

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В. ЛОМОНОСОВА

На правах рукописи

Порохов Николай Владимирович

**Высокотемпературные сверхпроводящие пленки для проводников
третьего поколения**

01.04.09 - "Физика низких температур"

Диссертация

на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
доктор физико-математических наук
профессор Снигирев О.В.

Москва 2019

Используемые сокращения и условных обозначений:

ВТСП- высокотемпературная сверхпроводимость, высокотемпературные сверхпроводники.

НТСП- низкотемпературная сверхпроводимость, низкотемпературные сверхпроводники

Re - редкоземельный химический элемент.

YSZ - диоксид циркония стабилизированный оксидом иттрия(9 моль % Y_2O_3 - 91 моль % ZrO_2)

CeO_2 - диоксид церия

YBCO - $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ - Y123

SiO_2 – кварц

T_C – температура перехода в сверхпроводящее состояние,

j_C – максимальная плотность тока, переносимого проводником в сверхпроводящем состоянии (критический ток)

U_0 - энергия активация абрикосовских вихрей

B_{c2} -второе критическое поле сверхпроводника

СКВИД- сверхпроводящий квантовый интерферометр

R_a - среднее арифметическое отклонение профиля от средней линии (средняя шероховатость).

Содержание

Введение.....	4
Глава 1 ВТСП проводники и их применения в электроэнергетике и электронике	11
1.1 ВТСП проводники первого поколения.....	12
1.2 ВТСП проводники второго поколения.....	16
1.2.1 Методики получения ВТСП пленок на гибких металлических лентах.	17
1.2.2 Недостатки ВТСП проводников второго поколения.....	20
1.3 ВТСП пленки на диэлектрических нитевидных подложках как проводники третьего поколения.....	22
Глава 2 Методики изготовления экспериментальных образцов YBCO пленок на кристаллических нитевидных подложках YSZ и плоских кварцевых подложках	24
2.1 Метод лазерного осаждения	24
2.1.1 Экспериментальная установка	24
2.2 Получение и характеристика ВТСП пленок для проводников второго поколения на отечественных подложках NiW	35
2.3 Характеристика кристаллических нитевидных подложек YSZ и подложек из кристаллического кварца (SiO ₂), подготовка к напылению.....	47
2.4 Методика получения пленок YBCO на гибких нитевидных подложках YSZ.....	53
2.5 Методика получения пленок YBCO на плоских подложках кристаллического кварца	55
3. Исследование физических свойств пленок YBCO на нитевидных кристаллических подложках YSZ и плоских кристаллических подложках SiO ₂	57
3.1 Исследование морфологических и структурных характеристик полученных пленок.....	57
3.2 Экспресс диагностика T _c (описание измерительного стенда).....	64
3.3 Электрофизические свойства ВТСП пленок.....	69
4. Получения пленок YBCO на плоских аморфных подложках SiO ₂	82
4.1 Свойства аморфных подложек SiO ₂ и связанные с ними проблемы	83
4.2 Получение и исследование свойств пленок YBCO на плоских аморфных кварцевых подложках	85
5. Основные результаты и выводы	99
Цитируемая литература.....	101

Введение

Открытие в 1986 году швейцарскими учеными J.G. Bednorz и K.A. Müller явления сверхпроводимости в керамике на основе оксидов меди, лантана и бария ($\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$) [1], имеющей температуру перехода в сверхпроводящее состояние, $T_c = 30\text{K}$, явилось открытием нового класса сверхпроводящих материалов, получивших название Высоко Температурные Сверхпроводники - (ВТСП) и значительно изменило перспективы применения сверхпроводников в энергетике и электронике.

С 1986 года сразу же начались активные поиски новых ВТСП материалов, имеющих более высокие значения их основных параметров - критической температуры, T_c , плотности критического тока, j_c , и второго критического магнитного поля, H_{c2} . В 1987 г. – С. W. Chu и др. [2] синтезировали сверхпроводящую керамику из оксидов бария, иттрия и меди $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ с критической температурой 93 К, почти на 16 градусов выше точки кипения жидкого азота. В 1988г. Maeda и др. [3] синтезируют серию соединений состава $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4}$, (Bi - 2223) среди которых фаза с $n=3$ имеет $T_c = 108\text{K}$. В феврале 1988 года Z.Z. Sheng А.М. Hermann получили сверхпроводник $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ с $T_c = 125\text{K}$ [4]. В 1993г. Антипов, Путилин и др. [5] открыли ряд ртутьсодержащих сверхпроводников состава $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2+d}$ ($n=1-6$). В настоящее время фаза $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+d}$ (Hg - 1223) имеет наибольшее известное значение критической температуры (135К) при атмосферном давлении. При внешнем давлении 350 тысяч атмосфер температура перехода возрастает до 164К [6], что лишь на 19К уступает минимальной температуре воздуха, зарегистрированной в природных условиях на поверхности Земли. [7]

В это же время большие усилия были направлены на разработку ВТСП проводов на основе иттриевых и висмутовых керамик с простой и относительно безопасной технологией получения для практических применений в электрических мощных машинах и устройствах [8]. На данный момент существует два типа ВТСП проводов, называемых ВТСП провода 1-го и 2-го поколения. Различия между поколениями заключаются в технологии изготовления, структуре и будут описаны в Главе 1 настоящей диссертации.

Следует отметить, что если провод 1-го поколения представляет собой сверхпроводящий материал, покрытый оболочкой [9], то провод 2-го поколения по сути уже прибор, поскольку его функциональность – наличие или отсутствие сверхпроводимости зависит от выполнения многих условий на выбор буферных слоев и их свойств, зависящих от режимов нанесения [8].

ВТСП провода 1-го и 2-го поколений в настоящее время коммерчески производятся с длиной до километра многими компаниями такими как SuperPower, American Superconductor, Fujikura, SuNAM, SuperOX, на их основе создаются прототипы электрических устройств

будущего. Область применений ВТСП проводов довольно обширна и в ближайшей перспективе будет занимать практически всю нишу специальной электротехники. В частности, следует ожидать их применений в медицине (протонно-лучевая терапия, магнитно-резонансная томография), в области производства и использования электроэнергии (ограничители тока, индукционные накопители, генераторы, электродвигатели), в области научных исследований: магниты способные создавать сильные поля с индукцией более 25 Тл, в физике высоких энергий (проект ИТЭР - международный экспериментальный термоядерный реактор), в транспортных целях (поезда на магнитном подвесе - проект МАГЛЕВ), в военной технике (мощные малогабаритные бортовые генераторы, размагничивающие устройства кораблей, рельсотрон)[10].

Актуальность темы исследования: Безусловно, ВТСП проводники 1 и 2 поколений имеют ряд недостатков, побуждающих вести дальнейшие исследования и разработки. В первую очередь, эти недостатки связаны с потерями различного рода, возникающими при передаче по ВТСП проводам переменного тока.

Работы, направленные на уменьшение потерь при передаче энергии и сигналов, ведутся многими научными группами под объединяющим термином создания ВТСП проводников 3 го поколения. Более детально недостатки ВТСП проводников 1 и 2 поколений будут обсуждены в Главе 1. Интересным обстоятельством при этом, как мы увидим далее, является совпадение направлений разработок как для энергетических приложений, так и для электронных. В частности, существующие формы и размеры ВТСП проводников 1 и 2 поколений не позволяют использовать их для создания аксиальных градиометров для ВТСП СКВИД-магнитометров, сдерживая широкое применение последних.

Цель работы:

Общей целью данной диссертационной работы было получение и исследование структуры и электрофизических свойств $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (YBCO) пленок на диэлектрических нитях-подложках YSZ (91% ZrO_2 стабилизированного 9% Y_2O_3) и плоских подложках из кристаллического и аморфного кварца SiO_2 как первых шагов на пути создания высокотемпературных сверхпроводящих проводов третьего поколения.

В соответствии с поставленной общей целью в настоящей диссертационной работе ставились и решались следующие задачи:

1. Разработка физических методик получения сверхпроводящих пленок YBCO на диэлектрических нитях-подложках YSZ.

2. Получение сверхпроводящих пленок YBCO на плоских подложках кристаллического кварца SiO₂.

3. Исследование морфологических, структурных, и электрофизических свойств полученных ВТСП пленок.

4. Разработка методики получения пленок YBCO на плоских подложках аморфного кварца SiO₂.

Научная новизна

Основные новые научные результаты, полученные в диссертации, состоят в следующем:

1. Впервые на монокристаллических нитях-подложках YSZ получены пленки YBCO с высокой критической температурой, близкой к 90 К и шириной перехода 1 К.

2. Впервые получены ВТСП пленки на подложках из кристаллического кварца с высокой критической температурой перехода, близкой к 85 К и шириной перехода 2 К при рассогласовании параметров кристаллических решеток подложки и пленки ВТСП более 20%.

3. Впервые получены оценки энергии активации абрикосовских вихрей U_0 и второго критического поля B_{c2} в этих пленках. Исследованы морфологические, структурные и электрофизические характеристики полученных пленок.

Личный вклад автора:

В диссертации представлены данные, полученные непосредственно автором или при его участии. Автор разработал лабораторную методику нанесения ВТСП пленок на диэлектрические нити-подложки YSZ и на подложки из кристаллического и аморфного кварца лазерной абляцией, и непосредственно выполнял или участвовал в измерениях морфологических, структурных и электрофизических свойств, проводил расчеты и анализировал полученные результаты.

Теоретическая и практическая значимость работы

Результаты исследований, выполненных в настоящей работе, вносят существенный вклад в развитие физических основ технологии получения ВТСП проводов для передачи электроэнергии переменного тока. Так же результаты важны для создания ВТСП аксиальных градиометров - трансформаторов магнитного потока для ВТСП сверхпроводящих квантовых магнитометров (СКВИДов), обеспечивающих фильтрацию пространственно-однородных магнитных шумов окружающей среды, необходимую для работы в неэкранированном пространстве с высоким разрешением по магнитному полю.

Методология и методы исследования

В работе использованы современные методы получения образцов исследуемых пленок (импульсное лазерное осаждение), анализа и исследования морфологии их поверхности (атомно-силовая микроскопия и электронная сканирующая микроскопия), структуры (рентгеновская дифрактометрия высокого разрешения), измерения электродинамических характеристик (система PPMS Quantum Design).

Положения, выносимые на защиту:

1. Пленки высокотемпературного сверхпроводника $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (ВТСП), полученные на монокристаллических волокнах двуокиси циркония стабилизированного иттрием (91% ZrO_2 +9% Y_2O_3) диаметром 100-300 мкм, имеют высокую критическую температуру перехода, близкую к 90 К, ширину перехода 1 К и плотность критического тока 10^4 А/см² при 77 К.

2. ВТСП пленки $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, полученные на плоских подложках кристаллического кварца (SiO_2), имеют критическую температуру перехода, близкую к 85 К, узкую ширину перехода 2 К, плотность критического тока 7×10^4 А/см² при 77 К при рассогласовании параметров кристаллических решеток подложки и пленки ВТСП более 20%.

3. Второе критическое поле $\mu_0 H_{c2}(0)$ ВТСП пленки материала $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ в нуле температур оценивается близким к 145 Тл на нитевидных подложках YSZ и близким к 94 Тл на плоских подложках кристаллического кварца (SiO_2).

4. Энергия активации U_0 абрикосовских вихрей в слабом электромагнитном поле ВТСП пленок материала $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ составляет 2600 К на нитевидных подложках YSZ и 2800 К на плоских подложках кристаллического кварца SiO_2 .

5. Пленки сверхпроводника $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, полученные методами лазерной абляции и магнетронного распыления на подложках аморфного кварца с текстурированными буферными слоями $SrTiO_3$, YSZ, Pt, имеют критическую температуру перехода $T_c = 20$ К при соотношении коэффициентов термического расширения подложки и пленки ~ 20

Степень достоверности и апробации результатов

Достоверность обеспечивается комплексом взаимодополняющих экспериментальных методик и подтверждается воспроизводимостью получаемых результатов, а также данными из литературных источников. Достоверность полученных экспериментальных данных, представленных в диссертации, основана на том, что они получены на основе экспериментов, проведенных на современном научном оборудовании.

Основные результаты по теме диссертации изложены в 7 печатных изданиях, индексируемых Scopus, из которых 6 индексируется в Web of Science и в одной работе в рецензируемых трудах конференции.

Публикации по теме диссертации в рецензируемых журналах, индексируемых Scopus и Web of Science:

A1. Н. В. Порохов, Э. Е. Левин, М. Л. Чухаркин, Д. Н. Раков, А. Е. Воробьёва, А. В. Варлашкин, О. В. Снигирёв. Высокотемпературные сверхпроводящие плёнки на гибких подложках для трансформатора магнитного потока. // Радиотехника и электроника, 57(7):1128–1138, (2012).

(Англ. Вар.) N.V. Porokhov, E.E. Levin, M.L. Chukharkin, D.N. Rakov, A.E. Vorob'eva, A.V. Varlashkin, O.V. Snigirev, High-temperature superconducting films on flexible substrates for flux transformers // Journal of Communications Technology and Electronics. — 2012. — Vol. 57, no. 10. — P. 1130–1137.(2012).

A2. ТитоваС.Г., ЧерепановаЛ.А., БлиноваЮ.В., СудареваС.В., ДегтяревМ.В., КузнецоваЕ.И., СнигиревО.В., ПороховН.В. «Термическая устойчивость пленок $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, напыленных на текстурованные подложки Ni-W методом лазерной абляции»// ж. Физика твердого тела, издательство Наука, том 55, № 8, с. 1500-1503 (2013).

(Англ. вар.) S. G. Titova, L. A. Cherepanova, Y. V. Blinova, S. V. Sudareva, M. V. Degtyarev, E. I. Kuznetsova, O. V. Snigirev, and N. V. Porokhov. Thermal stability of $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ films deposited on NiW textured substrates by laser ablation. // Physics of the Solid State, 55(8):1609–1612, (2013).

A3. Порохов Н.В., Криницина Т.П., Сударева С.В., Блинова Ю.В., Кузнецова Е.И., Романов Е.П., Структурное состояние образцов ВТСП - проводников второго поколения, полученных методом лазерной абляции // Физика твердого тела, издательство Наука, том 55, вып. 2, с. 227-233 (2013)

(Англ. вар.)Т. P. Krinitsina, S. V. Sudareva, Y. V. Blinova, E. I. Kuznetsova, E. P. Romanov, M. V. Degtyarev, O. V. Snigirev, N. V. Porokhov, D. N. Rakov, and Y. N. Belotelova. Structural state of second-generation HTSCs obtained by laser ablation. Physics of the Solid State, 55(2):262–268, (2013).

A4. Чухаркин М.Л., Порохов Н.В., Калабухов А.С., Снигирев О.В., Русанов С.Ю., Кашин В.В., Цветков В.Б., Винклер Д. «Высокотемпературные сверхпроводящие пленки на фасетированных монокристаллических нитях» // Журнал радиоэлектроники (электронный журнал), № 2, с. 1-13 (2013).

А5. Порохов Н.В., Калабухов А.С., Чухаркин М.Л., Маресов А.Г., Хрыкин Д.А., Кленов Н.В., Снигирев О.В. «Физические основы технологии создания высокотемпературных сверхпроводящих проводов третьего поколения на кварцевых подложках» //Вестник Московского университета. Серия 3: Физика, астрономия, № 2, с. 56-61 (2015).

(Англ. вар.)N. V. Porokhov, A. S. Kalabukhov, M. L. Chukharkin, A. G. Maresov, D. A. Khrykin, N. V. Klenov, and O. V. Snigirev. The physical basis of the fabrication of the third generation of high-temperature superconducting wires on quartz substrates. Moscow University Physics bulletin, 70(2):134–139, (2015).

А6. Блинова Ю.В., Снигирев О.В., Порохов Н.В., Сударева С.В., Криницина Т.П., Дегтярев М.В. Структура и свойства напыленных пленок в композиционных образцах $\text{SiO}_2/\text{YSZ}/\text{CeO}_2/\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ // Физика твердого тела, издательство Наука., том 58, № 8, с. 1465-1472 (2016)

А7. Порохов Н. В., Блинова Ю.В., Снигирев О.В., Евлашин С.А. Исследование пленок $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$, напыленных на подложку из аморфного кварца с буферным слоем платины // Физика металлов и металловедение. — 2017. — Т. 118, № 10. — С. 1038–1045.

(Англ. Вар.) PorokhovN.V., BlinovaY.V., SnigirevO.V., EvlashinS.A. Investigations of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ films sputtered on to a substrate of amorphous quartz with a platinum buffer layer // Physics of metals and metallography Vol. 118 № 10 pp 990-996, (2017).

В рецензируемых трудах конференции

А8. Porokhov N., Snigirev O., Chukharkin M., Rusanov S., Kashin V., Tsvetkov V., Kalabukhov A., Winkler D., Pulsed Laser Deposition of Thin YBCO Films on Faceted YSZ Single Crystal Fibers // 11-th European Conference on Applied Superconductivity (EUCAS 2013), pts 1-4 Journal of Physics Conference Series, Vol. 507, № 022033.

Основные результаты диссертационной работы были представлены на 9 российских и международных конференциях в виде стендовых и устных докладов:

1. «Прикладная сверхпроводимость», Москва, Россия, 2010.
2. 2-ая Международная научная конференция «Прикладная сверхпроводимость – 2011» Развитие сверхпроводниковой индустрии, Москва, Россия, 2011.
3. "Фундаментальные проблемы высокотемпературной сверхпроводимости" (ФПС), Звенигород, 2011.
4. 2nd International Conference for Young Scientists "Low Temperature Physics - 2011" Харьков, 2011.

5. 2-я Национальная конференция по прикладной сверхпроводимости НКПС-2, Москва, 2013.
6. 11-th European conference on applied superconductivity (EUCAS) Genoa, Italy 2013
7. "Лазеры и Лазерно – Информационные Технологии: Фундаментальные Проблемы и Применения"(ILLA 2014), Шатура, 2014.
8. Национальная конференция по прикладной сверхпроводимости, Москва, 2015.
9. III ежегодная национальная выставка "Вузпромэкспо-2015", Москва, 2015.

Данная диссертационная работа «Высокотемпературные сверхпроводящие пленки для проводников третьего поколения» состоит из 4 глав. В первой главе представлен литературный обзор способов получения и применений высокотемпературных сверхпроводящих проводов в электроэнергетике и электронике. Во второй главе описываются экспериментальные методики изготовления коротких образцов ВТСП проводников. В третьей главе представлены экспериментальные исследования сверхпроводящих пленок на нитевидных подложках YSZ и плоских подложках SiO₂. В четвертой главе представлена возможность получения ВТСП пленок на подложках из аморфного кварца. В заключении проведена оценка работы и перспективность работы исследований в дальнейшем.

Глава 1 ВТСП проводники и их применения в электроэнергетике и электронике

В настоящее время значимая часть (3 – 5%) передаваемой электроэнергии теряется в виде тепла, рассеиваемом сопротивлением традиционных проводов из алюминия или меди. Передача электроэнергии на большие расстояния с малыми потерями является актуальной темой в современных исследованиях. Способность сверхпроводников проводить постоянный ток без потерь используется в экспериментальных линиях электропередач, обеспечивающих электрификацию городов[11].

Первые сверхпроводящие провода, изготовленные из низкотемпературных сверхпроводников (НТСП) имели форму круглой медной матрицы диаметром от 1 мм, содержащей сверхпроводящие токонесущие жилы из сплавов NbTi или Nb₃Sn. Данные провода и в настоящее время применяются в магнитах[12] и способны создавать напряженность поля до 16 Тл при плотности тока до 10⁵ А/см². Для сравнения обычный медный провод сечением 1 см² пропускает ток не выше 170 А (плотность тока до 170 А/см²)[13] во избежание разрушения. Провода на основе NbTi или Nb₃Sn, появившиеся в 60 годах прошлого века до сих пор остаются востребованным элементом в магнитах магнитно-резонансных томографов (МРТ), спектрометров ядерного магнитного резонанса (ЯМР), ускорителях и экспериментах по термоядерному синтезу[13].

Существенная разница ВСП от НТСП заключается, в первую очередь, в более высоких значениях критического поля, достигающего, например, для ВСП соединения YBCO по экстраполяции экспериментальных данных в область гелиевых температур до 200 Тл [14][15][16] (см. рисунок 1).

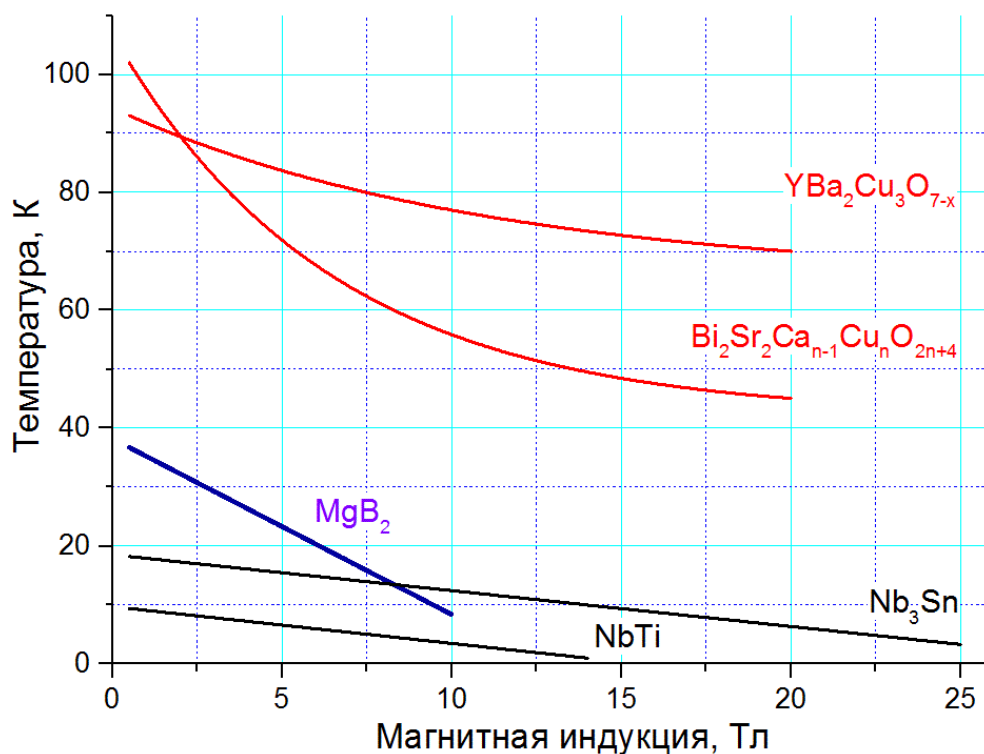


Рисунок 1. Величина получаемого магнитного поля при данной рабочей температуре для различных сверхпроводящих материалов[15]

1.1 ВТСП проводники первого поколения

Поскольку первые ВТСП провода создавались по методу «оксидный порошок в трубке»[9][17], сверхпроводящий материал имел зеренную (мелкокристаллическую) структуру и, как следствие, между зёрнами образовывались слабые сверхпроводящие связи с пониженной плотностью критического тока. Исследования по изучению зависимости плотности критического тока от угла раз ориентации кристаллографических направлений на межзеренной границе были выполнены на бикристаллических подложках SrTiO₃[18]. Типы границ представляли собой разворот плоскостей (001) и (100), а также границы кручения в плоскости (100). В экспериментах было показано, что слабые связи образуются на высокоугловых границах всех типов [18] и плотность критического тока, J_c , экспоненциально зависит от угла разориентации межзеренной границы как показано на рисунке 2, из работы [18].

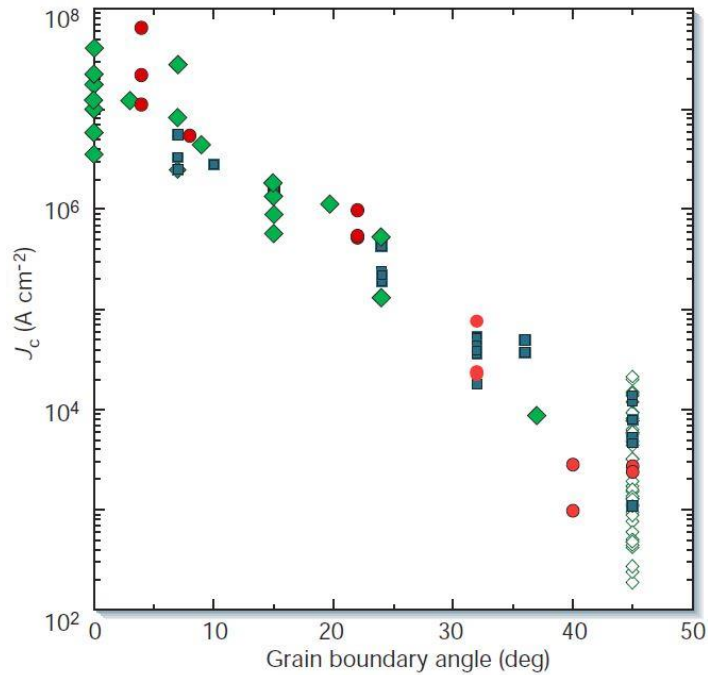


Рисунок 2. Зависимость плотности критического тока пленки YBCO, выращенной на бикристаллической подложке SrTiO₃, от угла разориентации межзеренных границ пленки [18].

Низкое значение J_c , характерное для поликристаллических ВТСП - материалов со случайной ориентацией кристаллитов, объясняется большим количеством высокоугловых границ зерен в общем распределении границ материала. Это означает, что существенного улучшения свойств материалов на основе ВТСП керамики можно добиться только за счет увеличения доли малоугловых границ и уменьшения доли высокоугловых границ [18].

Технология изготовления ВТСП проводников, получившая название "оксидный порошок в трубке", включает наполнение серебряной матричной трубки порошком висмутовой керамики $Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4}$ последующей термообработкой [19]. Для материала Bi2212 ($n = 2$) в сверхпроводящих жилах, образующихся внутри матрицы, при термообработке возникают поры, занимающие примерно 20-40% объема жилы (см. рисунок 3). При этом полости могут разрывать жилы, что приводит к уменьшению критической плотности тока провода. Кроме того во время тепловой обработки внутреннее давление газа, образующегося в порах, смещает расплав к концам провода, снижая плотность сверхпроводника в его центральной части. Зависимость критической плотности тока от пористости представлена на рисунке 4 [20][21].

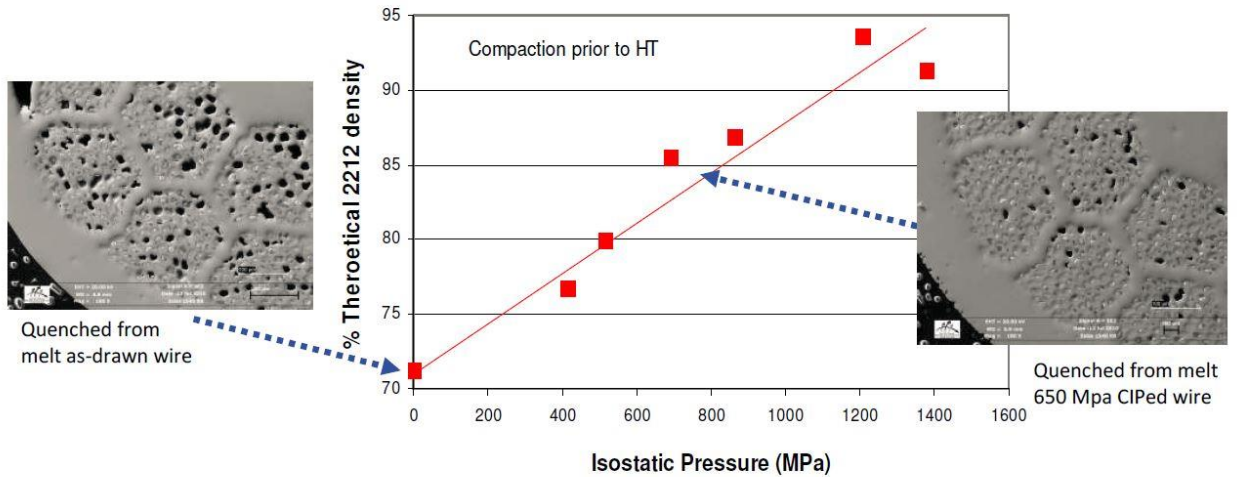


Рисунок 3. Фотография среза и зависимость плотности пор от приложенного давления [21].

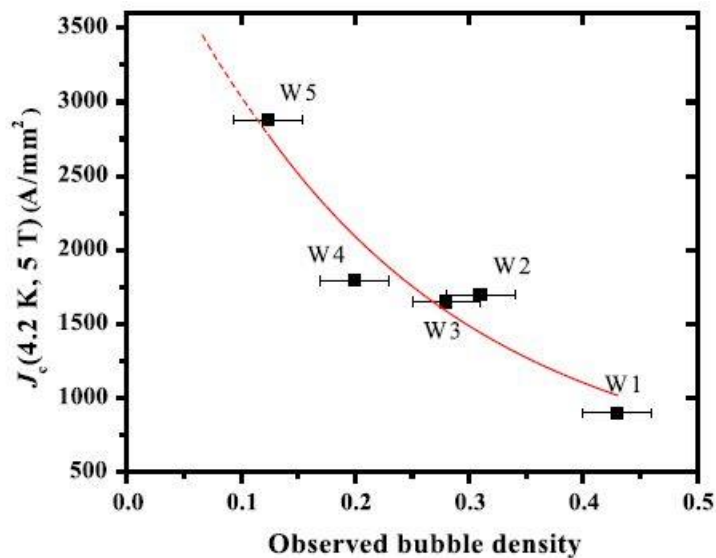


Рисунок 4. Зависимость плотности критического тока от плотности пор [21].

