

НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК УКРАИНЫ  
ИНСТИТУТ МЕТАЛЛОФИЗИКИ

На правах рукописи  
УДК 539.216.2

ШАПОВАЛОВ АНДРЕЙ ПЕТРОВИЧ

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ ПЛЕНОК  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+x}$ ,  
ПОЛУЧЕННЫХ ВЧ-МАГНЕТРОННЫМ МЕТОДОМ ОСАЖДЕНИЯ.

Специальность 01.04.07 - физика твердого тела.

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук.

Киев - 1994



00778678 (0)

Робота виконана в відділі №12 Інституту металлофізики НАН України.

Научні керівники : доктор фізико-математических наук  
 Э. М. РУДЕНКО,  
 кандидат фізико-математических наук  
 Ю.М. ВОГУСЛАВСКИЙ

Офіційні опоненти : доктор фіз.-мат.наук, професор  
 М.В. БЕЛОУС  
 доктор фіз.-мат.наук, професор  
 А.И. УСТИНОВ

Ведущая организация : Інститут кібернетики НАН України (г.Київ)

Защита состоится "27" июня 1994 г. в 14 часов на заседании Специализированного совета К 016.37.01 при Институте металлофизики НАН Украины по адресу: 252680, ГСП, г.Київ-142, пр. Вернадского, 36, ИМФ НАНУ.

Отзывы на автореферат в двух экземплярах, заверенные печатью учреждения, просим направлять по вышеуказанному адресу.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института металлофизики НАН Украины.

Автореферат разослан "25" мая 1994 г.

Ученый секретарь

Специализированного совета К 016.37.01

доктор физико-математических наук

О.П. ФЕДОРОВ

ЛНБ ім. В. Стефаніка  
 АН України

Актуальность темы. Последние несколько десятилетий сопровождаются стремительным развитием такой области физики, как физика тонких пленок. Значительный прогресс в области фундаментальных исследований механизма образования и роста тонких пленок в 60-х - 70-х годах связан с развитием полупроводниковой электроники. Открытие в конце 1986 - начале 1987 годов нового класса сверхпроводящих веществ с аномально высокой температурой перехода стимулировало значительный рост интереса к этим веществам как со стороны исследователей так и технологов. И по-видимому следующий значительный шаг в развитии физики тонких пленок будет связан с изучением роста пленок многокомпонентных анизотропных веществ, какими являются высоко-температурные сверхпроводники (ВТСП).

На основании проведенных исследований как в нашей стране так и за рубежом, наиболее перспективной областью применения сверхпроводников будет электроника. Предполагается создавать такие устройства с использованием тонкопленочной технологии. Однако от синтеза отдельных образцов пленок ВТСП до создания прецизионной технологии получения пленочных ВТСП структур с заданными свойствами предстоит пройти нелегкий путь. ВТСП материалы принадлежат к числу наиболее сложных веществ, изученных в физике твердого тела. Химические реакции в процессе синтеза этих многокомпонентных соединений приводят к тому, что получаемые образцы многофазны и имеют различные примеси.

Наиболее изученным из всех ВТСП материалов в настоящее время является соединение  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ . Прежде всего это связано с хорошей технологичностью этого соединения (то есть возможностью на данном этапе развития технологии создавать однофазные и однородные образцы). И хотя критическая температура  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$  ниже, чем в 5-ти компонентных ВТСП, максимальное значение критического сверхпроводящего тока в широких мостиках при температурах жидкого азота  $J_c(77\text{K}) \sim 10^7 \text{ A/cm}^2$  достигнуто в монокристаллических пленках  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ . Чрезвычайно малая длина когерентности, ярко выраженная анизотропия свойств ВТСП материалов определяет то, что удобным объектом как для фундаментальных исследований, так и для практических применений являются эпитаксиальные пленки ВТСП. При-

чем при эпитаксии желательнее получать пленки с заданной ориентацией осей анизотропной кристаллической ячейки.

Цель работы — изучение особенностей эпитаксиального роста пленок  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ , полученных ВЧ-магнетронным методом осаждения.

Достижение поставленной цели потребовало решения ряда задач:

1. Выбор и реализация методики осаждения эпитаксиальных пленок  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ .

2. Изучение двух режимов осаждения сложного оксида  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$  (молекулярного и атомарного).

