

УДК (546.654+546.83)54-31

ХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ БИАКСИАЛЬНО ТЕКСТУРИРОВАННЫХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СЛОЕВ $YBCO$, Y_2O_3 И LZO ДЛЯ ВТСП-ЛЕНТ ВТОРОГО ПОКОЛЕНИЯ

А.В. Харченко^{1*}, А.Н. Григорьев¹, Е.Г. Ильина², В.Н. Чепиков¹, В.А. Амеличев³,
А.Е. Щукин³, А.Р. Кауль¹

(¹ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет; ² Алтайский государственный университет; ³ ЗАО «СуперОкс»;
*e-mail: kharchenko.andrey@gmail.com)

Получены ВТСП-ленты второго поколения, содержащие минимальное количество слоев: $YBCO/LZO/Ni-5W$ и $YBCO/Y_2O_3/LZO/Ni-5W$. Методами химического осаждения из раствора и химического осаждения из газовой фазы сформированы гетероэпитаксиальные структуры из слоев $La_2Zr_2O_7$, Y_2O_3 и $YBa_2Cu_3O_7$. Их текстурное качество подтверждено методом РФА. Рассмотрено взаимное влияние слоев, а также факторы улучшения качества ВТСП-лент, полученных химическими методами.

Ключевые слова: оксидная пленка, текстура, высокотемпературный сверхпроводник.

В настоящее время актуальна проблема совершенствования технологии получения длинномерных сверхпроводящих материалов на основе высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП-лент второго поколения) [1, 2]. Данные материалы представляют собой металлические подложки с буферными слоями, на поверхность которых эпитаксиально осажден высокотемпературный сверхпроводник из семейства РЗЭ-бариевых купратов. Для обеспечения высокого критического тока слой ВТСП должен быть биаксиально-текстурированным. Во всех технологических процессах осаждения тонких пленок ВТСП их текстура определяется текстурой предшествующего буферного слоя, на поверхности которого осуществляется рост сверхпроводника. В технологических подходах к производству ВТСП-лент второго поколения, основанных на физических методах напыления, завершающий буферный слой формируется в результате эпитаксиального наращивания нескольких последовательных оксидных слоев с применением высоковакуумных методов, таких как *IBAD* (*Ion Beam Assisted Deposition*), магнетронное и импульсное лазерное напыление. Сложность и многочисленность операций определяют высокую конечную стоимость ВТСП-лент второго поколения. Однако слои эпитаксиального качества могут быть получены более экономичными химическими методами на металлических подложках типа *RABiTS* (*Rolling Assisted Biaxially Textured Substrate*), имеющих биаксиальную текстуру, созданную с

помощью холодной прокатки [2, 3]. Эти методы удобны для исследователей, поскольку позволяют варьировать множество параметров. Заслуживает внимания фактор пиннингующих центров, введение которых позволяет улучшить характеристики ВТСП-лент [4, 5]. Например, нановключения Y_2O_3 можно получить в эпитаксиальных пленках $YBa_2Cu_3O_7$ ($YBCO$), насыщенных иттрием. При этом в данных условиях в равновесии с $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ должна быть фаза Y_2BaCuO_5 , а не Y_2O_3 . Однако образование Y_2BaCuO_5 в эпитаксиальных пленках становится нехарактерным. Показано, что включения Y_2O_3 образуются при росте пленок $YBCO$ на подложках (001)MgO, в то время как на (110)MgO образуются частицы Y_2BaCuO_5 . Для реализации эффекта эпитаксиальной стабилизации в целях получения необходимых фаз важно правильно подобрать тип подложки и ее кристаллографическую ориентацию.

Интересен эффект влияния величины рассогласования параметров буферного слоя и ВТСП на кристаллографические характеристики пленки $YBCO$. Например, большее рассогласование параметров между Y_2O_3 и $YBCO$ (2,75 %), чем между $La_2Zr_2O_7$ (LZO) и $YBCO$ (1,01 %) приводит к увеличению доли важных для сверхпроводимости *c*-ориентированных зерен в пленке ВТСП и, как следствие, к улучшению электрофизических показателей готового материала [6].