В дальнейшем был разработан и изготовлен провод из материала Bi-2223 в виде плоской ленты, полученной прокаткой трубки с наполнителем, более удобный для намотки магнитов. Для повышения J_c в Bi-2223 лентах термомеханический процесс оптимизировали. В ходе процесса прокатки деформации проводника уплотняют сердечник проводника и ориентируют зерна ВТСП [21]. Кроме того, для уменьшения рассогласования ориентации зерен сверхпроводника проводили дополнительный отжиг трубки с медленным охлаждением в атмосфере высокого давления. Тем самым достигали плотности ВТСП материала близкой к 100% [22].

Как выяснилось, механическая деформация состоит из вытягивания с одновременным обжимом и процессом прокатки. Во время процесса вытягивания с обжатием, зерна Bi2223 в сердцевине выстраиваются таким образом, что кристаллографические a , b -плоскости

оказываются параллельны оси проволоки. Но при прокатке в проволоке возникает волнообразность. Этот эффект происходит по причине различной твердости материала оболочки и сердцевины. Как правило серебряная оболочка при комнатной температуре имеет микротвердость порядка 70 кгс/мм², а сердцевина Bi2223 ленты имеет микротвердость выше, чем 130 кгс/мм². Легированием серебра повышается микротвердость оболочки тем самым предотвращается волнообразная форма сердечника[23]. Но при этом некоторые сплавы реагируют с сердечником ВТСП и ухудшают сверхпроводимость (см., например, работы[23][24]). Более того, легированные оболочки являются дорогостоящими, а некоторые материалы в десять раз по цене дороже чистого серебра.

Первое поколение ВТСП- проводов не только характеризуется относительно скромными сверхпроводящими свойствами, но и требует использования значительных количеств серебра. Это делает их неспособными к конкуренции в линиях электропередач с медными проводами по соотношению цена на 1 кА/м, составляющая 200 долларов за ВТСП провод 1-го поколения против 15 долларов за медный провод[25]. Кроме того, для создания ВТСП-проводов первого поколения невозможно было использовать YBCO, поскольку в поликристаллическом состоянии YBCO демонстрирует очень низкую критическую плотность тока. В то же время, это соединение демонстрирует наилучшие сверхпроводящие свойства при рабочих температурах вблизи 77 К, поскольку оно является наименее анизотропным среди всех ВТСП - материалов[25].

1.2 ВТСП проводники второго поколения

С целью уменьшения стоимости и увеличения значений плотности критического тока J_c в конце 90-х были предложены ВТСП – провода второго поколения на основе тонких пленок YBCO или других редкоземельных элементов ReBCO, наносимых на металлическую гибкую ленту-подложку. Преимуществом этих проводов является то, что при напылении пленки YBCO получается более упорядоченная ориентация кристаллитов, чем в проводах 1-го поколения, что повышает токонесущие свойства провода [26]. Так токонесущая способность для ВТСП провода первого поколения достигает, 5×10^5 А/см², для второго поколения плотность тока составляет обычно 4×10^6 А/см² [27]. В таблице 1. приведены характеристики материалов пригодных для использования в качестве несущего материала в ВТСП проводе.

Таблица 1.

Условия	Свойства [ед. измерения]	Y-123	Bi-2212	Bi-2223
-	Критическая температура T_c [K]	92	85	110
Тонкие пленки при температуре $T = 4,2$ К	Второе критическое поле $\mu_0 H_{c2}$ [Тл] (теор. оценки)	≈ 200	≈ 300	> 100
	Поле срыва абрикосовских вихрей $\mu_0 H_{срыв}$ [Тл]	> 30	> 30	> 30
	Плотность критического тока в собственном поле J_{c0} [А/см ²]	5×10^7	2×10^6	1×10^7
	Плотность критического тока в поле 0,1 [Тл] J_{c0} [А/см ²]	5×10^7	2×10^6	2×10^6
Тонкие пленки при температуре $T = 77$ К	Второе критическое поле $\mu_0 H_{c2}$ [Тл]	≈ 56	≈ 35	> 20
	Поле срыва абрикосовских вихрей $\mu_0 H_{срыв}$ [Тл]	> 10	≈ 0.005	≈ 0.2
	Плотность критического тока в собственном поле J_{c0} [А/см ²]	4×10^6	1×10^3	4×10^6
	Плотность критического тока в поле 0,1 [Тл] J_{c0} [А/см ²]	2×10^6	-	2×10^5

Из таблицы 1. видно, что материал YBCO оказывается более предпочтительным для изготовления ВТСП проводов 2-го поколения чем Bi2212 и Bi2223 [28]. Кроме того, большая анизотропия свойств висмутовой керамики по сравнению с иттриевой требует более сложной

технологии роста эпитаксиальной сверхпроводящей пленки [29], поэтому основным сверхпроводящим материалом для получения ВТСП проводов 2го поколения является YBCO.

1.2.1 Методики получения ВТСП пленок на гибких металлических лентах.

На данный момент в мире существует большое количество методов получения ВТСП лент второго поколения. Среди них наиболее часто используются такие методы как: импульсное лазерное осаждение- PLD (Pulsed Laser Deposition)[30], IBAD (Ion Beam Assisted Deposition) – осаждение при помощи ионного пучка[31], осаждение эпитаксиальных пленок на наклонную подложку ISD (Inclined System Deposition)[32][32].

В сверхпроводящем слое, как правило, используют редкоземельные материалы типа $\text{ReBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, имеющие анизотропную перовскитную структуру (рисунок 5). Пространственная анизотропия ВТСП материалов влечет за собой существенную анизотропию физических свойств этих соединений. Анизотропия основных электрофизических характеристик высокотемпературного сверхпроводника YBCO представлена в Таблице 2.

Таблица 2. Электрофизические свойства материала YBCO.

Направление	Критическая температура T_c	Плотность критического тока j_c при $T = 4.2 \text{ K} / 77\text{K}$, A/cm^2	Длина когерентности ξ при $T = 4.2 \text{ K} / 77 \text{ K}$, нм	Лондоновская глубина проникновения магнитного поля λ при $T = 4.2 \text{ K} / 77 \text{ K}$, нм
$\parallel \text{ ab}$	90÷91 К	$1 \times 10^8 / 2 \times 10^6$	3.5 / 9.2	25 / 65
$\perp \text{ ab}$		$2 \times 10^7 / 4 \times 10^5$	0.7 / 1.8	125 / 330

Из приведенных в таблице значений видно, что получение определенных характеристик материала сильно зависит от ориентации элементарной ячейки.

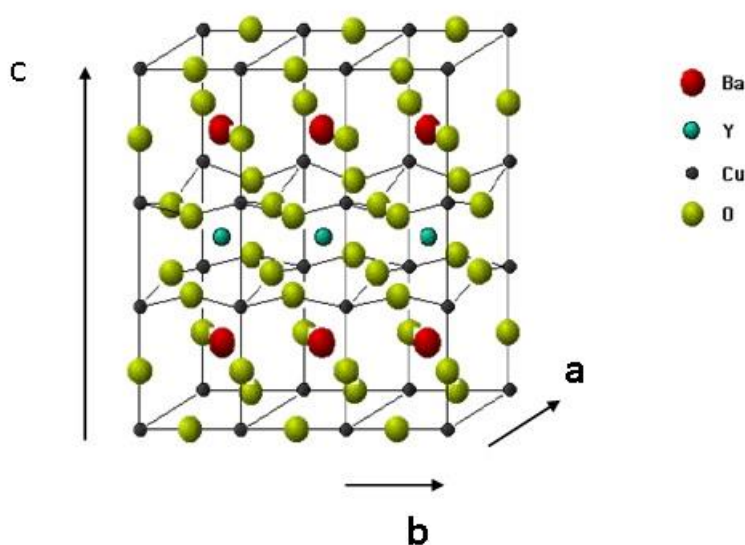


Рисунок 5. Элементарная ячейка орторомбической фазы $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$

К настоящему времени наметились два основных подхода к изготовлению ВТСП-лент второго поколения, различающихся свойствами ленты носителя. В случае, если металлический носитель не обладает собственной текстурой, пригодной для осаждения YBCO пленки (подложка типа Hastelloy), необходимо создать промежуточный слой с заданной текстурой, которая служит в качестве зародышевой для последующего формирования слоя YBCO [33]. Сплав Hastelloy – это демпфированный сплав на никелевой основе. Сплав очень устойчив к коррозионному растрескиванию, это позволяет расширить его область применения в более жестких условиях. Но этот сплав не очень подходит к напылению YBCO , т.к. необходимо напыление промежуточного зародышевого слоя для создания необходимой текстуры подложки [33]. Популярными методами создания зародышевого слоя являются метод осаждения с ассистирующим ионным пучком IBAD (рисунок 6) [31] и лазерное осаждение на наклонную подложку ISD (рисунок 7) [32].

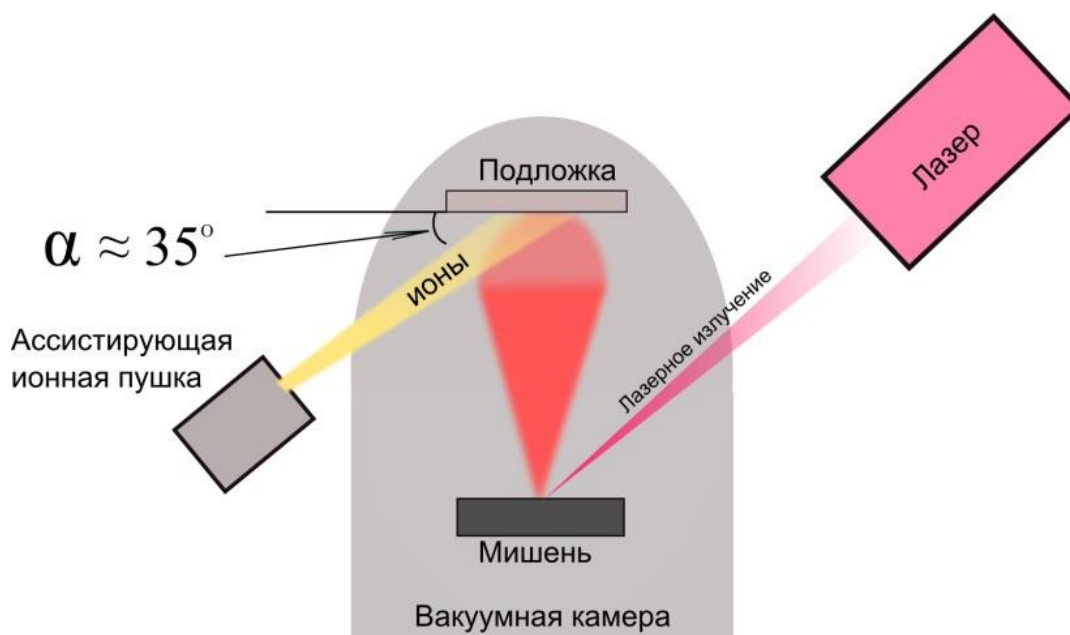


Рисунок 6. Схематичное изображение метода IBAD.

Метод осаждения с ассистирующим ионным пучком IBAD был описан группой L.S. Yu в работе, посвящённой созданию ниобиевых плёнок [34]. В самых ранних первых работах было показано, что после облучения пучком ионов аргона, направленного перпендикулярно к поверхности случайно ориентированной пленки золота формируется преимущественная ориентация (110)[35]. Бомбардировка ионами в процессе осаждения изменяет кристаллическую структуру напыляемых тонких пленок.

Впервые для создания буферного слоя сверхпроводящей ленты метод был применен в 1991 году группой Y.Iijima [36]. Метод IBAD позволяет получать текстурированные пленки на поверхности подложки типа Hastelloy из различных буферных соединений, таких как диоксид циркония, стабилизированный иттрием (YSZ), $Gd_2Zr_2O_{7-x}$ (GZO), CaF_2 , MgO , TiN . IBAD метод установлен как метод создания текстурированной пленки на не текстурированной подложке при низких температурах. Именно с использованием метода IBAD с буфером MgO компания Super Power добилась наилучших результатов при длине сверхпроводящей ленты более 1 км[37].

Лазерное осаждение на наклонную подложку (ISD, рисунок 7) так же является подходом, способствующим формированию текстуры на поверхности не текстурированной подложки. Первое упоминание о формировании текстурированной пленки с преимущественной одноосной ориентацией на аморфной или поликристаллической подложке методом напыления на наклонную подложку (ISD) было опубликовано в 1973 году М. О. Aboelfotoh[38]. Формирование текстуры происходит за счет установки определенного угла $\alpha \neq 90^\circ$ между центральной осью направленного конденсированного потока частиц напыляемого вещества и плоскостью подложки (рисунок 7).

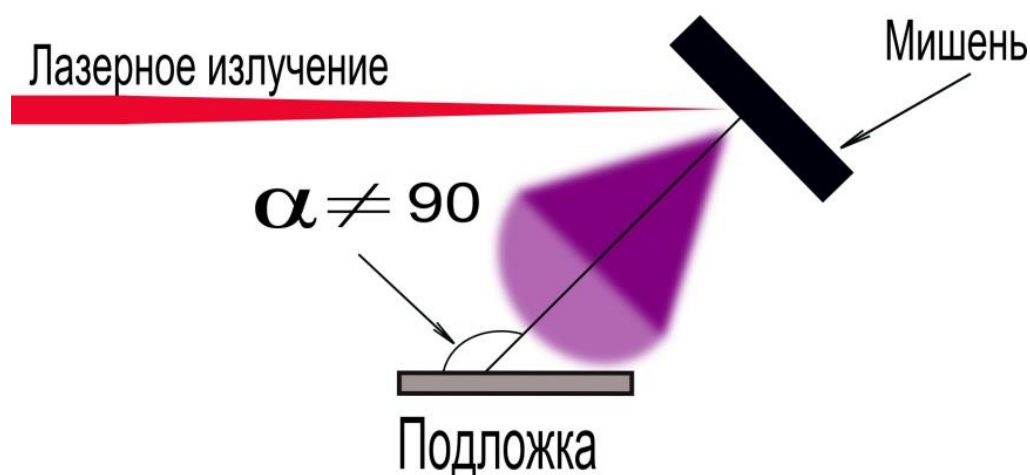


Рисунок 7 – Схематичное изображение метода осаждения на наклонную подложку (ISD).

Альтернативный подход получения ВТСП проводников на гибких металлических лентах заключается в использовании специальной текстурированной ленты-носителя, изготовленной по технологии RABiTS (аббревиатура англ. – Rolling - Assisted Biaxial Textured Substrate), разработанной и запатентованной в США, где к настоящему времени достигнут наибольший успех в создании ВТСП второго поколения на базе такой ленты[37]. Такие ленты получают в результате прокатки и отжига. Для изготовления выплавляют слитки NiW с 4...5 ат. % W. Затем из слитков вырезают заготовки - сутунки, затем чередой последовательных операций горячейковки, горячей и холодной прокатки изготавливаются ленты. Холодная прокатка проводится с общей накопленной степенью деформации. Биаксиальная кубическая текстура образуется в результате отжига при температуре 1150°C. Для улучшения качества поверхности после отжига ленты подвергали электрохимической полировке. Образовавшаяся текстура позволяет использовать ленту типа RABiTS для последующего эпитаксиального осаждения буферных и ВТСП слоев[39].

В работе [40] исследован процесс образования текстуры и ее стабильность для широко используемого сплава $Ni_{0,94}W_{0,06}$. Ленты подвергали отжигу в высоком вакууме при температурах от 200 до 1300°C. Установлено, что процесс рекристаллизации начинается при 600°C, а образование кубической текстуры наблюдали уже при 800°C. Повышение температуры отжига до 1000°C привело лишь к незначительному улучшению текстуры, а при температуре около 1300°C наблюдали активную вторичную рекристаллизацию.

1.2.2 Недостатки ВТСП проводников второго поколения

Основным недостатком ВТСП проводов 2го поколения являются достаточно большие потери при передаче переменного тока. Существует несколько видов механизмов потерь в

сверхпроводниках: фундаментальным механизмом является перемещение сверхпроводника во внешнем или собственном магнитном поле, термическая активация вихрей Абрикосова, закрепленных на центрах пиннинга. Так же существуют потери технического характера, такие как возникновение вихревых токов в металлической подложке. Высокий уровень потерь энергии препятствует созданию компактных и высоко эффективных электротехнических устройств переменного тока, с характеристиками, существенно превосходящими существующие у аналогичных устройств, использующих медные провода[41].

В настоящее время известно несколько подходов к решению проблемы. Так, для ВТСП проводов второго поколения (2G) при разрезании 2G-ленты шириной 12 мм на полосы шириной 180 микрометров, стабилизированные 30-ти микронным медным слоем, недавно продемонстрирован уровень потерь порядка 1 Вт/кА/м на частоте 100 Гц [42]. Этот результат позволяет говорить о перспективности замены в охлаждаемых энергетических установках медного провода на ВТСП провод второго поколения. Оставшиеся потери связаны с ферромагнетизмом подложки, вихревыми токами в ней и в стабилизирующем слое[43].

Для уменьшения аспектного соотношения(отношения ширины сверхпроводящего слоя к его толщине)были опробованы два способа создания узких сверхпроводящих полосок шириной порядка 100 мкм. Первый способ - резка (лазерная или механическая) ВТСП ленты [44]. В этом случае возникают технические проблемы, связанные с коротками между полосками, существенные при длинах проводов в сотни и тысячи метров. Кроме того, остаются потери связанные с проводимостью металлической ленты-подложки и ее остаточного магнетизмом.

Второй подход к уменьшению аспектного отношения был предложен недавно двумя группами [44][45]. По существу, предложенные ими варианты представляют собой модифицированные провода 1-го поколения (спеченной керамики из YBCO порошка) и обладают меньшим уровнем плотности критического тока относительно ВТСП тонкопленочных проводов 2-го поколения. В первом случае спекание проводили на поверхности 40-ка микронной нити NiCr, во втором – порошок спекался внутри узкой кварцевой трубки. В этих подходах имеются существенные недостатки, обусловленные низкой плотностью критического тока при спекании YBCOв стекле, и наличием магнитной проволоки в первом случае.

Соответственно, создание YBCO ВТСП проводов с низким аспектным соотношением на диэлектрических волокнах является весьма актуальной задачей. Однако, получение ВТСП слоя на гибкой диэлектрической подложке представляет собой серьезную научно-технологическую проблему. Разработке физических основ и экспериментальных подходов к решению данной задачи посвящена данная диссертационная работа.

1.3 ВТСП пленки на диэлектрических нитевидных подложках как проводники третьего поколения

Перечисленные в предыдущем параграфе недостатки ВТСП 2-го поколения могут быть устранены при использовании монокристаллических оксидных нитей-подложек. Использование диэлектрических нитей подложек дает следующие преимущества: 1) При уменьшении аспектного соотношения ширины к толщине сверхпроводящей пленки с 30000 до 400 будут сильно снижены фундаментальные потери, связанные с перемещением сверхпроводника; 2) будут практически исключены магнитные потери и потери за счет отсутствия вихревых токов в подложке; 3) низкая диэлектрическая проницаемость этих подложек позволит использовать ВТСП линии передачи сигнала в устройствах СВЧ диапазона; 4) оксидные волокна устойчивы к окислению в атмосфере кислорода при напылении YBCO; 5) волокна диаметром 100 мкм допускают радиус закругления 0,5 см. Нитевидные подложки из сапфира наиболее подходят для получения ВТСП пленок по структурным параметрам и для получения сверхпроводящего слоя YBCO достаточно одного буферного слоя CeO_2 , заменяющего традиционные 3 - 5 буферных слоев в PLD или IBAD технологиях проводов 2-го поколения.

В недавно опубликованной статье [46] были представлены свойства ВТСП $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (YBCO) пленки нанесенной на сапфировую фасетированную нить- подложку. При этом использовались ориентированная в r-плоскости плоская фасетка нити-подложки и буферный слой диоксида церия (CeO_2). Полученные образцы показали хорошие сверхпроводящие свойства. ВТСП провода на гибких сапфировых кристаллических нитях имеют много привлекательных черт, но необходимость изготовления нитей с длинной r-ориентированной фасеткой усложняет задачу.

Кроме сапфира, в качестве возможного гибкого материала подложки для сверхпроводящих проводов может быть использован, например, диоксид циркония, стабилизированный оксидом иттрия (YSZ)[47]. Гибкость поликристаллической YSZ подложки в виде тонких листов толщиной 50 мкм хорошо известна [48][49]. Благодаря кубической кристаллографической структуре YSZ позволяет намного легче получить фасетки с ориентацией, подходящей для буферной пленки CeO_2 , с последующим осаждением YBCO пленки. С материалом YSZ возникают такие же проблемы, как и с сапфировым волокном, а именно не существует технологии получения длинномерных кристаллических волокон[50].

В такой ситуации, представляется целесообразным исследовать возможности получения высококачественных ВТСП пленок на отрезках гибких диэлектрических нитей -подложек (световодов). Однако, оптические световоды изготавливаются из аморфного кварца (SiO_2)

которые имеют очень низкие значения коэффициента термического расширения (КТР), порядка $5 \times 10^{-7} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$, по сравнению с традиционными буферными и сверхпроводящими материалами, используемыми при создании пленок высокотемпературных сверхпроводников, значения КТР у которых находятся в диапазоне $(8 - 13) \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$. Кроме того, аморфность плавленого кварца требует получения кристаллической структуры в буферном слое, "подстилающем" сверхпроводящей слой. На первом этапе настоящей работы разрабатывались лабораторные методики изготовления экспериментальных образцов YBCO пленок на кристаллических нитевидных подложках YSZ[47][50], плоских кристаллических кварцевых подложках и исследовались их свойства[51]. Получение и исследование сверхпроводящих ВТСП пленок на плоских подложках кристаллического кварца, имеющего КТР порядка $10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$, позволило перейти к разработке лабораторной методики получения и исследования сверхпроводящей пленок ВТСП на плоских подложках аморфного кварца[52][53].

Глава 2 Методики изготовления экспериментальных образцов YBCO пленок на кристаллических нитевидных подложках YSZи плоских кварцевых подложках

2.1 Метод лазерного осаждения

В данной работе для напыления тонких пленок использовался метод лазерной абляции — метод испарения вещества с поверхности лазерным импульсом. При низкой мощности лазера вещество испаряется или сублимируется в виде свободных молекул, атомов и ионов, вблизи облучаемой поверхности образуется плазма. При большой плотности энергии лазерного излучения (от 1 - 2,5 Дж/см²), превышающей порог режима абляции, происходит микровзрыв с образованием кратера на поверхности мишени и светящейся плазмы вместе с разлетающимися твёрдыми и жидкими частицами[54].

Лазерное осаждение является универсальным методом. Поскольку при абляции происходит стехиометрический перенос[54] материала мишени на подложку лазерное осаждение позволяет напылять большое разнообразие материалов, например: ВТСП[54], оксиды[55], нитриды[56], карбиды [57], полупроводники[58], металлы[59] и даже полимеры[60] с высокой скоростью осаждения.

Изготовление образцов методом лазерного осаждения в атмосфере инертных газов позволяет получить пленки высокого качества (низкие механические напряжения, текстура, морфология) варьируя кинетическую энергию осаждаемых частиц[61]. Наличие большой доли возбужденных атомов и ионов позволяет понизить температуру эпитаксиального роста, а высокая скорость образования зародышей позволяет напылять чрезвычайно тонкие сплошные пленки (менее 10 нм)[61]. Этот метод позволяет получать высококачественные пленки даже при неточной стехиометрии мишени при напылении многокомпонентных веществ. Лазерное напыление очень технологично, так как позволяет использовать мишени почти любого размера и формы. Все это делает метод лазерного осаждения удобным для роста высококачественных тонких пленок[61].

2.1.1 Экспериментальная установка

Для проведения физических и технологических исследований автором была создана экспериментальная установка по нанесению высокотемпературных сверхпроводящих пленок на гибкие подложки. Экспериментальная установка лазерного осаждения (рисунок 8.), для напыления пленок различного состава состоит из:

- а) Эксимерного лазера LPX 205i;

- б) оптической системой заведения и фокусировки лазерного излучения;
- в) Вакуумной камеры и откачной системы;
- г) Системы подачи кислорода;
- д) Системы смены и вращения мишени;
- е) Нагреваемого держателя подложек с системой терморегуляции.

Установка, отвечает условиям:

- 1) позволяет вести работы при давлении в камере от 10^3 до 10^{-6} мбар;
- 2) получать нужную плотность излучения лазера $J_c = 1 - 2$ Дж/см²;
- 3) получать высокие температуры подложки от 760°C до 890°C для обеспечения роста правильной фазы сверхпроводника.

Длина волны лазерной установки обеспечивает фокусировку лазерного пучка и его поглощение в верхних слоях распыляемых мишеней и приводит к испарению материала мишени.

Использовался эксимерный лазер LPX 205i с длиной волны 248 нм, которая практически не поглощается на воздухе, таким образом, система доставки излучения в ростовую камеру не нуждается в дополнительной откачной системе. Также одним из условий получения покрытия необходимого качества методом импульсной лазерной абляции является равномерное использование мишени. В случае неравномерного использования мишени возможно изменение рельефа поверхности мишени, что приведет к нарушению в геометрии и направлении плазменного факела по отношению к положению подложки. Это может привести к неоднородному росту покрытия и большой разницы по толщине пленки. Для того чтобы обеспечить равномерное расхождение мишени и стабильное направление факела, в разработанной системе мишень вращается вокруг своей оси с постоянной скоростью.

Схема установки лазерного напыления тонких пленок представлена на рисунке 8. Излучение лазера с помощью линзы фокусируется на поверхности твердой мишени. Под действием лазерного излучения с поверхности мишени испаряется вещество и образуется плазма.

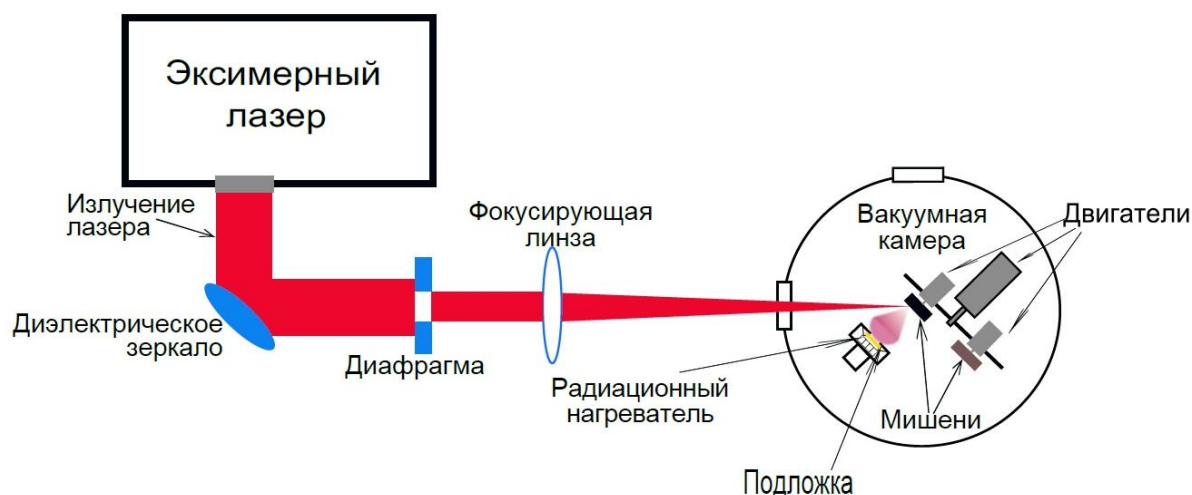


Рисунок 8. Схема установки для импульсно лазерного осаждения тонких пленок.

Плотность энергии лазерного излучения на поверхности мишени в различных процессах меняется от 1 до 2,2 Дж/см². Регулировка энергии излучения происходила двумя способами – изменением размер пятна площадью от 3,5 - 4,4 мм² или энергии лазерного импульса. Плоскости мишени и подложки, как правило, параллельны друг другу и отклонены на 45° от луча излучения. Расстояние между ними обычно составляет от 25 до 120 мм.

А. Эксимерный лазер LPX 205i, входящий в состав установки обладает следующими характеристиками (газовая смесь KrF)

Длина волны $\lambda = 248$ нм,

Частота следования импульсов 1 — 50 Гц,

Длительность импульса 16 нс.

Максимальная мощность 600 мДж/импульс.

Б. Оптическая система заведения и фокусировки лазерного излучения представлена на рисунках 8,9 состоит из диэлектрического зеркала (1), позволяющего отклонять лазерное излучение на 90 градусов, а также собирающей линзы с фокусным расстоянием 10 см (2) на подвижном столике для юстировки (3), что позволяет точно сфокусировать излучение на мишени. Далее сфокусированное излучение заводится в камеру через кварцевое (КУ1) окно (4) толщиной 1 см способное пропускать 90% лазерного излучения с длиной волны 248 нм. Затем луч попадает на мишень (5).