3. Исследование микроструктуры и свойств  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$  пленок и установление взаимосвязи свойств и структуры.

4. Изучение фазовой устойчивости при росте эпитаксиальных пленок  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$  и исследование особенностей кристаллической структуры пленок полученных в условиях близких к неустойчивости фазы  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ .

5. Исследование ориентационных соотношений при эпитаксии анизотропного кристалла  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ .

Научная новизна работы определяется полученными впервые результатами, основные из которых :

1. При неаксиальном ВЧ-магнетронном осаждении граница между атомарным и молекулярным режимами осаждения смещается в сторону низких парциальных давлений кислорода за счет более высокой степени возбуждения плазмы по сравнению с ВЧ-диодным методом распыления.

2. В зависимости от режимов осаждения реализуются существенно различные механизмы роста пленок  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ : двумерный (при молекулярном осаждении) и квази-трехмерный (при атомарном).

3. При неаксиальном ВЧ-магнетронном распылении рост эпитаксиальных  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$  пленок с более совершенной структурой и лучшими электрофизическими свойствами осуществляется в условиях молекулярного режима осаждения.

4. Исследованы особенности структуры пленок  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$  вблизи линии устойчивости на  $P(\text{O}_2)$ - $T$  диаграмме. Показано, что эффект "аномального" увеличения параметра  $c$  в сверхпроводящих пленках  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$  связан с наличием кислородных вакансий в плоскости  $\text{Ba-O}$ .

5. Изучены влияния условий осаждения и неоднородности

подложки на ориентацию осей зерен эпитаксиальных пленок  $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ . Предложена модель зависимости ориентации зерен от размеров критических зародышей.

Научная и практическая ценность работы. Полученные научные результаты в данной диссертационной работе могут служить базисом создания технологии получения эпитаксиальных пленок  $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ , необходимой для развития криоэлектроники. Изучение закономерностей роста таких сложных соединений как  $YBa_2Cu_3O_{6+x}$  показывает необходимость развития теоретических представлений о процессах эпитаксиального роста. Так, учет анизотропии строения решетки  $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ , дает даже в самой простой модели роста объяснение закономерностей ориентации зерен пленки.

Научные положения, выносимые на защиту :

1. Показано, что при давлениях смеси ( $2Ar+O_2$ ) рабочего газа  $P > 0,1$  Торр в неаксиальной геометрии расположения мишени и подложки, при отсутствии значительной бомбардировки конденсата, скорость роста  $YBa_2Cu_3O_{6+x}$  эпитаксиальной пленки не зависит от температуры подложки.

2. В сверхпроводящих пленках  $YBa_2Cu_3O_{6+x}$  полученных при низких парциальных давлениях кислорода (вблизи линии устойчивости  $YBa_2Cu_3O_{6+x}$  на  $P(O_2)$ -T диаграмме) наблюдаются аномально высокие значения параметра  $\bar{c}$ . Данный эффект связывается с наличием вакансий кислорода в плоскостях Ba-O структуры  $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ .

3. Экспериментально исследованы  $\bar{c} \perp$  и  $\bar{c} \parallel$  моды роста  $YBa_2Cu_3O_{6+x}$  при эпитаксии на подложку (001) MgO. Установлено, что реализация  $\bar{c} \perp$  и  $\bar{c} \parallel$  моды роста определяется наряду с температурой подложки плотностью конденсируемых атомов и их подвижностью.

Апробация работы. Материалы диссертации докладывались на 3-м Всесоюзном совещании по высокотемпературной сверхпроводимости (Харьков, апрель 1991 г.), 6-й Международной конференции по сверхпроводимости (Братислава, ЧССР, июль 1991 г.), 3-й Международной конференции "Сверхпроводящая электроника" (Глазго, Англия, декабрь 1991), 5-й Украинской конференции "Физика и технология тонких пленок сложных полупроводников" (Ужгород, июль 1992), 14-й Международной конференции по криогенным материалам ICMS-14 (Киев, июль 1992), 5-м двухстороннем Германия-СНГ семина-

ре по ВТСП (Кластер Вантц, Германия, октябрь 1992), I-й Межгосударственной конференции "Материаловедение высокотемпературных сверхпроводников" (Харьков, апрель 1993), 4-й Межгосударственной конференции "Физика и технология тонких пленок" (Ивано-Франковск, май 1993), 16-ом семинаре по прикладной сверхпроводниковой электронике и биомагнетизму (Жукин, Киевская обл., июнь 1993), 20-й Международной конференции по низким температурам LT-20 (Орегон, США, июль 1993), 6-м трехстороннем Германия-Россия-Украина семинаре по ВТСП (Дубна, Россия, сентябрь 1993).