Цель работы – получение и изучение систем ВТСП-лент второго поколения, содержащих минимальное число слоев: $YBCO/LZO/Ni-5W$ и

$YBCO/Y_2O_3/LZO/Ni-5W$ ($YBCO$ – $YBa_2Cu_3O_{7-x}$, LZO – $La_2Zr_2O_7$, $Ni-5W$ – биаксиально текстурированная лента из сплава 95 ат.% Ni – 5 ат.% W). Для решения задачи нанесения буферного слоя LZO использовали химическое осаждение из раствора (*Chemical Solution Deposition, CSD*). Слои Y_2O_3 и $YBCO$ получали методом химического осаждения из газовой фазы (*Chemical Vapour Deposition, CVD*). Выбор оксидов обусловлен инертностью цирконата лантана и оксида иттрия по отношению к $YBCO$ и металлической ленте. LZO эффективно предотвращает диффузионное проникновение компонентов подложки в слой ВТСП [7].

Экспериментальная часть

Подход осаждения пленок LZO с применением растворов, подробно изученный в предыдущей работе [8], предусматривает использование растворов-прекурсоров, которые готовили растворением оксида лантана и ацетилацетоната циркония при кипячении в пропионовой кислоте. Их состав изучали методом ИК-спектроскопии, регистрируя спектры поглощения комплексов на приборе «FTIR Spectrum One» («Perkin Elmer») в режиме нарушенного полного внутреннего отражения в области $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$. Термический анализ превращения комплексов в оксид проводили на приборе фирмы «Netzsch» (Германия) серии $STA 409$ в интервале температур $40\text{--}1300\text{ °C}$ в токе воздуха.

Нанесение прекурсора и его предварительную термообработку выполняли путем протягивания со скоростью 3 мм/с ленты-подложки через ванну с раствором ($0,30\text{ М}$), а затем через зону предварительного отжига (450 °C). В качестве подложки

применяли биаксиально текстурированную ленту $Ni-5W$ производства компании «Evico GmbH» (Германия).

Высокотемпературный фазообразующий отжиг проводили в режиме протягивания ленты при температуре 1100 °C в среде пониженного парциального давления кислорода. Для этого использовали высокотемпературную вакуумную печь (давление $5,0\text{ мбар}$), через которую пропускали ток водорода. Значение влажности поддерживали на уровне точки росы (-70 °C).

Для химического осаждения из газовой фазы Y_2O_3 использовали твердый $Y(thd)_3$ (рис. 1, *a*), подавая его со скоростями $25\text{--}50\text{ мг/мин}$ в виде порошка в нагретый до 250 °C испаритель. Осаждение проводили в специально сконструированной установке для CVD в режиме непрерывной перемотки ленты со скоростью $1\text{--}8\text{ мм/с}$.

В качестве газа-реагента и газа-носителя использовали воздух. В процессе осаждения поддерживали рабочее давление $2,5\text{--}3,5\text{ мбар}$, «горячие» линии разогревали до 200 °C . Нагрев ленты-подложки осуществляли до $560\text{--}680\text{ °C}$ с помощью пропускаемого через нее электрического тока.

При осаждении $YBCO$ методом CVD прекурсорами служили легколетучие координационные соединения $Y(thd)_3$, $Ba(thd)_2(tetraglyme)$ и $Cu(thd)_2$, схемы которых приведены на рис. 1.

Температура испарителя прекурсоров составляла 320 °C , а общее давление в реакторе – 3 мбар . В качестве газа, транспортирующего пары прекурсоров, использовали аргон, к которому в зоне реакции примешивали кислород. Парциальное давление кислорода в зоне осаждения