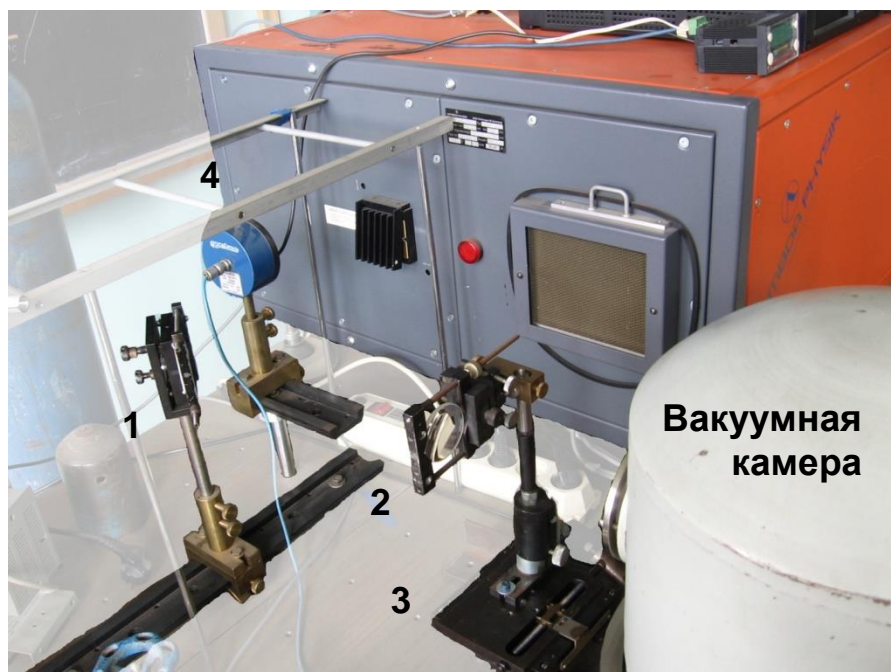


Рисунок9. Фотография созданной системы заведения излучения в камеру (1- диэлектрическое зеркало, 2 – фокусирующая линза, 3 – подвижный юстировачный столик, 4 - датчик измерения энергии лазерного излучения)

В)Вакуумная камера и откачная система

Вакуумная камера (рисунок10) имеет плоское основание с пазом под вакуумное уплотнение (1), три присоединительных фланца стандарта NW25 для подключения вакуумметрического оборудования (4), ввода газа, подключения дополнительного форвакуумного насоса; присоединительный фланец стандарта NW 40 для подключения откачного поста (5). Основание накрывается колпаком цилиндрической формы с двумя круглыми кварцевыми окнам и одно для ввода лазерного излучения диаметром 15 см способное пропускать до 90% ультрафиолетового излучение с длиной волны 248 нм. С зазором 1 см от основания размещен столик в форме диска из нержавеющей стали на котором смонтирована система смены и вращения мишеней, а также держатель подложек.

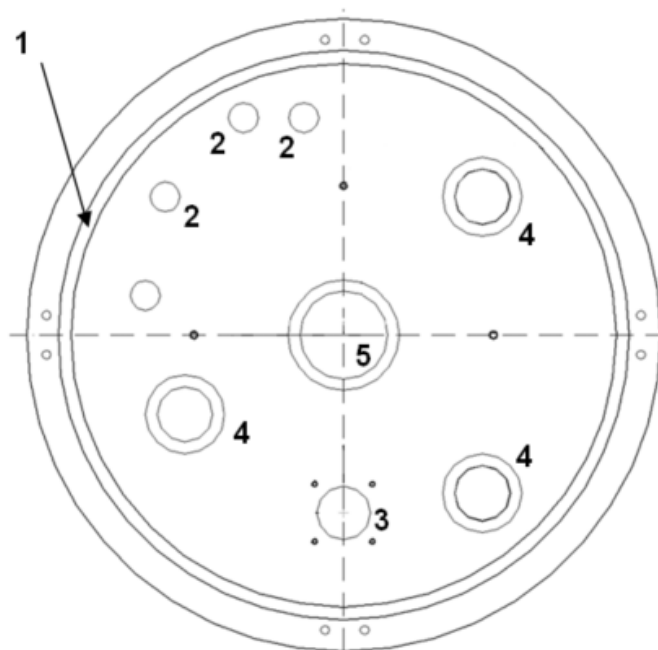


Рисунок. 10. Схема присоединительных отверстий и пазов основного фланца камеры

Помимо вакуумных вводов камера имеет: 3 сильноточных ввода (2); один 29-контактный слаботочный токовый ввод (3).

Откачная система (схематическое изображение представлено на рисунке 11) включает в себя откачной пост (LeyboldPT 150) (2) состоящий из турбомолекулярного и форвакуумного насосов что позволяет производить откачку с атмосферного давления. Так же в откачную систему включен дополнительный форвакуумный насос для увеличения скорости откачки с атмосферного давления до рабочего давления турбомолекулярного насоса. Пост отсекается от камеры клапаном (3), что позволяет производить напуск и регулировать необходимое давления кислорода, не дожидаясь остановки турбомолекулярного насоса. Установление давления кислорода на «проток» осуществляется дополнительным форвакуумным насосом (4), отсекаемым от камеры клапаном (5). Система контроля вакуума представляет собой вакуумметр MultiGuige с двумя измерительными датчиками, термопарным (6) Models 531 Thermocouple Gauge Tubes и магнитным электроразрядным с холодным катодом IMG-100 (7). Такая система позволяет проводить измерения давления в широком диапазоне от 1000 до 10^{-7} мбар.

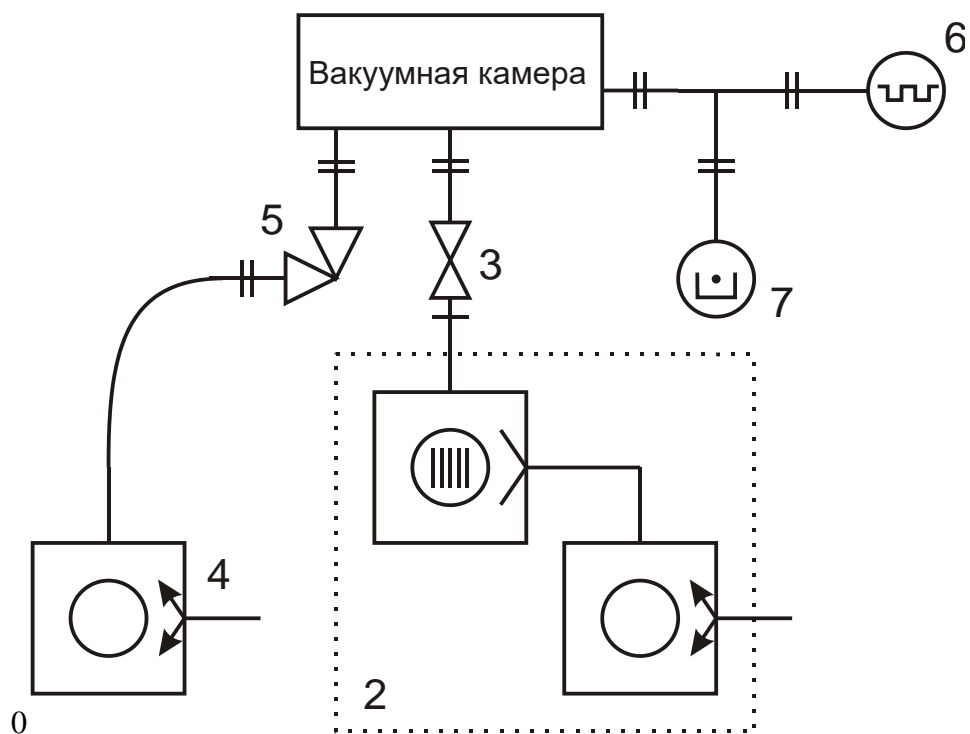


Рисунок. 11 Схематическое изображение откачной системы.

Г) Системы подачи кислорода

Регуляция и подача газа осуществляется специальной системой, состоящей из 3х газовых вентилей (1,2,3 на рисунке. 12), натекателя НРП 1,6 (4) и манометра (5).

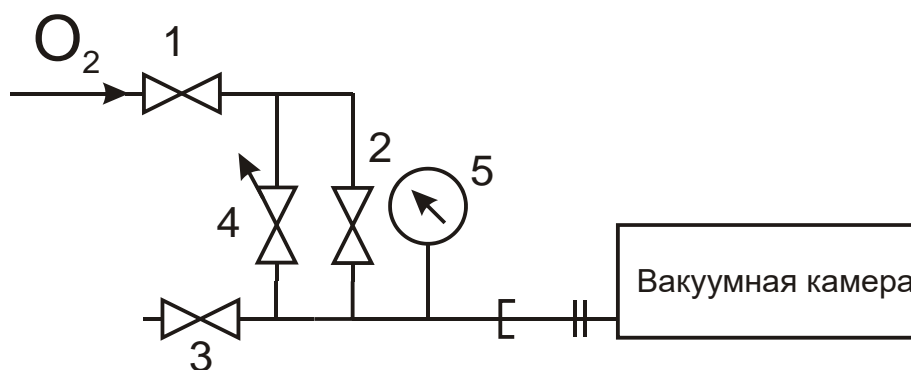


Рисунок 12. Схематическое изображение системы подачи газа

Такая схема позволяет устанавливать необходимый поток газа, устанавливающий рабочее давление газа от 10^3 до 10^{-6} мбар, с использованием натекателя причем использование вентиля 2, дающего возможность быстрого напуска кислорода до атмосферного давления, позволяет существенно увеличить сроки эксплуатации натекателя. Вентиль 1 отсекает кислородный баллон от схемы, вентиль 3 используется для напуска окружающего воздуха для вентиляции камеры. Манометр позволяет быстро визуально оценить давление кислорода в камере в режиме

отжига. Данная схема подачи газов положительно зарекомендовала себя в схожих по назначению напылительных установках.

Д) Система смены и вращения мишеней

Система смены мишеней состоит из шагового двигателя FL28STH51, на оси которого крепиться диск с 4 мишенями вращаемыми двигателями постоянного вращения (рисунок13).

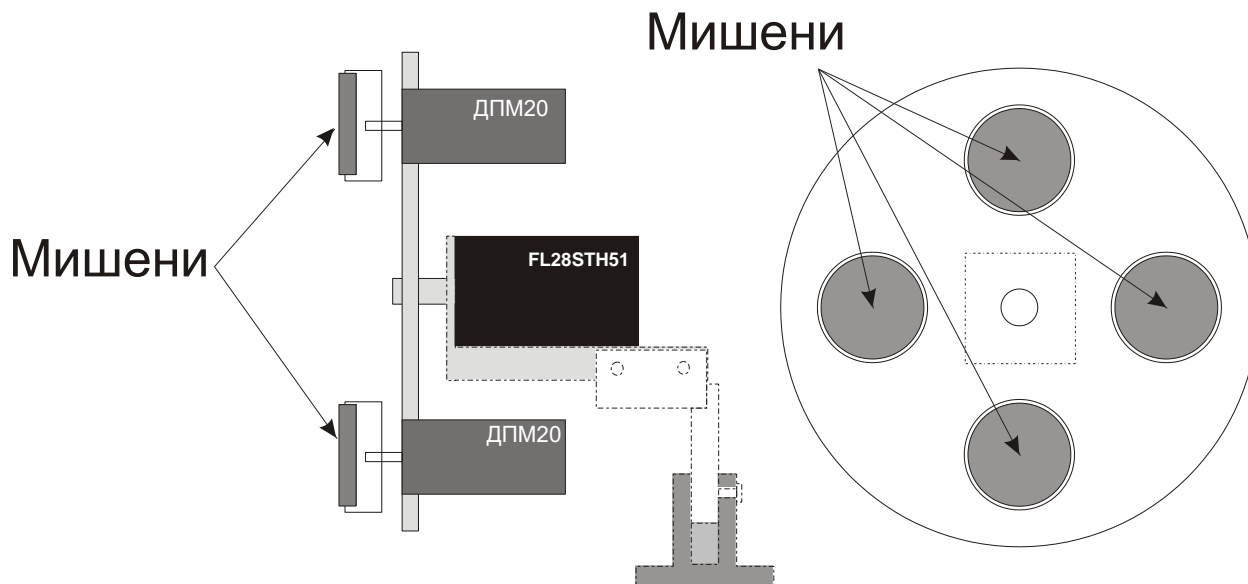
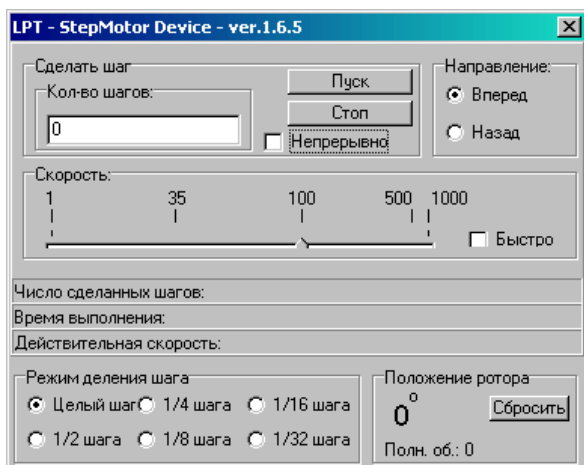
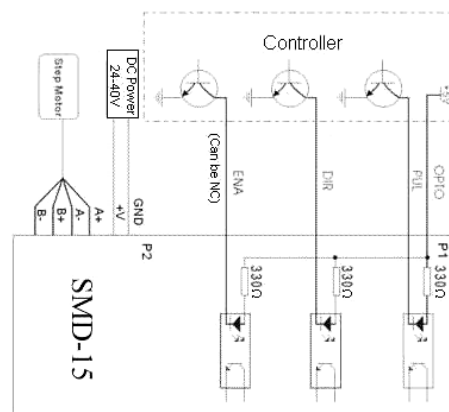


Рисунок13. Схематическое изображение системы смены и вращения мишеней

Управления шаговым двигателем осуществляется с применением блока управления SMD-15. В блоке используются дифференциальные входы для улучшения помехоустойчивости и гибкости интерфейса. Для питания блока используется источник постоянного тока 15-40 В, а также источник 5 В. Блок позволяет дробить шаг на величину от 1/2 до 1/64 части полного шага. Управление шаговым двигателем осуществляется от компьютера через LPT-порт с использованием программы Step Motor_LPT. На рисунке 14а представлена контрольная панель управления шаговым двигателем, а также на рисунке 14б представлена электрическая схема подключения шагового двигателя.



а)



б)

Рисунок 14. а) Контрольная панель управления шаговым двигателем, б) электрическая схема подключения шагового двигателя

Данная система управления дает возможность точно позиционировать мишень, а также производит быструю смену мишеней. Каждая мишень в свою очередь вращается отдельным двигателем ДПМ 20. Управление и питание шагового двигателя, а также питание двигателей вращения мишени осуществляется через 29-пиновый разъем. Применение подобной схемы существенно облегчает задачу напыления нескольких материалов на одну подложку в одном вакуумном цикле.

Система смены мишени(рисунок15) монтируется в камеру и устанавливается таким образом, чтобы получить угол между осью падения лазерного излучения и мишени равный 45 градусам (on axis deposition), и контролировать расстояние мишень-подложка. Проведенные испытания показали надежность собранной системы, а также точность позиционирования достаточную для напыления нескольких буферных слоев и ВТСП пленки в едином вакуумном цикле.

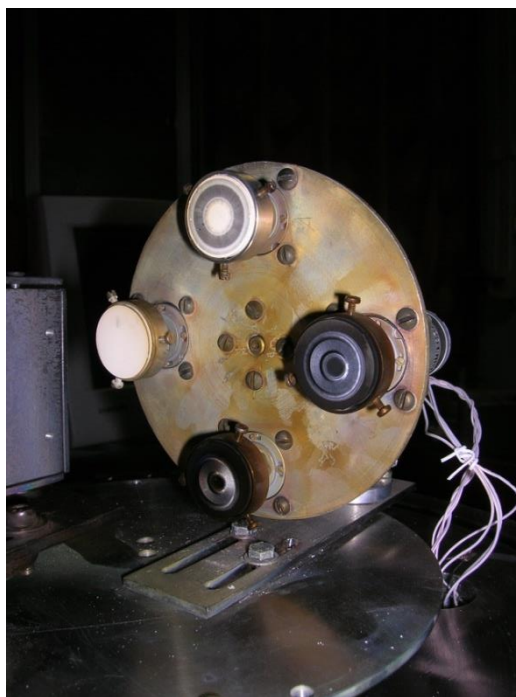


Рисунок 15. Фотография системы смены мишени.

Д) Нагреваемый держатель подложек с системой терморегуляции

Изначально держатель подложек представлял собой конструкцию, выполненную из нержавеющей стали с нагревательным элементом (типа thermosoax). Подобная конструкция позволяет крепить образцы размерами до $1,5 \times 1,5 \text{ см}^2$ с хорошим тепловым контактом. Максимальная температура, достигаемая на подобном нагреваемом столике достигает 850°C . Контроль температуры осуществляется термопарой, спай которой установлен в непосредственной близости от места крепления образца. В собранной установке для управления нагревательным столиком используется программируемый терморегулятор «Поликон 613» с управляющей схемой. Использование данного устройства позволяет устанавливать необходимую температуру и удерживать ее необходимое время с точностью до одного градуса Цельсия. Терморегулятор дает возможность создания термических программ с 10 этапами нагрева, охлаждения и поддержания температуры.

В процессе выполнения работ по подготовке установки к напылению ВТСП пленок был разработан радиационный нагреватель (рисунок 16) с управлением терморегулятором «Поликон 811». Нагревательным элементом данного типа нагревателя является нихромовая проволока толщиной 0,5 мм через которую пропускается ток. Проволока намотана на два керамических стержня удаленных друг от друга на 22 мм. Таким образом, формируется сетка $22 \times 20 \text{ мм}$ обеспечивающая однородный нагрев образца площадью 440 мм^2 . Подложка крепиться на пластину, закрывающую переднюю часть нагревателя, на расстоянии 2 мм от нагревательного элемента. Напыление производится через отверстие диаметром 9 мм. Измерение температуры

производиться с использованием термопары хромель-алюмель, которая расположена на таком же расстоянии с противоположной стороны нихромовой сетки. Проведенные калибровочные измерения с использованием пирометра показали разницу температуры измеренной термопарой и пирометром подложки в 10°C , что учитывается при проведении эксперимента. Нагреватель позволяет однородно нагревать подложки вплоть до температур 900°C . Использование терморегулятора с пропорционально-интегрально-дифференцирующим (ПИД) регулированием позволяет задавать и удерживать необходимую температуру с точностью до нескольких градусов.

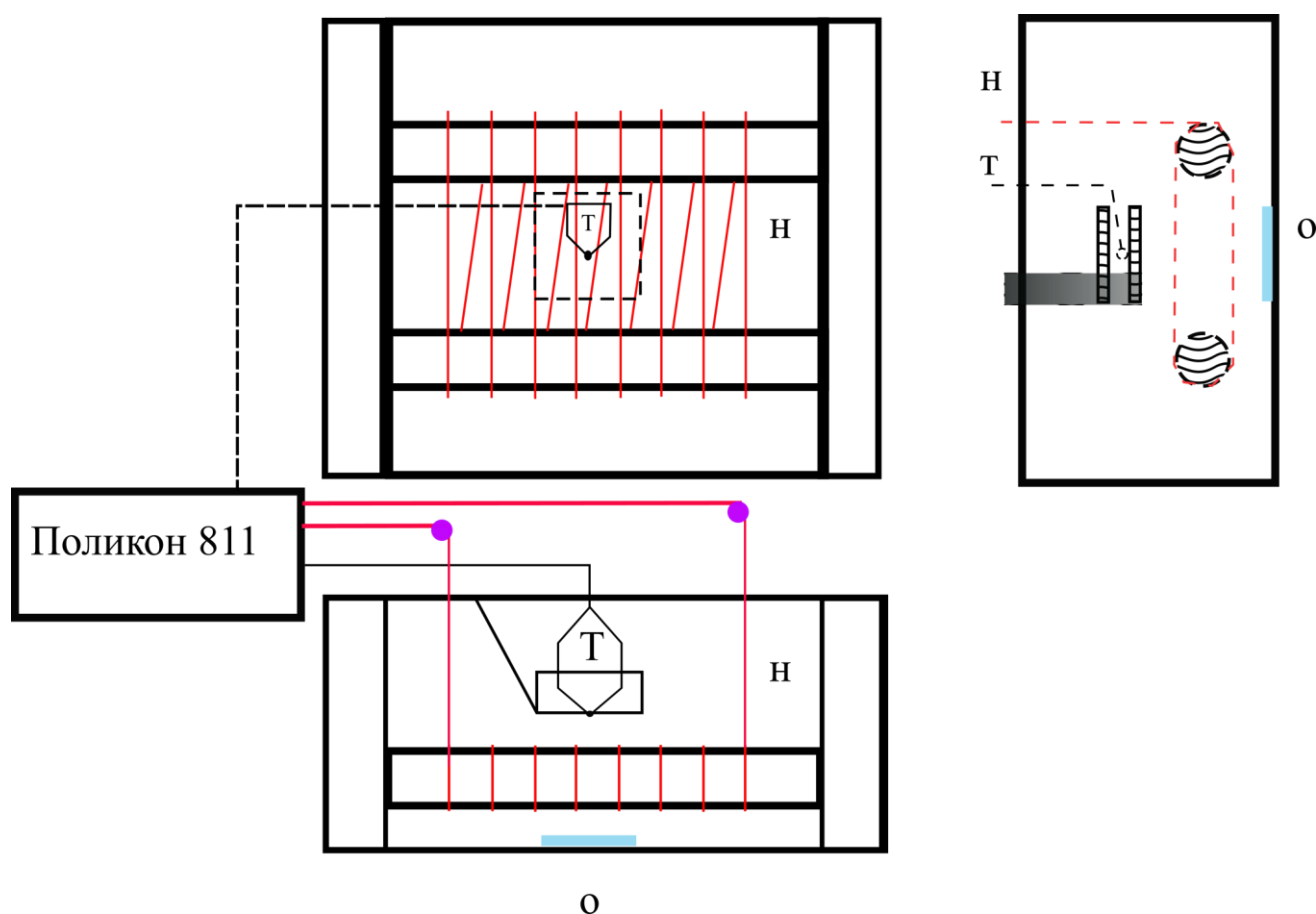


Рисунок 16. Схема радиационного нагревателя. Общий вид, вид сбоку и вид сверху. Обозначение на рисунке: Н - нагревательный элемент; Т - термопара; О - образец.

Терморегулятор дает возможность создания термических программ с 10 этапами нагрева, охлаждения и поддержания температуры. Пример термической программы представлен на рисунке17.

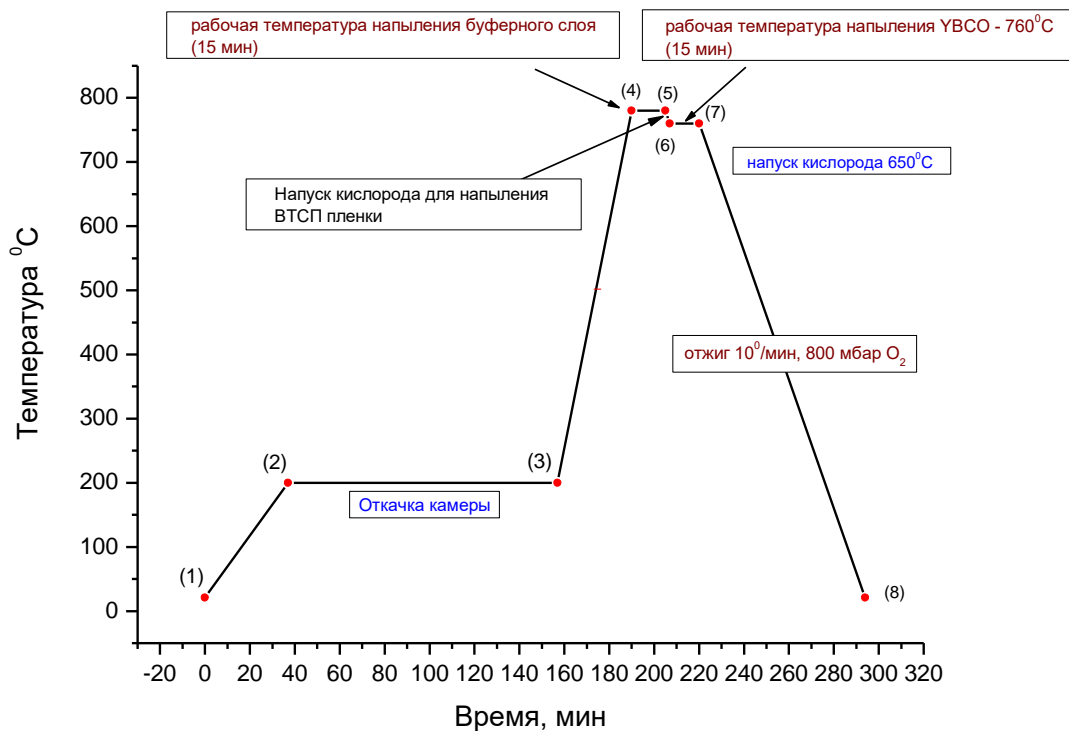


Рисунок 17. Термическая программа для роста ВТСП пленки с одним буферным слоем.

Программа начинается с нагрева до температуры откачки вакуумной камеры. Следующий этап подразумевает откачку камеры в течении часа. Шестидесяти минут достаточно для того чтобы в камере установилось давление 10^{-6} мбар. Далее следует быстрый 10 градусов / минуту нагрев до температуры осаждения буферного слоя. На данном этапе необходимо учесть время термостатирования образца. На этапе 4-5-6-7 производится непосредственно напыление пленок. Продолжительность и температура этапов устанавливается в зависимости от заявленных требований к получаемым пленкам. Заключительный восьмой этап охлаждение образца с возможностью отжиг в кислородной среде. Возможно два типа отжига: первый медленное охлаждение ($1 - 5^{\circ}\text{C}/\text{мин}$) с рабочей температуры осаждения пленки до температуры наислораживания, типично для ВТСП пленок $500 - 600^{\circ}\text{C}$, по достижению температуры в камеру напускается кислород до давления 800 мбар и удерживается в течении 60 минут. Второй тип медленное охлаждение $1 - 5^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ образца в атмосфере кислорода (давление в камере 800 мбар) до комнатной температуры.

2.2 Получение и характеристика ВТСП пленок для проводников второго поколения на отечественных подложках NiW

В начале работ по тематике диссертации автором была освоена лабораторная технология получения тонких ВТСП пленок на коротких образцах отечественных ленточных подложек NiW[39][62][63]. Были проанализированы свойства подложек металлических лент NiW российского производства, изготовленных по технологии RABiTs [64], отработаны режимы напыления материала буферного слоя $ZrO_2Y_2O_3+$ (YSZ), обеспечивающего рост ВТСП пленки с высокими электрофизическими параметрами. Исследованы свойства напыленных пленок, получены зависимости шероховатости пленок от режимов напыления, измерена температура перехода в сверхпроводящее состояние и оценен транспортный критический ток.

Перед напылением проводился рентгенофазовый анализ полученных Ni–W подложек. Поверхность подложки исследовалась с использованием атомно - силовой микроскопии (АСМ) [65] и на растровом электронном микроскопе (РЭМ)[66] для получения информации о поверхности образцов с высоким пространственным разрешением. Как следует из дифрактограммы (рисунок 18), в подложке присутствует текстура [100]. Параметр решетки, рассчитанный по положению брэгговских рефлексов, составил величину 0.354 нм.

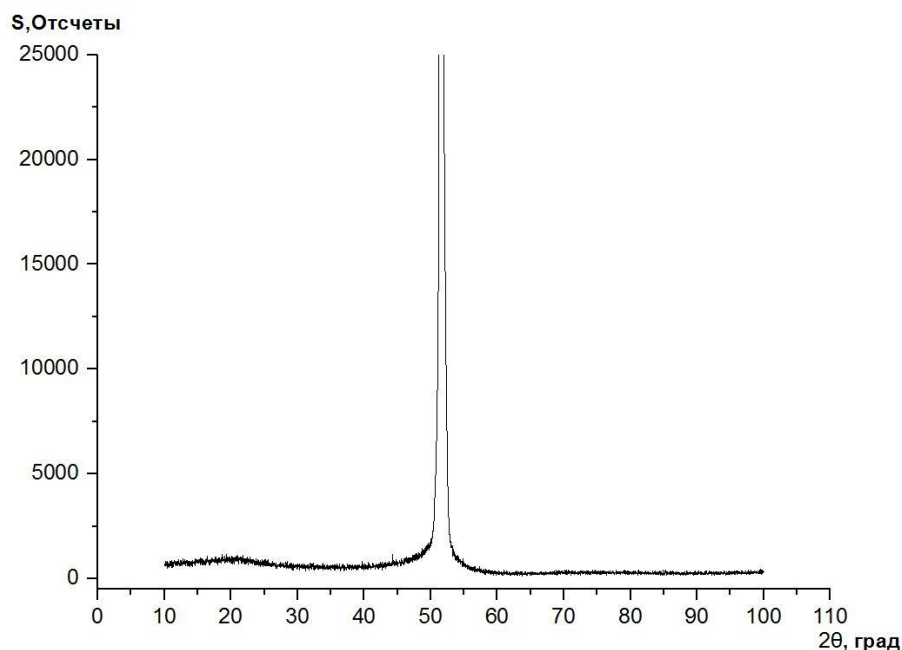


Рисунок 18. Дифрактограмма текстурированной ленты (RABiTs) из NiW сплава[39].

