

На правах рукописи

БОЙЦОВА ОЛЬГА ВЛАДИМИРОВНА

**СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ  
НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ СВЕРХПРОВОДНИКА**



АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Специальность 02.00.21 – химия твердого тела

Москва – 2010

Работа выполнена на Факультете наук о материалах и кафедре неорганической химии Химического факультета Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова.

Научный руководитель:

доктор химических наук  
профессор  
**Кауль Андрей Рафаилович**

Официальные оппоненты:

доктор технических наук  
**Михайлов Борис Петрович**  
Институт металлургии и  
материаловедения им. А.А. Байкова РАН

доктор химических наук  
доктор физико-математических наук  
**Ховив Александр Михайлович**  
Воронежский  
государственный университет

Ведущая организация:

**Институт физической химии и электрохимии  
им. А.Н.Фрумкина РАН**

Защита состоится “26” марта 2010 года в 16 часов 00 мин. на заседании диссертационного совета Д 501.002.05 по химическим и физико-математическим наукам при Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова по адресу: 119991, Москва, Ленинские Горы, дом 1, МГУ, Лабораторный корпус Б (строение 73), Факультет наук о материалах, аудитория 235.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке химического факультета  
МГУ имени М.В. Ломоносова

Автореферат разослан “26” февраля 2010 года

Ученый секретарь  
Диссертационного совета Д 501.002.05  
кандидат химических наук



Еремина Е.А.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность темы.

Последние 5 лет уже столетней истории развития сверхпроводимости ознаменовались освоением технологии длинномерных проводов, в которых токонесящим сверхпроводящим слоем является тонкая пленка высокотемпературного сверхпроводника  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  (YBCO). Эти материалы, получившие название ВТСП-проводов *второго поколения* [1], представляют огромный интерес для электротехники и электроэнергетики, поскольку уже доказали свою эффективность при передаче электроэнергии по сверхпроводящим кабелям, при создании моторов, генераторов, токоограничителей и другого электротехнического оборудования. Сейчас уже очевидно, что создание инфраструктуры сверхпроводниковых электроэнергетических устройств, работающих при температуре жидкого азота (77К), приведет к огромной экономии средств и энергии. Эффективность применения ВТСП-проводов второго поколения в вышеперечисленных и многих других устройствах напрямую зависит от плотности критического тока ( $j_c$ ), характеризующей сверхпроводник, и ее устойчивости в магнитном поле  $H$ . Высокие значения  $j_c$ , присущие гетероэпитаксиальным тонким пленкам  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ , являются следствием двух обстоятельств: 1) их структура практически представляет собой мозаичный монокристалл с небольшими углами относительной разориентации соседних зерен, что исключает появление т.н. «слабых связей», сильно ограничивающих  $j_c$  (этим отличается неориентированная керамика ВТСП) и 2) в их структуре присутствует большое количество неравновесных дефектов – дислокаций несоответствия, дефектов упаковки, антиструктурных дефектов, образующихся при росте пленок и способствующих пиннингу магнитных вихрей. Однако, число дефектов, усиливающих пиннинг, может быть увеличено искусственным образом, например, при облучении пленок потоками ионов высокой энергии или внедрении высокодисперсных несверхпроводящих включений, не разрушающих связности сверхпроводящих плоскостей эпитаксиальной пленки. Это последнее направление чрезвычайно важно для практической реализации ВТСП-проводов, способных «работать» в высоких магнитных полях. С другой стороны, введение инородных примесей существенно влияет на кристаллизацию и свойства пленок  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ , но физико-химические механизмы и эффекты этого влияния в начале данной работы не были изучены в достаточной степени. Т.о. предпринятое нами исследование имеет высокую актуальность.

В связи с этим целью настоящей работы была разработка способов увеличения плотности критического тока в тонких пленках ВТСП  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  путем формирования в них нановключений несверхпроводящих фаз, образующих центры пиннинга.

Для достижения указанной цели решались следующие задачи:

1. Поиск оптимальных условий получения пленок YBCO методом химического осаждения из пара металл-органических соединений (MOCVD).
2. Выбор материалов включений, потенциально способных повысить плотность критического тока: анализ их химической совместимости со сверхпроводником и анализ возможных эпитаксиальных соотношений.
3. Получение композитных материалов на основе пленок YBCO на монокристаллических перовскитных подложках.
4. Исследование микроструктуры и ориентации сверхпроводящей матрицы композита.
5. Исследование морфологии включений и ориентационных отношений матрица/включение.

6. Изучение комплекса магнитных и резистивных свойств (температура сверхпроводящего перехода, температурные зависимости восприимчивости и электросопротивления, полевые зависимости  $j_c$ ) композитных плёнок с различными включениями.
7. Установление взаимосвязи состава, структуры и сверхпроводящих свойств тонкопленочных композитов.

**Научная новизна может быть сформулирована в виде следующих положений, выносимых на защиту:**

1. Разработан и оптимизирован МОСVD-синтез тонких плёнок  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  высокого текстурного совершенства, содержащих различные эпитаксиальные включения нанометрового размера.
2. Впервые в качестве пиннирующих включений в сверхпроводящем пленочном композите, полученном методом химического осаждения из пара, использован  $BaCeO_3$ .
3. Показано, что включения всех изученных видов находятся внутри матрицы в напряженном состоянии, причем эти напряжения возникают в результате сжатия сверхпроводящей матрицы вдоль  $c$ -направления при ее насыщении кислородом.
4. Впервые обнаружен эффект резкого снижения концентрации  $a$ -ориентированных кристаллитов  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  в  $c$ -ориентированной матрице сверхпроводника при введении включений  $Y_2O_3$  и объяснен механизм этого явления.
5. Установлены оптимальные количества включений, необходимые для эффективного повышения плотности критического тока и его устойчивости в магнитных полях.

**Практическая значимость.**

Все утверждения, характеризующие научную новизну работы, имеют одновременно и практическую значимость, поскольку фундаментально обосновывают составы и режимы получения сверхпроводящих пленочных композитов на основе  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  на технических поликристаллических подложках – металлических лентах в технологии ВТСП-проводов второго поколения.

Результаты работы составили основу отчетов по международному проекту РФФИ 07-03-92115-ГФЕН\_а «Новые синтетические подходы к улучшению функциональных свойств высокотемпературных сверхпроводящих материалов».

Работа выполнена при финансовой поддержке ЗАО «СуперОкс». Частично работа была поддержана также фондами РФФИ (07-03-92115а), НО «Глобальная энергия» (МГ-2009.04.5) и фондом содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере по программе «У.М.Н.И.К» (6206р/8525).

**Личный вклад автора** заключается в разработке и осуществлении синтеза тонкопленочных сверхпроводящих материалов на основе  $YBaCuO$ , выполнении анализа пленок, исследовании структуры и свойств полученных материалов. Автор самостоятельно проводил резистивные измерения, самостоятельно интерпретировал и количественно обрабатывал результаты рентгеновской дифракции, Резерфордского обратного рассеяния, Рамановской спектроскопии, сканирующей электронной и просвечивающей электронной микроскопии, а также результаты магнитометрии при изучении физических свойств нанокompозитов.

**Публикации и апробация работы.** По материалам диссертационной работы опубликовано 19 работ, в том числе в 3 статьях в российских и зарубежных научных

журналах и тезисах 16 докладов, представленных на международных и всероссийских научных конференциях.

Результаты работы доложены на школах-семинарах «Актуальные проблемы современного неорганического материаловедения», Звенигород (2006, 2008), Международных конференциях студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов», Москва (2008, 2009); Всероссийской конференции «Химия твердого тела и функциональных материалов», Екатеринбург (2008); 3-й международной конференции «Фундаментальные проблемы ВТСП», Звенигород (2008); 8-й международной конференции «Solid State Chemistry», Братислава, Словакия (2008); Международных конференциях «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества», Суздаль (2008); «FMMN'2008», Харьков, Украина (2008); «MISM», Москва (2008); 4-ой Всероссийской конференции «Химия поверхности и нанотехнологии», Хилово (2009); 12-й международной конференции «Физика и технология тонких пленок и наносистем», Ивано-Фарнковск, Украина (2009); Международном форуме по нанотехнологиям, Москва (2008, 2009); Международных конференциях «EUCAS-2009», Дрезден, Германия (2009); «E-MRS 2009 Spring Meeting», Страсбург, Франция (2009); «CVD-17/EuroCVD-17», Вена, Австрия (2009).

**Объем и структура работы.** Диссертационная работа изложена на 128 страницах машинописного текста, иллюстрирована 99 рисунками и 6 таблицами. Список цитируемой литературы содержит 141 наименование. Работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, результатов и их обсуждения, выводов, списка цитируемой литературы.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

### ВВЕДЕНИЕ

Кратко обоснована актуальность темы и цель представленной работы, показана научная новизна и практическая значимость исследования.

### ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

В обзоре литературы рассмотрены основные представления о повышении токонесущей способности пленок ВТСП за счет пиннинга. Описаны структура и свойства  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  в сравнении с другими ВТСП-соединениями. Особое внимание уделено рассмотрению условий и общих закономерностей роста композитов на основе  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  в виде тонких пленок, а также физическим процессам, происходящим в материале при пиннинге, описаны особенности микроструктуры и возможные искусственные центры, позволяющие реализовывать эффект пиннинга. Изложены данные, известные на момент начала данной работы, по различным материалам, которые потенциально могут быть искусственными центрами пиннинга. В заключении сформулированы основные нерешенные проблемы в этой области и поставлены задачи исследования.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

#### *Синтез тонкопленочных нанокompозитов на основе $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$*

Осаждение пленок  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  и нанокompозитов осуществляли методом MOCVD в установке с единым источником паров прекурсоров. В качестве последних использовались дипивалоилметанаты  $Cu(thd)_2$ ,  $Y(thd)_3$  (Hthd - 2,2,6,6-тетраметилгептандионат-3,5), а также аддукт дипивалоилметаната бария с орто-фенантролином  $Ba(thd)_2 \cdot 2Phen$ . Для приготовления композитных пленок с включениями  $BaCeO_3$  или  $BaZrO_3$  в смесь исходных

металлорганических соединений Ba, Cu и Y примешивалось определенное количество (до 20 мол. %)  $Ce(thd)_4$  или  $Zr(acac)_4$  (Hacac = ацетилацетон). Смесь порошков летучих соединений в виде микропорций (0.1-0.3 мг) с помощью электромагнитного вибрационного микродозатора подавалась в испаритель, продуваемый потоком газа-носителя (Ar). Затем поток, содержащий пары комплексов, смешивали с кислородом и подавали в вертикальный кварцевый реактор, нагревавшийся внешней печью. Образование оксидной фазы происходило *in situ* при разложении паров комплексов на подложке, в качестве которой использовали полированные монокристаллические пластины  $SrTiO_3$  (плоскость реза (001)). Параметры осаждения суммированы в табл. 1. После осаждения реактор охлаждали со скоростью 10-15°/мин до 450°С и заполняли кислородом для окислительного отжига пленок в течение 40-60 мин.

**Таблица 1.**

Параметры процессов получения пленок Y-Ba-Cu-O и нанокмпозитов на их основе.

Параметр	Значения
Осаждение пленок	
Температура испарителя, °С	270
Общая скорость потоков Ar и O <sub>2</sub> , л/ч	10-60
Парциальное давление кислорода, мбар	0.5
Общее давление, мбар	10-13
Температура подложкодержателя, °С	800
Скорость осаждения, нм/мин	2-10
Время осаждения, мин	30-60
Скорость вращения подложки, об/мин	5
Толщина пленок, нм	50-1000

В ходе работы было получено три серии тонкопленочных образцов с различными включениями (табл. 2).

**Таблица 2.**

Серии тонкопленочных образцов с различными включениями.

Состав пленки	Включения	Содержание включений, n мол %
$YBa_2Cu_3O_{7-\delta}/SrTiO_3$		0
$(YBa_2Cu_3O_{7-\delta+n} \text{ мол\% } Y_2O_3)/SrTiO_3$	$Y_2O_3$	0-20
$(YBa_2Cu_3O_{7-\delta+n} \text{ мол\% } BaZrO_3)/SrTiO_3$	$BaZrO_3$	0, 5, 10, 15, 20
$(YBa_2Cu_3O_{7-\delta+n} \text{ мол\% } BaCeO_3)/SrTiO_3$	$BaCeO_3$	0, 5, 10, 15, 20

### Методы исследования

Катионный состав плёнок  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  с различными включениями и его однородность контролировался при помощи рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) на микроскопе JEOL JSM 840A с системой анализа PGT IMIX и микроскопе высокого разрешения LEO SUPRA 50VP с приставкой EDX INCA Energy+ Oxford. Данные РСМА обрабатывали компьютерными программами, учитывающими поглощение рентгеновских лучей (ZAF коррекция).