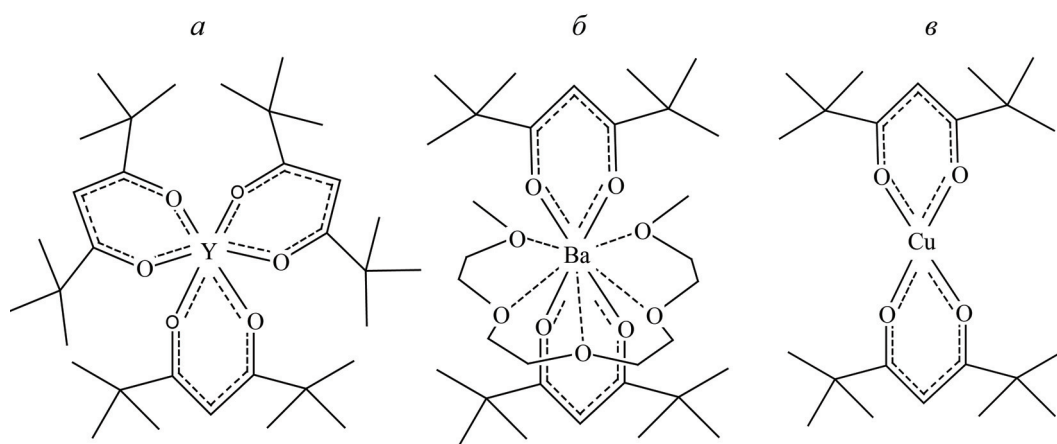


Рис. 1. Схематическое изображение структур летучих координационных соединений-прекурсоров: $Y(thd)_3$ (*a*), $Ba(thd)_2(tetraglyme)$ (*б*) и $Cu(thd)_2$ (*в*)

составляло 0,7 мбар, скорость движения ленты 0,5 мм/с. При осаждении ВТСП-пленок нагретой движущейся ленты осуществляли за счет ее контакта с нагретой до 900–990 °С пластиной из нержавеющей стали.

После осаждения пленки ВТСП проводили окислительный отжиг при температуре 450 °С и атмосферном давлении в насыщенной кислородом печи в течение 2 ч.

Для анализа оксидных пленок использовали методы рентгеновской дифракции, растровой электронной микроскопии и атомно-силовой микроскопии. Рентгеновскую дифракцию выполняли на дифрактометре «Rigaku SmartLab» с монохроматором Ge (220)×2 на первичном пучке (излучение Cu-K_{α1}). Съемку дифракционных спектров проводили в геометрии параллельного пучка. Для оценки качества текстуры пленки в плоскости подложки использовали метод φ-сканирования, а вне плоскости подложки – метод ω-сканирования (съемка кри-вых качания).

Микроструктуру поверхности и толщину оксидных пленок исследовали на растровом электронном микроскопе «Supra 50 VP LEO» с системой микроанализа *INCA Energy* («Oxford Instruments»).

Морфологию и степень шероховатости поверхности исследовали на атомно-силовом микроскопе «NT-MDT N Tegra Aura». Оценку средней шероховатости поверхности пленок проводили при обработке данных АСМ с помощью программного комплекса *Nova*.

Электрофизические характеристики ВТСП-лент второго поколения измеряли методом сканирования захваченного магнитного потока (Суперскан) и с помощью вольт-амперных характеристик [9].

Метод Суперскан представляет собой процесс перемотки сверхпроводящей ленты через сосуд с жидким азотом, в котором она охлаждается до сверхпроводящего состояния и проходит через магнитное поле постоянных магнитов. Это магнитное поле индуцирует в слое сверхпроводника вихревые токи, создающие собственное магнитное поле, которое измеряется линейкой датчиков Холла, равномерно расположенных по всей ширине ленты. Полученные данные о величине магнитных полей, пересчитанные специальным программным обеспечением, показывают значения критического тока в каждой точке длины ленты. Дополнительно эти значения калибруются четырех-

контактным методом измерения критического тока.

Обсуждение результатов

Химическое осаждение из раствора. Выбранный прекурсор показал хорошее смачивание поверхности подложки Ni-5W, что необходимо в случае использования метода *CSD*. С помощью ИК-спектроскопии показано, что в состав сплава входят стеклюющиеся соединения на основе пропионатов металлов (наблюдаются валентные колебания депротонированной карбоксильной группы $\nu_{as}(\text{COO})$ и $\nu_s(\text{COO})$, равные соответственно 1534 и 1427 см⁻¹), которые образуют гладкую поверхность после удаления растворителя.

Во время нанесения прекурсора на подложку могут образоваться макроскопические дефекты. Для предотвращения этого растворы фильтровали и дегазировали в вакуум-эксикаторе. Варьировали параметры, ответственные за толщину получаемого оксидного слоя: скорость движения ленты (v) и концентрацию раствора (c). На основании уравнения Ландау–Левича [10], описывающего процесс вертикального стекания жидкости с движущейся плоскости, можно заключить, что эти параметры связаны с толщиной конечной пленки (d) соотношением:

$$d \approx (v \cdot c)^{2/3}.$$

Результаты термогравиметрии (рис. 2) показывают, что основная потеря массы прекурсора при нагревании на воздухе завершается при достижении 400 °С, поэтому для предварительного отжига была выбрана температура 450 °С. После этого ленту с «сухой» пленкой можно было сматывать на приемную катушку и переносить в высокотемпературную вакуумную печь для текстурирующего отжига.