На рисунке 19а, показана типичная полюсная фигура рефлекса Ni (111) в линейном масштабе с коррекцией фона. В этой полюсной фигуре наблюдаются только интенсивности, близкие к кубической ориентации. Небольшая анизотропия углов разориентации блоков (вытянутость распределений текстуры вдоль выделенного направления) обусловлена прокаткой

фольги в процессе ее изготовления. Максимальные углыфразориентации блоков (разброс текстуры) для данного образца составил величину порядка 10 угловых градусов. Лучшие подложки из материала NiW имели разброс текстуры по величине 5 - 6 угловых градусов [39].

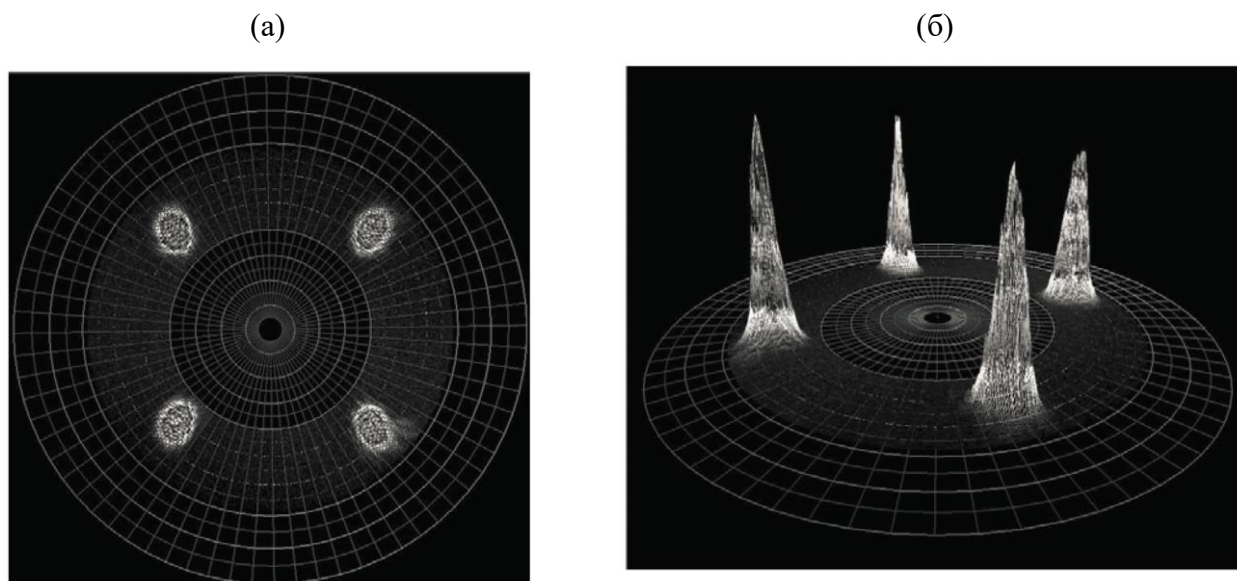


Рисунок 19 полюсная фигура семейства плоскостей (111) ленты NiW. Планарное (а) и трехмерное представление (б) [39]

Результаты атомно-силовой микроскопии показали что средняя шероховатость поверхности по подложке составляет величину порядка 20 нм. Разброс значений на разных сканах не превышал 10%. Размер зерен подложки близок к 20 мкм, а межзеренные границы представляют собой впадины глубиной до 100 нм.

Стандартный прием улучшения сверхпроводящих свойств ВТСП пленок заключается в использовании буферного слоя между подложкой и пленкой; при этом материал буферного слоя должен обладать максимально близкими к YBCO параметрами решетки. Буферный слой наносится тем же методом что и ВТСП пленка.

В качестве буферного слоя использовался диоксид циркония, стабилизированный окисью иттрия $ZrO_2 + Y_2O_3$ (YSZ) кубическая кристаллическая решетка которого имеет параметр решетки $a = 0,5147$ нм[67]. Для обеспечения *c*-ориентированного роста буферного слоя необходимо правильно подобрать режимы напыления YSZ слоя. Оптимизируемыми параметрами напыления были: T_s - температура подложки в момент роста вещества, J - плотность энергии лазерного излучения, P_{O_2} - давление кислорода в камере, f - частота импульсов лазерного излучения, N - количество импульсов лазерного излучения, задаваемых на подложку, $P_{отжиг}$ - давление кислорода в камере при отжиге и температурно-временную последовательность режимов отжига.

В Таблице3 приведены параметры напыления буферного слоя YSZ. При процессе напыления пленок варьировалось давление кислорода в камере на образцах N-13, N-14, N-15, а также варьировалась температура подложек на образцах N-1, N-4, N-5. Вакуум в камере для образцов N-13, N-16, N-18 составлял 5×10^{-5} мбар.

Таблица 3. Параметры напыления образцов.

Номер образца	N-13	N-14	N-15	N-16	N-18
Состав	NiW/YSZ	NiW/YSZ	NiW/YSZ	NiW/YSZ	NiW/YSZ
$T_s, ^\circ C$	770	770	770	850	800
$J, Дж/см^2$	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
$P_{O_2}, мбар$	вакуум	0.1	0.6	вакуум	вакуум
$F, Гц$	5	5	5	5	5
$N, имп.$	1200	1200	1200	3000	1500
$P_{отж.}, мбар$	0	800	800	0	0

Структурные и поверхностные характеристики полученных буферных пленок были исследованы с помощью метода рентгеновской дифракции и атомно-силовой микроскопии.

На рисунке20 представлены дифрактограммы пленок YSZ/Ni(W) образцов N- 13,14,15,16, позволяющие сравнить их структурные свойства в зависимости от режимов напыления.

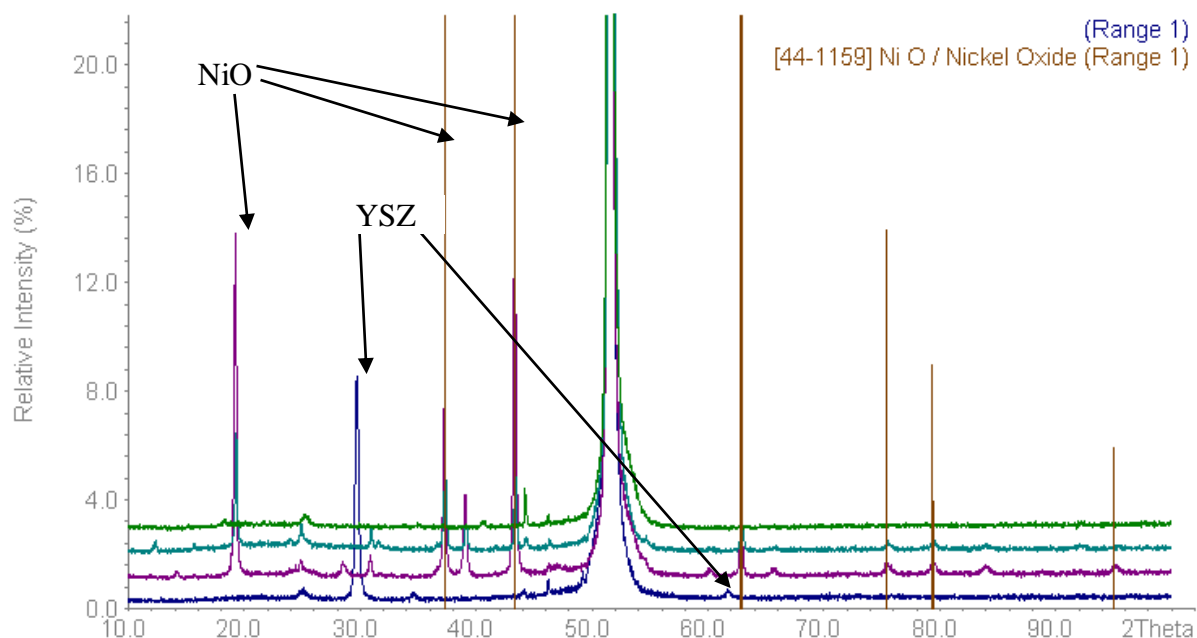


Рисунок20. Сравнительные дифрактограммы образцов YSZ/NiW, 14,15,16. Стрелками указаны положения порядков отражения от пленки YSZ

На дифрактограмме видно, что порядки отражения текстурированной пленки YSZ ((111) – текстура) наблюдаются только у образца N-13. Рефлексы от пленки YSZ на других образцах отсутствуют, кроме того, у образцов N-14-N16 наблюдаются рефлексы оксида никеля, в то время как у образца N-13 они не наблюдаются.

На рисунке 21 представлен сравнительная дифрактограмма образцов N-13,18. Заметные рефлексы от пленки YSZ наблюдаются у обоих образцов, но с различной интенсивностью, что обусловлено разной температурой синтеза. Рассчитанные из дифрактограмм параметры элементарной ячейки для образцов N-13 и N-18 оказались равными $a = 0,516$ нм и $a = 0,521$ нм, соответственно, при табличном значении $a = 0,5147$ нм. Отсюда следует что параметры напыления образца N-13 близки к оптимальным, а образцы N-14,15 имеют аморфную структуру, что не позволяет получить на них монокристаллическую пленку ВТСП.

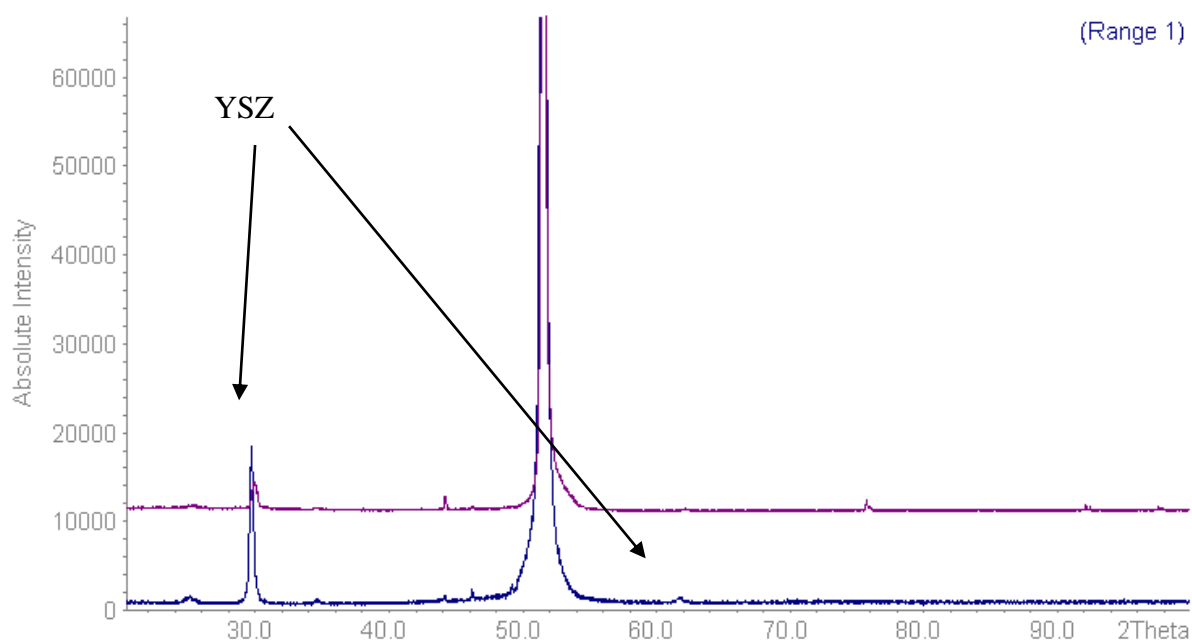


Рисунок 21. Сравнительная дифрактограмма образцов N-13 синий цвет, N-18 сиреневый цвет.

Поверхность образцов анализировалась с помощью атомно-силового микроскопа SolverP47. Изображения поверхности образцов N-13,14,15,16,18 приведены на рисунке 22.

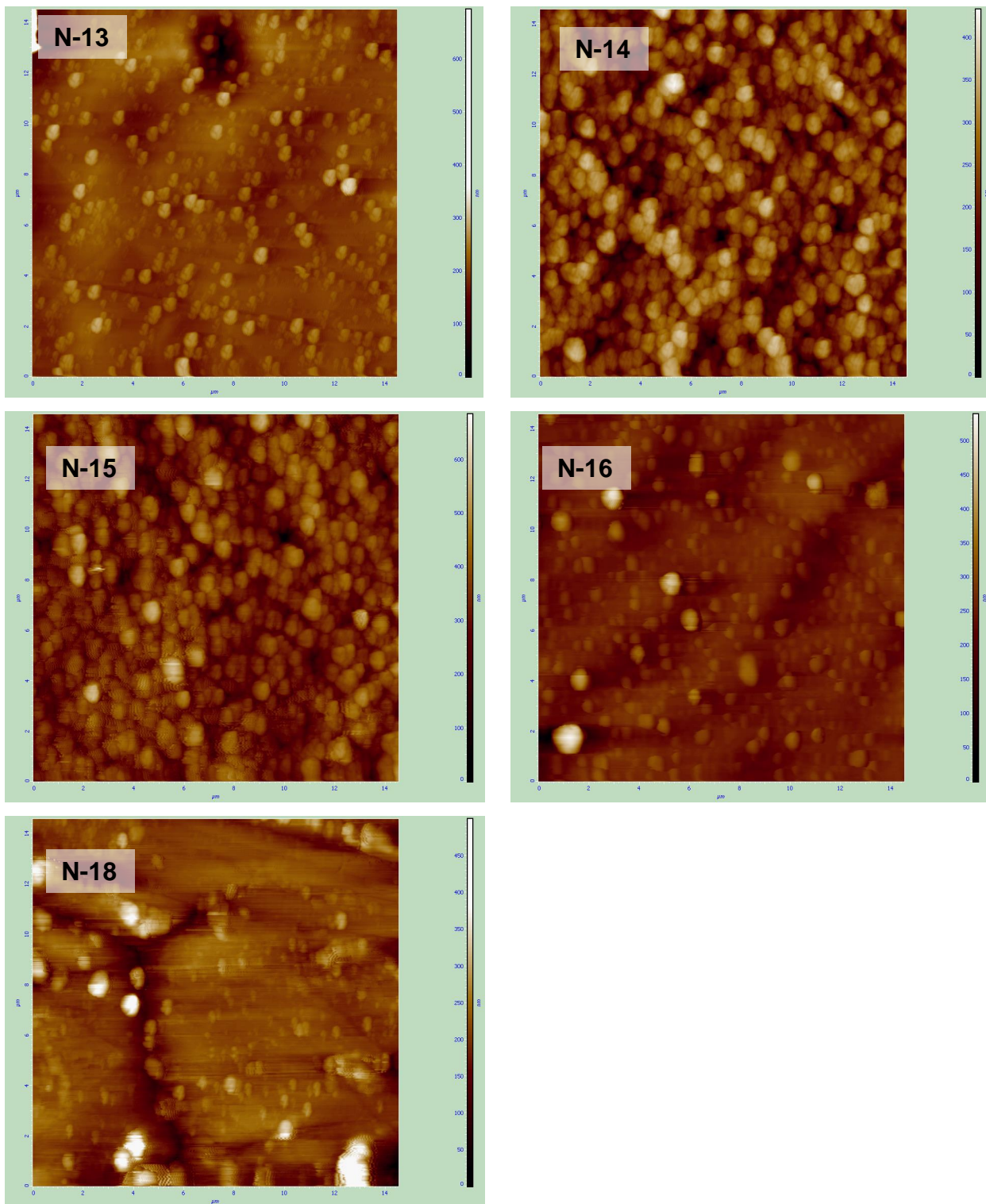


Рисунок 22. Изображения поверхностей образцов № 13,14,15,16,18 полученные с помощью АСМ.

В таблице 4 приведены значение величины средней по площади шероховатости образцов (R_a) пленок YSZ.

Таблица 4. Средняя шероховатость (R_a) поверхности пленок

Образец	R_a , нм
N-13	19
N-14	46
N-15	53
N-16	29
N-18	24

На рисунке 23 представлены зависимости параметр средней шероховатости (R_a) от парциального давления кислорода в камере (а) и от температуры подложки (б) в процессе напыления. Из графиков видно, что образцы, которые осаждались в вакууме 5×10^{-5} мбар, имеют более гладкую поверхность, сопоставимую с шероховатостью подложки ($R_a = 20$ нм). Образованиями на поверхности пленок N-13,16,18 являются крупные капли, избавиться от которых можно путем однородности пятна лазерного излучения на мишени.

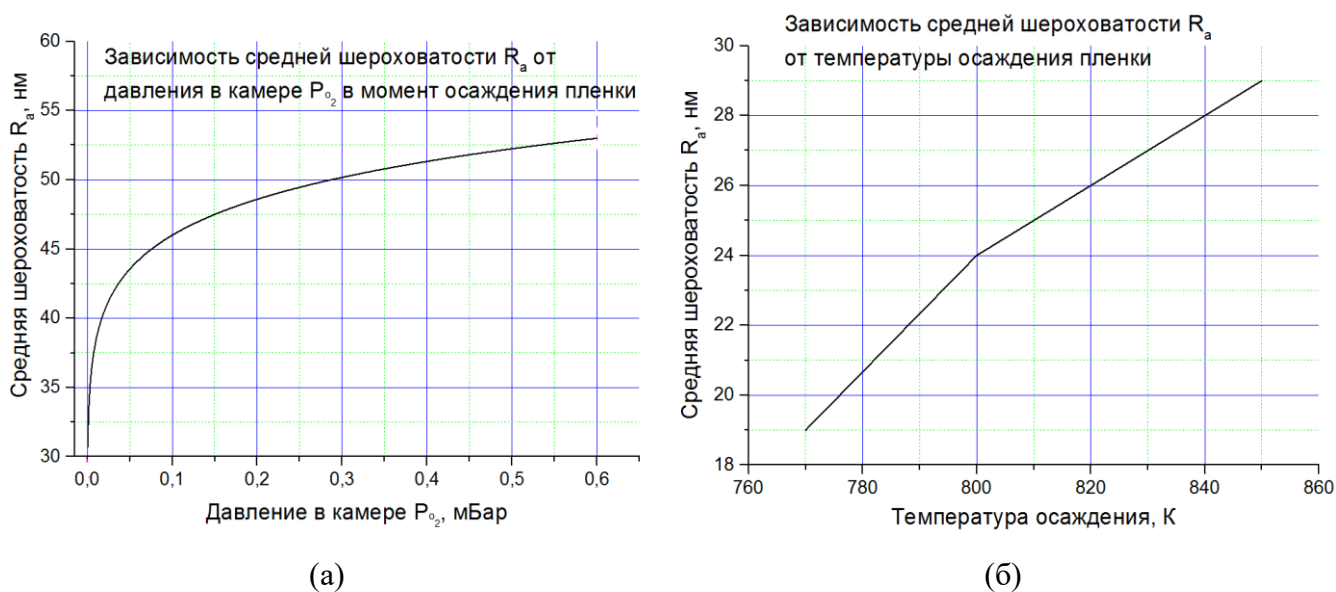


Рисунок 23. Зависимости параметра средней шероховатости (R_a) буферной пленки YSZ от (а) давления кислорода в вакуумной камере в процессе осаждения и от (б) температуры подложки во время осаждения

Из приведенных исследований структуры и поверхности выявлен наилучший режим напыления буферного слоя YSZ, которым является режим получения образца N-13 (см. таблицу 4.)

Далее на буферный слой напылялся слой YBCO. ВТСП слой наносился также как и буферный слой, методом лазерной абляции. Благодаря системе смены и вращения мишени слой ВТСП и буферные слои можно наносить на одну подложку в одном вакуумном цикле.

В таблицах 6,7 приведены режимы напыления ВТСП (YBCO) слоя на NiW подложках. При процессе напыления пленок варьировалось давление кислорода в камере на образцах N-22, N-27, а также варьировалась температура подложек в момент напыления ВТСП слоя на всех образцах.

Таблица 6 Параметры напыления образцов.

Номер образца	N-22		N-27 *		N-28	
Состав	NiW/YSZ/YBCO		NiW/YSZ/YBCO		NiW/YSZ/YBCO	
Мишень	YSZ	YBCO	YSZ	YBCO	YSZ	YBCO
T _s (°С)	770	750	770	730	770	740
J (Дж/см ²)	1.5	1.3	1.5	1.3	1.5	1.3
P _{O₂} (мбар)	0	0.5	0	0.6	0	0.6
f (Гц)	5	10	5	10	5	10
N (имп.)	3000	6000	2000	6000	3000	6000
P _{отж.} (мбар)	-	950	-	800	-	800

N-27* - после осаждения YSZ пленки подложка остывала до комнатной температуры, затем вновь нагревалась, после чего производилось напыление слоя YBCO пленки.

Таблица 7 параметры напыления образцов

Номер образца	N-29		N-31		N-30	
Состав	NiW/YSZ/YBCO		NiW/YSZ/YBCO		NiW/YSZ/YBCO	
Мишень	YSZ	YBCO	YSZ	YBCO	YSZ	YBCO
T _s (°С)	770	750	770	750	770	760
J (Дж/см ²)	1.5	1.3	1.5	1.5	1.5	1.3
P _{O₂} (мбар)	0	0.6	0	0.4	0	0.6
f (Гц)	5	10	5	10	5	10
N (имп.)	3000	6000	2000	7200	3000	6000
P _{отж.} (мбар)	-	800	-	800	-	800

После напыления исследованы структурные, поверхностные характеристики образцов на Ni(W) лентах с помощью метода рентгеновской дифракции и атомно-силовой микроскопии.

На рисунке. 24 изображены АСМ сканы поверхностей образцов N-22,27,28,29,30,31

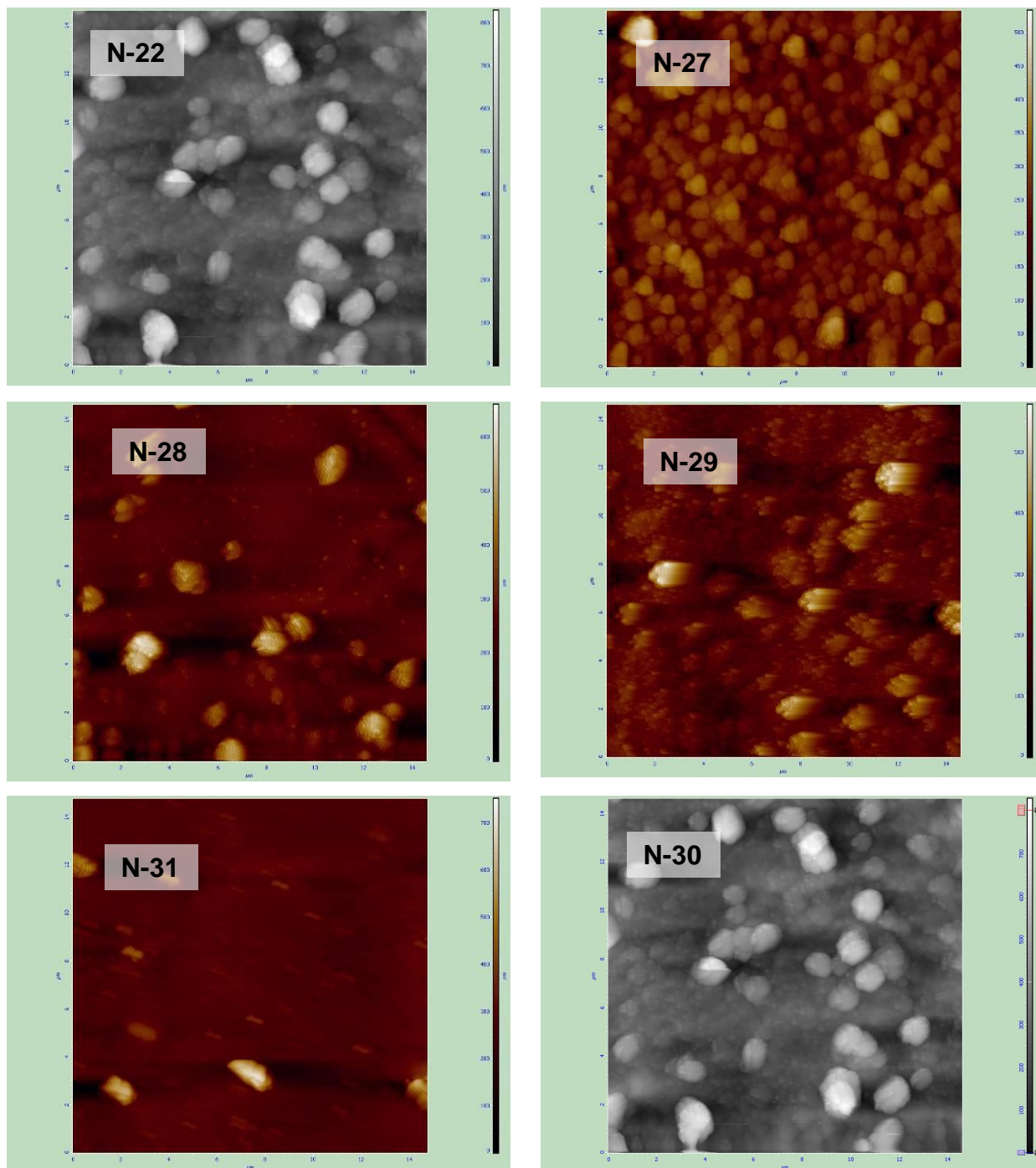


Рисунок 24 Изображение поверхностей образцов N-22,27,28,29,30,31 снятых на АСМ

Так же были определены параметры шероховатости поверхностей. В таблице 8 приведены величины шероховатости образцов.

Таблица 8. шероховатость (Ra) поверхностей пленок

Образец	Ra, нм
N-22	28

N-27	42
N-28	35
N-29	43
N-30	86
N-31	20

На рисунке 25 представлены зависимости параметра средней шероховатости от давления кислорода в камере и от температуры подложки в процессе напыления. Из графиков и таблицы видно, что образцы N-22,31, которые осаждались при температуре 750°C, имеют более гладкую поверхность, сопоставимую с шероховатостью подложки ($R_a = 20$ нм) это дает понять, что выращенная структура почти совершенна. Образования на поверхности пленок являются крупные капли. Из картинок АСМ видно, что поверхность пленки N-27 не однородна, это связано с тем, что в процессе напыления происходило остывание подложки до комнатной температуры, после чего напылялся ВТСП слой, что и привело к ухудшению поверхностных свойств образца.

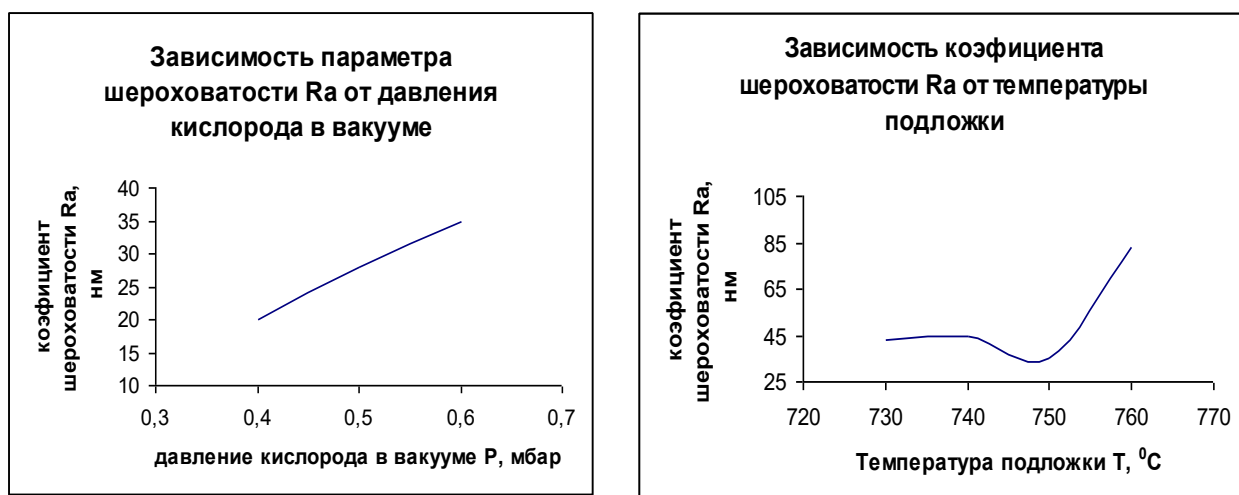


Рисунок 25. Зависимости параметра шероховатости от давления кислорода в вакууме и от температуры подложки.

На рисунке 26 представлена сравнительная дифрактограмма пленок образцов N-22, N-27, N-28, N-29, N-30, N-31.