На тех же микроскопах при помощи сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) изучалась морфология поверхности пленок. По поперечному сколу пленки контролировалась её толщина. Толщина отдельных пленок определялась также методом Резерфордского обратного рассеяния (РОР) на приборе ЭГ-8 (НИИЯФ МГУ) с полупроводниковым

детектором альфа-частиц (2МэВ). Обработка спектров проводилась с использованием программы SIMNRA.

Величина индекса кислородной нестехиометрии  $\delta$  в полученных пленках оценивалась из спектров комбинационного рассеяния, снятых при комнатной температуре на спектрометре Renishaw inVia Reflex (инициирующее излучение  $\text{Ar}^+$ -лазера с длиной волны 785 нм) в ЦКП ФНМ МГУ им. М.В. Ломоносова.

Определение фазового состава и параметров элементарных ячеек матрицы и включений проводили методом рентгеновской дифракции в режиме  $\theta$ -2 $\theta$ -сканирования на дифрактометрах Rigaku D/MAX-2500 ( $\text{CuK}\alpha$ , вторичный графитовый монохроматор излучения) и Rigaku SmartLab ( $\text{CuK}\alpha$ , вторичный графитовый монохроматор излучения). Идентификацию фаз проводили с использованием базы дифрактометрических данных ICDD PDF2. Исследование ориентации и степени текстурного совершенства плёночных образцов проводили с использованием рентгеновского  $\theta$ -2 $\theta$ ,  $\varphi$ - и  $\omega$ -сканирования, а также на основе данных дифракции обратно рассеянных электронов в микроскопе JEOL JSM 840A (ПЗС-детектор Nordlis, HKL Technology). Для определения параметров элементарных ячеек матрицы и включений, перпендикулярных направлению нормали к подложке, использовалась рентгеновская дифракция под скользящим углом (2 $\theta$  $\chi$ - $\varphi$  сканирование) (дифрактометр Rigaku SmartLab) в интервале углов 20-120° $\theta$  $\chi$  под углом скольжения 0.3° к поверхности тонкопленочного образца.

Методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМВР) исследовалась микроструктура композитных тонкопленочных образцов. Исследование выполнялось на двух различных микроскопах: Jeol 3010 ARP (оборудование лаборатории физики материалов Университета г. Пуатье (Франция) и Philips CM30UT (лаборатория технического университета г. Дельфт, Нидерланды). Фурье-преобразования и обработку изображений проводили с использованием программы Digital Micrograph.

Морфологию поверхности пленок исследовали, помимо СЭМ, методами оптической микроскопии и атомно-силовой микроскопии (АСМ). Были получены изображения поверхности тонких пленок с использованием металлографического микроскопа Eclipse 600pol (Nikon, Япония 2004 г.) и с помощью сканирующего зондового микроскопа NT-MDT NTEGRA Aura (NT-MDT, Россия, 2005 г.) в контактном и полуконтактном режиме. Предварительно поверхность образцов была подвержена сглаживающей обработке пучком ионов  $\text{Ga}^{3+}$  в сканирующем ионном микроскопе FIB Strata 201 (фирма FEI Company, Нидерланды) в научно-исследовательском центре коллективного пользования «Материаловедение и металлургия» (МИСИС, Москва).

Изучение электрического сопротивления проводили по четырехконтактной схеме, используя прижимные контакты из золота измерительной системы Keithley 2700, в интервале температур 20-300 К.

Температурные зависимости комплексной магнитной восприимчивости тонкопленочных нанокompозитов в температурном интервале 18-300 К были измерены на установке APD Cryogenics в переменном магнитном поле с амплитудой 1 – 100 Э и частотой 27 Гц (измерения выполнены асп. Васильевым А., кафедра неорганической химии Химического факультета МГУ им. М.В.Ломоносова). Критическую температуру  $T_c$  определяли по началу перехода на кривой  $\chi'(T)$ . Оценку плотности критического тока  $j_c$  проводили по кривой  $\chi''(T)$  с помощью оригинальной расчетной программы, использующей аналитические функции  $\chi''(j_c/H_0)$ , полученные на основе модели Бина для геометрии пленки, ориентированной перпендикулярно магнитному полю, в соответствии с приведенным ниже выражением:

$$\chi'' = (a^3/6\pi^2k) \{ \exp(-2kH_0) + [\exp(-2kH_0) - 1] / kH_0 + 1 \} / H_0$$

где  $H_0$  – амплитуда переменного магнитного поля, Э;  $k = 10/(2\pi^2 h j_c)$ ,  $h$  – толщина,  $a$  – диаметр цилиндрической пленки

Измерение релаксации намагниченности ВТСП- плёнок в различных магнитных полях (Определение плотности критического тока) Для получения вольт-амперной характеристики сверхпроводника использовался метод измерения релаксации магнитного момента. Внешнее магнитное поле измерялось датчиком Холла. Плотность критического тока рассчитывали, исходя из ширины петли гистерезиса  $M(H)$  с использованием модели Бина для образцов в форме пластины:

$$j_c = 20\Delta M/d$$

где  $\Delta M$  – ширина гистерезиса объемной намагниченности в единицах СГС, равная  $M(H_-) - M(H_+)$ , где  $M(H_+)$  – намагниченность при увеличении магнитного поля,  $M(H_-)$  – намагниченность при уменьшении магнитного поля;  $d$  – толщина образца, см;  $j_c$  – плотность критического тока, А/см<sup>2</sup>.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

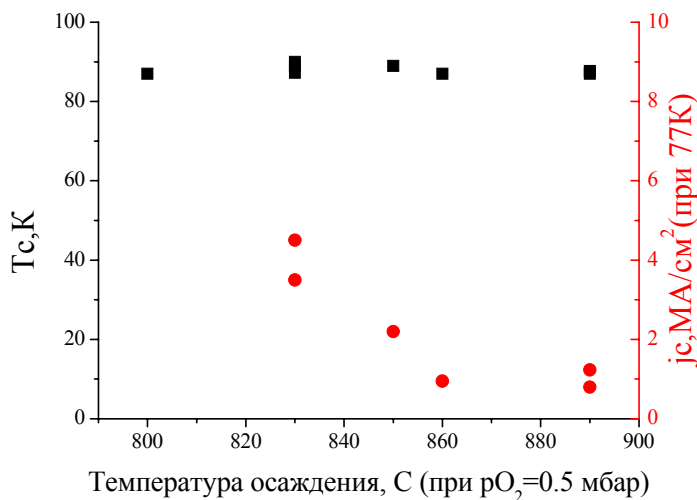
В разделе обсуждаются результаты экспериментов по получению тонких пленок со сверхпроводящей матрицей на монокристаллических подложках  $SrTiO_3(001)$ .  $SrTiO_3$  имеет структуру перовскита, сходную со структурой сверхпроводящей фазы  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  и близким к ней параметром элементарной ячейки ( $a(SrTiO_3) = 3.905\text{\AA}$ ,  $a(YBa_2Cu_3O_{7-\delta}) = 3.89\text{\AA}$ ,  $b(YBa_2Cu_3O_{7-\delta}) = 3.82\text{\AA}$ ), что делает его подходящим материалом подложек для получения эпитаксиальных пленок ВТСП. Кроме того, подложки  $SrTiO_3$ , обладая низкой электропроводностью, удобны для изучения сверхпроводящих характеристик полученных пленок методом резистометрии. Результаты исследования кристаллизации и эффектов пиннинга пленочных композитов на монокристаллических подложках позволяют в дальнейшем перейти к получению аналогичных сверхпроводящих структур на металлических подложках с буферными слоями, т.н. ВТСП-лент 2-го поколения.

### *Получение тонких пленок $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ на подложках $SrTiO_3(001)$ .*

При получении пленок  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  поиск оптимальных Т-Р( $O_2$ )-условий сильно осложняется многокомпонентностью системы Y-Ba-Cu-O. Фаза  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ , будучи нестехиометрической по кислороду, является точечной по соотношению металлов, т.о., любые отклонения от катионной стехиометрии приводят к выделению нескольких (при равновесной кристаллизации - двух) примесных фаз, что, в свою очередь, ведет к сильному изменению сверхпроводящих свойств ( $T_c$  и  $j_c$ ). Однако, даже идеальное соотношение катионов Y:Ba:Cu=1:2:3, не гарантирует высоких сверхпроводящих характеристик, поскольку последнее сильно зависит также от кислородной нестехиометрии фазы, определяющейся Р( $O_2$ )-Т условиями ее окисления. Крайне важно также и то, что критическая плотность сверхпроводящего тока является структурно-чувствительным свойством, т.е. зависит от характера микроструктуры материала, которая в свою очередь определяется рядом факторов, главными среди которых являются Р( $O_2$ )-Т условия формирования пленки. В нашей работе было изучено влияние температуры осаждения при фиксированном  $p(O_2)=0.5$  мбар на микроструктуру и сверхпроводящие свойства пленок  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ , близких к идеальной катионной стехиометрии 1 : 2 : 3. Для того, чтобы исключить возможное влияние различий в кислородной стехиометрии пленок на получаемые результаты, все образцы в данном исследовании отжигались после осаждения при 450°C в течение 60 минут в токе кислорода. При оптимизации параметров осаждения пленок  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  в качестве опорного массива использовались данные РСМА, СЭМ и РФА, а также данные магнитометрии. Результаты этого исследования, суммированные на рис. 1,



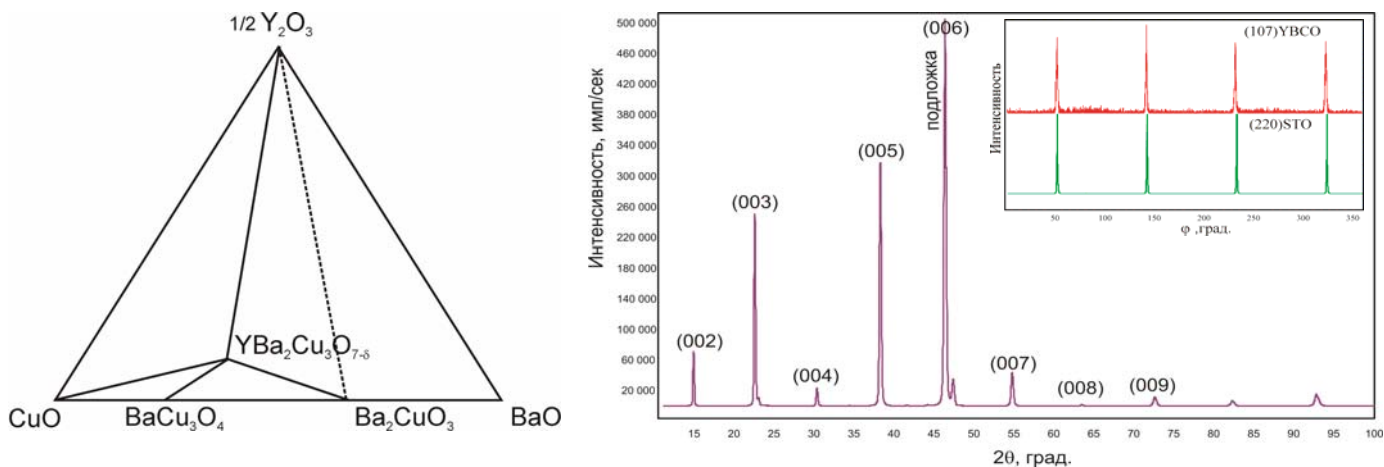
показывают, что величины  $T_c$  для пленок, полученных в интервале температур 780-860°C изменяются в сравнительно узком диапазоне 88-91К, а зависимость  $j_c$  для этих пленок имеет более сложный характер. Этот факт ранее уже отмечался при получении пленок  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  методом MOCVD[2]



**Рис. 1** Зависимость  $T_c$  (■) и  $j_c$  (●) от температуры осаждения пленок  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ , близких к идеальной катионной стехиометрии 1 : 2 : 3 на подложках  $SrTiO_3(001)$ .

В итоге было найдено, что для пленок  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  на монокристаллических подложках  $SrTiO_3(001)$  при  $p(O_2)=0.5$ мбар оптимальная температура осаждения составляет  $T=800-820^\circ C$ .