Во время текстурирующего отжига в режиме протягивания ленты важны такие параметры, как скорость лентопротяжки (параметр связан со временем пребывания в печи) и температура, поскольку они влияют на кинетику образования кристаллической фазы. В результате варьирования вышеуказанных параметров была получена лента со слоем *LZO* толщиной 160 нм (рис. 3, *a*), обладающая высокой степенью текстурирования, о чем свидетельствуют данные рентгеновской дифракции (рис. 4, *a*). Данная лента была использована в качестве подложки для дальнейшего нанесения текстурированных слоев методом *CVD*.

Химическое осаждение из газовой фазы. На полученный с помощью растворного осаждения

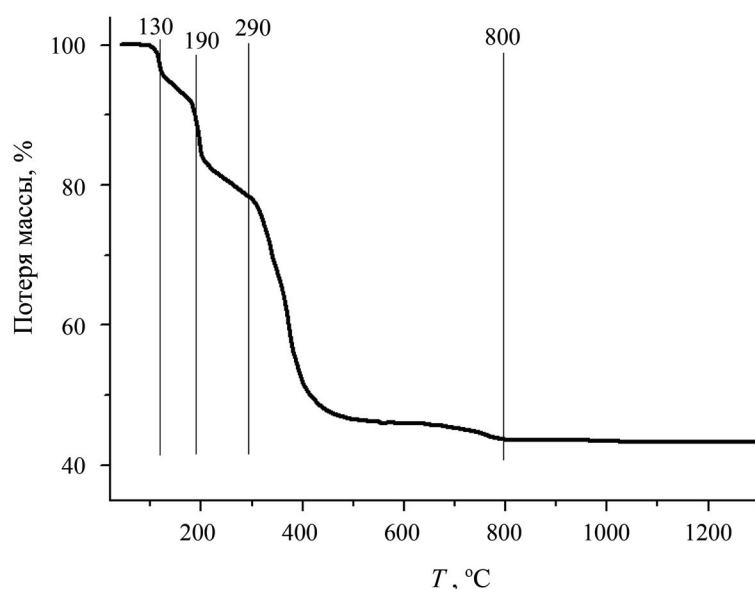


Рис. 2. Кривая потери массы прекурсора оксидной пленки $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$

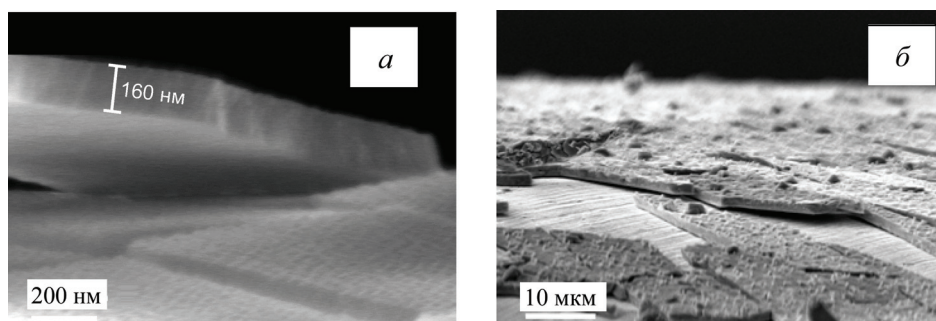


Рис. 3. Микрофотография РЭМ поперечного скола пленок LZO (а) и $\text{YBCO}/\text{Y}_2\text{O}_3/\text{LZO}$ (б)

текстурированный слой LZO наносили YBCO методом CVD . Для правильного выбора условий осаждения необходимо было учитывать множество параметров. В частности, температура осаждения зависит от целого ряда факторов: давления, скорости теплопередачи или толщины подложки, скорости движения ленты и др. Для решения этой многофакторной задачи получали протяженный образец $\text{YBCO}/\text{LZO}/\text{Ni-5W}$, осажденный в условиях градиента температур. Измерения критического тока выявили наиболее подходящую температуру осаждения ($900\text{ }^\circ\text{C}$), которой соответствовало максимальное значение тока ($I_c = 99\text{ A}$) при 77 K и «собственном» магнитном поле образца. Однако данный образец содержал большое число a -ориентированных кристаллитов, что, на наш взгляд, стало ограничивающим фактором получения тока с более высоким значением.