Публикации. Научные результаты, полученные в ходе исследований по теме диссертации, отражены в 18-ти публикациях, список которых приведен в конце автореферата.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, пяти глав с короткими выводами, заключения и списка цитируемой литературы. Диссертация изложена на 152 страницах машинописного текста, содержит рисунков - 55, таблиц - II, ссылок на работы отечественных и зарубежных авторов - 108.

## СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В первой главе представлен обзор литературы по исследованию взаимосвязи содержания кислорода структуры и свойств образцов  $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ , проанализированы модели эпитаксиального роста и представления о кристаллизации вещества. Обсуждены экспериментальные данные по получению и исследованию микроструктуры пленок  $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ .

Во второй главе "Методика эксперимента" описана оригинальная установка ВЧ-магнетронного распыления, изготовленная на базе установки ВУП-5. Приведены принципиальные схемы конструкций и параметры: катодного узла, согласующего устройства и нагревателя подложки. Даны рекомендации по контролю качества поверхности монокристаллических подложек и подготовки мишеней. Описаны методики контроля свойств и структуры полученных пленок.

В третьей главе представлены результаты исследований химического состава полученных пленок в зависимости от условий осаждения и геометрии расположения подложки и мишени. Химсостав пленок определялся электронно-зондовым анализом с помощью приставки

Link-640 к растровому микроскопу "Tesla". Результаты исследования химического состава пленок свидетельствуют о существенной корреляции геометрического расположения мишени и подложки и зависимости состава пленок от условий осаждения. Так, в аксиальной геометрии расположения подложки (т.е. подложка напротив мишени) наблюдается существенное смещение химсостава пленки в сторону Y-избыточного состава. Причем данная тенденция усиливается с увеличением температуры подложки, а также в местах подложки, которые находятся напротив зоны эрозии в мишени. Применение неаксиальной геометрии расположения подложки (т.е. расположение подложки вне телесного угла  $\theta \sim 90^\circ$  по отношению к нормали подложки) позволяет существенно снизить отклонения химического состава пленок (сохранение стехиометрического соотношения компонент с точностью до 7%). Наблюдается систематическое увеличение содержания Ba при уменьшении давления рабочего газа, а также уменьшение содержания Cu с увеличением температуры.

Сопоставление полученных данных свидетельствует, что основным механизмом изменения химического состава пленки  $YBa_2Cu_3O_{6+x}$  является реиспарение компонент, а не переспыление вследствие бомбардировки. Для анализа конденсации в условиях интенсивной бомбардировки можно воспользоваться моделью конденсации, предложенной в [8].

При осаждении пленок сложных оксидов существенным фактором, влияющим на структуру и свойства пленок, является режим осаждения частиц. Так согласно работ В. М. Мухортова и др. (см. ссылки в [2]) в зависимости от давления рабочего газа и расстояния мишень-подложка возможна реализация двух режимов осаждения пленок сложных систем-атомарный и молекулярный. Характерной особенностью молекулярного режима осаждения пленок  $YBa_2Cu_3O_{6+x}$  (впрочем как и других сложных оксидов) являлось увеличение скорости осаждения с ростом температуры подложки. В противоположность этому при атомарном режиме осаждения скорость роста уменьшалась при увеличении температуры подложки. Заметим, что данная особенность молекулярного режима осаждения сложных оксидов (рост скорости осаждения с температурой подложки) была присуща аксиальному расположению подложки, когда возможна существенная бомбардировка конденсата. Для проверки возможности реализации двух режимов (атомарного и моле-

кулярного) осаждения была изучена зависимость скорости роста пленок от температуры при разных давлениях. В отличие от ВЧ-диодного метода осаждения при ВЧ-магнетронном методе переход от атомарного механизма к молекулярному реализуется при более низких парциальных давлениях кислорода 0,1-0,3 Торр [5], что является следствием более высокой эффективности возбуждения плазмы при магнетронном распылении. Существенное различие в зависимости скорости осаждения от температуры в молекулярном режиме осаждения при неаксиальном ВЧ-магнетронном методе от случая аксиального ВЧ-диодного осаждения состоит в постоянстве скорости роста пленок  $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ . Это различие является следствием отсутствия бомбардировки в случае неаксиальной геометрии распыления.