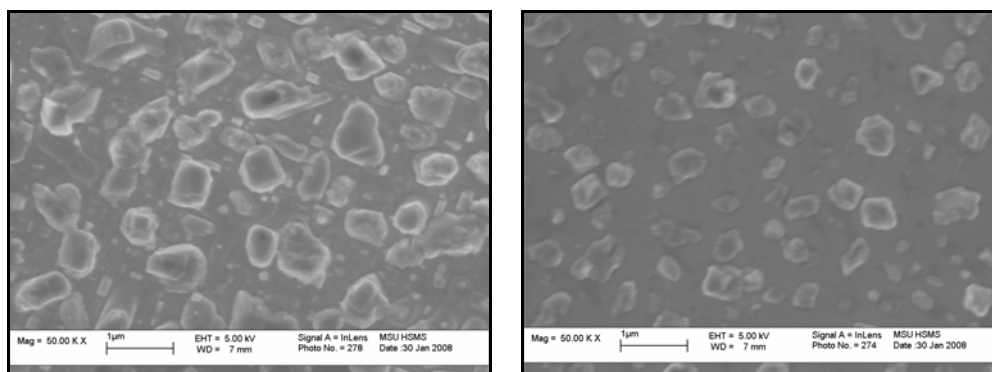
Изучение влияния отклонений от состава  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  на процессы роста, структуру и сверхпроводящие свойства пленок необходимо для воспроизводимого получения пленок ВТСП с высокими характеристиками. В данной работе были исследованы природа и характер распределения вторых фаз в пленках  $YBaCuO/SrTiO_3$  при небольших отклонениях от стехиометрического состава (исследованная область составов на фазовом треугольнике показана на рис. 2). По данным РФА для пленок  $YBaCuO/SrTiO_3$  при отклонениях от стехиометрии в качестве примесей присутствовали высокоориентированные фазы  $CuO$ ,  $BaCuO_2$  (ориентация (001)) и  $Y_2O_3$  (ориентация (001)),  $BaCu_3O_4$ , а также фаза  $Y_2BaCuO_5$  при дефиците  $CuO$  и температуре более  $850^\circ C$ .



**Рис. 2** Слева: Фазовые ансамбли, возникающие в тонких пленках системы  $Y_2O_3$ - $BaO$ - $CuO$  вблизи состава  $YBa_2Cu_3O_x$  при  $p(O_2)=0.5$  мбар и  $T_{осад.}=800^\circ C$ . Справа: Типичная картина рентгеновской дифракции пленок, максимально приближенных к составу  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ . На вставке  $\phi$ -скан рефлексов (107)YBCO и (220)STO тонкой пленки  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}/SrTiO_3(001)$ .

Во всех пленках  $\text{YBCO}$ , полученных на подложках  $\text{SrTiO}_3(001)$ , наблюдалась двуосная ориентация фазы  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ , свидетельствующая о её эпитаксиальном росте на подложке. Этот вывод был подтвержден данными рентгеновской дифракции ( $\theta$ - $2\theta$ -сканирование,  $\varphi$ -сканирование, полюсные фигуры) и дифракции отраженных электронов. Спектры  $\varphi$ -сканирования указывают на взаимную ориентацию  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  и подложки в плоскости подложки. Эти результаты позволяют однозначно утверждать, что кристаллизация сверхпроводящей матрицы на этой подложке происходит эпитаксиально, причем реализуется простейшее соотношение типа «куб-на-куб». Это соответствует многочисленным литературным данным [3]. Используя МНК, из данных рентгенофазового анализа был рассчитан параметр  $c$  фазы  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  ( $11.69\text{\AA}$ ).

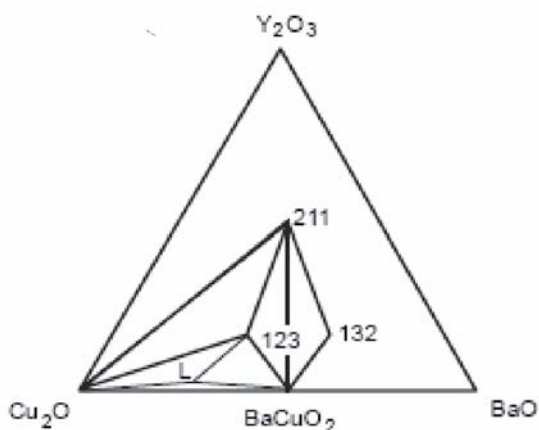
Методом сканирующей электронной микроскопии была изучена морфология образцов с различным отклонением от стехиометрического соотношения катионов (рис. 3). В совокупности с данными рентгеновской дифракции и рентгенолокального микроанализа идентифицировались фазовый состав и ориентация частиц, расположенных на поверхности пленки, «вытолкнутых» из матрицы. Эти частицы вытесняются на поверхность в ходе наращивания пленки.



**Рис. 3.** Морфология поверхности пленок  $\text{YBaCuO}$  с высокими сверхпроводящими свойствами по данным СЭМ. На поверхности редкие частицы  $\text{CuO}$ , вытолкнутые из матрицы. Слева: пленка состава, лежащего в треугольнике  $\text{BaCu}_3\text{O}_4 - \text{CuO} - \text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ , справа: пленка состава, лежащего в треугольнике  $\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{CuO} - \text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

Заметны частицы примесных фаз  $\text{CuO}$  (на обеих микрофотографиях) и  $\text{BaCu}_3\text{O}_4$  (слева). Скопление этих фаз на поверхности пленок связано с высокой диффузионной подвижностью в соответствующих парных контактах ( $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5} - \text{CuO}$  и  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5} - \text{BaCu}_3\text{O}_4$ ), достаточной для их вытеснения на поверхность при латеральном росте матрицы  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$ .

Помимо СЭМ и рентгеновской дифракции ( $\theta$ - $2\theta$ ) была использована рентгеновская дифракция под скользящим углом. Такой метод позволяет более однозначно идентифицировать поверхностно расположенные фазы (например, фазу  $\text{BaCuO}_2$ ) и дает информацию о расположении фаз по толщине пленки. Наиболее интенсивные и острые линии выявлены при скользящем угле  $0.3^\circ$  к поверхности.



**Рис. 4** Изотермическое сечение  $Y_2O_3$ -BaO- $Cu_2O$  при  $p(O_2)=0.5$  мбар и  $T_{осад.}=860^\circ C$ .

сторонах, преимущественная роль энтальпии в энергии эпитаксиальной стабилизации и, с другой стороны, несомненно, возрастающая с ростом температуры роль энтропии твердофазных реакций и энтропии плавления.

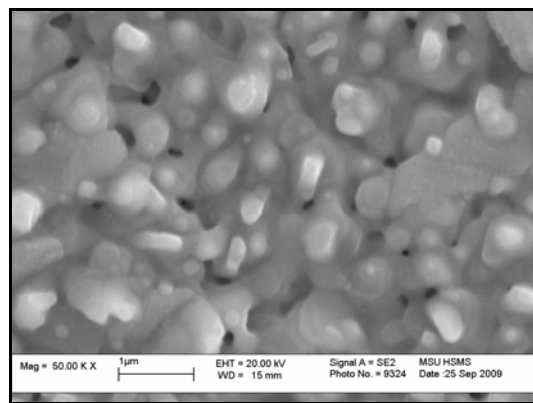
При  $860^\circ C$  и отклонении от стехиометрии 1-2-3 в сторону недостатка иттрия мы можем наблюдать на поверхности следы частичного плавления пленки и неоформленные кристаллиты примесных фаз  $BaCuO_2$  и  $CuO$  (рис. 5). Последние появляются в итоге окисления фазы  $Cu_2O$ , равновесно присутствующей при кристаллизации пленки.

Наличие и ориентация фазы  $BaCuO_2$  ( $Im3m$ ,  $c = 18.27 \text{ \AA}$ ) в пленках, полученных при температуре  $860^\circ C$  были определены по данным рентгеновской дифракции  $\theta$ - $2\theta$ . Фаза  $BaCuO_2$  растет в ориентации  $[110]$  параллельно оси роста матрицы, т.е. верно следующее соотношение:  $[110] BaCuO_2 \parallel [001] YBCO$ .

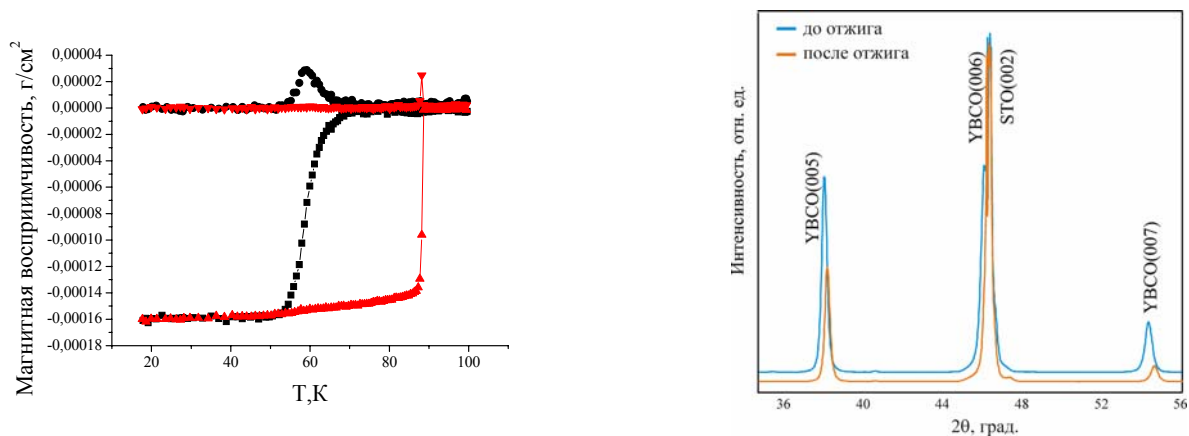
### **Окислительный отжиг**

Помимо катионного состава и условий осаждения ( $T$ - $P(O_2)$ ) на сверхпроводящие свойства тонких пленок влияет отжиг в кислороде, являющийся неотъемлемой стадией получения ВТСП на основе  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ . На рис. 6 можно видеть результаты окислительного отжига ( $450^\circ C$ , 1 час), проявляющегося в повышении  $T_c$  и увеличении параметра  $c$  пленок  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ .

При повышении температуры осаждения до  $860^\circ C$  фазовые отношения в окрестности растущей эпитаксиально матрицы  $YBaCuO$  изменяются и приближаются к тем, которые известны для объемной системы  $BaO$ - $CuO$ - $Y_2O_3$  (порошки, керамика, рис. 4). Из этого наблюдения следует, что роль энергетики поверхностных отношений, объясняющей такое явление как эпитаксиальная стабилизация и связанные с ним различия фазовых отношений поликристаллических систем и систем идентичного состава, но с тополитически связанными кристаллитами, с повышением температуры уменьшается. Очевидно, в этом находят проявление два фактора: с одной

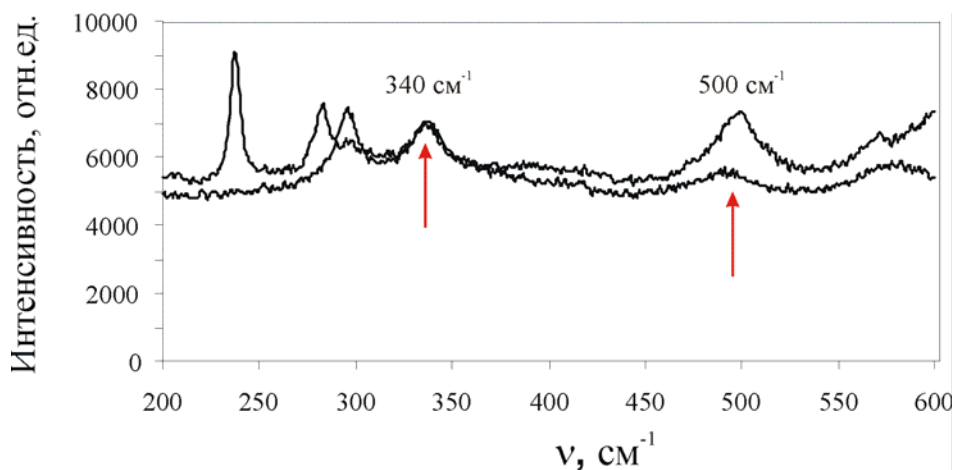


**Рис. 5** Микрофотография поверхности  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  ( $BaCuO_2$ - $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ - $CuO$ ), полученной при температуре  $860^\circ C$  на подложке  $SrTiO_3$ .



**Рис. 6** Слева: Магнитная восприимчивость до (черная кривая,  $T_c = 72\text{K}$ ,  $\Delta T_c = 19\text{K}$ ) и после (красная кривая,  $T_c = 89\text{K}$ ,  $\Delta T_c = 1\text{K}$ ) окислительного отжига пленок  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ . Справа: Данные рентгеновской дифракции пленок  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  на подложке  $\text{SrTiO}_3(001)$  до и после окислительного отжига. Рассчитанные значения параметра  $c$   $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  составляют  $11.81\text{\AA}$  до отжига и  $11.69\text{\AA}$  после отжига.