Для подавления роста a -ориентации и увеличения доли c -ориентированных зерен, по которым осуществляется сверхпроводимость, в гетероструктуру $\text{YBCO}/\text{LZO}/\text{Ni-5W}$ добавляли слой Y_2O_3 разной толщины (рис. 4, б). Для этих образцов установлены следующие значения критического тока (А): 1 – 0, 2 – 126, 3 – 107, 4 – 53, 5 – 0. Интересно, что наилучшие характеристики ленты наблюдали в случае достаточно тонкого подслоя Y_2O_3 . При дальнейшем увеличении толщины происходит резкое снижение качества ВТСП, несмотря на высокое содержание зерен c -ориентации.

В случае образца с оптимальной толщиной подслоя Y_2O_3 , которой соответствует определенная скорость лентопротяжки и подачи прекурсора, проводили оптимизацию температуры осаждения. Для этого получали градиентный в интервале температур от 560 до $680\text{ }^\circ\text{C}$ образец

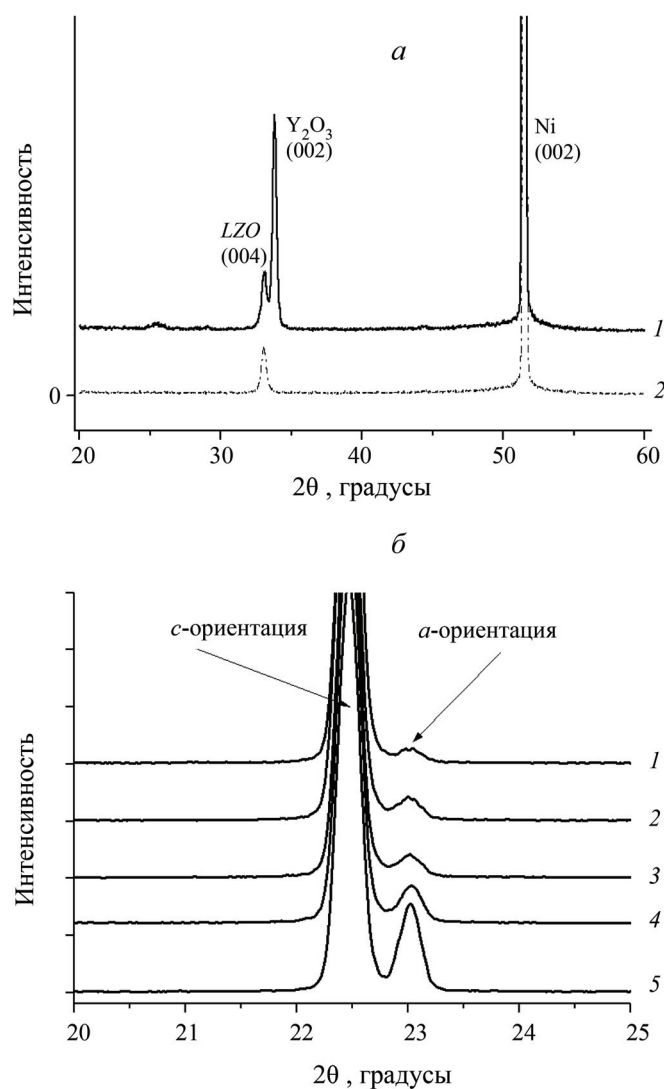


Рис. 4. Рентгенофазовый анализ текстурированных оксидных пленок на металлической подложке: *a* – Y_2O_3/LZO (1), LZO (2); *б* – $YBCO/Y_2O_3/LZO$ с разной толщиной слоя оксида иттрия (нумерация кривых от 1 до 5 соответствует ее увеличению)

оксида иттрия, на который затем осаждали слой $YBCO$. Наибольшее значение критического тока (148 А на 1 см ширины ленты) соответствовало участку ленты, полученному при 650 °С.

Таким образом, в работе была успешно показана возможность применения химических методов осаждения тонких пленок (CVD и CSD) для получения многослойных оксид-оксидных и металл-оксидных гетероструктур. Осаждение из растворов с последующим текстурирующим отжигом позволило получить покрытия LZO на лентах длиной до 10 м. Реализована максимально упрощенная архитектура ВТСП-ленты 2-го поколения $YBCO/LZO/Ni-5W$, на которой продемонстрированы хорошие сверхпроводящие характеристики. Показано, что введение дополнительного подслоя оксида иттрия оптимальной толщины оказывает

положительное влияние на свойства сверхпроводника. Это связано как с улучшением диффузионного барьера, так и с влиянием эффекта большего рассогласования кристаллографических параметров между буферным слоем и ВТСП, приводящего к подавлению a -ориентированного роста ВТСП. Однако при большой толщине данные положительные эффекты нивелируются, постепенно ухудшая свойства осаждаемого на его поверхность ВТСП. Таким образом, крайне важен контроль толщины осаждаемого слоя оксида иттрия.