Изучение микроструктуры пленок, полученных при различных давлениях свидетельствовало о существенных различиях в механизмах роста при атомарном и молекулярном режимах осаждения пленок. Микроструктура пленок изучалась при помощи просвечивающей электронной микроскопии на приборе Philips CM-30, а растровая микроскопия на JEM 2000 FX. У  $YBa_2Cu_3O_{6+x}$  пленки полученных при низких давлениях микроструктура характеризовалась четко выраженной зернистой структурой, при увеличении давления рабочего газа границы зерен были вырезаны только в случае ортогональной разориентации зерен. При высоких давлениях осаждающиеся молекулы имеют термализованные энергии и, относительно низкую подвижность, реализуется двумерный механизм роста пленки  $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ . При низких давлениях рост пленки происходит при интенсивном потоке высокоэнергетичных подвижных атомов. Увеличение подвижности атомов приводит к дальнейшей корреляционной длине, и возможности квази-трехмерного процесса роста (то есть возможности зародышеобразования на всех стадиях роста) напряжения в пленке могут релаксировать путем разворотов зерен.

Проводились исследования электрофизических свойств пленок. Понижение давления ведет к ухудшению сверхпроводящих свойств образцов. Вместе с тем как критический ток, так и критическая температура остаются достаточно высокими. ( $J_c(4,2K) \sim 10^5$ ,  $T_c \sim 85K$ ). Во всем диапазоне исследуемых давлений ширина сверхпроводящего перехода не превышала 5-6 К, заметное уменьшение ширины сверхпроводящего перехода наблюдалось только при давлениях больше  $10^{-1}$  Торр. Проводились СВЧ-измерения образцов [5,6]. Ширина перехода в сверх-

хпроводящее состояние  $\Delta T$  в СВЧ-диапазоне существенно больше, чем на постоянном токе, а величина остаточного сопротивления в сверхпроводящем состоянии  $R_{\approx 0}$  во всем диапазоне измеренных частот существенно меньше, чем у меди и при температуре  $T=10$  К на частоте 135 ГГц составляет всего  $R_{\approx 0} \sim 60$  мОм.

В четвертой главе приведены результаты исследований кристаллической структуры пленок в зависимости от парциального давления кислорода при осаждении. Для равновесных образцов системы  $YBa_2Cu_3O_{8+x}$  наблюдается строгая корреляция между содержанием кислорода  $x$ , значением критической температуры  $T_C$  и величиной параметра  $\bar{c}$  кристаллической структуры. Однако, как показал целый ряд работ, в том числе и наших [2, 7, 10] данная зависимость может нарушаться для пленочных образцов. А именно при синтезе пленок  $YBa_2Cu_3O_x$  при низких парциальных давлениях кислорода возможно получение сверхпроводящих пленок с  $T_C \sim 80$  К с аномально высоким значением параметра  $\bar{c}$  вплоть до значений 11,82 Å. Были предложены различные объяснения данного явления. А именно, что данный эффект связан со следующими структурными особенностями:

1. недостатком кислорода в цепочках Cu-O;
2. напряженным состоянием зерен YBCO пленки;
3. катионным беспорядком;
4. дефицитом в кислородной подрешетке в целом.

Для проверки первой гипотезы, проводились эксперименты по низкотемпературному отжигу, как в атмосфере кислорода, так и в вакууме с одновременным контролем сверхпроводящих свойств. Сравнивая поведение во время отжига образцов, приготовленных при разных парциальных давлениях кислорода, можно заключить, что как и нормальные, так и "аномальные" (то есть пленки с увеличенным параметром  $\bar{c}$ ) насыщены кислородом в цепочках CuO. Так как дополнительный отжиг в кислороде не приводит к изменению ни параметра  $\bar{c}$ , ни критической температуры  $T_C$ . Вакуумный отжиг  $P \sim 10^{-3}$  Торр выводит кислород из цепочек и приводит к увеличению параметра  $\bar{c}$ , также в обоих случаях, причем изменения параметра  $\bar{c}$  близки  $\Delta c \sim 0,12$  Å. Таким образом, кислородный дефицит в цепочках CuO не может объяснить наблюдаемое увеличение параметра  $\bar{c}$ .