В работе [4] была продемонстрирована возможность количественного определения содержания кислорода методом спектроскопии комбинационного рассеяния. Индекс  $\delta$  рассчитывался по формуле  $\delta = 0.017(I_{500}/I_{340})^3 - 0.13(I_{500}/I_{340})^2 + 0.44(I_{500}/I_{340}) - 0.077$  из отношения интенсивностей линии рамановского сдвига  $500\text{cm}^{-1}$  и  $340\text{cm}^{-1}$ . Мы провели такие исследования для пленок  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  на подложке  $\text{SrTiO}_3(001)$ , полученных нами методом МOCVD (рис. 7). При возбуждении лазера перпендикулярно поверхности подложки в диапазоне  $200\text{-}600\text{cm}^{-1}$  для эпитаксиальных пленок  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  могут появляться несколько рефлексов: (out-of-phase) центросимметричная мода ( $\text{O}2+/\text{O}3-$ ) около  $340\text{cm}^{-1}$ , которая отвечает за колебания атомов кислорода в слое  $\text{Cu-O}$  (с этим слоем течет сверхпроводящий ток); (in-phase) центросимметричная мода  $\text{O}2+/\text{O}3+$  тетрагональной фазы  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  -  $450\text{cm}^{-1}$  - также, соответствующая колебаниям атомов кислорода в плоскости; мода  $\text{O}4$   $500\text{cm}^{-1}$ , её интенсивность растет с увеличением содержания кислорода в пленке и ее относят к атомам кислорода, находящимся в вершинах элементарной ячейки  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ . Интересно, что в случае идеального монокристалла данная мода может отсутствовать, т.к. она характеризует отклонение атомов кислорода от идеальных положений, возможных при строгой перпендикулярности оси  $c$  сверхпроводника и подложки [5].



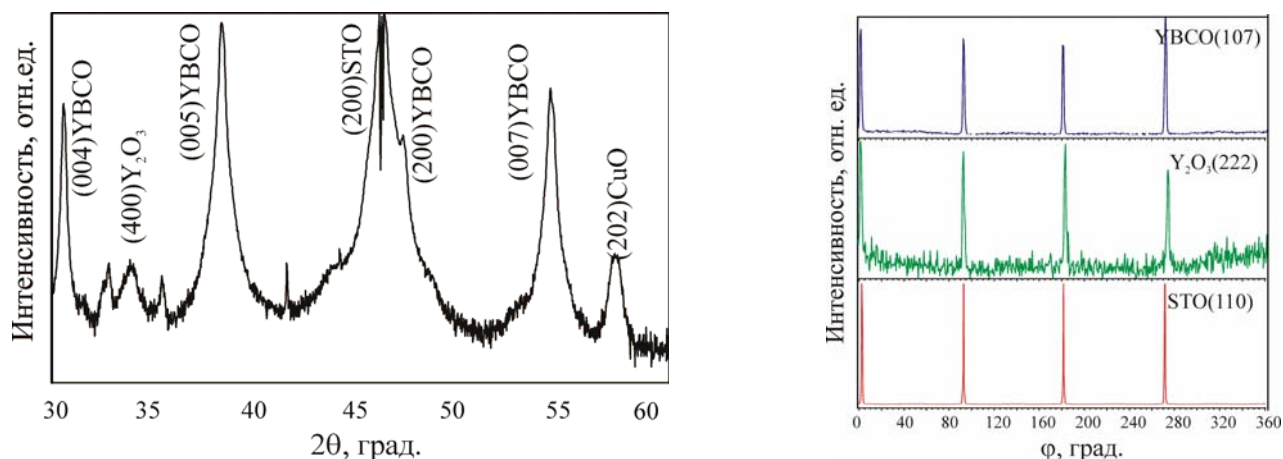
**Рис. 7** КР спектры пленок  $\text{YBaCuO}$  на подложке  $\text{SrTiO}_3(001)$  до (нижний) и после (верхний) окислительного отжига.

Оценка индекса нестехиометрии проведена по соотношению интенсивностей линии  $500\text{см}^{-1}$  и линии  $340\text{см}^{-1}$  ( $I_{500}/I_{340}$ ). Заметим, что на отношение интенсивностей ( $I_{500}/I_{340}$ ) влияют также вторичные фазы, выделившиеся на поверхности пленки. В спектрах КР в диапазоне  $200\text{--}600\text{ см}^{-1}$  можно наблюдать помимо линий, характерных для атомов кислорода  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ , две полосы, отнесенные к оксиду меди(2)- $290\text{см}^{-1}$  и купратам бария около  $550\text{ см}^{-1}$ ,  $505\text{см}^{-1}$  ( $\text{BaCu}_3\text{O}_4$ ) и  $633\text{см}^{-1}$  ( $\text{BaCu}_3\text{O}_4$ ). Т.к. пленки  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ , полученные методом МOCVD практически всегда содержат на поверхности небольшое количество одной из этих фаз, то расчет индекса кислородной нестехиометрии носит оценочный характер, т.к. наложение полос купратов бария завышает значение  $\delta$ .

В нашей работе была изучена серия пленочных образцов с различным содержанием кислорода. Данные КР спектроскопии сопровождались расчетом параметра с элементарной ячейки  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  и определением температуры сверхпроводящего перехода. Эти величины косвенно указывают на кислородную насыщенность тонкопленочной структуры. По оценке индексов кислородной нестехиометрии пленок  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  на  $\text{SrTiO}_3(001)$  мы считали «полностью окисленными» образцы с  $\delta = 0.1\text{--}0.15$ , а оптимальными условиями отжига 1 час при температуре  $450^\circ\text{C}$  ( $P(\text{O}_2)=1\text{бар}$ ).

### *Получение тонких пленок $\text{Y}_{1-x}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ на подложках $\text{SrTiO}_3(001)$ .*

В ходе работы методом МOCVD были получены тонкопленочные композиты на основе YBCO на монокристаллической подложке  $\text{SrTiO}_3(001)$  с различным содержанием иттрия (0-20 мол. %) Пленки с небольшим избытком иттрия представляют собой сверхпроводящую матрицу с включениями  $\text{Y}_2\text{O}_3$ . Внесение малого избытка иттрия в исходную смесь прекурсоров не нарушает эпитаксиальных свойств сверхпроводящей матрицы (рис. 8).



**Рис. 8** Рентгенограмма тонкопленочного композита на основе  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ , содержащего примесную фазу  $\text{Y}_2\text{O}_3$ . Справа:  $\phi$ -скан, сверху вниз приведены спектры сканирования рефлексов (107)  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ; (222)  $\text{Y}_2\text{O}_3$  и (110)  $\text{SrTiO}_3$ .

Полуширина рефлекса (004) $\text{Y}_2\text{O}_3$  больше полуширин рефлексов  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ , это свидетельствует о малом размере частиц включений. Рассчитанный по формуле Дебая-Шеррера средний размер частиц  $\text{Y}_2\text{O}_3$  составляет около 15 нм. Данные  $\phi$ -сканирования говорят о том, что матрица пленки  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  эпитаксиальна подложке, а включения  $\text{Y}_2\text{O}_3$  растут соориентированно со сверхпроводящим слоем. Взаимная ориентация отвечает следующим эпитаксиальным отношениям:  $(001)[100] \text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta} \parallel (001)[100] \text{SrTiO}_3$ ;  $(001)[110] \text{Y}_2\text{O}_3 \parallel (001)[100] \text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ , что объясняется близким структурным

соответствием кристаллических решеток  $Y_2O_3$  и  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  (минимальное рассогласование для них получается при повороте элементарной ячейки  $Y_2O_3$  на  $45^\circ$  относительно элементарной ячейки сверхпроводящего слоя в плоскости  $ab$ )

### Морфология тонких пленок $Y_{1+x}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$

На микрофотографиях (рис. 9) видно, что пленки, содержащие избыток  $Y_2O_3$ , имеют меньшее количество примесных частиц на своей поверхности, чем образцы без  $Y_2O_3$ . Это связано с тем, что примесные наночастицы  $Y_2O_3$  растут внутри матрицы  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  [6], в то время как все остальные примеси ( $CuO$ ,  $BaCu_3O_4$  и  $Ba_2CuO_3$ ) выталкиваются на поверхность. Такие данные подтверждаются данными РФА, из которых следует, что пленки с избытком  $Y_2O_3$  помимо фазы  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  содержат частицы  $Y_2O_3$  и  $CuO$ , а в пленках с недостатком иттрия есть и другие примеси ( $BaCu_3O_4$  и т.д.).

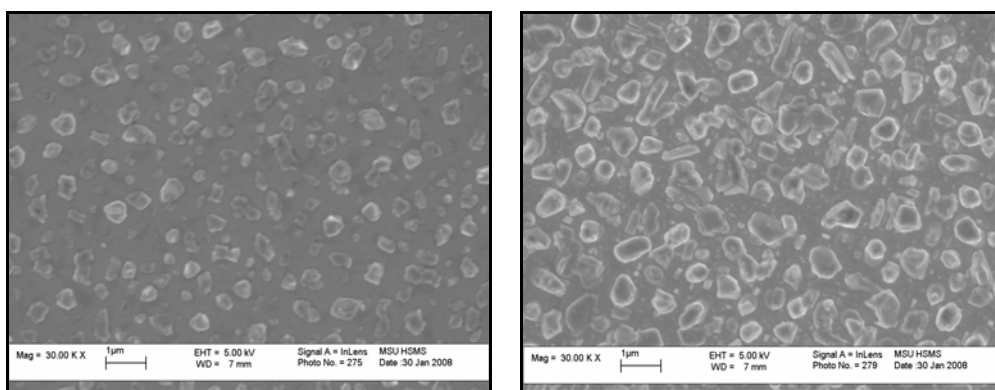


Рис. 9 Микрофотографии тонких пленок на основе  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  без примеси  $Y_2O_3$  (справа) и с избытком  $Y_2O_3$  (слева).

### Влияние избытка $Y_2O_3$ на ориентацию кристаллитов $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ при осаждении пленок нанокompозитов.

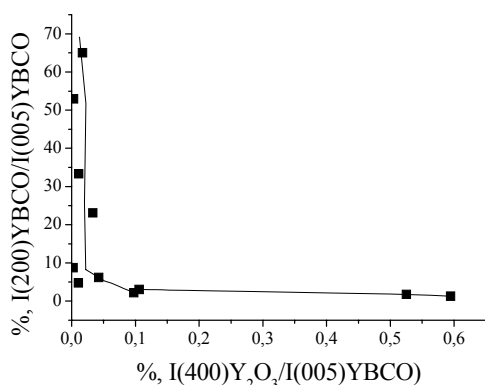


Рис. 10 Зависимость относительной интенсивности  $I_n(a-YBCO)$  от  $I_n(Y_2O_3)$  в серии пленок, полученных при  $860^\circ C$ .

$a$ -ориентированных кристаллитов  $YBCO$  в пленке. В [2] авторы сформулировали два основных положения о росте пленок  $YBCO$ : 1) рост  $c-YBCO$  термодинамически предпочтителен ввиду наименьшей энергии грани (001) и 2) формирование  $a-YBCO$  возможно на подложке  $SrTiO_3$  вследствие малого рассогласования параметров: “in-plane”

В результате проведения подробного рентгеновского анализа серии пленок с различным содержанием  $Y_2O_3$  было установлено сильное влияние этого компонента на формирование в пленках подобного рода  $a$ -ориентированных кристаллитов  $YBCO$ . На рис.10 представлена немонотонная зависимость относительной интенсивности рефлекса (200)  $I(200)YBCO/I(005)YBCO$ , характеризующего содержание кристаллитов  $a-YBCO$ , от относительной интенсивности рефлекса (400)  $Y_2O_3$ .

Очевидно, что при увеличении содержания  $Y_2O_3$  (а увеличение относительной интенсивности вызвано именно этим в данном случае) уменьшается количество

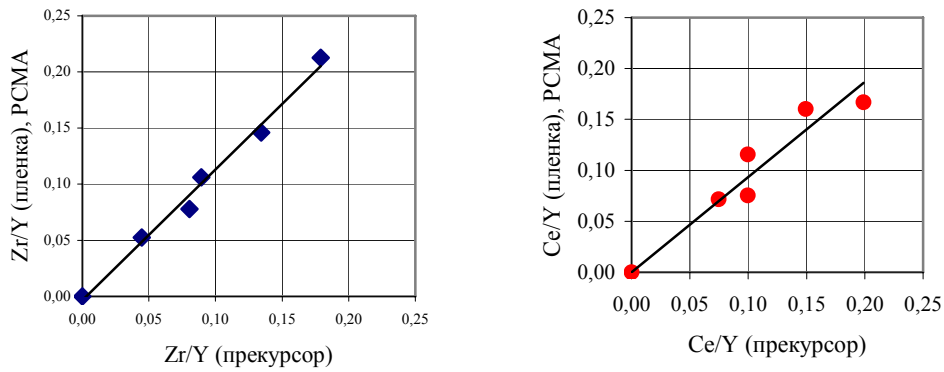


рассогласование менее 0.5% (тогда как, рассогласование параметров подложки и с-YBCO составляет 1.5%). Соответственно, а-YBCO рост наиболее вероятен в тех случаях, когда имеется максимальное соответствие *a*-параметров подложки и фазы YBCO, сочетающееся с затрудненным массопереносом по поверхности подложки.