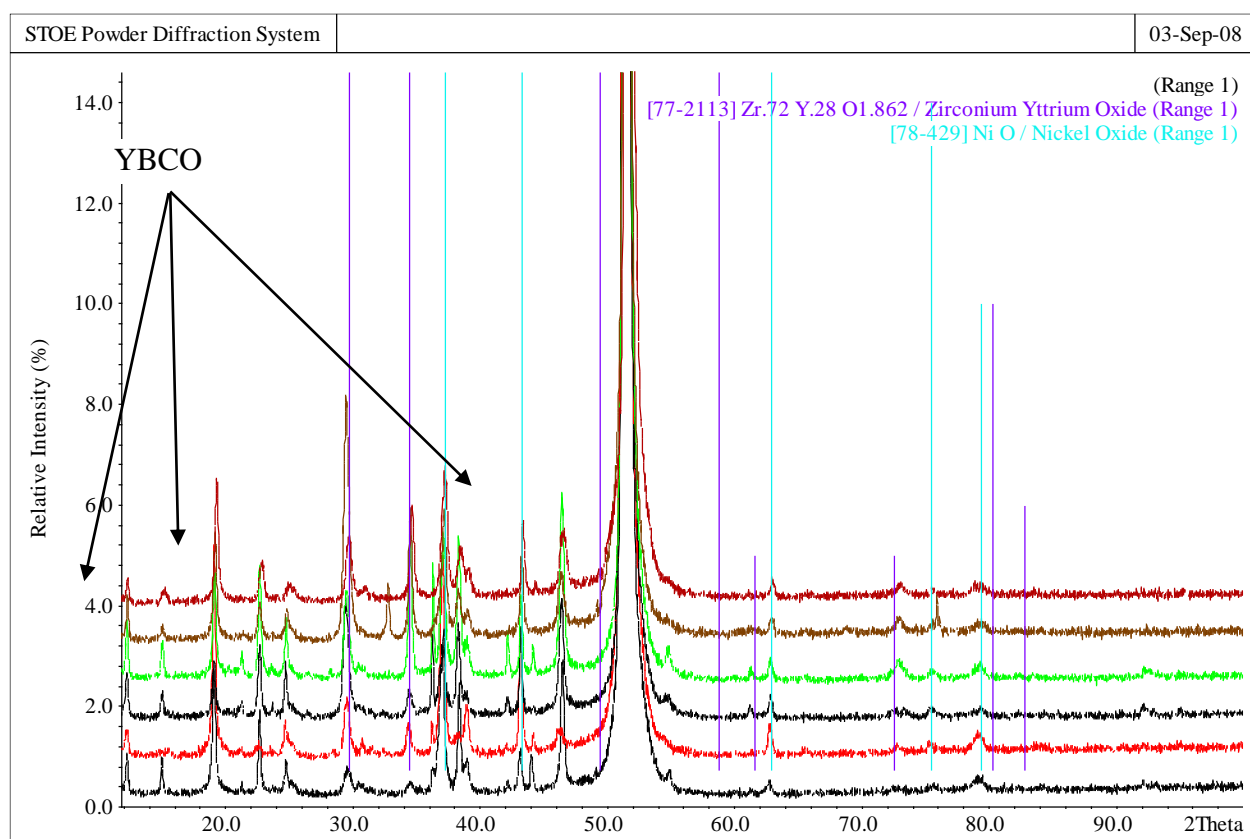


Рисунок 26. Сравнительные дифрактограммы образцов N-22, N-27, N-28, N-29, N-30, N-31. (Сверху-вниз). Линиями отмечены фазы YSZ и оксида никеля.

Наличие рефлексов отвечающих за оксиды никеля на приведенных дифрактограммах объясняются тем, что при исследовании рентгеновское излучение дифрактометра падало на всю поверхность подложки. Область запыления составляет примерно 50% от общей площади подложки, и не запыленные участки подложки активно окисляются в процессе напыления ВТСП слоя.

С целью уточнения структуры полученных пленок был проведен анализ дифрактограмм и получены значения параметра «с» YBCO пленок. Параметр «с» получался из соотношения Вульфа-Брегган $\lambda = 2d \cdot \sin(\theta)$, где n – порядок дифракции (для рефлекса 001 $n=1$, для рефлекса 002 $n=2$ и т.д.), $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ – длина волны рентгеновской трубки, d – определяемый параметр расстояния между плоскостями дифракции. Угол θ определялся из дифрактограмм, с помощью специального программного обеспечения. Полученные значения приведены в Таблице 9.

Таблица 9. Значение параметра «с» для полученных образцов

Номер образца	Параметр «с», Å
N-22	11,7365±0,0069
N-27	11,7789±0,0775
N-28	11,7744±0,0879
N-29	11,7933±0,0340
N-31	11,7118±0,0236

Как известно, величина параметра «с» $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ составляет 11.66 Å. Таким образом, наблюдается сильная нестехиометрия по кислороду во всех полученных пленках. С целью изменить содержание кислорода в ВТСП пленке, при напылении образца N-31 давление кислорода в камере в процессе напыления снизили до 0,4 мбар.

На дифрактограмме (рисунок 26) видно, что рефлексы YBCO наиболее ярко выражены у образца N-31, а менее всего у образца N-29. Судя по структурному анализу образец N-31 самый совершенный среди остальных.

Так же производилось исследование зависимости магнитной экранировки от температуры образцов в температурном диапазоне 77-100 К для нахождения критической температуры пленки.

Образцы N-22,27,28,29,30 не перешли в сверхпроводящую фазу при охлаждении до 77 К. Зависимость магнитной экранировки приемной катушки от температуры в плоть до температуры 30 К образца N-22 представлено на рисунке. 27 Температура перехода в сверхпроводящее состояние составила $T_c = 43$ К, ширина перехода ΔT не превысила 1 К. Остальные образцы не показали сверхпроводящий переход за исключением образца под номером N-31. Образец N-31 при $T = 80$ К показал переход в сверхпроводящее состояние с шириной перехода $\Delta T = 1,5$ К. Зависимость магнитной экранировки приемной катушки от температуры этого образца представлено на рисунке28.

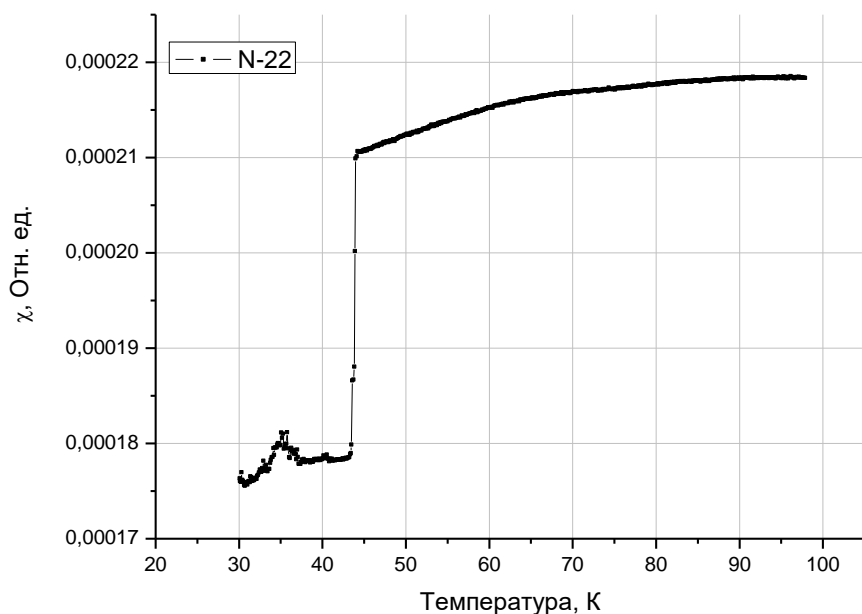


Рисунок 27. Зависимость магнитной экранировки приемной катушки от температуры для образца N-22.

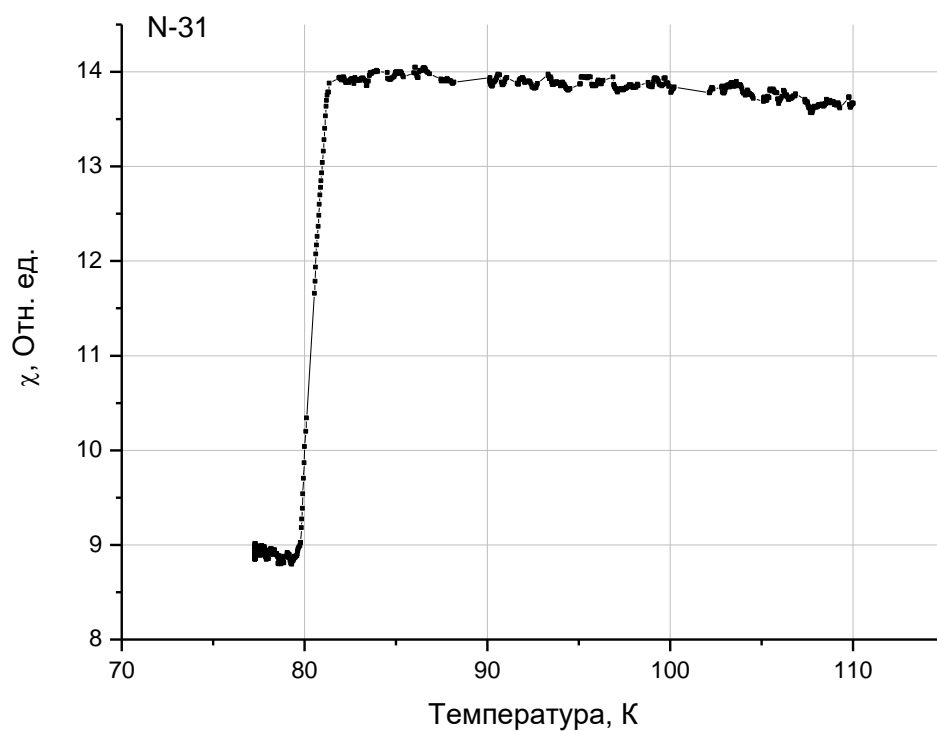


Рисунок 28. Зависимость магнитной экранировки приемной катушки от температуры образца N-31[39]

Из приведенных исследований видно, что технологический процесс получения ВТСП пленок на NiW-лентах весьма сложен и требует выполнения определенных точных параметрических условий процесса роста пленок $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (YBCO) с буферным слоем стабилизированного YSZ. Оптимальным режимом напыления является приведенный в таблице 10.

Таблица 10. оптимальный режим напыления YBCO пленок на текстурированную подложку Ni(W).

Номер образца	N-31	
Состав	NiW/YSZ/YBCO	
	YSZ	YBCO
T_s (°C)	770	750
J (Дж/см ²)	1.5	1.3
P_{O_2} (мбар)	0	0.4
f (Гц)	5	10
N (имп.)	3000	6000
$P_{отж.}$ (мбар)	-	800

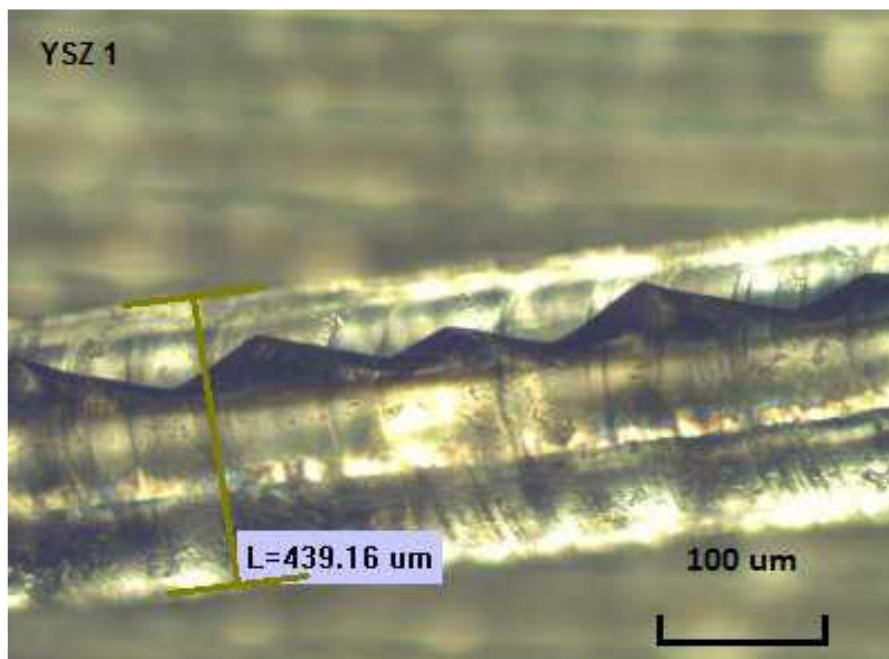
Проведенная работа по получению и характеристике ВТСП пленок для проводников второго поколения на отечественных подложках NiW, во-первых, позволила получить необходимый технологический опыт для дальнейших исследований, а, во-вторых, показала, что электрофизические свойства образцов на подложках NiW не будут конкурентно способными в сравнении с медными проводами.

2.3 Характеризация кристаллических нитевидных подложек YSZ и подложек из кристаллического кварца (SiO_2), подготовка к напылению

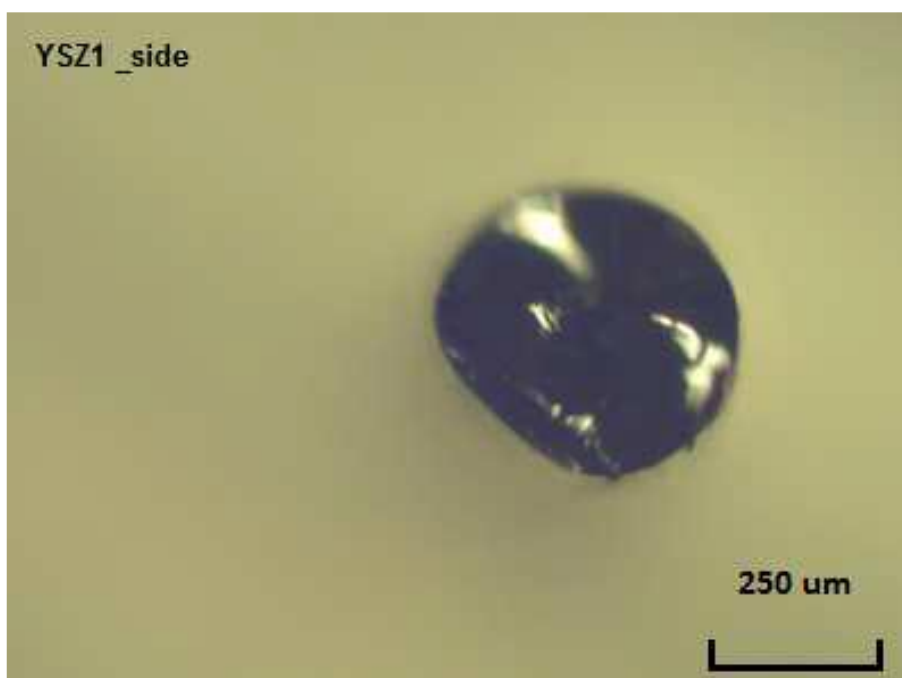
Для выполнения поставленных задач необходимо было отработать методику роста пленок на кристаллических нитях YSZ. Тонкие кристаллические нити из данного материала обладают гибкостью, параметры кубической элементарной ячейки YSZ ($a = b = c = 5,162 \text{ \AA}$). При осаждении ВТСП пленки элементарные ячейки YBCO ($a = 3,827 \text{ \AA}$ $b = 3,877 \text{ \AA}$ $c = 11,688 \text{ \AA}$) ложатся согласованно на YSZ с разворотом плоскости ab на 45 угловых градусов. Поэтому данный материал подложки, в принципе, позволяет получать эпитаксиальные пленки ВТСП без буферных слоев [69].

Для роста высококачественных монокристаллических волокон YSZ (100-300 мкм) применялся метод мини-пьедестала с лазерным нагревом [70]. Суть метода такова: на торец специально приготовленной цилиндрической YSZ заготовки материала (моно- или поликристаллической), расположенной вертикально, фокусируется излучение CO₂ лазера, под воздействием которого на пьедестале (торце заготовки) образуется капля расплава. В эту область вводится затравочный YSZ кристалл, ориентированный в кристаллографическом направлении (100). Он приводится в соприкосновение с расплавом, и затем с определенной постоянной скоростью вытягивается вверх. При этом на конце затравочного кристалла образуется монокристалл в форме длинного волокна. Одновременно с вытягиванием растущего кристалла, в зону нагрева снизу вдвигается заготовка для компенсации расхода материала, уносимого из зоны расплава выращенным волокном. Средняя величина диаметра волокна, при установившемся режиме роста, определяется соотношением скоростей перемещения волокна и заготовки, а также величиной диаметра последней [71].

В ходе эксперимента полученные волокна имели диаметр близкий к 300 мкм, а длину до 30 мм. Оказалось, что данная технология позволяет получить волокно с односторонней фасеткой по всей длине. На рисунке 29(а) показана центральная часть полученного фасетированного волокна. На рисунке 29(б) показан вид с торца полученного волокна.



(a)



(б)

Рисунок 29. Фотография полученного YSZ фасетированного волокна. (а) - профиль волокна на котором видна фасетка по всей длине, (б) – торец волокна[47].

Определение кристаллографической ориентации волокна проводили с использованием классического метода Лауэ на просвет. Для регистрации картины рассеяния использовали пластину с оптической памятью размером 110 мм x 110 мм. Попытка получить лауэграмму при

падении рентгеновского излучения на боковую поверхность исследуемой нити не привела к успеху, поскольку при малой толщине волокна сигнал был слабым. Удалось получить лауэграмму при съёмке вдоль оси волокна, которая для выполнения условий эпитаксии слоев CeO_2 и YBCO при напылении должна соответствовать семейству направлений (001) [50]. Для юстировки волокна с осью узкого рентгеновского пучка, формируемого с помощью круглого коллиматора с выходной апертурой 1 мм, использовали оптический лазер и соответствующие диафрагмы, для обеспечения высокой точности настройки, которая в нашем случае не превышала 1 углового градуса.

Полученная лауэграмма одного из образцов, индицированная с помощью программы LauePt, показала, что ось исследованного волокна не точно соответствует направлению $\langle 001 \rangle$. Отклонение оси волокна от направления $\langle 001 \rangle$ составляло около 15 угловых градусов. Наиболее близким к направлению оси волокна является направление $\langle 112 \rangle$. Обнаруженный астеризм пятен Лауэ свидетельствовало наличии блоков и деформации кристаллической решетки нити.

Шероховатость поверхности фасетки нити исследовалась с помощью атомно-силового микроскопа (АСМ) Solver P47. Одно измерение включало 5 сканирований в разных местах фасетки, с площадью 10×10 мкм² и скоростью 0.076 мкм/с (частота сканирования строк 2 Гц).

Для исключения артефактов на изображениях, вызванных попаданием чужеродных объектов на поверхность исследуемого образца, или повреждением кантилевера, в одном скане при расчете шероховатости учитывалась либо вся область сканирования, либо отдельный её участок. Среднее значение шероховатости фасетки волокна составило $R_a = 6.7$ нм.

В связи с тем, что получение длинномерных нитей YSZ с ориентированной одноосной текстурой длиной более 10 см, на данный момент технологически сложно, в работе рассматривается вопрос о возможности получения ВТСП пленок на кварцевых нитях используемых в оптоволоконной промышленности[52]. Оптоволоконная нить представляет из себя кварцевое стекло SiO_2 в аморфном состоянии. Из-за малого количества работ по напылению ВТСП материала на кварце необходимо было решить ряд задач. Первой задачей была проверка возможности получения ВТСП пленки на плоской подложке 10×10 мм² из кристаллического α - кварца, имеющего гексагональную решетку с параметрами ($a = b = 4,91344(4)$ Å, $c = 5,40524(8)$ Å). Помимо типа и размеров кристаллической решетки для получения качественных пленок необходимы еще два не мало важных параметра коэффициент термического расширения (КТР) $1,4 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. и температура плавления 1713 °С. Характеризация кварцевых подложек была выполнена рентгенофазовым анализом и атомно силовой микроскопией. На рисунке 30 приведена рентгенограмма типичного образца подложки из кристаллического кварца SiO_2 . Из рентгенограммы следует что образец имеет ориентацию

(001). Типичный АСМ снимок поверхности подложки и ее профиль представлены на рисунке 31. Значение параметра средней шероховатости поверхности подложек кварца составило 3 - 5 нм.

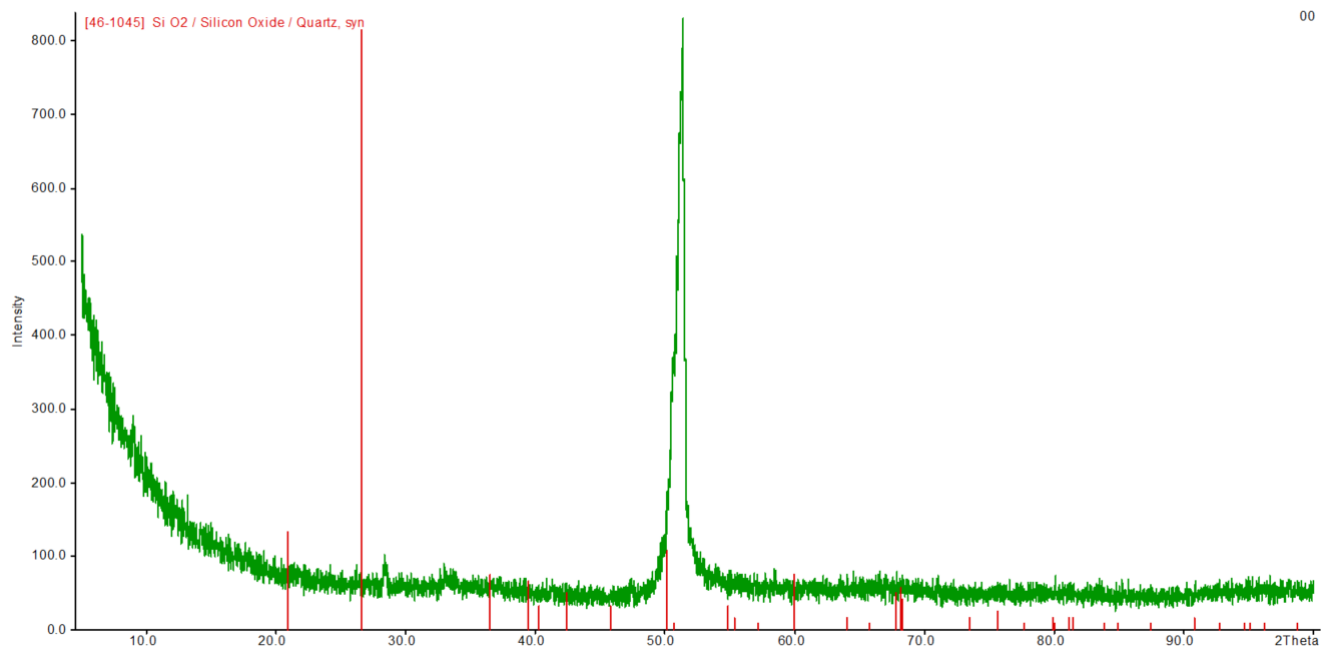


Рисунок 30.Рентгенограмма подложки кристаллического SiO₂.

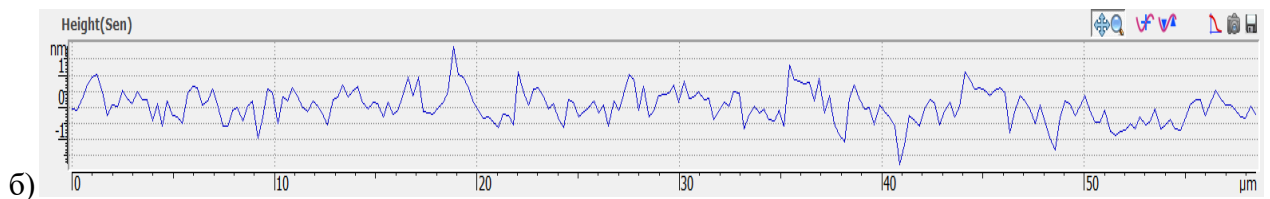
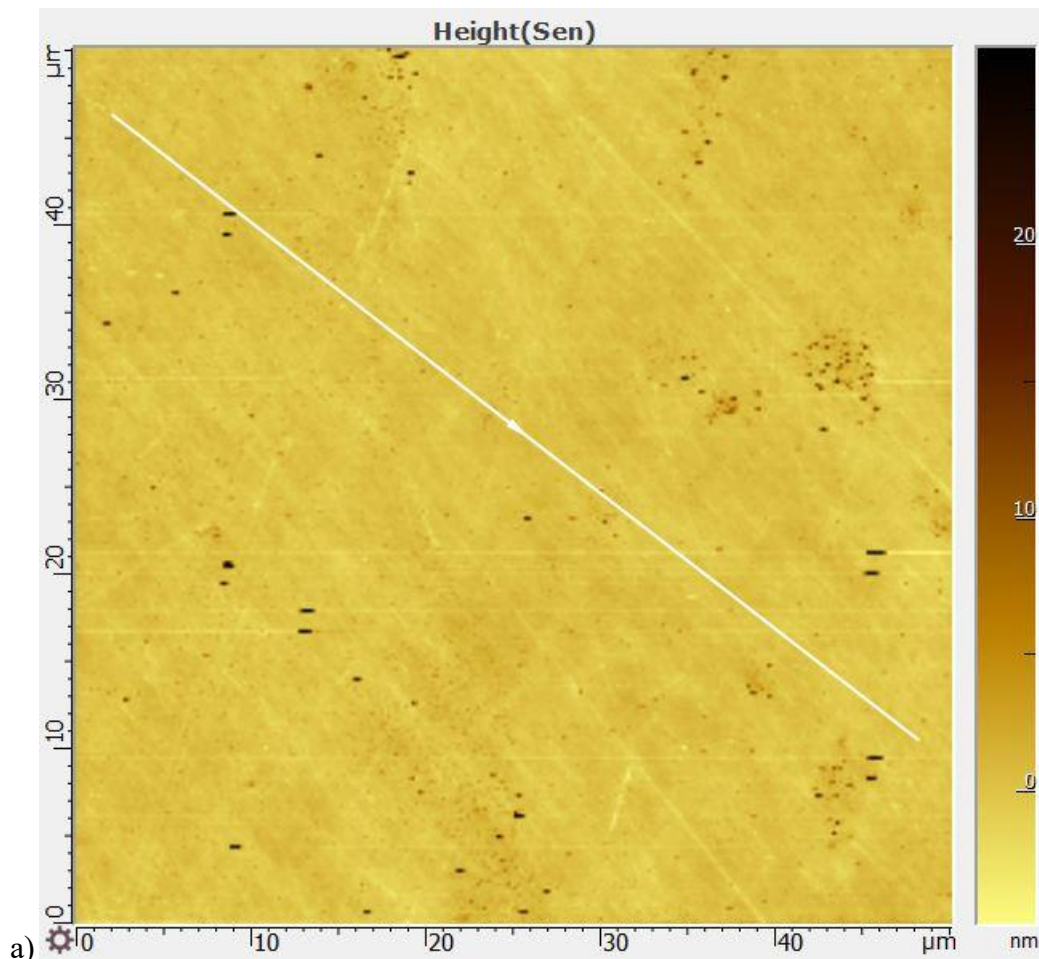


Рисунок 31. а) Типичный АСМ снимок поверхности подложки из кристаллического кварца.
 б) профиль поверхности подложки, перепад высот составляет 2 нм.

Характеризация подложек показала, что на YSZ можно ожидать получения высококачественных пленок на малой длине. Что касается подложек из кристаллического кварца, то из-за большого рассогласования атомных решеток подложки кварца и YBCO пленки, можно было ожидать, что полученная пленка будет сильно напряженной с выходом на поверхность пленки узлов напряженности произвольной формы.

2.4 Методика получения пленок YBCO на гибких нитевидных подложках YSZ

Методика получения YBCO пленок на плоских подложках YSZ хорошо известна и отработана [54]. Поэтому стандартная методика дополнилась решением задачи закрепления нити-подложки на нагревателе [50].

Пленки YBCO на гибких нитевидных подложках YSZ были получены с использованием кластерной системы осаждения фирмы DCA instruments с буферной зоной глубокого вакуума [72], состоящей из магнетронной и лазерной систем напыления, соединенных между собой вакуумной зоной $P_{\text{vacuum}} = 10^{-9}$ мБар.

Буферный слой диоксида церия CeO_2 наносился радиочастотным магнетронным методом, а слой YBCO наносился лазерным методом за один вакуумный цикл. С целью зафиксировать волокно в держателе и обеспечить необходимую температуру, образец был помещен под стандартную сапфировую подложку. В использованной системе осаждения держатель был установлен горизонтально, тем самым стандартная сапфировая подложка собственным весом обеспечивала прижим волокна. Буферный слой диоксида церия CeO_2 толщиной 50 нм был нанесен при температуре 780 °С. Мощность источника составляла 100 Вт, напыление производилось в атмосфере смеси газов кислород - аргон (60% O_2 + 40% Ar) при давлении 0,1 мБар. Расстояние между мишенью и образцом было 30 мм. После осаждения образцы охлаждали в течении 60 минут до комнатной температуры в атмосфере кислорода при давлении 0,5 мБар. После нанесения CeO_2 образец был перемещен в камеру для лазерного осаждения без разрыва вакуума [47].