Исходя из гипотезы увеличения параметра  $\bar{c}$  вследствие напряженного состояния в пленке следовало ожидать зависимости парамет-

ра  $\bar{c}$  как от толщины так и от материала подложки. Однако величина параметра  $\bar{c}$  была одинакова для пленок различной толщины, в зависела только от давления кислорода при осаждении. Исследования, выполненные на различных подложках также показали наличие эффекта увеличения параметра  $\bar{c}$ . Из этого следует, что напряжения в пленках не играют определяющей роли на эффекте.

Для более тщательной проверки третьей и четвертой гипотезы были проведены исследования структуры пленок с увеличенным параметром методами комбинационного рассеяния света (КРС) и рентгенографии. Важную информацию о дефектах кристаллической структуры можно получить из анализа интегральных интенсивностей рентгеновских рефлексов. Для этого рассчитывались интегральные интенсивности  $I_{00l}$  базальных рефлексов для моделей структуры с различными вариантами дефектов [11]:

- 1) неупорядоченное расположение атомов Y и Ba,
- 2) дефицит Ba,
- 3) дефицит кислорода в BaO-плоскости.

Изменение интенсивностей (00L) рефлексов для различных вариантов катионного беспорядка не согласуется с экспериментально наблюдаемыми значениями интегральных интенсивностей базальных рефлексов. Модель с вакансиями кислорода в BaO-плоскости лучше других согласуется с экспериментом (поведение пиков  $I_{001}$  и  $I_{004}$ ).

Анализ КРС спектров образцов [9,12], полученных при различных давлениях осаждения, также согласуется с предлагаемой нами моделью структуры аномальных пленок (наличие вакансиями кислорода в BaO-плоскости). При понижении рабочего давления до 30 мТорр в КРС спектре появляются слабые линии 190 и 230  $\text{см}^{-1}$  и широкая полоса в диапазоне 520-650  $\text{см}^{-1}$  с двумя пиками на 530 и 590  $\text{см}^{-1}$ . В спектре при давлении 10 мТорр интенсивность этих "посторонних" линий увеличивается и становится невидимой линия 450  $\text{см}^{-1}$ , что можно объяснить уменьшением отношения сигнал/шум. Интенсивность, ширина и положение линий 120, 150, 335  $\text{см}^{-1}$  остается неизменным, что свидетельствует о сохранении упорядочения атомов меди, бария и кислорода в плоскости  $\text{CuO}_2$ . Смягчение линии 500  $\text{см}^{-1}$  в КРС спектре Ic при давлении 10 мТорр до 494  $\text{см}^{-1}$  свидетельствует о том, что содержание кислорода составляет ~6,9.

Термодинамическая оценка [7] соотношения между числом вака-

нсий кислорода в различных позициях элементарной ячейки  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$  свидетельствует о том, что наряду с возможностью образования большого числа вакансий цепочечного кислорода (вплоть до 100%), в структуре  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$  возможно наличие ~1% вакансий мостикового кислорода, при этом образование вакансий кислорода в плоскости  $\text{CuO}_2$  маловероятно.

Эпитаксиальные пленки  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ , полученные при низких парциальных давлениях кислорода ( $P(\text{O}_2) < 10^{-2}$  Торр), характеризовались не только увеличенным параметром  $\bar{c}$ , но и наличием включений примесных фаз [15]. Сопоставление рентгенограмм со структурными данными Ba-избыточных фаз ( $\text{YBa}_3\text{Cu}_2\text{O}_{6,5+\delta}$ ,  $\text{YBa}_4\text{Cu}_3\text{O}_{6,5+\delta}$ ,  $\text{Y}_3\text{Ba}_3\text{Cu}_5\text{O}_{20}$ ,  $\text{YBa}_5\text{Cu}_2\text{O}_{6,5+\delta}$ ) не позволяет однозначно охарактеризовать примесную фазу. Скорее ситуация такова, что в пленке присутствует несколько фаз. Анализируя условия осаждения при которых осуществляется конкурентный рост Ba-избыточных фаз можно сделать вывод, что рост примесных фаз осуществляется вблизи границы устойчивости перовскитной структуры  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$  при парциальных давлениях кислорода меньше 10 м Торр.