Известно, что гетероэпитаксиальные пленки фазы  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  в с-ориентации могут расти как по механизму Ван-дер-Мерве, так и по механизму Странского-Крастанова. Механизм Ван-дер-Мерве может быть реализован только в условиях активной диффузии компонентов кристалла вдоль поверхности роста, небольшого количества зародышей и отсутствия малоподвижных включений инородных фаз, блокирующих латеральное продвижение ступени роста. Такой механизм роста типичен для получения пленок методом жидкофазной эпитаксии. При наличии блокирующих включений механизм роста может переключаться на альтернативный механизм Странского-Крастанова, в результате чего пленка разбивается на множество когерентных субкристаллитов, размер которых, по-видимому, должен коррелировать с концентрацией включений. В то же время, рост пленок  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  в *a*-ориентации возможен, по-видимому, только по механизму Ван-дер-Мерве, поскольку энергия образования новых зародышей столь сложного строения, состоящих из чередования 3-х перовскитных ячеек, на полукogerентной поверхности подложки намного больше, чем энергия требующаяся для латерального превращения ступени  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  в *a*-ориентацию. Эти соображения могут объяснить обнаружение нами чрезвычайно сильное влияние содержания Y на образование *a*-ориентированных пленок. При составе конденсата, соответствующего фазовой области  $\text{CuO-YBCO-BaCuO}_2$ , реализуются условия наилучшей поверхностной диффузии: процесс осаждения происходит с частичным плавлением оксидной композиции и осаждения в этом отношении приближается к жидкофазной эпитаксии. В этих условиях рост с-ориентированной фазы  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  может проходить по механизму Ван-дер-Мерве. При смещении состава конденсата к стехиометрической точке  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  температура появления жидкой фазы в результате инконгруэнтного плавления фазы  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  повышается по сравнению с эвтектикой  $\text{CuO-YBCO-BaCuO}_2$ , что приводит к существенному замедлению поверхностной диффузии. Это обстоятельство совместно с близким параметрическим соответствием подложки STO и *a*-ориентированного кристалла YBaCuO-фазы создает условия для преимущественного роста последнего, также по механизму Ван-дер-Мерве. Ещё большее обогащение ростовой системы иттрием смещает фигуративную точку в фазовую область  $\text{CuO-YBCO-Y}_2\text{O}_3$ , вновь понижая температуру появления эвтектической жидкой фазы и, соответственно, понижая диффузионную вязкость среды. Однако, выделяющиеся при кристаллизации частицы  $\text{Y}_2\text{O}_3$  предотвращают рост по механизму Ван-дер-Мерве, переводя его в островковый рост по механизму Странского-Крастанова, который характерен только для с-ориентации фазы YBaCuO.

### **Композитные пленки с включениями $\text{BaZrO}_3$ и $\text{BaCeO}_3$ .**

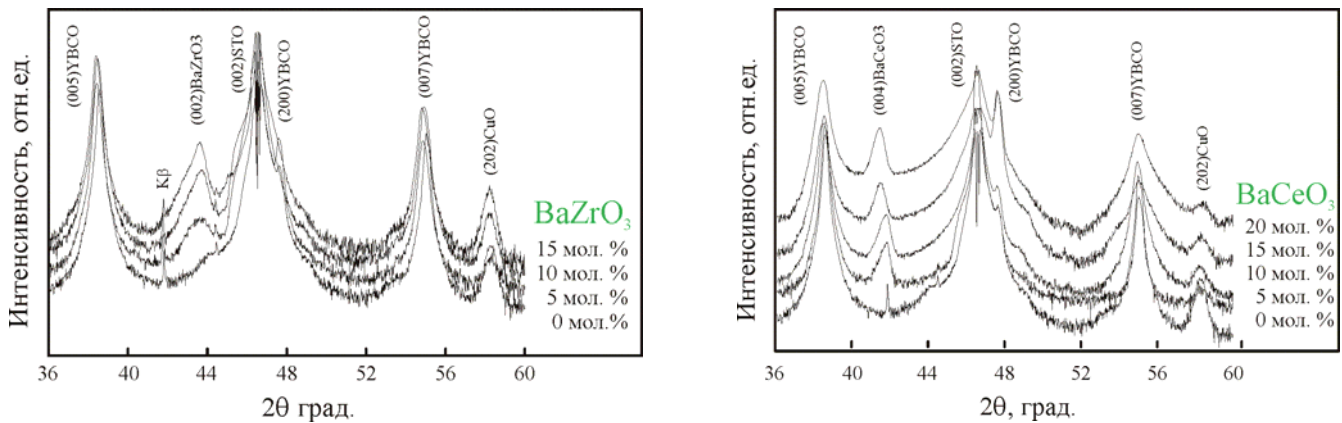
Наряду с композитами ( $\text{YBCO}+\text{Y}_2\text{O}_3$ ) нами получены и исследованы тонкопленочные композиты ( $\text{YBCO}+\text{BaZrO}_3$ ) с различным содержанием  $\text{BaZrO}_3$  в матрице YBCO. Также была получена серия образцов ( $\text{YBCO}+\text{BaCeO}_3$ ) с различным содержанием  $\text{BaCeO}_3$  в матрице YBCO. Концентрацию включений, сильно влияющую на эпитаксиальный рост пленок сверхпроводника и их сверхпроводящие свойства, можно легко регулировать при получении композитов методом МОСVD простым изменением соотношения Zr/Y и Ce/Y в смеси прекурсоров (рис. 11).



**Рис. 11.** Соотношение концентраций Zr/Y и Ce/Y в плёнках в зависимости от соотношения этих компонентов в исходной смеси бета-дикетонатов.

***Влияние включений на структурные свойства матрицы.***

При введении в состав исходной смеси прекурсоров Zr или Ce в пленках YBCO при данных условиях получения дополнительно проявляется лишь фазы BaZrO<sub>3</sub> и BaCeO<sub>3</sub>, о чем говорят данные рентгеновской дифракции θ-2θ -сканирования серий пленок YBCO с различным содержанием BaZrO<sub>3</sub> и BaCeO<sub>3</sub> (рис. 12).



**Рис. 12.** Дифрактограммы серии тонких пленок YBaCuO с различным содержанием BaZrO<sub>3</sub> (слева) и BaCeO<sub>3</sub> (справа).

Несмотря на введение примесей, рентгенограмма YBCO представлена только рефлексами серии (001). Отсутствие других рефлексов данной фазы говорит об ориентированном росте пленки на подложке в характерных соотношениях: (001)YBCO || (001)SrTiO<sub>3</sub>

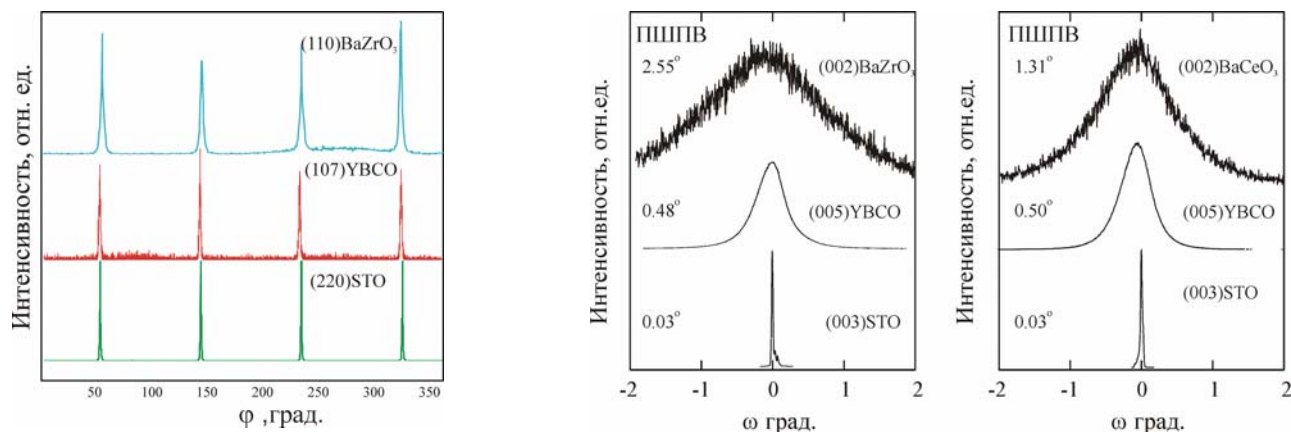
Наличие соединений BaZrO<sub>3</sub> и BaCeO<sub>3</sub> в составе пленок подтверждается рефлексами соответствующих фаз: (002) BaZrO<sub>3</sub> и (004) BaCeO<sub>3</sub>. BaZrO<sub>3</sub> и BaCeO<sub>3</sub> имеют структуру искаженного перовскита, что обуславливает возможность полукогерентного сращивания этих фаз со сверхпроводящей матрицей и прорастания в виде наноколонн сквозь толщу последней.

φ-сканирование, проведенное для пленок с различными типами включений (рис. 13), однозначно определяет характер взаимного сосуществования матрицы и включений в плоскости пленки: несмотря на огромное по принятым критериям эпитаксии рассогласование параметров элементарных ячеек с YBCO (Δc : 8.3% для BaZrO<sub>3</sub> и 14% в случае BaCeO<sub>3</sub>) рост BaCeO<sub>3</sub> и BaZrO<sub>3</sub> происходит вдоль направления роста матрицы в ориентации «куб-на-куб» по отношению к подложке. Матрица эпитаксиальна, а полные эпитаксиальные соотношения



матрицы и включений определяются следующим образом:  $(001)\text{BMO} \parallel (001)\text{YBCO}$ ;  
 $[100]\text{BMO} \parallel [100]\text{YBCO}$

Исследование фазового состава, структуры и ориентации кристаллитов на поверхности полученных пленок также доказало ориентационное отношение включений  $\text{BaZrO}_3$  и  $\text{BaCeO}_3$  со сверхпроводящей матрицей  $(001)\text{BMO} \parallel (001)\text{YBCO}$ , где  $M=\text{Zr, Ce}$ .

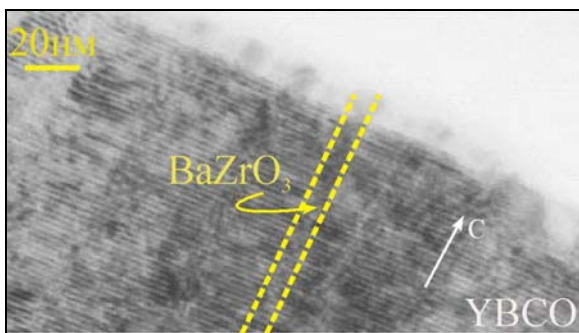


**Рис. 13** Слева:  $\phi$ -скан пленки  $\text{YBCO}$  на подложке  $\text{STO}(001)$  с включениями  $\text{BaZrO}_3$ , сканирование проведено для рефлексов  $(110)\text{BaZrO}_3$ ,  $(107)\text{YBCO}$  и  $(220)\text{STO}$ . Справа: кривые качания рефлексов подложки  $(003)\text{SrTiO}_3$ , сверхпроводника  $(005)\text{YBCO}$  и, соответственно, включений  $(002)\text{BaCeO}_3$  и  $(002)\text{BaZrO}_3$ , полученные на пленках  $\text{YBCO}$  с 10 мол. % фаз включений  $\text{BMO}$  ( $M=\text{Zr, Ce}$ ).

Ширина на полувысоте для рефлексов  $\text{YBCO}(005)$  в пленках с различным содержанием  $\text{BaCeO}_3$  заметно изменяется от  $0,35^\circ$  (0% включений) до  $0,55^\circ$  (20 мол. %  $\text{BaCeO}_3$ ). Аналогичное изменение структуры матрицы прослеживается в серии пленок с различным содержанием включений  $\text{BaZrO}_3$ . В предельном случае (избыточное количество введенных включений) матрица теряет сплошность и становится островковой. Это нарушение эпитаксии сильно ухудшает сверхпроводящие свойства композита.

