. Эти эксперименты были необходимы для того, чтобы определить вклады объема и поверхности в формирование спектров.

Спектр $Ba3d_{5/2}$ пленки, как и в случае монокристалла, имеет две составляющие: Ba_I с энергией связи 777.7 eV и Ba_{II} с энергией связи 779.8 eV. Отношение интегральных интенсивностей Ba_I/Ba_{II} уменьшается от 0.4 (при нормальном падении пучка) до 0.2 (при угле скольжения $\gamma = 15^\circ$), т.е. низкоэнергетическая составляющая Ba_I связана с объемом пленки.

В спектре кислорода $O1s$ фиксируются четыре состояния: O_I (527.6 eV), $O_{I'}$ (528.8 eV), O_{II} (531 eV), O^* (532.8 eV). Низкоэнергетические компоненты O_I и $O_{I'}$ ведут себя аналогично компоненте Ba_I в спектре бария в зависимости от угла падения пучка; следовательно, они связаны с объемной фазой $Y123$. Возникает вопрос: с какими фазовыми состояниями связаны эти составляющие спектров? На основании данных, приведенных в таблице, можно утверждать, что пик кислорода O_I при 527.6 eV (рис. 4) связан с ортофазой, а именно с состоянием кислорода в плоскостях $Cu(1)-O$ с цепочками $Cu-O$, а пик $O_{I'}$ при 528.8 eV определяется состояниями кислорода

в плоскостях $Cu(2)-O$ тетрафазы. Пик Ba_I при 777.7 eV принадлежит ортофазе, а пик Ba_{II} при ~ 780 eV, связанный с тетрафазой, совпадает с интенсивной полосой от поверхности пленки.

В спектре меди $Cu2p_{3/2}$ поверхности пленки, как и в спектре монокристалла, наблюдается сателлитная структура в области энергий связи 940–945 eV, характеризующая сигнал от ионов Cu^{2+} с электронной конфигурацией $2p^53d^9$. Сигнал от ионов Cu^{2+} с конфигурацией $2p^53d^{10}L$ имеет энергию связи 934.5 eV и найден после разложения общего спектра $Cu2p_{3/2}$ на составляющие. Полагаем, что ионы Cu^{2+} свидетельствуют о присутствии богатой кислородом ортофазы. Наиболее интенсивный пик при энергии связи 932.6 eV соответствует сигналу от ионов Cu^+ .

Спектры иттрия $Y3d$ не имеют особенностей (ср. с рис. 3).

Чтобы проследить за изменением спектров по мере приближения к интерфейсу, было выполнено три серии измерений после последовательного механического удаления поверхностных слоев алмазным скребком.

На рис. 4, *c* приведены РФЭ-спектры основных элементов в объеме пленки $Y123$ после итоговой чистки скребком. Установлено, что в спектре $Ba3d_{5/2}$ отношение интегральных интенсивностей Ba_I/Ba_{II} составило 0.21, т.е. произошло значительное уменьшение интенсивности пика I (энергия связи 777.7 eV), который мы связываем с ортофазой. Это коррелирует с уменьшением отношения интенсивностей $O_I/O_{I'}$ в спектре кислорода $O1s$, которое составило 0.25. Вклад в общий спектр кислорода составляющих O_{II} и O^* , соответствующих поверхностным загрязнениям, в объеме пленки уменьшается, но не так сильно, как это было в случае монокристалла [16]. Большую интегральную интенсивность линий Ba и O , связанных с поверхностными формами (II), мы относим за счет мелкодисперсной структуры пленок, а именно за счет наличия в них большего количества внутренних поверхностей раздела — границ зерен. По мере удаления поверхностных слоев пленки в спектре $Cu2p_{3/2}$ уменьшается интенсивность сигнала от Cu^{2+} , сигнал от Cu^+ соответственно возрастает, что свидетельствует об уменьшении в глубине пленки $Y123$ доли ортофазы. Возникает вопрос: не связано ли такое изменение спектров с восстановлением меди под воздействием пучка? Мы не исключаем полностью такую