YBCO слой наносился импульсно-лазерного напылением при температуре образца 880 °С в атмосфере кислорода при давлении 0,6 мБар. Для получения толщины YBCO слоя порядка 360 нм было сделано 7500 импульсов при плотности энергии лазера на мишени 1,5 Дж/см². Расстояние мишень- подложка составляло 60 мм [47].

Основным преимуществом данной методики заключалось в том, что образец полностью изготавливался в вакуумной среде. Тем самым позволило получить сверхпроводящую пленку YBCO на нити подложке YSZ. На рисунке 32 представлена термо-программа изготовления ВТСП пленки на нитевидных подложках YSZ.

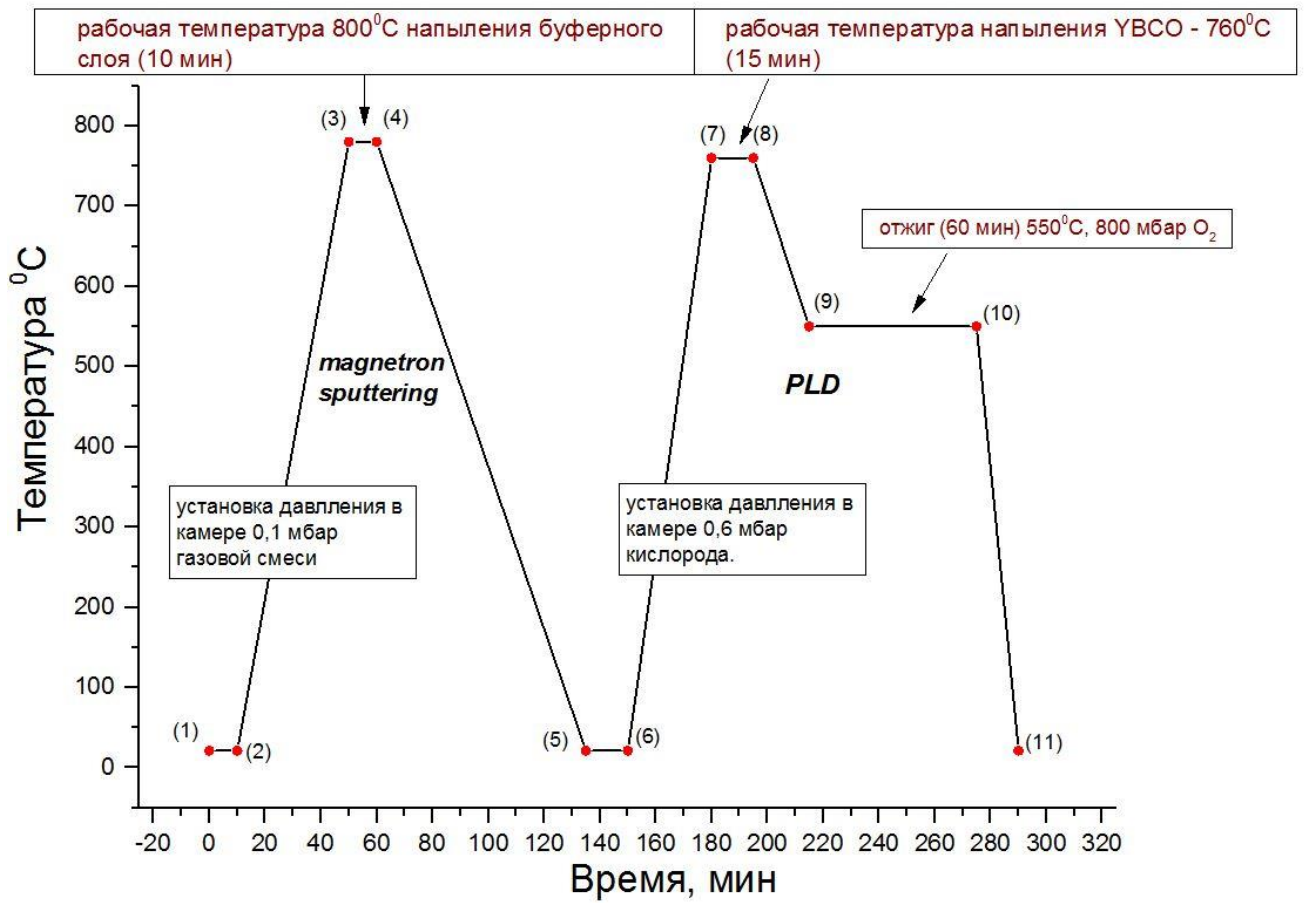


Рисунок 32. Термическая программа изготовления ВТСП пленки на нитевидных подложках YSZ

2.5 Методика получения пленок YBCO на плоских подложках кристаллического кварца

Используя экспериментальную установку лазерного осаждения, описанную в главе 2.1.1 реализовался метод получения пленки YBCO на плоских подложках кристаллического кварца[51][52]. Методика состоит из нескольких этапов:

Первый этап. Подготовка поверхности плоских кристаллических кварцевых подложек.

Промывка подложки ацетоном, изопропиловым спиртом в ультразвуковой ванне последовательно по 10 минут. Затем промывка под сильной струей дистиллированной воды с последующим обдувом сухим азотом. Контроль качества чистоты поверхности осуществляется с помощью оптического микроскопа.

Второй этап. Подготовка мишеней.

Мишени имеют вид плоского диска 20 мм и толщиной 5 мм. Для обеспечения стехиометрического переноса материала на подложку необходимо иметь гладкую поверхность на мишени. Для этого поверхность мишени зачищается абразивной бумагой, после обдувается сильным потоком воздуха, затем мишень устанавливается в держатель мишени.

Третий этап. Калибровка энергии лазера и юстировка лазерного пучка.

Калибровка энергии лазера на поверхности мишени. Калибровка производится с помощью пирозлектрического датчика «GENTEC» и осциллографа «TektronixTDS1002B». Датчик подключается по коаксиальному кабелю к осциллографу и по амплитуде сигнала, с датчика, определяется энергия лазера. Для максимальной точности измерения пятно лазера должно попадать на центральную область датчика. На этом этапе производится, с помощью диафрагмы, юстировка попадания лазерного луча на мишень.

Четвертый этап. Установка подложки на нагреватель.

Подложка крепится на держатель нагревателя с помощью крепежных лапок из нержавеющей стали. В дальнейшем, держатель с подложкой закрепляется на нагреватель.

Пятый этап. Откачка вакуумной камеры.

Для чистоты нанесения пленки на подложку необходимо откачать камеру до глубокого вакуума. Откачка производится насосным комплексом. В комплекс входит форвакуумный насос для откачки камеры до давления порядка 10^{-3} мБар после запускается турбомолекулярный насос, который откачивает камеру до давления порядка 10^{-8} мБар.

Шестой этап. Выполнение термической программы.

Управление термической программой осуществляется терморегулятором «Поликон 811». Использование данного устройства позволяет устанавливать необходимую температуру и удерживать ее необходимое время с точностью до одной минуты. Терморегулятор дает возможность создания термических программ с 10 этапами нагрева, охлаждения и поддержания

температуры. Термическая программа состоит из поэтапного изменения температуры образца и давления в камере. Пример термической программы представлен на рисунке 33.

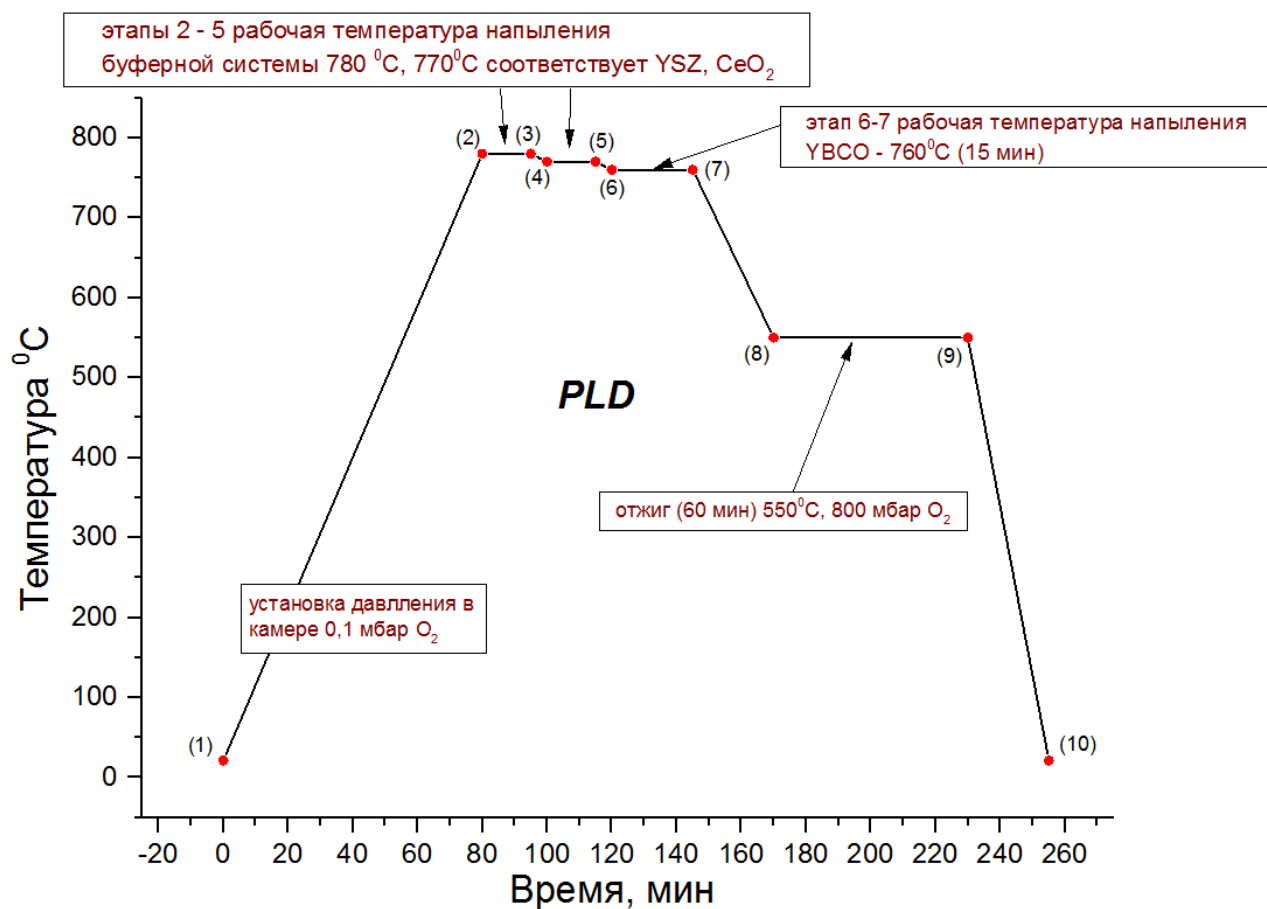


Рисунок 33. Термическая программа напыление пленок на кристаллическую кварцевую подложку.

3. Исследование физических свойств пленок YBCO на нитевидных кристаллических подложках YSZ и плоских кристаллических подложках SiO₂

3.1 Исследование морфологических и структурных характеристик полученных пленок

Морфологические и структурные характеристики полученных пленок исследовались с помощью атомно-силовой и электронной микроскопией, структурные характеристики и фазовый состав контролировались методом рентгеновской дифракцией. Первым косвенным параметром определения качества полученной пленки являются морфологические и структурные свойства пленки. Морфология пленки определялась методом атомно-силовой микроскопии и характеризовалась параметром средней шероховатости по всей поверхности пленки. Фазовый состав и совершенство кристаллической структуры определялись рентгено-дифракционным анализом.

Средняя шероховатость поверхности измерялась атомно-силовым микроскопом SolverP47 в сканах на площади от 4 мкм² до 22 мкм². Разрешающая способность микроскопа определяется размером закругления иглы измерительного зонда, составлявшем в нашем случае 10 нм. На рисунке 34 приведено типичное изображение поверхности пленки ВТСП на подложках кристаллического кварца и рельефа на одном скане. Видно, что структура поверхности представляет гранулированную пленку с перепадом высот по профилю до 20 нм.

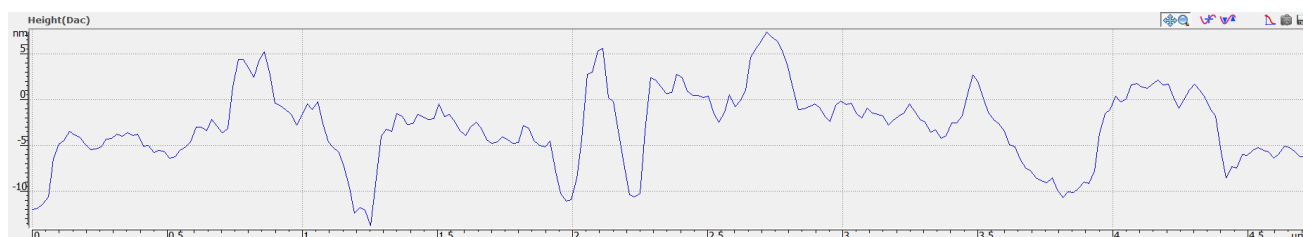
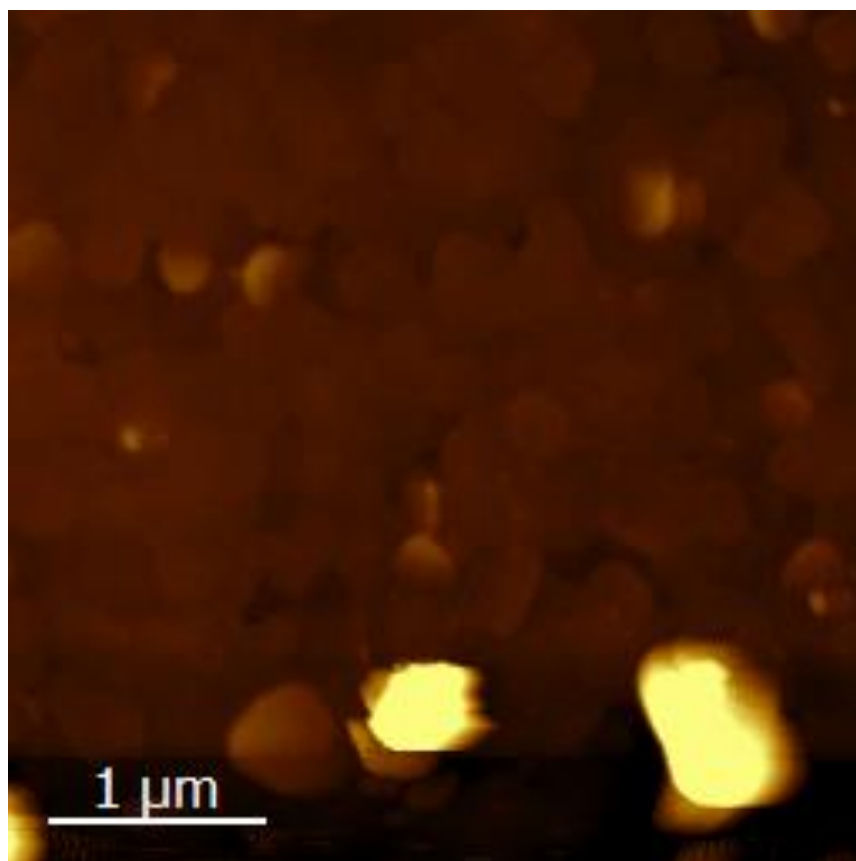


Рисунок 34. Типичный АСМ снимок ВТСП пленки полученной на подложке из кристаллического кварца.

Кроме того, поверхность полученных YBCO пленок исследовалась с использованием растрового электронного микроскопа (РЭМ). На рисунке 35а показана центральная часть YSZ волокна, с нанесенной YBCO пленкой и серебряной пастой для контактов. На рисунке 35б показана структура поверхности YBCO пленки.

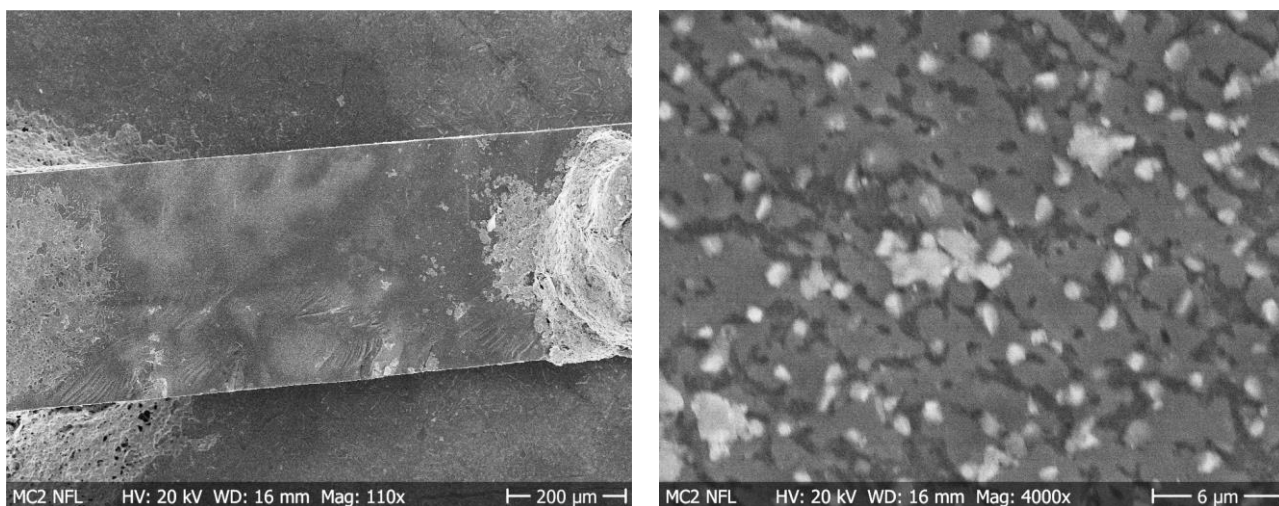
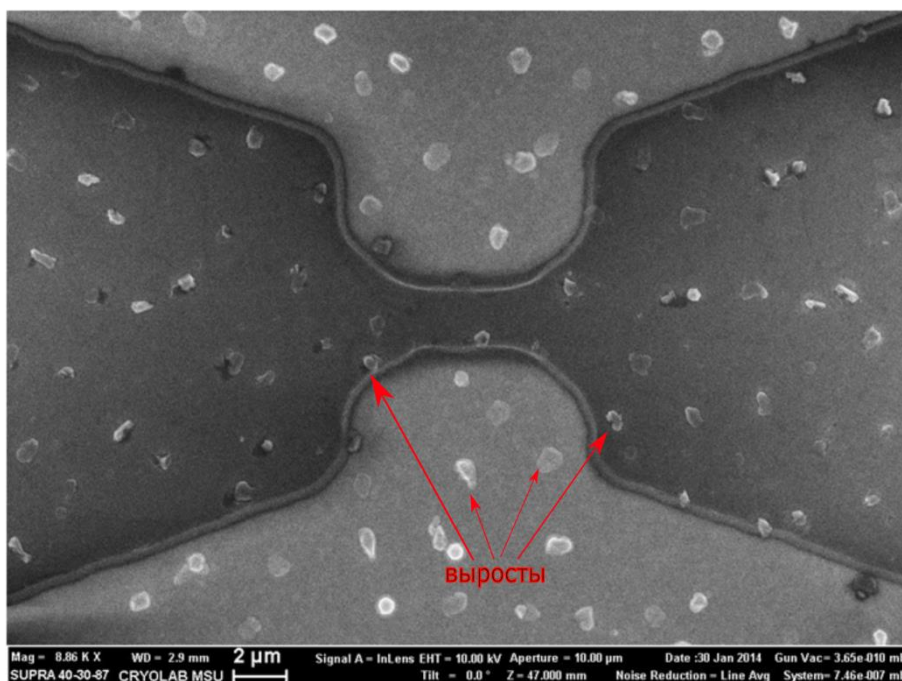
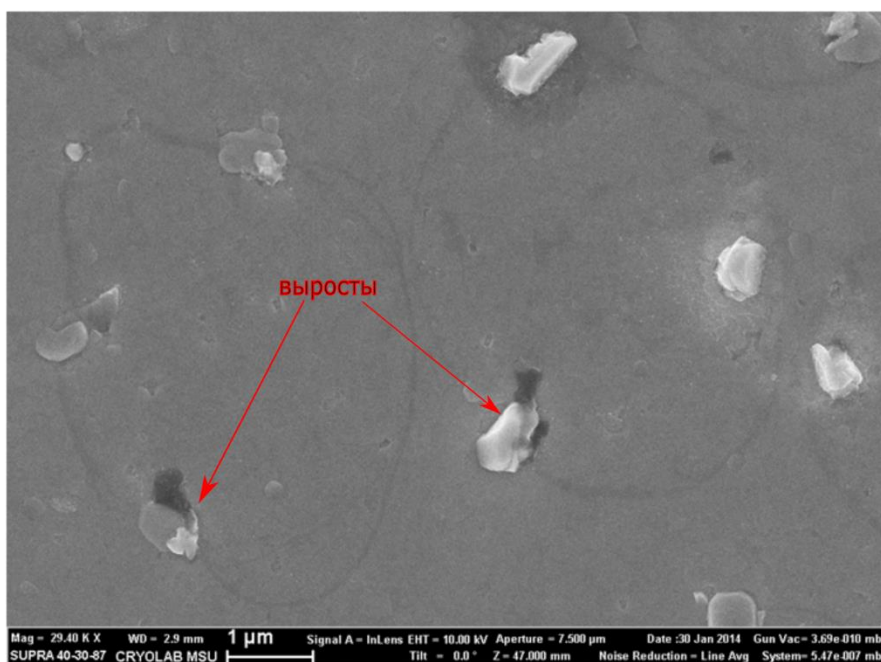


Рисунок 35.Изображения YSZнити и поверхностиYBCO пленки в растровом электронном микроскопе. Общий вид центральной части нити волокна - (а), поверхность YBCO-пленки - (б) [52].

На рисунке 35б хорошо видно, что характерный размер гранул ВТСП пленок на нити подложках YSZсоставляет около 5 микрометров[52].При исследовании образцов в сканирующем электронном микроскопе - микроанализаторе обнаружена структура, изображенная на рисунке 36, в которой наблюдается большое количество выростов на поверхности пленки. Из рисунка 36 следует что выросты присутствуют как в сверхпроводящей пленке, так и буферном слое, что объясняется "шахматным" распределением упругих напряжений на интерфейсе этих составляющих образца[73]. Микроанализ показал, что содержание меди, находящейся в выростах, на 20% больше, чем в плоской сверхпроводящей пленке. Однако среди выростов на краю образца встречаются такие, которые не связаны с массопереносом, а представляют собой неровности на поверхности подложки. По данным микроанализа выросты имеют состав $\text{Si}:\text{O}:\text{Y}:\text{Ba}:\text{Cu}:\text{Ce} = 43,50:55,64:0,07:0,34:0,28:0,17$ % в процентном соотношении. Во время исследования образца в сканирующем электронном микроскопе такие выросты заряжаются электронами и создают мерцательный контраст или засвеченную область (см. вставку на рис. 36, б)[51].



(а) Общий вид мостиковой структуры



(б) Увеличенное изображение выростов

Рисунок 36. Фотография РЭМ изображения поверхности YBCO пленки. (а) общий вид поверхности с мостиковой структурой для измерений токовых характеристик, (б) увеличенное изображение выростов.

При электронно-микроскопическом исследовании на просвет (ПЭМ) образцов удалось получить информацию о тонкой структуре напыленной сверхпроводящей пленки YBCO. В

пленке обнаружена довольно зеренная структура (размеры зерен 0,2–0,3 мкм) с длинными двойниками шириной $\approx 500 \text{ \AA}$ (рисунок 37, а - с). Этот результат находится в полном соответствии с данными зарубежных работ [74][75], в которых в напыленных на подложки LaAlO_3 с буферным слоем CeO_2 и на подложки MgO и Al_2O_3 пленках YBCO с $j_c = 5 \times 10^6 \text{ A/cm}^2$ наблюдалась крупно двойниковая структура (ширина двойников $\approx 500 \text{ \AA}$) [51].

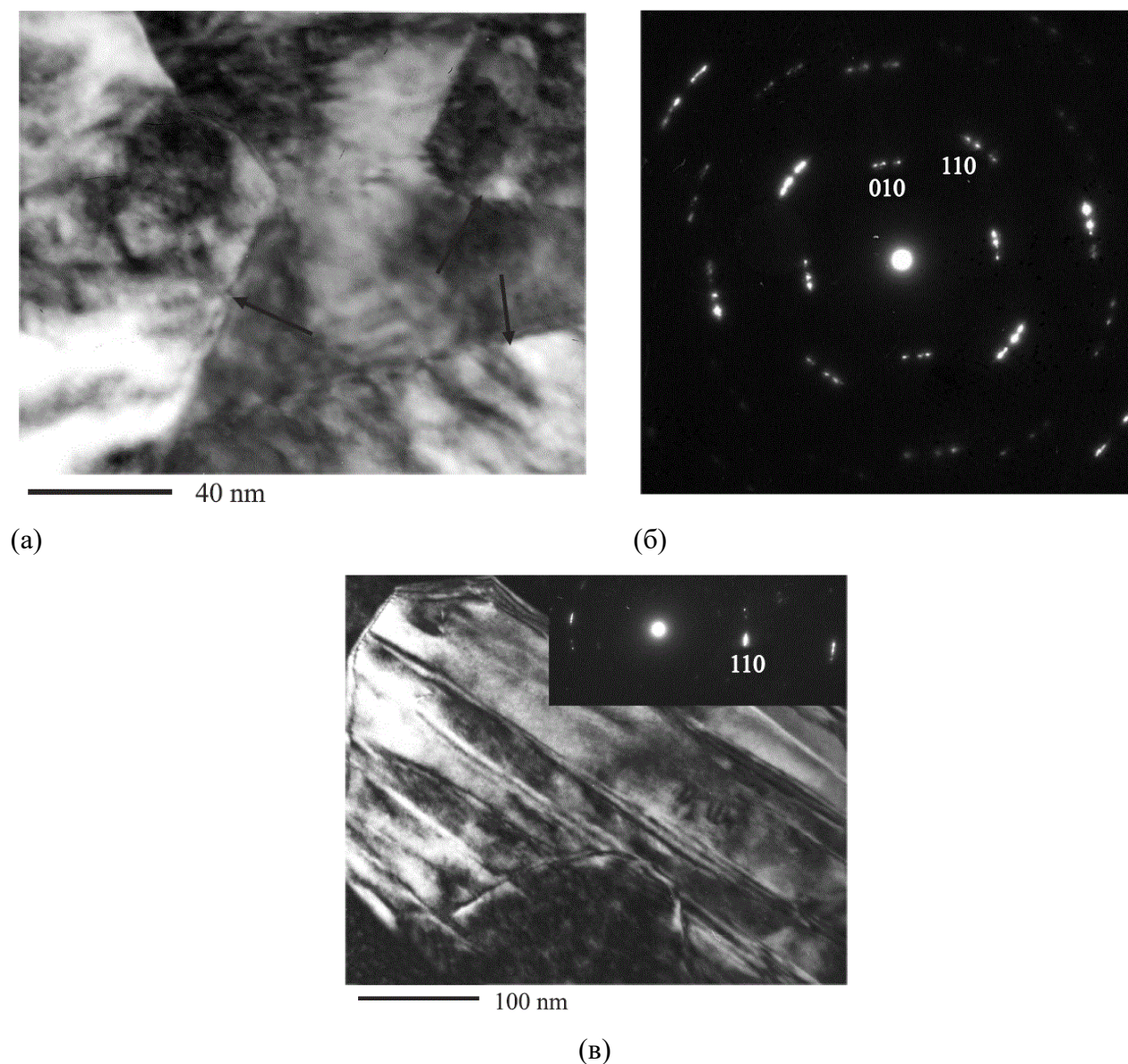


Рисунок 37. ПЭМ образца $\text{SiO}_2/\text{YSZ}/\text{CeO}_2/\text{YBCO}/\text{Au}$. (а) — темнопольное изображение в рефлексе $(110)\text{YBCO}$, зеренная структура пленки YBCO ; (б) — соответствующая электронограмма, ось зоны $[001]$; (в) — темнопольное изображение в рефлексе $(110)\text{YBCO}$, двойниковая структура пленки YBCO [51].

Структурное совершенство пленки определяли дифрактограммы, полученные на порошковом дифрактометре Rigaku D/MAX RC (CuK_α -излучение, графитовый кристалл-

анализатор) в геометрии фокусировки по Бреггу-Брентано в режиме шагового сканирования при комнатной температуре. Для обеспечения большей точности позиционирования и улучшения соотношения сигнал-шум, исследуемые образцы закрепляли на специально изготовленном слабо отражающем держателе. Идентификацию кристаллических фаз проводили с использованием базы порошковых дифракционных данных ICDD PDF2[76]. Из дифрактограммы, представленной на рисунке 38, следует наличие текстуры во всех составляющих образца (буферные и ВТСП слои)[52].