В пятой главе приведены результаты исследований ориентационных соотношений при эпитаксии  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$  пленок. При исследовании структуры [17,18] поперечного сечения пленок  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$  с помощью просвечивающей высокоразрешающей электронной микроскопии, выполненной на микроскопе Philips CM30, было установлено :

1. При условиях осаждения  $T_s = 720^\circ\text{C}$ ,  $P = 0,1 - 0,005$  Торр формируются преимущественно  $\bar{c} \perp$  ориентированные пленки на всю толщину (максимальная толщина исследуемых пленок составляла 0,6 мкм).

2. В условиях преимущественного  $\bar{c} \perp$  роста пленки в целом на неоднородностях подложки ( микровключения примесных фаз и микровыколы подложки) могут вырастать зерна  $\bar{c} \parallel$  ориентации.

3. Для смены ориентации от  $\bar{c} \perp$  к  $\bar{c} \parallel$  необходимо как понижение температуры подложки до  $620^\circ\text{C}$ , так и снижение давления до 0,005 Торр.

Кинетику роста такого сложного соединения как  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$  необходимо рассматривать как сложный процесс упорядочения, проходящий поэтапно. Нам представляется, что лимитирующим фактором эпитаксии  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$  в обеих  $\bar{c} \perp$  и  $\bar{c} \parallel$  модах роста, будут стадии установления химических связей в ячейке и встраивание ячейки

в зародыш. Элементарным кирпичиком, встраивающимся в кристалл, будем рассматривать элементарную ячейку  $YBa_2Cu_3O_{8+x}$ . Анизотропия строения ячейки, вытянутость вдоль оси  $\bar{c}$ , должна приводить к анизотропии скоростей роста вдоль и поперек оси  $\bar{c}$ . Учет сложности химического состава и анизотропии элементарной ячейки  $YBa_2Cu_3O_{8+x}$ , можно произвести, если рассматривать образование критического зародыша путем присоединения элементарных ячеек, состоящих из 12 атомов, вдоль плоскостей  $\bar{c}a, \bar{c}b$ .

Качественное сравнение энергий зародышей различной конфигурации можно произвести по таким критериям [18]: а) минимальной свободной поверхности зародыша, б) увеличения поверхности сопряжения зародыша с подложкой, в) минимальные напряжения в ячейке  $YBa_2Cu_3O_{8+x}$ , вызванные сопряжением зародыша с подложкой. Зародыши с меньшей свободной энергией будут преобладать. Рассмотрение соотношения энергий зародышей с учетом первых двух критериев приводит к следующему результату: если критический зародыш состоит из одной ячейки, то преимущественной будет  $\bar{c}||$  мода роста, а при увеличении размера критического зародыша до 9 ячеек энергии зародышей  $\bar{c}\perp$  и  $\bar{c}||$  будут равны. Учет деформационных напряжений, возникающих всегда при сопряжении  $\bar{c}||$  зародыша, позволяет определить энергетическую выгодность  $\bar{c}\perp$  зародыша при размерах зародыша  $YBa_2Cu_3O_{8+x}$ , превышающем 9 ячеек. Приведенное выше рассмотрение позволяет сформулировать простой качественный критерий ориентации  $YBa_2Cu_3O_{8+x}$  пленок. Если осаждение идет в условиях, когда размер критического зародыша близок к минимальному (одна или несколько ячеек  $YBa_2Cu_3O_{8+x}$ ), то реализуется  $\bar{c}||$  мода роста, если размер критического зародыша увеличивается до десятка ячеек или еще больше, то преобладающей станет  $\bar{c}\perp$  мода роста.