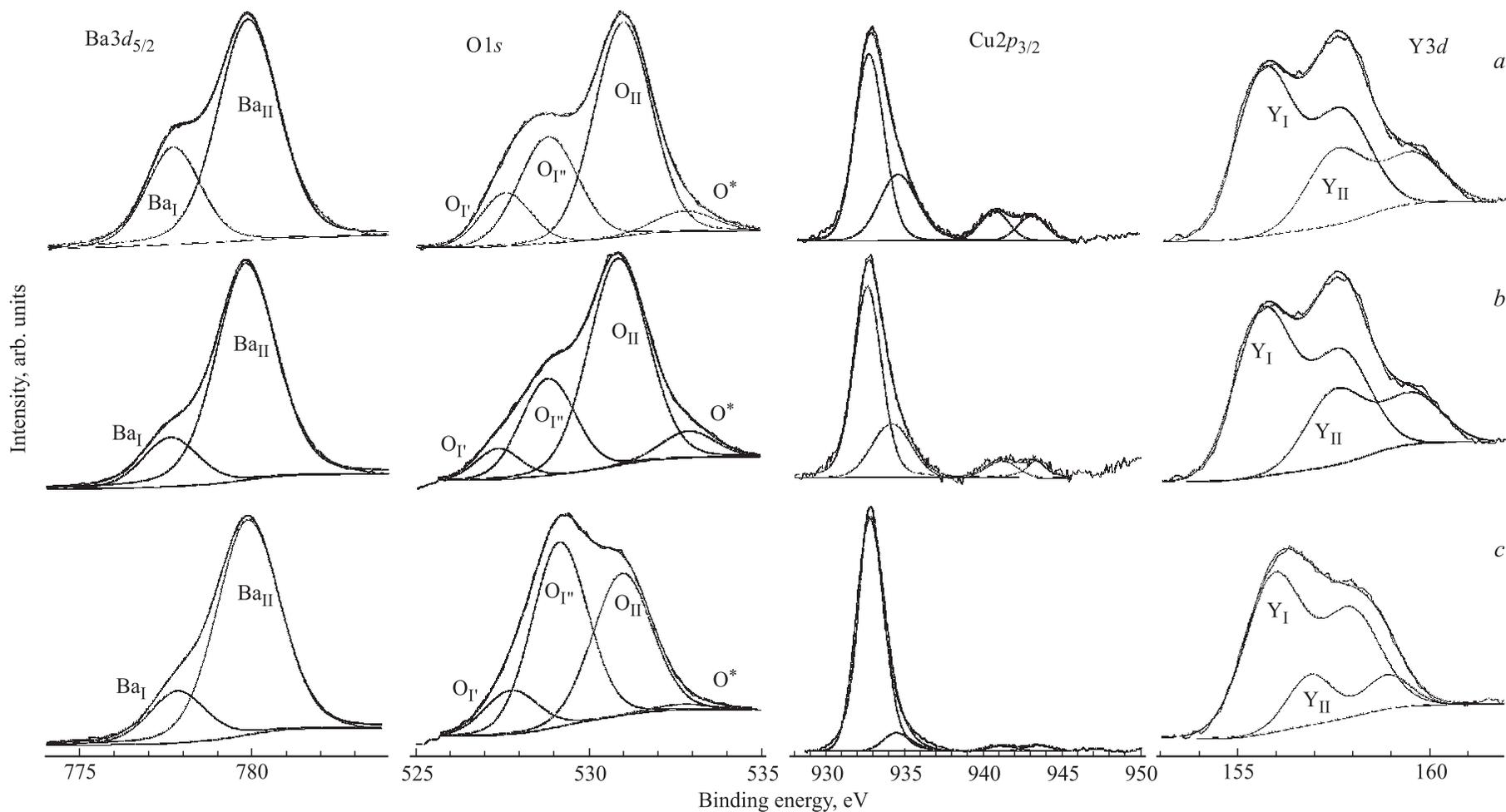


Рис. 4. РФЭ-спектры сверхпроводящей пленки $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. *a* — спектры, измеренные от исходной поверхности при нормальном падении пучка, *b* — спектры от исходной поверхности при угле между пучком и поверхностью 15° , *c* — спектры после итоговой механической чистки пленки, нормальное падение рентгеновского пучка.