Работа выполнена при поддержке гранта Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 16-03-00981).

Конфликта интересов нет.

Дополнительных материалов нет.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Superconductors in the Power Grid: Materials and Applications / Ed. C. Rey. Cambridge, 2015.
2. Токонесущие ленты второго поколения на основе высокотемпературных сверхпроводников / Под ред. А. Гояла. М., 2009.
3. Гервасьева И.В., Родионов Д.П., Хлебникова Ю.В. // Физика металлов и металловедение. 2015. № 7. С. 729.
4. Gnanasekar K., Sharon M., Pinto R. et. al. // J. Appl. Phys. 1996. Vol. 79. P. 1082.
5. Samoylenkov S.V., Gorbenko O.Yu., Graboy I.E., Kaul A.R. // Chem. Mater. 1999. Vol. 11. N 9. P. 2417.
6. Markelov A., Samoilenkov S., Akbashev A., Vasiliev A., Kaul A. // Ieee Transactions on Applied Superconductivity. 2011. Vol. 21. N 3. P. 3066.
7. Sathyamurthy S., Paranthaman M., Heatherly L. et al. // J. Mater. Res. 2005. Vol. 21. P. 910.
8. Харченко А.В., Григорьев А.Н., Самойленков С.В., Кауль А.Р. // ДАН. 2013. Т. 452. № 4. С. 1.
9. Rudnev I., Pokrovskiy S., Podlivaev A. // Ieee Transactions on Applied Superconductivity. 2012. Vol. 22. N 6. P. 9001304.
10. Landau L.D., Levich V.G. // Acta physicochim. USSR. 1942. Vol. 17. P. 42.

Поступила в редакцию 14.01.2019
Получена после доработки 08.02.2019
Принята к публикации 11.02.2019

CHEMICAL-DEPOSITED BIAXIALLY TEXTURED OXIDES YBCO, Y_2O_3 AND LZO AS FUNCTIONAL LAYERS FOR 2G HTS WIRES

A.V. Kharchenko^{1*}, A.N. Grigoriev¹, E.G. Ilina², V.N. Chepikov¹, V.A. Amelichev³, A.E. Schukin³, A.R. Kaul¹

(¹Moscow State University, Chemical Department; ²Altay State University; ³JSC SuperOx; *e-mail: kharchenko.andrey@gmail.com)

2G HTSC tapes YBCO/LZO/Ni-5W and YBCO/ Y_2O_3 /LZO/Ni-5W with minimum number of layers were obtained. Heteroepitaxial structures (layers $La_2Zr_2O_7$, Y_2O_3 and $YBa_2Cu_3O_7$) are formed by chemical deposition from a solution and chemical vapor deposition. Their textural quality is confirmed by XRD. The influence of the layers on each other is shown. Many factors for improving the quality of 2G HTSC tapes obtained by chemical methods are considered.

Key words: oxide film, texture, high temperature superconductor.

Сведения об авторах: Харченко Андрей Васильевич – мл. науч. сотр. химического факультета Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, канд. хим. наук (kharchenko.andrey@gmail.com); Григорьев Андрей Николаевич – доцент химического факультета Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, канд. хим. наук (grigoriev@inorg.chem.msu.ru); Ильина Елена Георгиевна – доцент Алтайского государственного университета, канд. хим. наук (ilina@chem.asu.ru); Чепиков Всеволод Николаевич – мл. науч. сотр. химического факультета Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, канд. хим. наук (Sev1990@yandex.ru); Амеличев Вадим Анатольевич – инженер ЗАО «СуперОкс», канд. хим. наук (Vadim.amelichev@gmail.com); Шукин Александр Евгеньевич – инженер ЗАО «СуперОкс»; (Aleksandr.shukin@mail.ru); Кауль Андрей Рафаилович – профессор химического факультета Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, докт. хим. наук (kaul@inorg.chem.msu.ru).