Представлены результаты исследований микроструктуры пленок  $YBa_2Cu_3O_{8+x}$  на ступеньках подложки [16]. Мода роста пленки на ступеньках подложки зависит от соотношения между геометрическими параметрами ступеньки  $l$  и параметром кристаллизации пленки  $d$ , который определяется условиями осаждения. Можно выделить моду роста пленки на маленьких ступеньках  $l < d$ , когда влияния ступеньки мало. При условии  $l > d$  реализуется рост пленок на ступеньке аналогичный росту пленки на скошенной поверхности подложки. При этом ориентация пленки определяет угол наклона ступеньки.

Основные результаты и выводы сформулированы в заключении работы.

1. Рост эпитаксиальных пленок  $YBa_2Cu_3O_{6+x}$  с наиболее совершенной структурой и лучшими сверхпроводящими свойствами происходит при давлениях больше 0,1 Торр в условиях молекулярного режима осаждения.

2. В зависимости от давления осаждения возможна реализация двух механизмов роста. При высоких давлениях (молекулярный режим осаждения) реализуется двумерный механизм роста пленки  $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ . При низких давлениях (атомарный режим осаждения) рост пленки происходит при интенсивном потоке высокоэнергетичных подвижных атомов. Увеличение подвижности атомов приводит к дальнейшей корреляционной длине, и возможности квази-трехмерного механизма роста.

3. Установлено, что при синтезе эпитаксиальных пленок  $YBa_2Cu_3O_{6+x}$  при низких парциальных давлениях кислорода, полученные пленки обнаруживают хорошие сверхпроводящие свойства  $T_c \sim 82$  К,  $\Delta T \sim 3-5$  К, однако имеют "аномально" высокие значения параметра  $\bar{c} = 11,82 \text{ \AA}$ . Данная структура стабильна при отжиге вплоть до температур  $T \sim 800^\circ\text{C}$ . На основании исследований структуры методиками рентгенографии и КРС предложена модель структуры "аномальных" пленок, характеризуемая наличием кислородных вакансий в плоскости Ba-O решетки  $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ .

4. При низких парциальных давлениях кислорода ( $P(O_2) < 10 \text{ mTorr}$ ) из стехиометрического  $YBa_2Cu_3O_{6+x}$  состава конденсата происходит конкурентный эпитаксиальный рост  $YBa_2Cu_3O_{6+x}$  и Ba-избыточных фаз системы Y-Ba-Cu-O (с преобладанием фазы  $Y_3Ba_8Cu_{18}O_{18}$ ).

5. Экспериментально исследованы  $\bar{c} \perp$  и  $\bar{c} \parallel$  моды роста  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  при эпитаксии на подложку (001)  $MgO$ . Установлено, что локальные неоднородности подложки, такие как микровыколы или микровключения примесных фаз способствуют  $\bar{c} \parallel$  моде роста. Показано, что реализация  $\bar{c} \perp$  и  $\bar{c} \parallel$  моды роста вряду с температурой управляется и эффективным пересыщением, определяемым плотностью атомов и их подвижностью.

Основные результаты диссертации опубликованы в работах :