возможность, но должны отметить, что действие пучка во всех опытах одинаково и не может повлиять на тенденцию изменения спектров при приближении к интерфейсу, поскольку толщина снимаемого скребком слоя каждый раз значительно превышала глубину анализа метода РФЭ-спектроскопии. В $Y3d$ -спектрах необычных изменений по мере удаления поверхностных слоев нет: интенсивность составляющей Y_1 , связанной со структурой $Y123$, возрастает. Таким образом, механическая чистка пленки $Y123$ приводила к последовательному уменьшению соотношения сигналов от орто- и тетрафаз в спектрах исследуемых компонентов. Спектры пленки после промежуточных стадий очистки в настоящей работе не приведены.

Таким образом, несмотря на высокую температуру сверхпроводящего перехода ($T_c = 86$ К, $\Delta T_c = 2$ К), в напыленной пленке $Y123$ имеется дефицит кислорода, и этот недостаток возрастает в направлении интерфейса. Так же как и в работе [5], мы полагаем, что причиной этого являются большие упругие напряжения, которые связаны с несоответствием решеток фаз, входящих в состав композиционного образца, и которые возрастают по направлению от поверхности к интерфейсу. Эти напряжения препятствуют диффузии кислорода на вакантные позиции в плоскостях $Cu(1)$ во время окислительного отжига, в результате чего уменьшается доля ортофазы. Возможно, эта особенность пленки, которая характерна, скорее, для фазы $Y123$ с изменяющимся зарядовым состоянием Cu и переходом ортофаза \rightarrow тетрафаза, может быть преодолена увеличением температуры и времени окислительного отжига либо уменьшением упругих напряжений.

4. Заключение

Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии исследованы толстые (600 nm) сверхпроводящие пленки $Y123$, напыленные методом лазерной абляции на текстурированные подложки $Ni-W$ с буферными слоями $YSZ + CeO_2$. Проведено сравнение $Va3d_{5/2}$ -, $O1s$ -, $Cu2p_{3/2}$ -, $Y3d$ -спектров пленки с соответствующими спектрами монокристалла $Y123$. Установлено, что в спектрах бария и кислорода в случае пленок $Y123$ сигналы, связанные с поверхностью, имеют большую интенсивность, чем в случае монокристалла, причем эти интенсивности слабо изменяются по мере удаления поверхностных слоев. Мы связываем этот факт с наличием в пленке благодаря ее мелкодисперсной структуре с размерами зерен 10–20 nm большого количества внутренних поверхностей раздела. РФЭ-спектры свидетельствуют об уменьшении концентрации орторомбической фазы $Y123$, соответствующем увеличению тетрагональной фазы и росте содержания ионов Cu^+ в направлении от поверхности пленки к интерфейсу за счет уменьшения содержания кислорода. В соответствии с [5] полагаем, что причиной этого являются большие упругие напряжения, которые нарастают от поверхности

к интерфейсу; они препятствуют диффузии кислорода во время окислительного отжига. В обзорных спектрах сверхпроводящей пленки $Y123$ сигналы от элементов подложки и буферных слоев не обнаружены.