На рис. 13 представлены кривые качания для полученных в идентичных условиях пленок равной толщины с одинаковым процентным содержанием включений  $\text{BaZrO}_3$  и  $\text{BaCeO}_3$ . Изучение кривых качания для включений показало, что пики фаз включений заметно шире, чем пики матрицы сверхпроводника и подложки. Этот факт может свидетельствовать о малом размере включения (в данном случае диаметре образуемых ими колонн) и напряженном состоянии в направлении вдоль оси  $c$   $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ . Также видно, что линии  $\text{BaCeO}_3$  гораздо уже, чем линии  $\text{BaZrO}_3$ . Этот факт может свидетельствовать о большем размере включений  $\text{BaCeO}_3$ . Из данных рентгеновской дифракции по формуле Шерера были оценены поперечные размеры колончатых включений. В пленках серии  $\text{YBCO} + \text{BaZrO}_3$  наблюдается увеличение диаметра колонн от 10 до 20 нм с увеличением содержания циркония. Аналогично, при увеличении количества включений  $\text{BaCeO}_3$  их диаметр изменялся от 15 до 40 нм.

В литературе сообщается о характерном диаметре колонн  $\text{BaZrO}_3$  от 5 до 20 нм [7]. Отметим, что эти значения должны коррелировать с температурой осаждения пленок: с ростом  $T$  осаждения число колонн должно уменьшаться, а их диаметр - увеличиваться в связи с обще-термодинамической тенденцией поликристаллических тел к уменьшению площади внутренних поверхностей раздела при высокотемпературной рекристаллизации.



**Рис. 14** Микрофотография сечения пленки YBCO+6мол.% BaZrO<sub>3</sub>.

интервале от 11.67 до 11.69 Å, т.е. практически не зависит от соотношения Ce/Y. Различное поведение этих двух систем мы связываем с возможностью частичного замещения ионами Zr(4+) ионов Cu(2+) в структуре сверхпроводника, что невозможно в случае церия. Это подтверждается следующими значениями ионных радиусов: Ce<sup>4+</sup> (0.87 Å) > Cu<sup>2+</sup> (0.73 Å) ≈ Zr<sup>4+</sup> (0.72 Å) > Cu<sup>3+</sup> (0.54 Å). С увеличением степени замещения меди на цирконий в составах YBa<sub>2</sub>(Cu<sub>3-x</sub>Zr<sub>x</sub>)<sub>2</sub>O<sub>6.5</sub> уменьшается возможность их окисления и соответствующего уменьшения параметра *c* при низкотемпературном отжиге, с этим связана сильная зависимость  $c(\text{YBCO}) = f(\text{Zr}/\text{Y})$  (рис. 15, слева), которая, казалось бы, не следует из близких значений ионных радиусов Cu(2+) и Zr(4+)

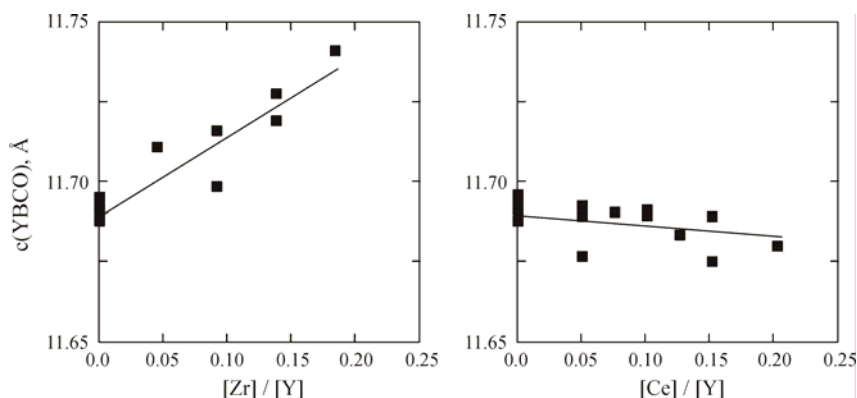
Увеличение параметра *c* YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> (при том, что условия отжига и насыщения кислородом оптимальны) с увеличением содержания циркония в пленках YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> + BaZrO<sub>3</sub> сопровождается уменьшением T<sub>c</sub> от 89 до 86К. Причину такого поведения естественно видеть именно в частичном замещении меди ионами циркония. При введении включений BaCeO<sub>3</sub> в сверхпроводящую матрицу YBCO такого монотонного падения T<sub>c</sub>, как в случае с включениями BaZrO<sub>3</sub>, не происходит. Температура сверхпроводящего перехода вплоть до 15 мол. % остается около 88К. Она, безусловно, понижается, но в данном случае исключительно из-за уменьшения кристаллического совершенства матрицы сверхпроводника.

### Изучение напряжений между матрицей и включениями.

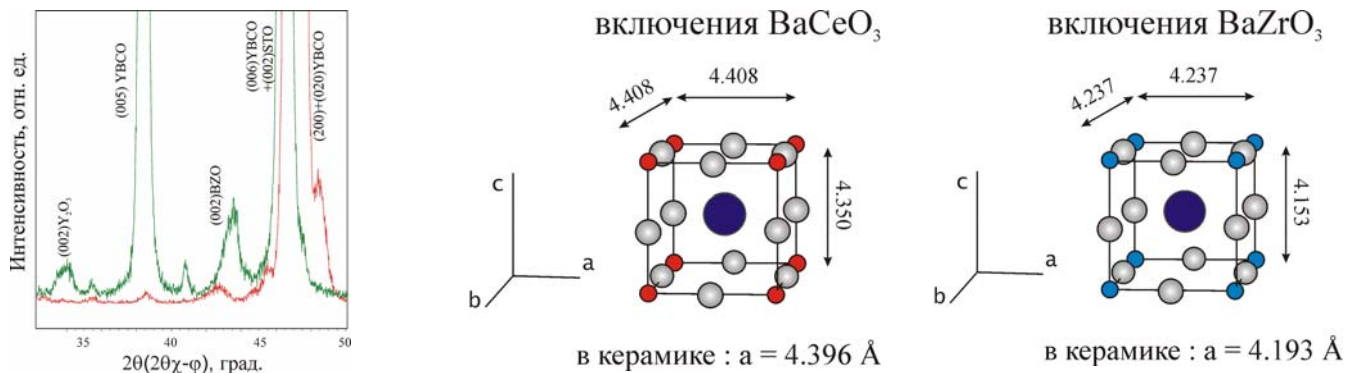
Изучение пленок рентгеновской дифракцией под скользящим углом к поверхности пленки позволило более точно оценить диаметр частиц включений и определить их параметры элементарных ячеек (рис. 16). Например, для BaZrO<sub>3</sub> это 4.14-4.15Å, что меньше на 1%, чем значение параметра объемной фазы. Причиной могут являться как значительные напряжения включений, так и формирование твердого раствора Ba(Zr,Y)O<sub>3</sub>

Колончатый характер роста включений BaZrO<sub>3</sub> был подтвержден нами методом ПЭМ (рис. 14). Включения равномерно распределены в матрице и имеют малый диаметр около 10 нм, что доказывает справедливость оценки, проведенной нами из рентгеновской дифракции.

Влияние доли включения в пленке на параметр *c* YBCO матрицы представлено на рис. 15. В системе с BaZrO<sub>3</sub> в зависимости от соотношения Zr/Y наблюдаются заметные изменения от 11.67 до 11.72 Å. В случае пленок, содержащих BaCeO<sub>3</sub>, параметр лежит в узком



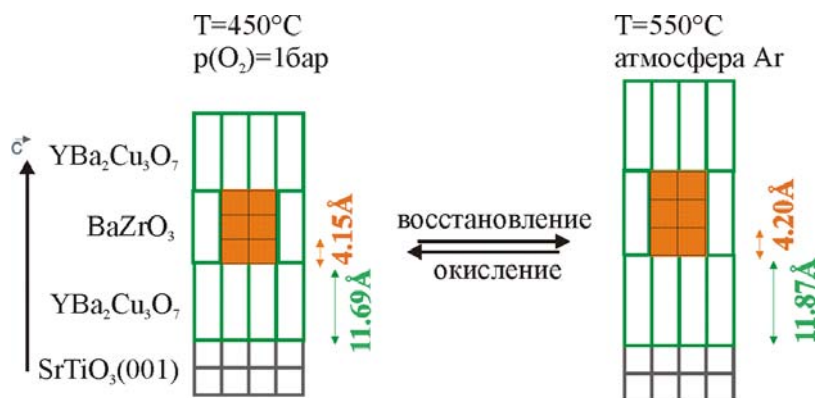
**Рис. 15** Зависимость параметра *c* YBCO от концентрации введенных включений.



**Рис. 16** Слева: дифрактограммы тонкой пленки  $\text{YBCO}+5\text{мол}\% \text{BaZrO}_3$ . Зеленый спектр -  $\theta$ - $2\theta$ -сканирование, красный спектр -  $2\theta$ - $\chi$  сканирования. Справа: размер элементарных ячеек включений в сравнении с параметром соответствующего объемного материала.

Совершенно очевидно, что включения находятся в упругодеформированном состоянии: сильно сжаты вдоль оси роста перпендикулярно подложке и, соответственно, растянуты, в плоскости пленки. Явное отличие параметров элементарных ячеек фаз включений от параметров объемных материалов при сохранении объема ячеек свидетельствует о напряженном состоянии включений, возникающем в результате давления матрицы на них.

Процесс циклического восстановления-окисления тонкопленочных композитов с включениями  $\text{BaCeO}_3$  и  $\text{BaZrO}_3$ , проведенный по схеме на рис. 17, позволил прояснить природу напряженных состояний включений.

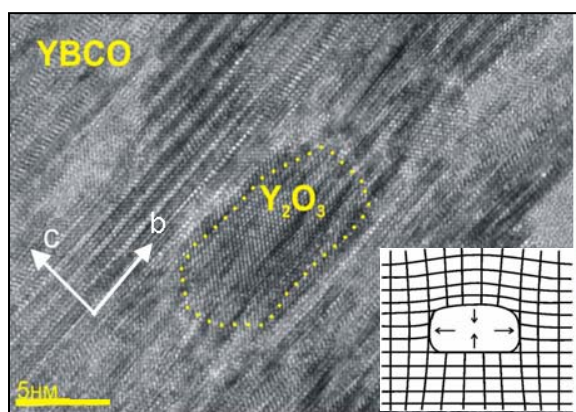


**Рис. 17** Схема цикла восстановления-окисления пленок.

При восстановлении композита  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta} + \text{BaZrO}_3$  зафиксировано увеличение параметра  $c$ -  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  на 1,3%, а также параметра фазы  $\text{BaZrO}_3$  вдоль оси  $c$ . Он увеличивается, приближаясь к значению параметра  $\text{BaZrO}_3$  в объемном состоянии. Это свидетельствует о том, что до восстановления  $\text{YBCO}$  включения действительно находились в сжатом вдоль оси  $c$  состоянии. При частичном удалении кислорода из  $\text{YBCO}$  структура последнего расширяется вдоль оси  $c$ . Включения колонн находятся внутри матрицы сверхпроводника, решетки двух фаз жестко связаны, и поэтому при релаксации (после восстановления) сверхпроводника заметно спадают напряжения и на включениях. Последующее окисление образцов возвращает включения в напряженное состояние (рис. 17). Сверхпроводящая матрица  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  насыщается кислородом, последствием чего является уменьшение ее параметра  $c$ . Т.к. включения и матрица связаны плотно, то включения вновь под воздействием матрицы сжимаются вдоль направления  $c$ , переходя в напряженное состояние. По окончании вторичного отжига в кислороде параметры полностью совпадают с первоначальным состоянием.

В пленках, содержащих  $\text{BaCeO}_3$ , после восстановления образца произошло увеличение параметра вдоль оси  $c$   $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ , на 1,3%. Параметр  $\text{BaCeO}_3$  увеличился с 4.155 Å до 4.200 Å, приблизившись к параметру объемного материала 4.193 Å. В плоскости  $ab$  измеримых изменений параметров не наблюдалось.

Необходимо отметить, что в относительных единицах элементарная ячейка  $\text{BaCeO}_3$  претерпевает вдоль оси роста матрицы меньшие деформации в сравнение с  $\text{BaZrO}_3$  (0.88% против 1.1%). Причина снова кроется в различиях ионных радиусов  $\text{Ce}(4+)$  и  $\text{Zr}(4+)$  и размере элементарных ячеек фаз включений. Нетрудно представить, что «большой» объект гораздо сложнее сжать, чем «маленький», используя ту же сдавливающую силу. В то же время выше было отмечено, что параметрическое соответствие матрицы  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  и включения гораздо хуже в случае  $\text{BaCeO}_3$ , чем в случае  $\text{BaZrO}_3$ . Следствием этого может являться меньшая когерентность и меньшая механическая связность структуры матрицы и включений  $\text{BaCeO}_3$ .