В ходе рентгенофазового анализа было установлено наличие следующих кристаллических фаз: $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ (YBCO), $YBa_2Cu_5O_9$, кубической фазы примерного состава $CeO_2Zr_{0.72}Y_{0.28}O_{1.862}$ (YSZ), SiO_2 , Au. На рисунке 38 приведено индентифицирование рефлексов фаз, обнаруженных в ходе рентгенофазового анализа. Все идентифицированные фазы являются высокоориентированными, о чём свидетельствует наличие отражений, принадлежащих только одной зоне: (001) – YBCO, (001) – $YBa_2Cu_5O_9$, (100) – CeO_2 , (100) – YSZ, (010) – SiO_2 , (111) – Au. Полученная фаза $YBa_2Cu_5O_9$ не является высокотемпературным сверхпроводником в силу некоторых структурных отличий. От YBCO её отличает наличие двойного слоя (CuO), формирующегося путем вставки дополнительного слоя CuO между двумя слоями BaO. Вероятной причиной появления этой фазы является небольшой избыток меди по отношению к барии и иттрию в полученной пленке[51].

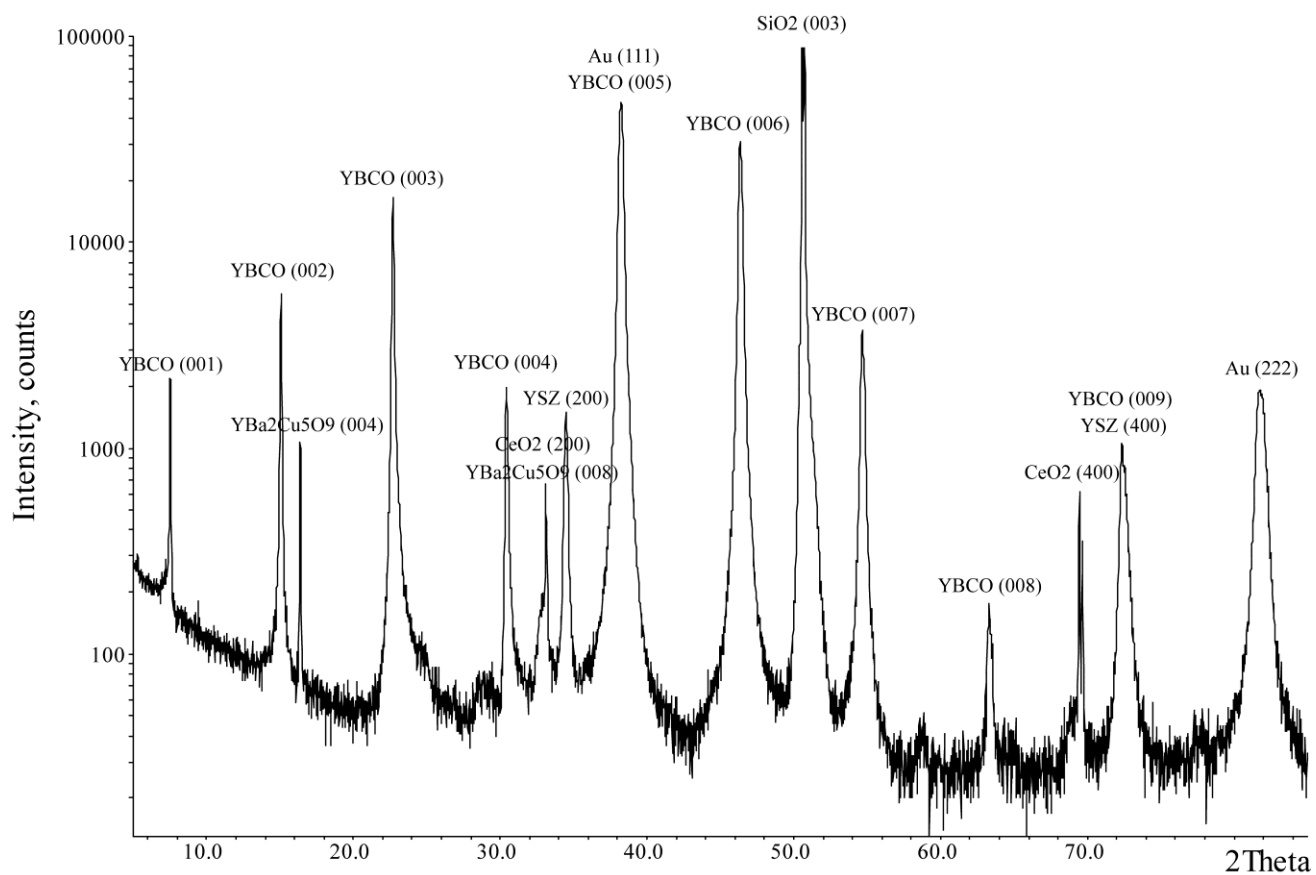


Рисунок 38. Диф.рактограмма ВТСП пленки на плоской подложке кристаллического кварца[52].

3.2 Экспресс диагностика T_c (описание измерительного стенда)

В процессе подбора параметров получения ВТСП пленок необходимо проведение экспресс диагностики образцов на сверхпроводимость. Первым признаком сверхпроводимости является падение электрического сопротивления пленки при определенной критической температуре (T_k). Первичным тестом определением сверхпроводимости экспериментальных образцов является измерение сопротивления при комнатной температуре обычным омметром (мультиметром). Экспериментально было установлено, что если образец имел удельное сопротивление $\rho < 1,5 \times 10^{-7}$ Ом*м при комнатной температуре $T = 293$ К, то полученная пленка перейдет в сверхпроводящее состояние при температуре выше температуры кипения жидкого азота т.е. при $T \geq 77,4$ К.

Далее для экспресс измерения критической температуры использовался бесконтактный метод экранирования магнитного поля полученной пленкой. В сверхпроводящем состоянии, внутри сверхпроводника, магнитное поле выталкивается и равно нулю[77]. Таким образом, при переходе в сверхпроводящее состояние, внешнее поле экранируется образцом если его величина меньше критического значения H_c , при котором сверхпроводимость разрушается. Данное утверждение справедливо лишь для сверхпроводников первого рода. В случае сверхпроводников второго рода, к которым, относятся ВТСП, внешнее поле начинает проникать в сверхпроводник в виде вихрей уже начиная с относительно небольшого первого критического поля H_{c1} — образуется смешанное состояние, и внешнее поле экранируется лишь частично[77].

Для задания внешнего поля и детектирования прошедшего через образец магнитного потока использовалась система из двух соосно расположенных катушек. Исследуемый образец располагается между катушками. На одну из катушек (возбуждающая) подавался переменный ток на частоте 200 кГц и силой тока до 20 мА, что позволяет наводить в сигнальной катушке ЭДС порядка мВ. Если образец находится в нормальном состоянии переменное магнитное поле от возбуждающей катушки будет индуцировать ЭДС в сигнальной катушке (рисунок 39 а). При переходе образца в сверхпроводящую фазу магнитное поле экранируется, выталкивается из образца, и магнитный поток, пронизывающий сигнальную катушку оказывается мал, как и индуцируемая в ней ЭДС (рисунок 39а.). Температура в момент исчезновения сигнала с приемной катушки фиксируется. Данный метод оказывается наиболее удобным с точки зрения проведения теста на сверхпроводимость, особенно когда речь идет о большом количестве образцов, так как является бесконтактным, не требует дополнительной подготовки образца, не оказывает на него никакого влияния. Эти особенности определили выбор индукционного метода, как основного для проведения теста на сверхпроводимость в данной работе.

Специально для этих целей был создан измерительный стенд, реализующий изложенную схему эксперимента.

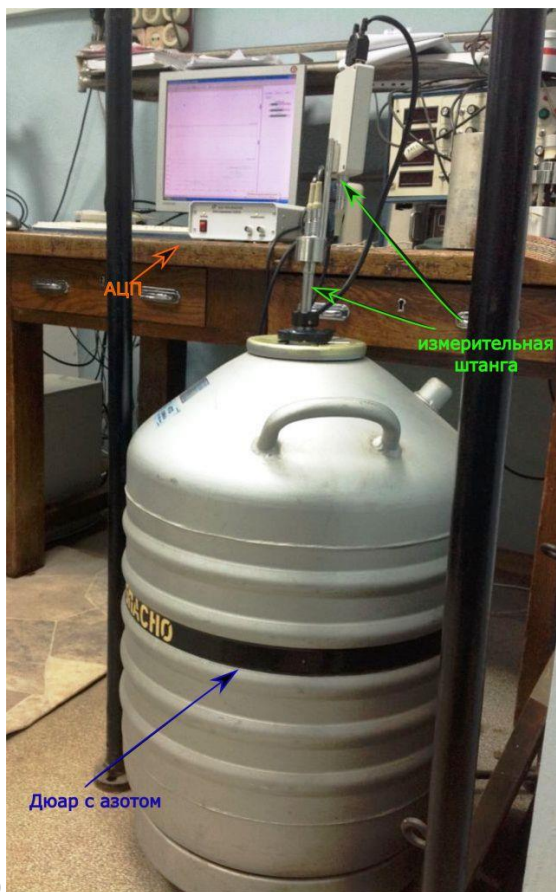
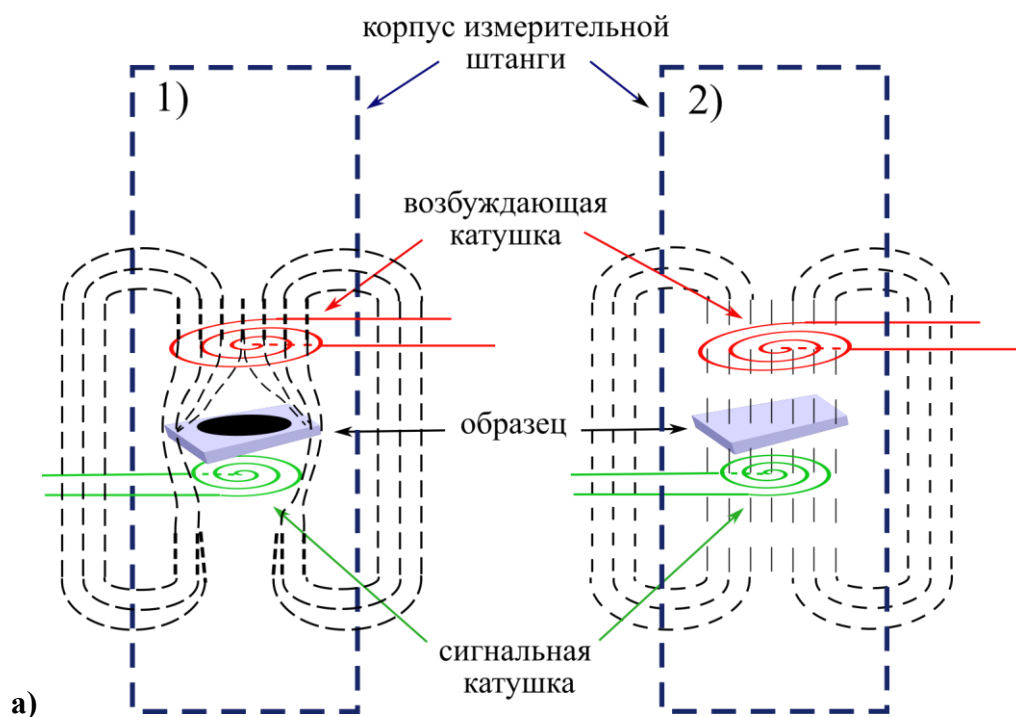


Рисунок 39. Принципиальная схема измерительного стенда экспресс диагностики сверхпроводников(а). Показано два случая: 1) образец в сверхпроводящем состоянии; 2) образец в нормальном состоянии. (б) фотография измерительного стенда.

В результате измерений получали график зависимости напряжения с сигнальной катушки от температуры образца (рисунок 40).

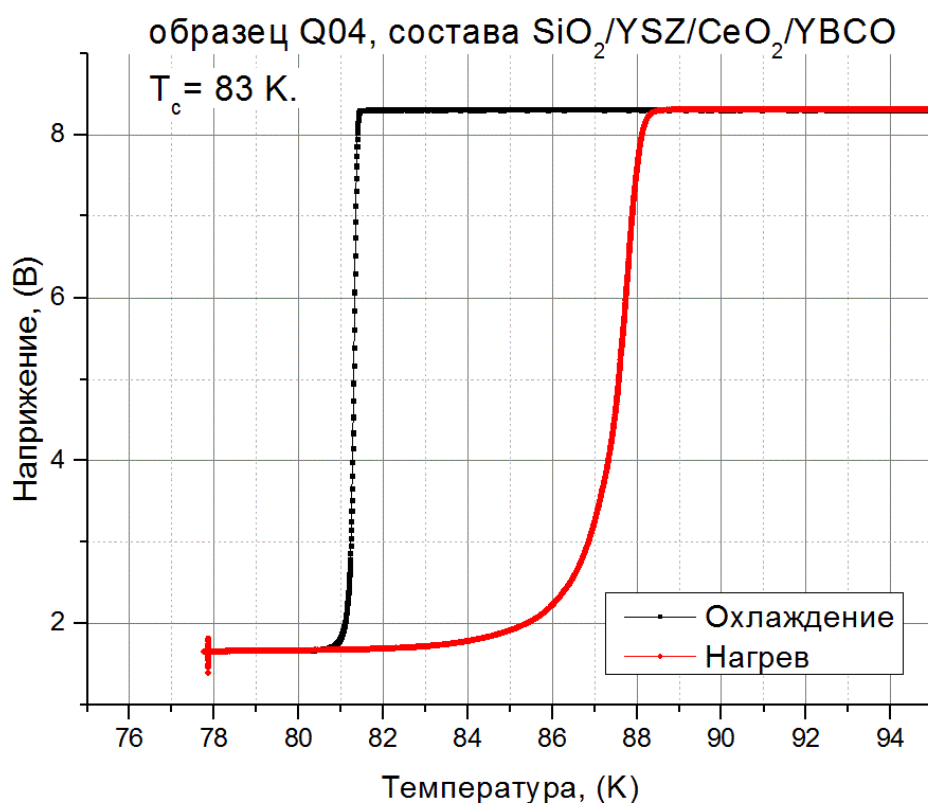


Рисунок 40. Типичный график зависимости напряжения приемной катушки от температуры образца.

Появление гистерезиса вызвано различной термоизоляцией образца и датчика температуры от медного держателя. В силу конструктивных особенностей образец теплоизолирован сильнее, чем датчик и при быстром охлаждении системы мы видим более низкую температуру перехода чем при нагреве. Поэтому T_c определялась средним значением температуры в гистерезисной петле.

Помимо измерения T_c экспериментальных образцов разработанная экспресс диагностика T_c применялась для исследования влияния загрязненности входного стекла на критическую температуру перехода напыленных образцов. В процессе лазерного осаждения материал мишени распыляется по всей камере, осаждаясь на стенки и входные окна камеры с внутренней стороны. В следствии этого, при напылении могут появляться вторичные включения в изготавливаемых пленках. Для предотвращения вторичных фаз материалов в пленке перед напылением проводилась пассивация камеры материалом, осаждаемым впоследствии. Тем самым пассивация предотвращает включения в пленках. Но пассивация несет с собой другую проблему - загрязнение входного окна в результате распыления мишени. При прохождении лазерного луча сквозь окно, происходит прожигание распыленного покрытия входного окна и,

как следствие, уменьшение плотности энергии лазерного луча на мишени. В начале исследования входное окно в камеру отмывалось и подвергалось полировке от распыленного материала и нагара лазерного луча. Была получена серия из 5 образцов при идентичных режимах напыления пленок ВТСП (YBCO) на подложках сапфира (Al_2O_3). Результаты магнитного экспресс измерения показали значительное снижение T_K после напыления 4х образцов. Далее входное окно заново отмывалось от напыленного материала и полировалась, и напылялся контрольный шестой образец по режимам серии таблица 11, который показал восстановление критической температуры до начального уровня.

Таблица 11. Режимы напыления серии S образцов ВТСП (YBCO) на подложках сапфира (Al_2O_3).

Номер образца	S-37	S38	S39	S41	S42
Состав	$Al_2O_3/YBCO$	$Al_2O_3/YBCO$	$Al_2O_3/YBCO$	$Al_2O_3/YBCO$	$Al_2O_3/YBCO$
$T_s, ^\circ C$	780	780	780	780	780
$J, Дж/см^2$	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
$P_{O_2}, мбар$	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
$F, Гц$	5	5	5	5	5
$N, имп.$	4000	4000	4000	4000	4000
$P_{отж.}, мбар$	800	800	800	800	800

Как следует из рисунка 41, между образцами S37 и S38 критическая температура перехода уменьшилась на 1,5 К но при этом напряжение на сигнальной катушке осталось на уровне образца S38. Меньше критическая температура стала, скорее всего, из за изменения кислородного индекса в пленки YBCO следовательно стехиометрия переноса вещества изменилась[30]. Следующие образцы с S39 S41, S42 ухудшали свои сверхпроводящие свойства. В первую очередь уменьшилась экранировка электромагнитной индукции сигнальной катушки перепад зависимости становился меньше, затем ширина петли увеличилась это говорит о неоднородности пленки по стехиометрическому составу.

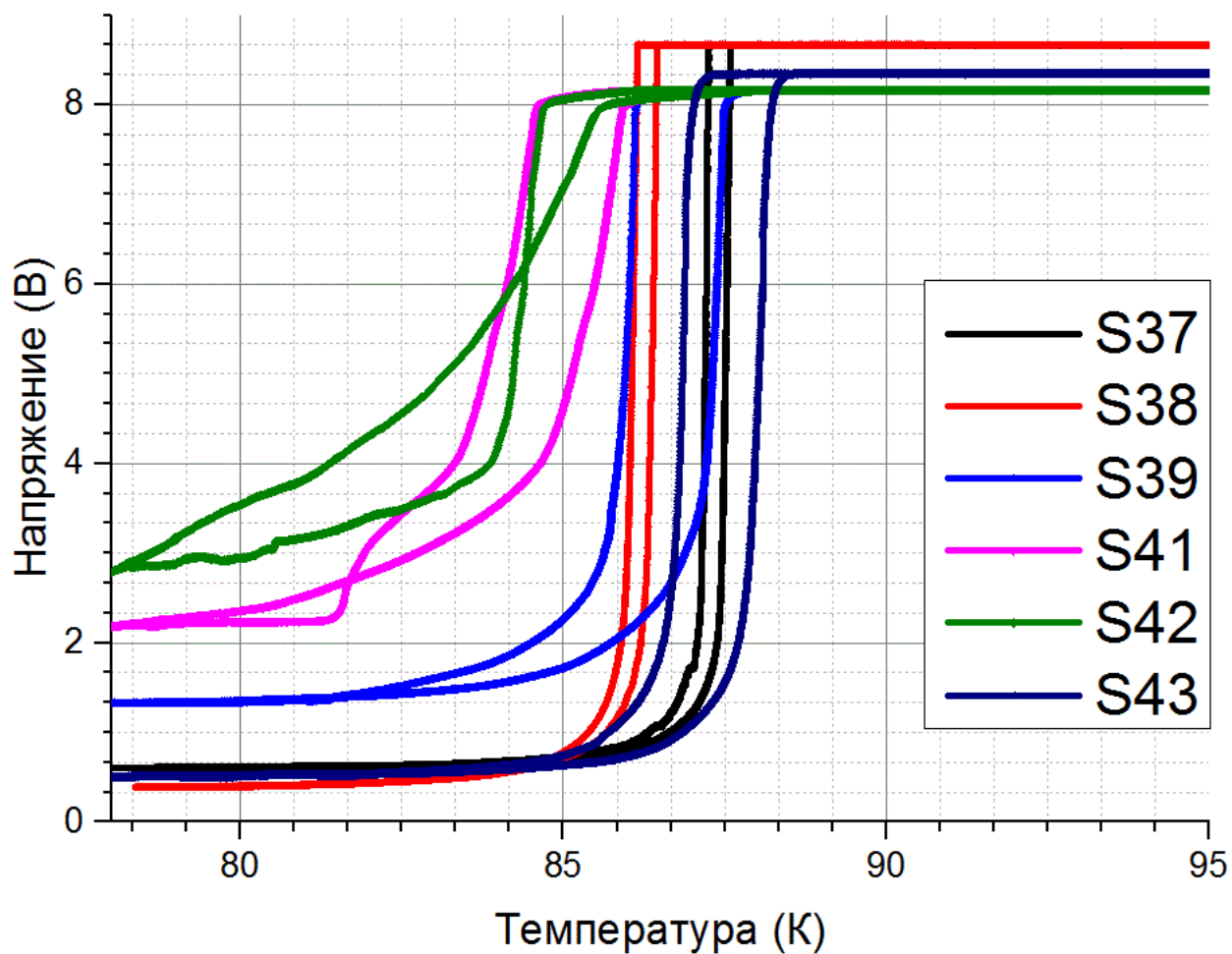


Рисунок 41. Зависимость экранировки образца от температуры. Показано влияние загрязнения входного окна на критическую температуру образцов.

3.3 Электрофизические свойства ВТСП пленок

В данном параграфе представлены результаты измерений зависимостей удельного сопротивления от температуры при различных значениях напряженности внешнего магнитного поля $\rho_n(T)$, вольтамперные характеристики $I_T(U)$ при разных температурах для образцов ВТСП пленок на плоских монокристаллических подложках из [001] - ориентированного кристаллического кварца SiO_2 , получены оценки ключевых параметров сверхпроводимости полученных структур, в частности, плотности критического тока, второго критического поля, длины когерентности и энергии термической активации абрикосовских вихрей в модели термически активированного течения потока (ТАФФ).

Для исследования электрофизических характеристик образцы пленок, прошедших экспресс диагностику, наклеивались разведенным клеем БФ-2 в держатель измерителя физических свойств вещества Quantum Design PPMS. Так же необходимо было приваривать контакты непосредственно к пленке YBCO при помощи ультразвуковой сварки прибором West Bond 747630E. Контакт проволока - пленка дополнительно укреплялся серебряной пастой, обеспечивающей механическую и электрическую стабильность. После разварки контактов вся конструкция загружалась в PPMS и проводилось измерения зависимости сопротивления образца от температуры в диапазоне 300 К - 4 К. По скачку сопротивления определялась критическая температура перехода образца в сверхпроводящее состояние. Безусловно, этот метод дает более точное определение критической температуры, однако, требует большего времени по сравнению с экспресс диагностикой.

Пример размещения подложки в держателе и результат измерений представлены на рисунке 42.

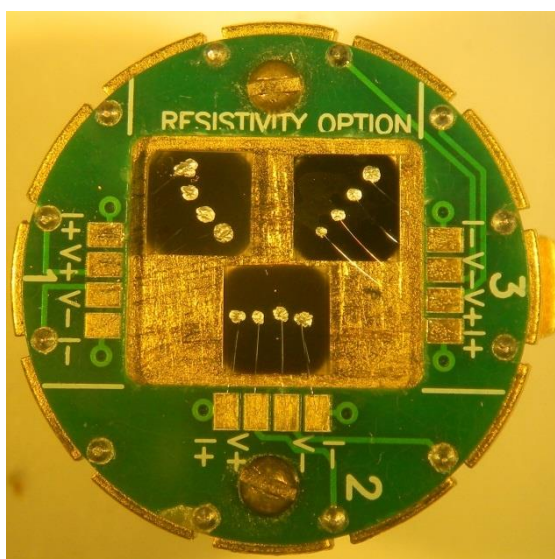


Рисунок 42. Размещение образцов в держателе PPMS.

Зависимость сопротивления от температуры образцов позволяет определить характер пленок и ее дефектность. Чем уже переход по температуре, тем меньше дефектов в структуре ВТСП пленки. На рисунке 43 представлена зависимость сопротивления от температуры пленок на подложках кристаллического кварца (Q01,Q02,Q03) и на нитевидной подложке YSZ (YSZ fiber). Ширина перехода образца YSZ fiber меньше чем у всех образцов на кварцевых подложках. Это как раз и говорит о высоком совершенстве структуры ВТСП пленки на подложке YSZ.

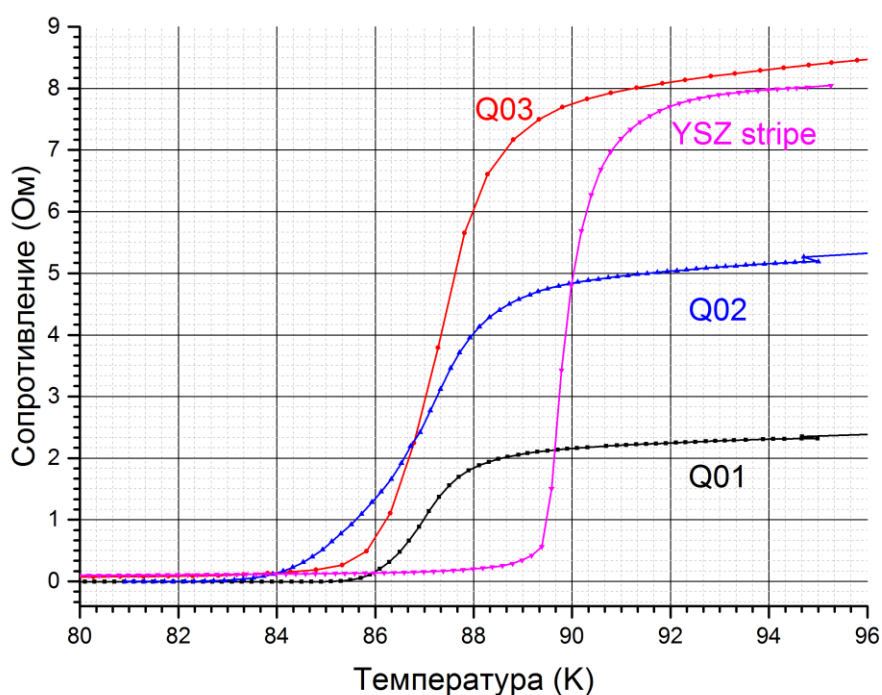


Рисунок 43. Зависимость сопротивления пленок YBCO от температуры на подложках из кристаллического кварца (Q01, Q02, Q03) и нитевидной подложке YSZ.

Для образцов, имеющих высокие значения T_c , определялись плотность критического тока и ряд других характеристик. Для определения плотности критического тока при максимальной величине задаваемого тока 10 мА на плоских подложках SiO₂ формировали мостики шириной несколько микрон. Формирование, на пленке YBCO мостиковых структур и контактов, было реализовано методом фотолитографии, следовавшей после процесса напыления и диагностики образца, на предмет структурных и морфологических свойств.

Для литографии использовали фоторезист Shipley 1813 и проявитель MF 319. Засветку фоторезиста осуществляли в установке совмещения-экспонирования Carl Zeiss MJB3-UV с

длиной волны лампы 400 нм. Нанесение фоторезиста производили на вращающейся центрифуге при 6000 об/мин в течение 30 с, толщина слоя составляла 1,2 мкм. После засветки под ультрафиолетовой лампой в течение 45 секунд следовало проявление структуры в течении 1 минуты при комнатной температуре. Последней стадией формирования структур было химическое травление пленки в растворе 0,1% азотной кислоты (HNO_3) в течении 45 с. Для обеспечения лучшей адгезии контактов, проводилась аналогичная дополнительная стадия литографии с магнетронным напылением 10 нм титанового подслоя на слой YBCO и 100 нм золота. Металлическая пленка удалялась методом lift-off со всей поверхности образца, за исключением контактных площадок. Ширина мостика и толщина пленки определялись на атомно-силовом микроскопе (АСМ) рисунок 44.