1. Шаповалов А.П., Богуславский Ю.М., Козийчук С.А. и др. Рост, структура и свойства эпитаксиальных пленок  $YBa_2Cu_3O_{6+x}$  полученных ВЧ-магнетронным неаксиальным методом осаждения. - В сб. "Матер. 3-го Всесоюз. совещ. по ВТСП", Харьков, 1991, т.4, с.114.
2. Boguslavskij Y.M., Shapovalov A.P.  $YBaCuO$  epitaxial films prepared by RF magnetron sputtering deposition mechanisms, structure and superconducting properties. - Supercon.S&T, 1991, v.4, p.149.
3. Shapovalov A.P., Rudenko E.M., Boguslavskij Y.M. Growth, structure and properties of  $YBaCuO$  epitaxial films. - Proceed. of 6th Conf. of Weak Supercon., 1991, Bratislava, p.133.
4. Богуславский Ю.М., Шаповалов А.П., Козийчук С.А. и др. Рост и свойства эпитаксиальных пленок  $YBa_2Cu_3O_x$  с неравновесной структурой. - СВТХ, 1991, т.4, №9, с.1790.
5. Boguslavskij Y.M., Shapovalov A.P., Pustyl'nik O.D. et al. Growth mechanisms, structure and superconducting properties of  $YBaCuO$  stoichiometric epitaxial films. - Proceed. of 3d Conf. Supercond. Electron., Glasgow, UK, 1991, p.171.
6. Войновский И.В., Пустыльник О.Д., Богуславский Ю.М., Шаповалов А.П. Поверхностный импеданс эпитаксиальных пленок  $YBaCuO$  в коротко волновой части миллиметрового диапазона. - СВТХ, 1992, №5, с.850.
7. Shapovalov A.P., Boguslavskij Y.M., Ruban A.I. et al. Oxygen lattice disorder in  $YBa_2Cu_3O_x$  epitaxial films with enlarged c-axis lattice parameter. - Supercon.S & T, 1992, v.5, p.283.
8. Шаповалов А.П., Жуков А.П., Богуславский Ю.М., Руденко Э.М. Рост пленок в условиях интенсивной бомбардировки конденсата высокоэнергетическими частицами плазмы. - В кн. "Матер. 5 Украин. конф. "Физика и технология тонких пленок", Ужгород, 1992, с.188.
9. Шаповалов А.П., Богуславский Ю.М., Рубан А.И. Исследование влияния давления кислорода при осаждении на строение решетки тонких пленок  $YBaCuO$  методом комбинационного рассеяния света. - В кн. "Матер. 5 Украин. конф. "Физика и технология тонких пленок", Ужгород, 1992, с.195.
10. Немошкаленко В.В., Руденко Э.М., Шаповалов А.П. и др. Кристаллическая и электронная структура сверхпроводящих пленок с аномальным параметром  $c$  элементарной ячейки. - Металлофизика, 1992,

т.14, №3, с.12.

11. Shapovalov A.P., Boguslavskij Y.M., Svetchnikov V.L. et al. Growth mechanisms of YBaCuO epitaxial films prepared by off-axis RF-magnetron sputtering.- *Proced. 14th ICEC & ICMC, Kiev, 1992, p.136.*
12. Shapovalov A.P., Ruban A.I., Boguslavskij Yu.M. et al Crystal structure of epitaxial YBCO films prepared on (001) MgO substrate at low oxygen partial pressures.- *Cryog., 1992, v.32, p.608.*
13. Rudenko E.M., Shapovalov A.P., Svetchnikov V.L. Investigation of the  $YBa_2Cu_3O_x$  film structure with c-axis and b-axis grain orientation.- *Proced. of the 5th German-CIS bilateral seminar on HTSC, Kloster Banz, Germany, 1992, p.64.*
14. Шаповалов А.П., Руденко Э.М., Свечников В.Л. Влияние условий осаждения и неоднородности подложки на ориентационные соотношения при эпитаксии  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  пленок на подложках (001) MgO.- В кн. "Матер. 4-ой Межгосуд. конф. по физике и технологии тонких пленок", Ивано-Франковск, 1993, т.2, с.242.
15. Шаповалов А.П., Мельников В.С., Сидоров М.В. Особенности эпитаксии  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  пленок при низких парциальных давлениях кислорода.- В кн. "Матер. I-ой Межгосуд. конф. "Материаловедение высокотемпературных сверхпроводников", Харьков, 1993, т.4, с.55.
16. Shapovalov A.P., Rudenko E.M., Svetchnikov V.L.  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  film structure at surface step on MgO substrates.- *Proced. 6th Tril. German-Russian-Ukrain. sem. on HTSC, Dubna, Russia, 1993, p.76.*
17. Shapovalov A.P., Svetchnikov V.L., Zandbergen H.W. et al. Orientation of  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  thin film grown on MgO substrate.- *Proced. of Inter. Confer. IT-20, Oregon, US, 1993, p.136.*
18. Шаповалов А.П., Руденко Э.М., Свечников В.Л. Влияние условий осаждения и неоднородности подложки на ориентационные соотношения при эпитаксии  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  пленок на подложках (001) MgO.- *Металлофизика, 1993, т.15, № 8, с.71.*

ЛНБ ім. В. Стефаника  
АН України

Шаповалов

А.П. Шаповалов

Подписано в печать 17.05.94 г Формат 60x84/16

Бумага писчая. Усл. печ. л. 1,0. Тираж 100 экз. Заказ № 636

Отпечатано ЦУОН ГНПП "Плодаинконсерв" г. Киев, Саксаганского, 1

AB 30.40  
**AB 30.408**