**Рис. 18** Изображение ПЭМВР тонкопленочного нанокompозита  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  содержащего наночастицы  $\text{Y}_2\text{O}_3$  (10×20нм). На вставке представлена схема деформаций включений  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , в матрице сверхпроводящего слоя  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ .

Аналогичным образом было показано, что нановключения  $\text{Y}_2\text{O}_3$  в сверхпроводящей матрице находятся в напряженном состоянии. После восстановления выявлено увеличение параметра  $c$ - $\text{YBCO}$  на 1,3% ( $c$  11,69Å до 11,84Å), давление со стороны матрицы сильно сократилось, частицы включений релаксировали, что проявилось в увеличении параметра  $c$ - $\text{Y}_2\text{O}_3$  вдоль оси роста сверхпроводника от 10,55Å до 10,64Å.

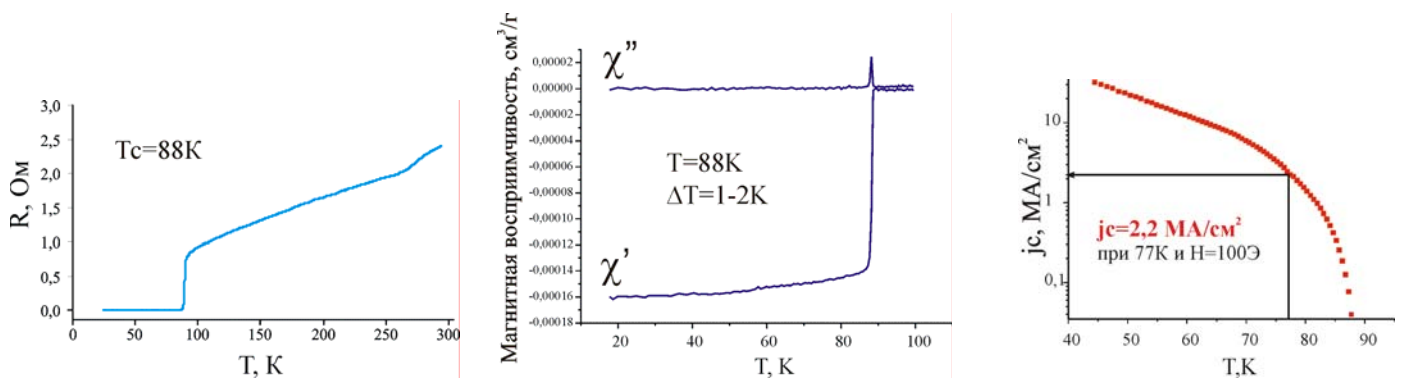
Т.о. в данной работе впервые было показано, что включения  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BaCeO}_3$  и  $\text{BaZrO}_3$  в сверхпроводящей матрице находятся в напряженном состоянии, будучи сжатыми вдоль оси роста сверхпроводящей матрицы. Нами установлено, что эти напряжения возникают не в момент высокотемпературной кристаллизации нанокompозита, а при последующем низкотемпературном окислении сверхпроводящей матрицы, сопровождающимся соответствующим уменьшением  $c$ -параметра ее элементарной ячейки.

**Сверхпроводящие свойства композитных пленок с включениями  $\text{BaZrO}_3$  и  $\text{BaCeO}_3$ , а также пленок  $\text{Y}_{1+x}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ .**

***Сверхпроводящие свойства композитов  $\text{Y}_{1+x}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$***

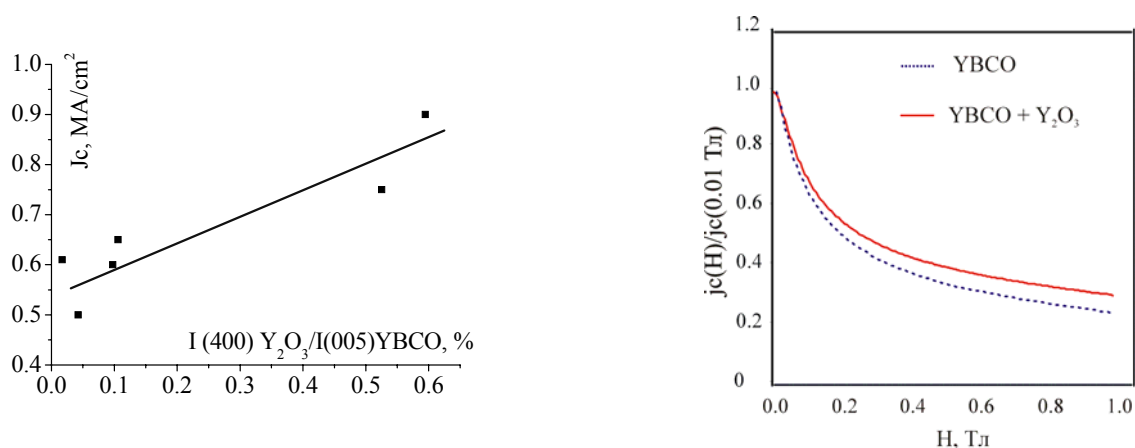
Были исследованы сверхпроводящие свойства синтезированных пленок  $\text{Y}_{1+x}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ . На графике зависимости электросопротивления образца от температуры (рис. 19) наблюдается резкое падение сопротивления до 0 Ом при 88К.





**Рис. 19** Температурные зависимости электросопротивления, магнитной восприимчивости и  $j_c$  тонкопленочного нанокompозита на основе  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ , содержащего примесные частицы  $Y_2O_3$ .  $j_c(77\text{ K}, H=100\text{ Э}) = 2,2\text{ MA/cm}^2$ .

На зависимости магнитной восприимчивости от температуры хорошо виден скачок как мнимой, так и действительной частей магнитной восприимчивости при температуре  $T_c = 88\text{ K}$ . Ширина же перехода составляет примерно 1-2 K. Такие значения достаточно близки к рекордным для тонких пленок  $YBaCuO$ . В зависимости от содержания фазы  $Y_2O_3$  от 0 до 20 мол. %, полученные нами значения  $j_c$  (77K,  $H=100\text{ Э}$ ), составили  $0,9-4,2 \times 10^6\text{ A/cm}^2$ , дальнейшее увеличение содержания  $Y_2O_3$  невозможно, поскольку это может вызвать не только образование слабых связей, но и возникновение изолирующих очагов в матрице сверхпроводника для пленок с толщинами сверхпроводящего слоя 300 нм. Оптимальное содержание включений  $Y_2O_3$  в матрице тонкопленочного сверхпроводника, при котором без деградации структурных свойств происходит максимальное увеличение токонесущей способности, по нашим оценкам, составляет 5-7 мол. %. Полученные значения  $T_c$  и  $j_c$  сверхпроводящих нанокompозитов отвечают техническим требованиям и подобные составы могут являть с собой прототип состава сверхпроводящего слоя для длинномерных проводников 2-го поколения.



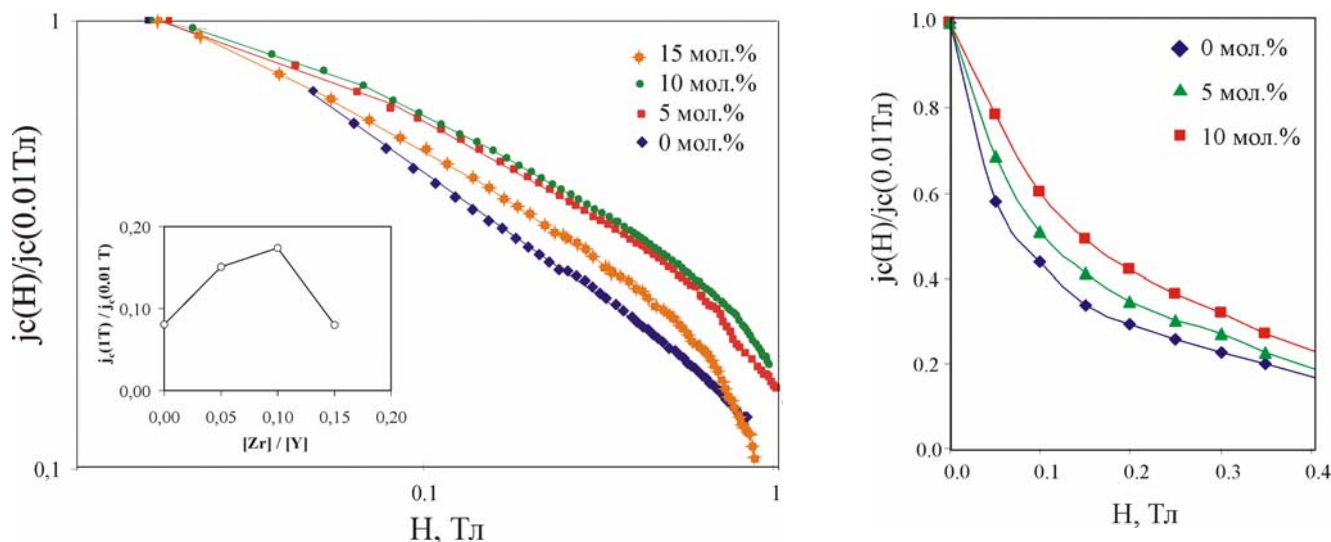
**Рис. 20** Слева: Зависимость  $j_c$  при 77K( $H=100\text{ Э}$ ) от содержания включений  $Y_2O_3$  в пленках  $YBaCuO$ , осажденных при температуре  $860^\circ\text{C}$ . Рассчитано из магнитной восприимчивости по модели Бина. Справа: Полевая зависимость  $j_c$  тонкопленочных нанокompозитов на основе  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ . Верхняя кривая: пленка, содержащая примесные частицы  $Y_2O_3$ , нижняя – для пленки без включений  $Y_2O_3$ .

В ходе работы исследовалась полевая зависимость плотности критического тока полученных образцов при 77 K, магнитное поле прикладывалось в направлении  $B \parallel c$  (рис. 20). Нами показано, что при введении примесных частиц  $Y_2O_3$  увеличивается

устойчивость  $j_c$  в среднем интервале магнитных полей (до 1 Тл). Это соответствует появившимся в последнее время в литературе сведениям [8], что наночастицы  $Y_2O_3$  проявляют себя как центры пиннинга достаточно эффективно именно в области средних магнитных полей.

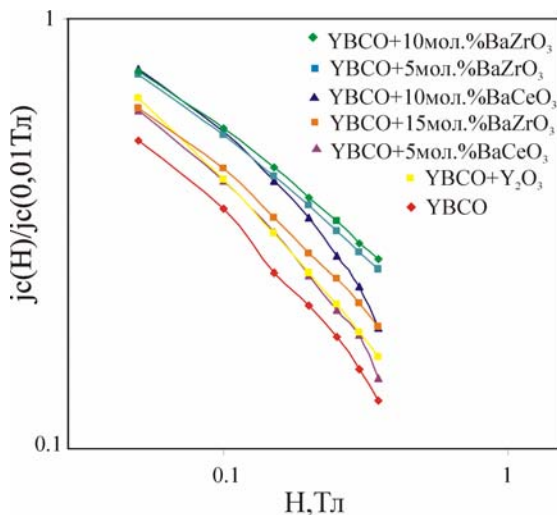
### **Сверхпроводящие свойства композитов с включениями $BaZrO_3$ и $BaCeO_3$**

Испытания токонесущей способности тонкопленочных композитов с включениями  $BaZrO_3$  и  $BaCeO_3$  проводили 4-х контактным способом в магнитных полях до 0.4Тл. На рис. 21 представлены эти результаты, приведенные к значению в нулевом поле



**Рис. 21** Полевая зависимость относительной плотности критического тока для пленок YBCO с различным содержанием включений  $BaZrO_3$  (слева) и  $BaCeO_3$  (справа). На вставке: изменение плотности критического тока (при 1Тл) в зависимости от содержания включений. Измерения проводились при 77К и направлении поля  $H \parallel c$ .

Как видно из рис. 21, зависимость  $j_c$  от концентрации введенных фаз  $BaZrO_3$  и  $BaCeO_3$  в обоих случаях немонотонна: нановключения в небольших концентрациях увеличивают  $j_c$  и его устойчивость к магнитному полю, однако при избытке включений плотность криттока падает и оказывается ниже, чем у пленок YBCO без включений. На основании этих фактов и изложенного выше, были определены композиты оптимального состава. Для системы с  $BaZrO_3$  оптимум лежит около 10 мол. %. Аналогичная оценка по данным физических методов и структурных исследований для системы с  $BaCeO_3$  показывает, что оптимальная концентрация включений составляет 5-10 мол. %. На рис. 22 приведены для сравнения данные по устойчивости  $j_c$  в магнитном поле для различных типов изученных нами тонкопленочных композитов.