Список литературы

- [1] Т.П. Криницина, С.В. Сударева, Ю.В. Блинова, Е.И. Кузнецова, Е.П. Романов, М.В. Дегтярев, О.В. Снигирев, Н.В. Порохов, Д.Н. Раков, Ю.Н. Белотелова. ФТТ **55**, 227 (2013).
- [2] P.N. Barnes, R.M. Nekkanti, T.J. Haugan, T.A. Campbell, N.A. Yust, J.M. Evans. Supercond. Sci. Technol. **17**, 957 (2004).
- [3] Ю.В. Блинова, В.Р. Галахов, М.В. Кузнецов, С.В. Сударева, А.С. Семенова, А.С. Шкварин. ФММ **111**, 376 (2011).
- [4] Н.М. Плакида. Высокотемпературные сверхпроводники. Международная программа образования, М. (1996). 288 с.
- [5] H.W. Seo, Q.Y. Chen, P. van der Heide, W.K. Chu. <http://arxiv.org/ftp/cond-mat/papers/0603/0603767>
- [6] G. Frank, C. Ziegler, W. Gopel. Phys. Rev. B **43**, 2828 (1991).
- [7] P. Paturi, H. Huhtinen, K. Laajalehto, R. Laiho. Supercond. Sci. Technol. **13**, 622 (2000).
- [8] P.N. Barnes, S. Mukhopadhyay, R. Nekkanti, T. Haugan, R. Biggers, I. Maartense. Adv. Cryog. Eng. **48B**, 614 (2002).
- [9] P.N. Barnes, S. Mukhopadhyay, T. Haugan, S. Krishnaswami, J.C. Tolliver, I. Maartense. IEEE Trans. Appl. Supercond. **13**, 3643 (2003).
- [10] P.P. Vemulakonda. Comparative characterization of superconducting thin films fabricated by different techniques. M.S. Eng. Thesis. Wright State University (2007). P. 84; https://etd.ohiolink.edu/ap:10:0:NO:10:P10_ACCESSION_NUM:wright1176576035
- [11] N. Nucker, J. Fink, J.C. Fuggle, P.J. Durham, W.M. Temmerman. Phys. Rev. B **37**, 5158 (1988).
- [12] G. van der Laan, C. Westra, C. Haas, G.A. Sawatsky. Phys. Rev. B **23**, 4369 (1981).
- [13] U. Welp, M. Grimsditch, S. Fleshler, W. Nessler, J. Downey, G.W. Crabtree, J. Guimpel. Phys. Rev. Lett. **69**, 2130 (1992).
- [14] B.W. Kang, A. Goyal, D.F. Lee, J.E. Mathis, E.D. Specht, P.M. Martin, D.M. Kroeger, M. Paranthaman, S. Sathya-murthy. J. Mater. Res. **17**, 1750 (2002).
- [15] S.R. Foltyn, Q.X. Jia, P.N. Arendt, L. Kinder, Y. Fan, J.F. Smith. Appl. Phys. Lett. **75**, 3692 (1999).
- [16] С.В. Сударева, М.В. Кузнецов, Е.И. Кузнецова, Ю.В. Блинова, Е.П. Романов, И.Б. Бобылев. ФММ **108**, 602 (2009).
- [17] C.R. Brundle, D.E. Fowler. Characterization Surf. Sci. Rep. **19**, 143 (1993).
- [18] X.D. Wu, A. Inam, M.S. Hegde, T. Venkatesan, C.C. Chang, E.W. Chase, B. Wilkens, J.M. Tarascon. Phys. Rev. B **38**, 9307 (1988).
- [19] A. Gauzzi, H.J. Mathieu, J.H. James, B. Kellett. Vacuum **41**, 870 (1990).
- [20] P. Srivastava, B.R. Sekhar, N.L. Saini, S.K. Sharma, K.B. Garg, B. Mercey, Ph. Lecoeur, H. Murray. Solid State Commun. **88**, 105 (1993).
- [21] R.P. Vasquez. J. Electron. Spectr. Rel. Phenom. **66**, 241 (1993).
- [22] Y. Fukuda, M. Nagoshi, T. Suzuki, Y. Namba, Y. Syono, M. Tachiki. Phys. Rev. B **39**, 11 494 (1989).
- [23] A. Hartmann, G.J. Russell, K.N.R. Taylor. Physica C **205**, 78 (1993).