**Рис. 22** Полевая зависимость плотности критического тока для тонких пленок YBCO с различным содержанием включений.

При создании тонкопленочных композитных сверхпроводников с усиленным пиннингом необходимо учитывать три следствия введения полукогерентных нановключений:

1. При малых концентрациях нановключения вызывают повышение критической плотности тока и ее устойчивости в магнитном поле.
2. В тех случаях, когда возможно замещение части ионов сверхпроводника катионами введенной нанопазы неизбежно понижение критической температуры сверхпроводящего композита.
3. Избыток нановключений полукогерентной фазы приводит к понижению плотности критического тока и ее устойчивости в магнитном поле, ухудшая эпитаксиальное качество сверхпроводящей матрицы и уменьшая сечение переноса сверхпроводящего тока в пленке.

## ВЫВОДЫ

1. Методом химического осаждения из паровой фазы металлорганических соединений получены эпитаксиальные *c*-ориентированные пленки  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  на монокристаллических подложках  $\text{SrTiO}_3(001)$  с высокими сверхпроводящими характеристиками:  $T_c = 90\text{K} (\Delta T = 1\text{K})$  и  $j_c = 0.9\text{MA/cm}^2$ .
2. Разработаны подходы к получению пленок ВТСП с различными полукогерентными нановключениями для повышения плотности критического тока и его устойчивости во внешнем магнитном поле. Определены оптимальные  $P(\text{O}_2)$ - $T$  условия осаждения сверхпроводящих композитов с нановключениями, в качестве которых были использованы  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BaZrO}_3$  и  $\text{BaCeO}_3$ .
3. Показано, что включения прорастают внутри сверхпроводника, будучи закономерно ориентированными относительно сверхпроводящей матрицы и подложки. Для всех полученных пленок определены эпитаксиальные соотношения матрица-включение-подложка.
4. С использованием различных вариантов рентгеновской дифракции впервые выявлено, что включения в сверхпроводящую матрицу находятся в напряженном состоянии. Характер напряжений анизотропный, наблюдается сильная деформация вдоль нормали к подложке. Впервые показано, что эти напряжения возникают не в момент кристаллизации нанокompозита, а при последующем низкотемпературном окислении сверхпроводящей матрицы, сопровождающимся соответствующим уменьшением *c*-параметра ее элементарной ячейки. Величину механических напряжений включений можно регулировать, изменяя степень кислородной нестехиометрии сверхпроводящей фазы  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ .
5. Установлено, что при введении включений  $\text{BaCeO}_3$  в матрицу сверхпроводника не изменяются кристаллографические свойства, в отличие от введения включений  $\text{BaZrO}_3$ , которые вызывают увеличение *c*-параметра  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  и значительное понижение  $T_c$ . Это различие объяснено соотношением ионных радиусов [ $\text{Ce}(+4) > \text{Zr}(+4) \approx \text{Cu}(+2)$ ], приводящим к возможности частичного замещения ионов меди в сверхпроводнике ионами циркония.

6. Впервые показано, что небольшие включения  $Y_2O_3$  в матрицу сверхпроводящей фазы чрезвычайно сильно препятствуют образованию  $a$ -ориентированных кристаллитов  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ , и это является одним из факторов, благоприятствующих увеличению плотности критического тока, направленного вдоль подложки. Объяснен механизм этого явления.
7. Показано, что за счет введения включений  $Y_2O_3$ ,  $BaZrO_3$  и  $BaCeO_3$  в оптимальных количествах увеличивается плотность критического тока эпитаксиальных пленок сверхпроводника  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  и устойчивость  $j_c$  в магнитных полях до 1 Тл. Превышение оптимального содержания для всех типов включений приводит к ухудшению эпитаксиального качества сверхпроводящей матрицы и ее транспортных характеристик.

## СПИСОК ЦИТИРОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Токонесущие ленты второго поколения на основе высокотемпературных сверхпроводников”, под ред. А. Гояла., ред. пер. А.Р. Кауль // М: ЛКИ, 2009.
- [2] Science and technology of thin film superconductors 2” ed. Robert D. McConnell // Denver, Colorado, 1990.
- [3] A.R.Kaul, O.Yu.Gorbenko, I.E.Graboy, S.V. Samoilenkov // Research Signpost. Crystal Growth in Thin Solid Films: Control of Epitaxy, 2002, p 265.
- [4] B. Guttler, et al. //Physica C, 1995, v. 251, 165-170.
- [5] V.A. Maroni, et al. // Appl. Spectroscopy, 2007, 61(4), 359-366.
- [6] K. Matsumoto, et al. // Physica C, 2004, v. 412–414, 1267–1271.
- [7] J. L. MacManus-Driscoll, S. R Foltyn et al. // Nature Mat., 2004, v. 3, 439–443.
- [8] S.R. Foltyn // Nature Mat., 2007, v. 6, 631-642

## ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

- 1) О.В. Бойцова, С.В. Самойленков, О.Ю. Горбенко, В.Л. Свечников, А.Р. Кауль, Особенности роста включений  $BaZrO_3$  в тонких композитных пленках на основе ВТСП  $YBa_2Cu_3O_7$ , полученных методом химического осаждения из пара // Перспективные материалы, 2008, Спец. выпуск 6(2), 122-125.
- 2) О.V. Boytsova, A.R. Kaul, S.V. Samoilenkov , I.E. Voloshin, Thin film nanocomposites based on YBCO with defects comprised of self-assembled inclusions // Journal of Physics: Conference series, 2010, v.207, 011147
- 3) О.V. Boytsova, S.V. Samoilenkov, A.V. Vasiliev, A.R. Kaul, A.V. Kalinov, I.F. Voloshin, MOCVD Grown thin film nanocomposites based on YBCO with columnar defects comprised of self-assembled inclusions // ECS Trans., 2009, 25 (8), 1185-1190.
- 4) О.В. Бойцова, Создание тонкопленочного композита с повышенной токонесущей способностью на основе  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  и наноструктурированных включений  $Y_2O_3$  // XV Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2008», секция фундаментальное материаловедение 8-12 апреля 2008 г., Москва
- 5) О.V. Boytsova, S.V. Samoilenkov, O.Yu. Gorbenko, A.R.Kaul,  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  thin films embedded with epitaxially grown  $Y_2O_3$  inclusions // Moscow International Symposium on Magnetism, June 20-25, 2008, Moscow, Russia, 428-429.
- 6) О.V. Boytsova, S.V. Samoilenkov, O.Yu. Gorbenko, A.R.Kaul, Thin film  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ - $Y_2O_3$  composites prepared by MOCVD method // 8<sup>th</sup> Conference on Solid state chemistry, July 6-11, 2008, Bratislava, Slovakia, p 255.



- 7) О.В. Бойцова, С.В. Самойленков, О.Ю. Горбенко, В.Л. Свечников, А.Р. Кауль, Особенности роста включений  $BaZrO_3$  в тонких композитных пленках на основе ВТСП  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ , полученных методом химического осаждения из пара // Международная конференция «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества» 29 сентября - 3 октября 2008 г., г. Суздаль.
- 8) O.V. Boytsova, YBCO-based composite thin films with nanoscale columnar defects comprised of self-assembled nanorods prepared by MOCVD // Proceedings of Second International Conference “Physical and chemical principles of formation and modification of micro- and nanostructures” (FMMN’2008), Kharkiv (Ukraine), October 8 – 10, 2008, Vol. 1, 295-298
- 9) О.В. Бойцова, С.В. Самойленков, А.Р. Кауль, Сверхпроводящие свойства композитов на основе эпитаксиальных пленок  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  с пространственно ориентированными наноразмерными включениями // 3-я Международная конференция «Фундаментальные проблемы высокотемпературной сверхпроводимости» (ФПС’08), 13-17 октября 2008г., Москва-Звенигород.
- 10) О.В. Бойцова, Тонкопленочный композитный материал на основе ВТСП  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  и наноструктурированных включений // Всероссийская конференция «Химия твердого тела и функциональные материалы», 21-24 октября 2008г., г. Екатеринбург
- 11) А.В. Бледнов, О.В. Бойцова, Г.А. Досовицкий, А.В. Маркелов, Нанотехнологические подходы в производстве сверхпроводящих материалов II-го поколения // Международный Форум по Нанотехнологиям, 3-5 декабря 2008г, Москва
- 12) О.В. Бойцова, Создание тонкопленочного композита с повышенной токонесущей способностью на основе  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  и наноструктурированных включений // Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов», секция фундаментальное материаловедение, 13-18 апреля 2009 г., Москва
- 13) O.V. Boytsova, S.V. Samoilenkov, M.E. Moyzhyh, A.R. Kaul, Properties of thin film nanocomposites based on  $YBa_2Cu_3O_7$  with incorporation // XII International conference on Physics and technology of thin films and nanosystems, May 18-23, 2009, Ivano-Frankivsk
- 14) O.V. Boytsova, V.Yu. Chendev, S.V. Samoilenkov, A.V. Vasiliev, B. Lacroix, F. Paumier, R.J. Gaboriaud, V.L. Svetchnikov, I.F. Voloshin, A.R. Kaul, Inclusion effects on the properties of MOCVD grown YBCO-based nanocomposite thin films // EMRS-2009 Spring Meeting, 8 -12 June 2009 Strasbourg, France.
- 15) O.V. Boytsova, S.V. Samoilenkov, I.F. Voloshin, A.R. Kaul, Thin film nanocomposites based on YBCO with defects comprised of self-assembled inclusion // EUCAS-2009, 13-17 September 2009 Dresden, Germany.
- 16) О.В. Бойцова, С.В. Самойленков, А.Р. Кауль, В.Ю. Чендев, И.Ф. Волошин, Получение тонкопленочных сверхпроводящих композитов с нановключениями методом химического осаждения из пара // 4-я Всероссийская конференция (с международным участием) «Химия поверхности и нанотехнология», 28 сентября - 4 октября 2009г., Хилово-Санкт-Петербург.
- 17) О.В. Бойцова, А.В. Маркелов, В.Ю. Чендев, Создание нанокompозитов для усиления пиннинга магнитных вихрей в тонких пленках ВТСП // II-Международный Форум по Нанотехнологиям, 6-8 октября, 2009, Москва.
- 18) O.V. Boytsova, S.V. Samoilenkov, A.V. Vasiliev, A.R. Kaul, A.V. Kalinov, I.F. Voloshin, MOCVD Grown Thin Film Nanocomposites Based On YBCO With Columnar Defects Comprised Of Self-Assembled Inclusions // EUROCVT-2009, 4-9 October 2009 Vienna, Austria
- 19) М.Е. Мойзых, О.В. Бойцова, Влияние частиц  $Y_2O_3$  в пленке  $YBa_2Cu_3O_7$  (123) на формирование а-ориентации 123 и сверхпроводящие свойства // Тезисы докладов VII конференции молодых учёных «Актуальные проблемы современной неорганической химии и материаловедения», Звенигород, 23-25 ноября 2009 г., с. 30.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает глубокую благодарность своим научным руководителям: д.х.н. **А.Р. Каулю** и к.х.н. **С.В. Самойленкову**, без внимания которых к замыслу работы, конструктивных и исключительно полезных замечаний и пожеланий, работа не могла бы состояться. Автор признателен сотрудникам, аспирантам и студентам Лаборатории химии координационных соединений химического факультета МГУ за безусловную поддержку и творческую атмосферу. Отдельную благодарность за плодотворное сотрудничество автор выражает **И.Ф. Волошину** (ВЭИ), **И.А. Рудневу** (МИФИ) и **А.В. Иржаку** (ЦКП МИСиС). Автор благодарит к.х.н. **В.А. Амеличева**, к.х.н. **А.А. Елисеева**, к.х.н. **Д.М. Иткиса**, к.х.н. **А.А. Каменева**, к.х.н. **А.С. Манкевича** и аспирантов **Д.М. Цымбаренко** и **А.В. Васильева** (Факультет наук о материалах) за квалифицированную помощь при проведении аналитических исследований, а также студентов **М.Е. Мойзыха** и **В.Ю. Чендева** за помощь в экспериментальной работе.

Автор выражает искреннюю благодарность лично **Л.И. Буровой**, к.х.н. **И.Е. Корсакову**, к.х.н. **А.В. Бледнову**, к.х.н. **Г.А. Досовицкому**, к.х.н. **К.С. Напольскому** и всем тем людям, которые причастны к его становлению, профессиональному и научному.

И, наконец, самую сердечную благодарность автор выражает родителям за терпение и постоянную поддержку.