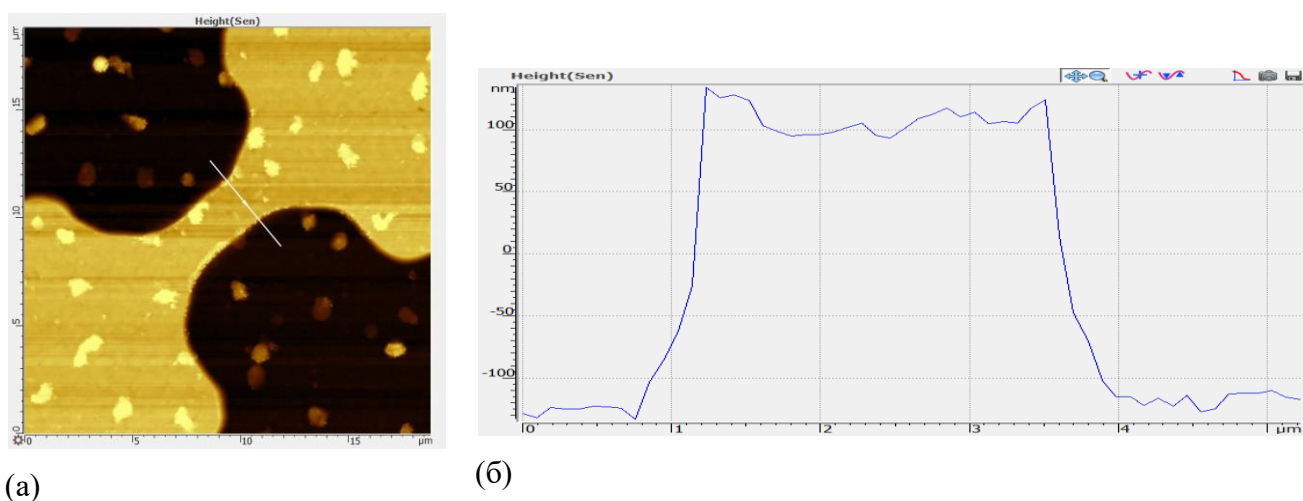
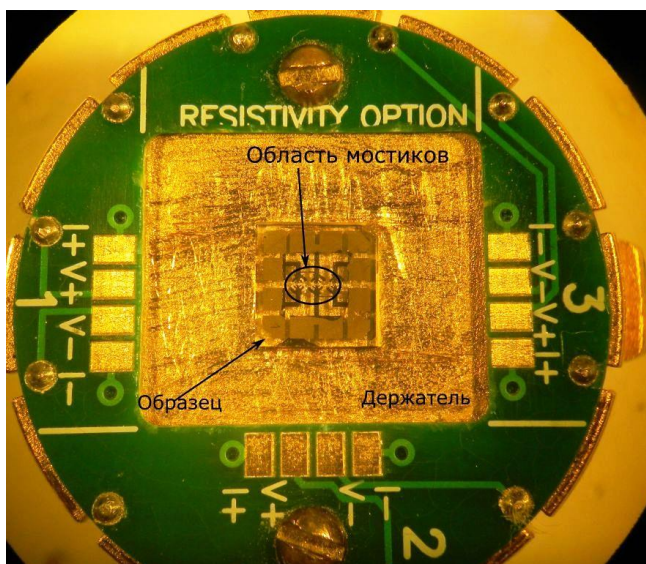
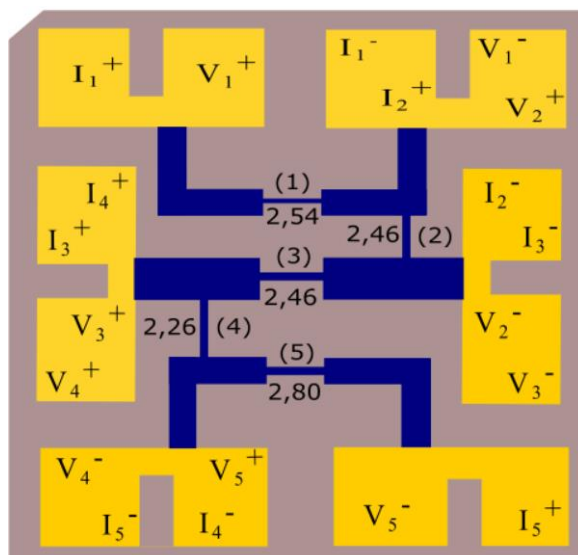


Рисунок 44. Фотография типичной мостиковой структуры ВТСП пленки на подложке кристаллического кварца - (а); профиль мостика - (б).

На образце формировалось до 5 мостиков шириной 2,5 - 3 мкм, высотой 150 нм. На рисунке 45 представлена фотография типичного образца с мостиковой структурой и контактными площадками из золота. Для нитевидных подложек YSZ процедуры фотолитографии не требовались в следствие их небольшой ширины (порядка 300 мкм).



(а)



(б)

Рисунок 45. Фотография образца в держателе PPMS до разварки контактных площадок золотой проволокой - (а), Схема мостиковой структуры – (б)[51]

Для определения плотности критического тока на подложках SiO_2 измерялись вольт-амперные характеристики изготовленных мостиков. Полученное значение критического тока делилось на площадь сечения мостика. Измерение вольт-амперных характеристик (ВАХ) и зависимостей проводились на установке Quantum Design PPMS, позволяющей проводить электрические измерения по четырех точечной схеме, задавая внешнее магнитное поле, а так же уровень охлаждения вплоть до гелиевого.

Вольт-амперные характеристики на подложках SiO_2 приведены на рисунке 46. Как видно из рисунка, на полученном семействе вольт-амперных характеристик можно выделить две группы ВАХ - с выраженным критическим током при температурах ниже 70 К и размытым критическим током при температурах выше 75 К. Вид зависимостей из первой группы вполне соответствует типичной ВАХ пленки сверхпроводника второго рода[78]: имеется критический ток, область крипа и линейные «хвосты» соответствующие направленному течению вихревой структуры. Вторая группа ВАХ качественно отличается от первой: во-первых, отсутствием видимой зависимости криттока от температуры, во-вторых, отсутствием четкого перехода между нелинейными и линейными участками (т.е. между крипом и направленным течением вихревой структуры). Зависимость для 70 К примерно соответствует границе между этими двумя типами поведений ВАХ. С точки зрения автора, начиная с этой температуры подключается механизм термически активированного течения вихрей (Thermally Assisted Flux Flow - TAFF)[78], что подтверждается с данными измерений зависимостей $R(T)$ (Рис. 47 (а,б)). Найденные значения плотности критического тока представлен на рисунке 48. Максимальное

значение плотности критического тока, при значениях которого начинается процесс движения абрикосовских вихрей (fluxflow), при температуре $T = 77 \text{ K}$ близко к $4 \times 10^4 \text{ A/cm}^2$.

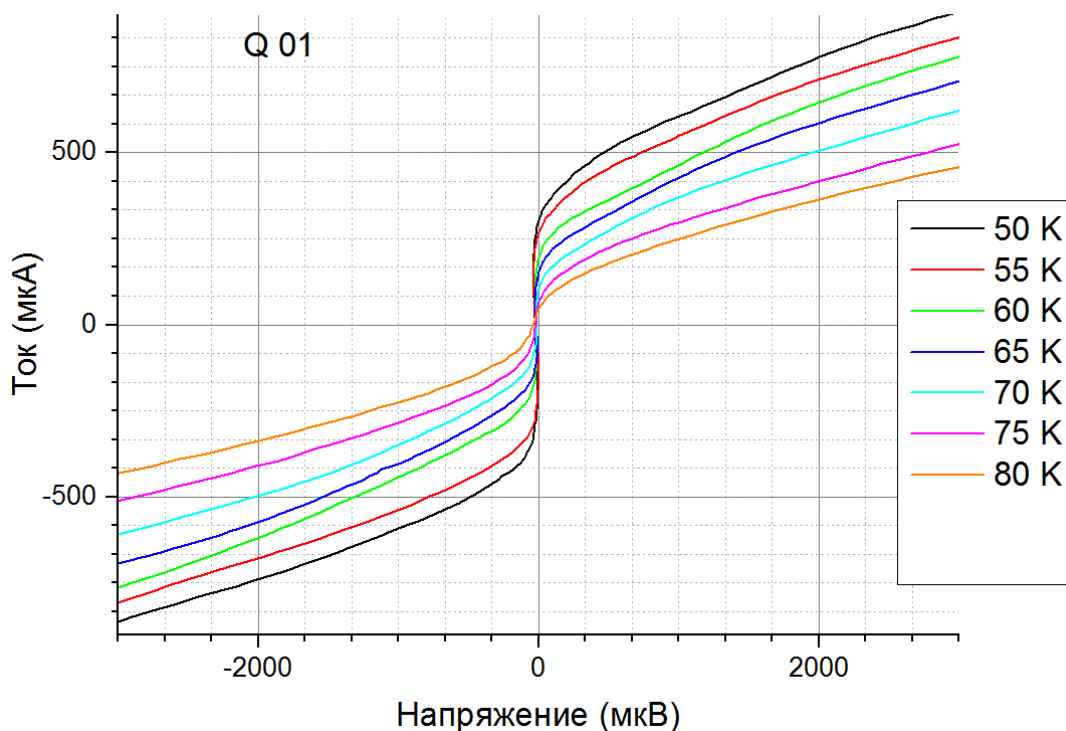


Рисунок 46. Вольт-амперная характеристика ВТСП пленки на плоской кварцевой подложке.

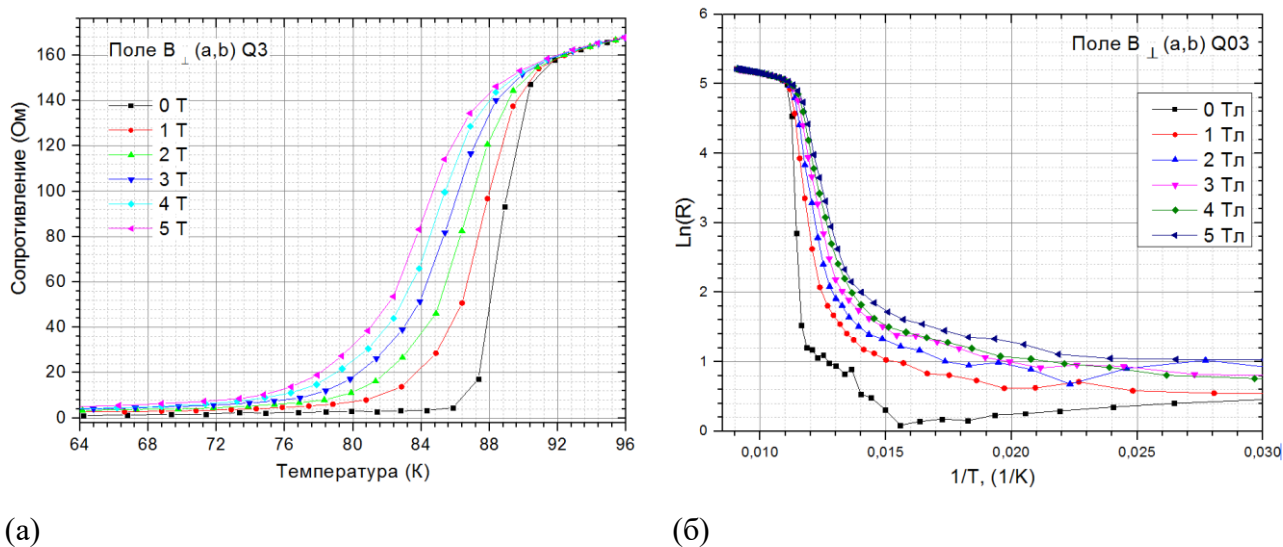
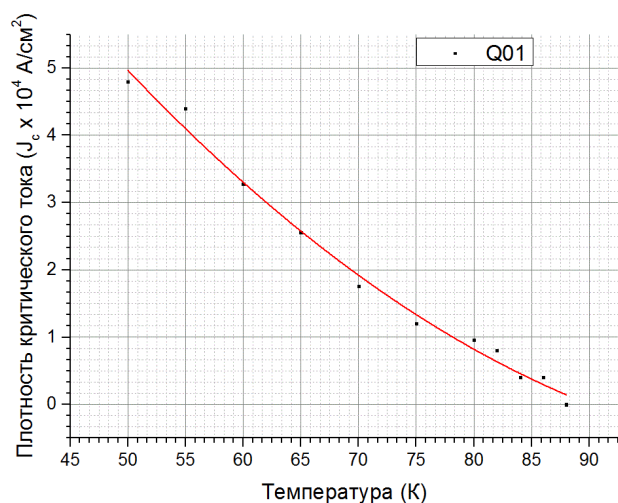


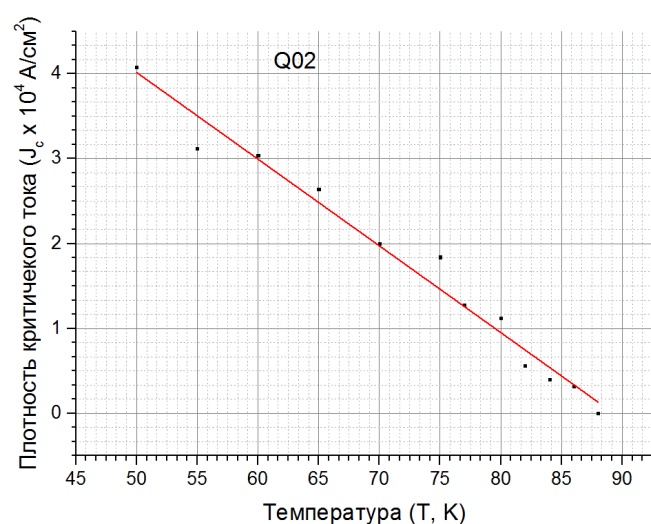
Рисунок 47. Зависимость сопротивления от температуры для ВТСП пленки на плоской кристаллической подложке кварца SiO_2 (а) - в прямых значениях (б) - в обратных значениях температуры и логарифмическом масштабе сопротивления.

Измеренные ВАХ позволяют определить температурную зависимость критического тока. Известно, что из-за разных типов дефектов, температурное поведение критического тока

плёнок может существенно изменяться от образца к образцу, если рассматривается в широком температурном диапазоне, что сильно осложняет анализ экспериментальных данных[79]. Тем не менее, в области критической температуры критический ток всех образцов, как увидим, ниже определяется термоактивированным движением вихрей. На рисунке 48 (а,б) представлены два типа зависимости критического тока от температуры наблюдавшийся в мостиках ВТСП плёнок на плоских подложках из кристаллического кварца SiO_2 .



(а)



(б)

Рисунок 48. Зависимости плотности критического тока от температуры для ВТСП плёнок на подложках кристаллического кварца SiO_2

Поскольку плёнки на нитевидных подложках имели ширину порядка 300 мкм они могли переносить значения критического тока до 10 мА. Полученные ВАХ одного из образцов ВТСП плёнки на нитевидной подложке YSZ с ярко выраженными тепловыми явлениями при превышении критического тока представлена на рисунке 49.

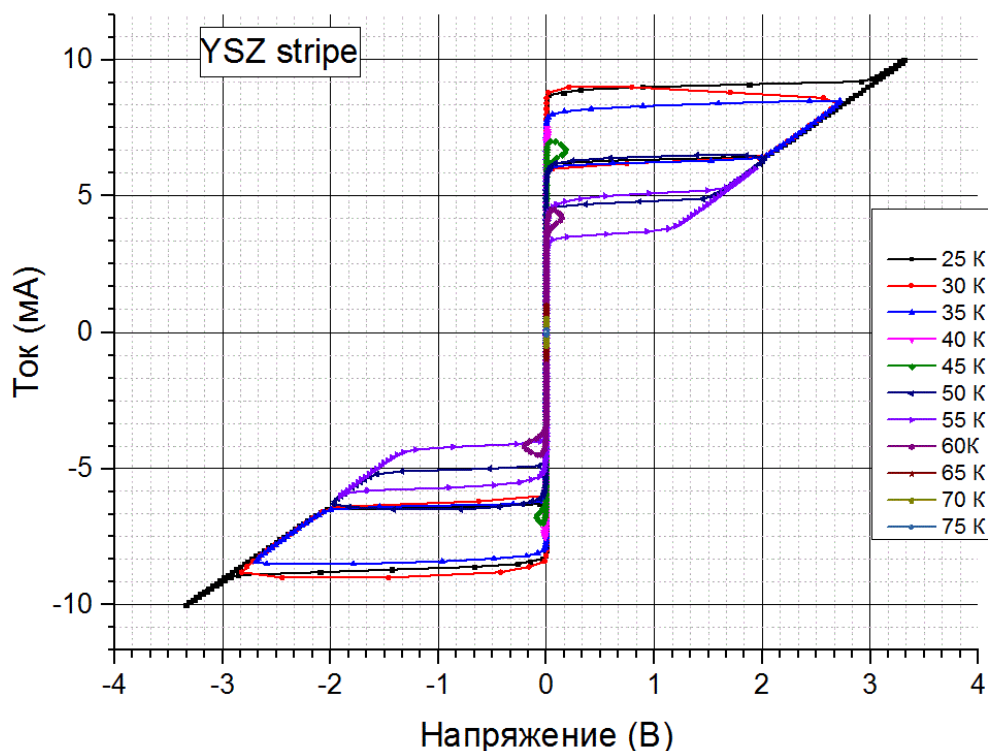


Рисунок 49. Вольт-амперная характеристика ВТСП пленки на нитевидной подложке YSZ

Полученная из вольтамперных характеристик зависимость плотности критического тока на нитевидной подложке YSZ представлена на рисунке 50. Зависимость хорошо описывается соотношением

$$J_c = J_c(0) \left(1 - T/T_c\right)^\alpha \quad (1)$$

при $\alpha = 2$ [47], что может соответствовать механизму появления критического тока по образованию вихрей на краях эпитаксиальной пленки с размером блоков более лондоновской глубины проникновения магнитного поля.

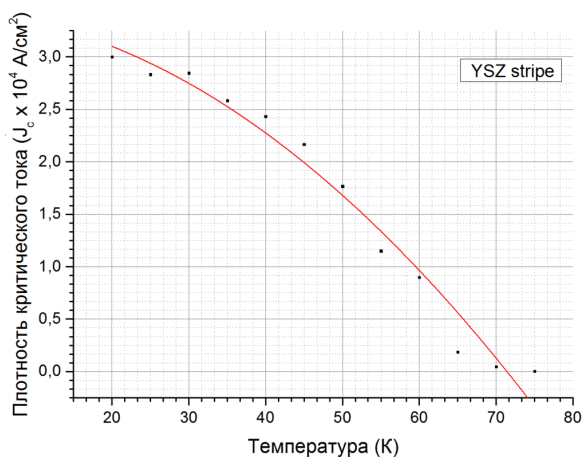
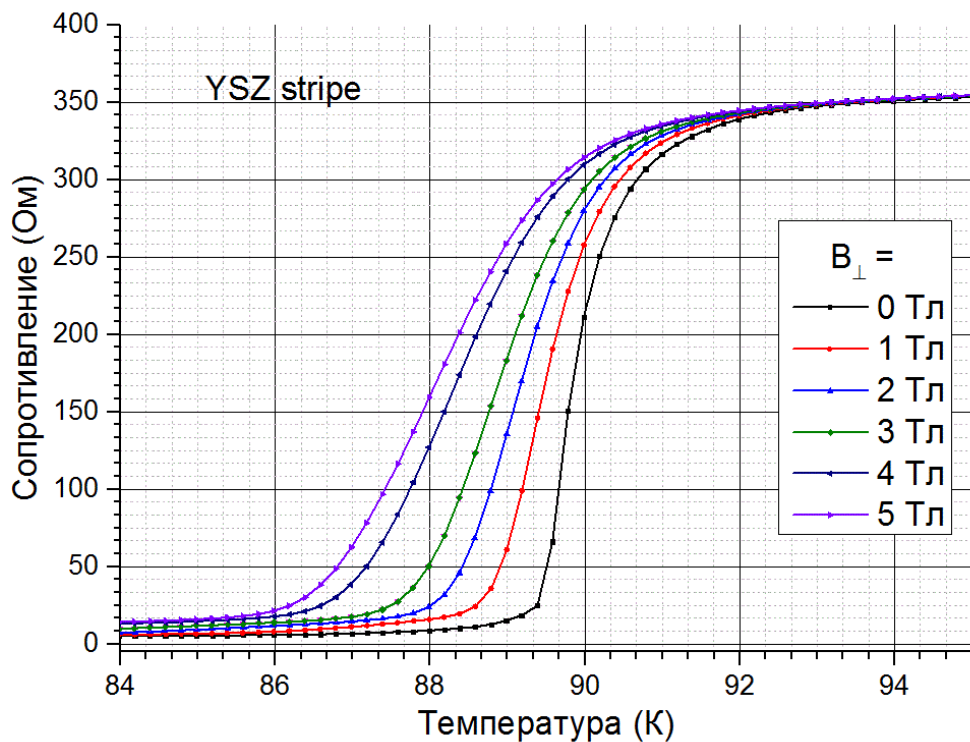
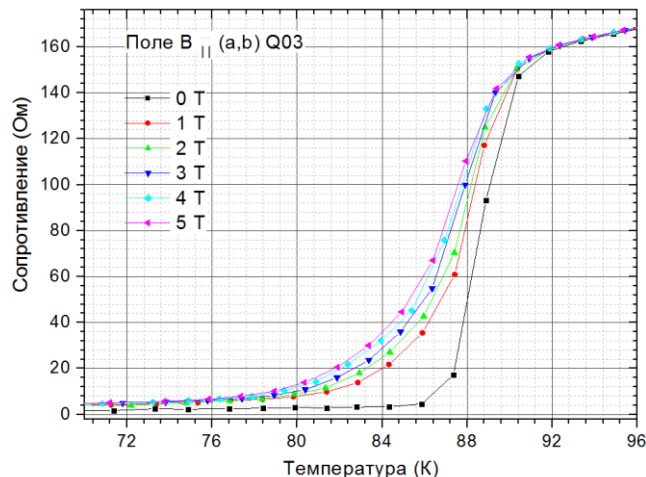
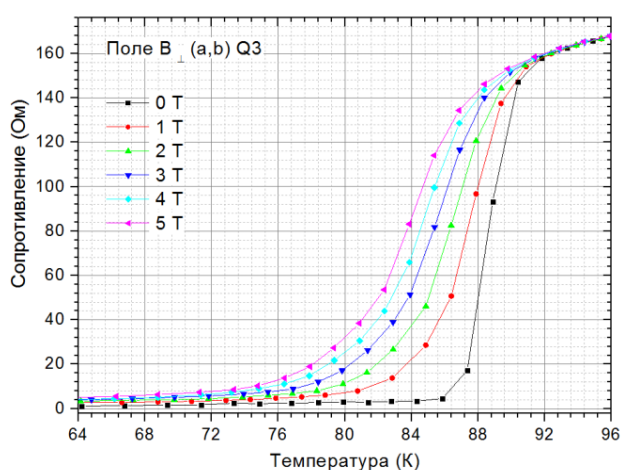


Рисунок 50. Зависимость плотности критического тока от температуры ВТСП пленки на нитевидной подложке YSZ.

Для оценок второго критического поля H_{c2} , длины когерентности ξ и энергии активации вихрей U_0 проводились измерения зависимости сопротивления от температуры $R(T)$ при различных значениях индукции магнитного поля B . Зависимости $R(T, B)$ снимались при значениях индукции внешнего магнитного поля в диапазоне от 0 до 5 Тл, с шагом 1 Тл, с перпендикулярной к образцу ориентацией. Соответствующие экспериментальные зависимости для образцов на подложках SiO_2 и YSZ представлены на рисунке 51 а, б.



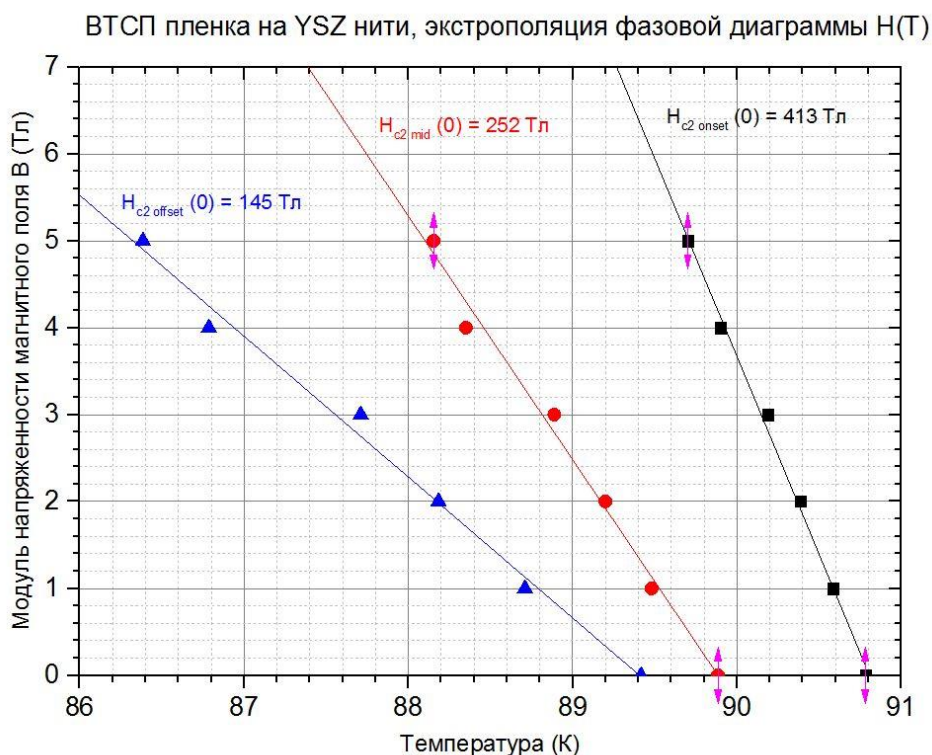
(а)



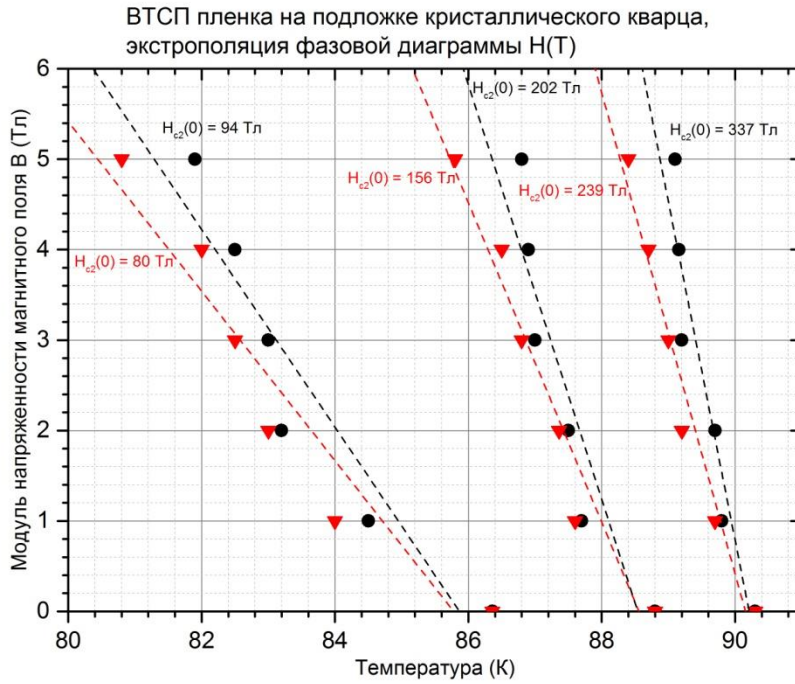
(б)

Рисунок 51. Зависимость сопротивления ВТСП пленки от температуры, полученная на нитевидной подложке YSZ - (а); на плоской подложке кристаллического кварца (SiO_2) - (б).

По экспериментальным кривым $R(T)$ при приложенных разных полях, есть возможность оценить второе критическое поле ВТСП пленки в нуле температур[80]. На кривых $R(T, B)$ выбираются температурные точки соответствующие 90%, 50% и 10% от нормального сопротивления образца. По этим точкам была построена фазовая диаграмма $H(T)$ (рисунки 52 (а))экстраполируя линейной функцией экспериментальную фазовую диаграмму $H(T)$, оценивалась величина второго критического поля $H_{c2}(0)$, для пленки на нитевидной подложке YSZ составляло 413 Тл, 252 Тл, 145 Тл. Для ВТСП пленки на кристаллическом кварце соответствовало 337 Тл, 202 Тл, 94 Тл в магнитном поле параллельном плоскости подложки и 239 Тл, 156 Тл, 80 Тл соответствовало в перпендикулярном поле[80][81].



(a)



(б)

Рисунок 52. Экспериментальная фазовая диаграмма H(T) (а) для ВТСП пленки на нитевидной подложке YSZ, (б) для ВТСП пленки на подложке плоского кристаллического кварца.

Найденные значения H_{c2} дают возможность оценить величину длины когерентности ξ , исходя из формулы Гинзбурга-Ландау:

$$\xi = \sqrt{\frac{\Phi_0}{2\pi\mu_0 H_{c2}}} \quad (2)$$

где $\Phi_0 = 2,07 \times 10^{-15}$ Вб. Из формулы (2) значение ξ при нулевой температуре для образца на подложке SiO₂ в перпендикулярном поле были оценены как $\xi_{\perp} = 12 \text{ \AA}$, 14 \AA , 20 \AA и в параллельном поле $\xi_{\parallel} = 10 \text{ \AA}$, 13 \AA , 18 \AA при экстраполяции точек перехода 90%, 50% и 10% от нормального сопротивления соответственно.

Как известно, поведение зависимости R(T) выше температуры необратимости T_i вблизи T_c для ВТСП хорошо описывается TAFF в случае слабого потенциального барьера дефектов. В этом случае, срыв вихревой структуры с центров пиннинга осуществляется за счет энергии тепловых флуктуаций.

Удельное сопротивление в TAFF задается следующим образом:

$$\rho(H, T) = \rho_0 \exp\left(-\frac{U_0}{k_B T}\right) \quad (3)$$

где ρ_0 - сопротивление течению вихрей, k_B - постоянная Больцмана, U_0 - энергия активации течения (срыва) вихрей, т.е. величина потенциального барьера дефектов.

Как следует из формулы (3) величина $-\frac{U_0}{k_B T}$ равнологарифмической производной от ρ/ρ_0 по $1/T$:

$$\frac{d}{d(1/T)} \left(\ln \frac{\rho}{\rho_0} \right) = -\frac{U_0}{k_B} \quad (4)$$

следовательно, U_0 не зависит от выбора константы ρ_0 , а определяется лишь наклоном графика $\ln \rho(1/T)$ рисунок 53, 54.

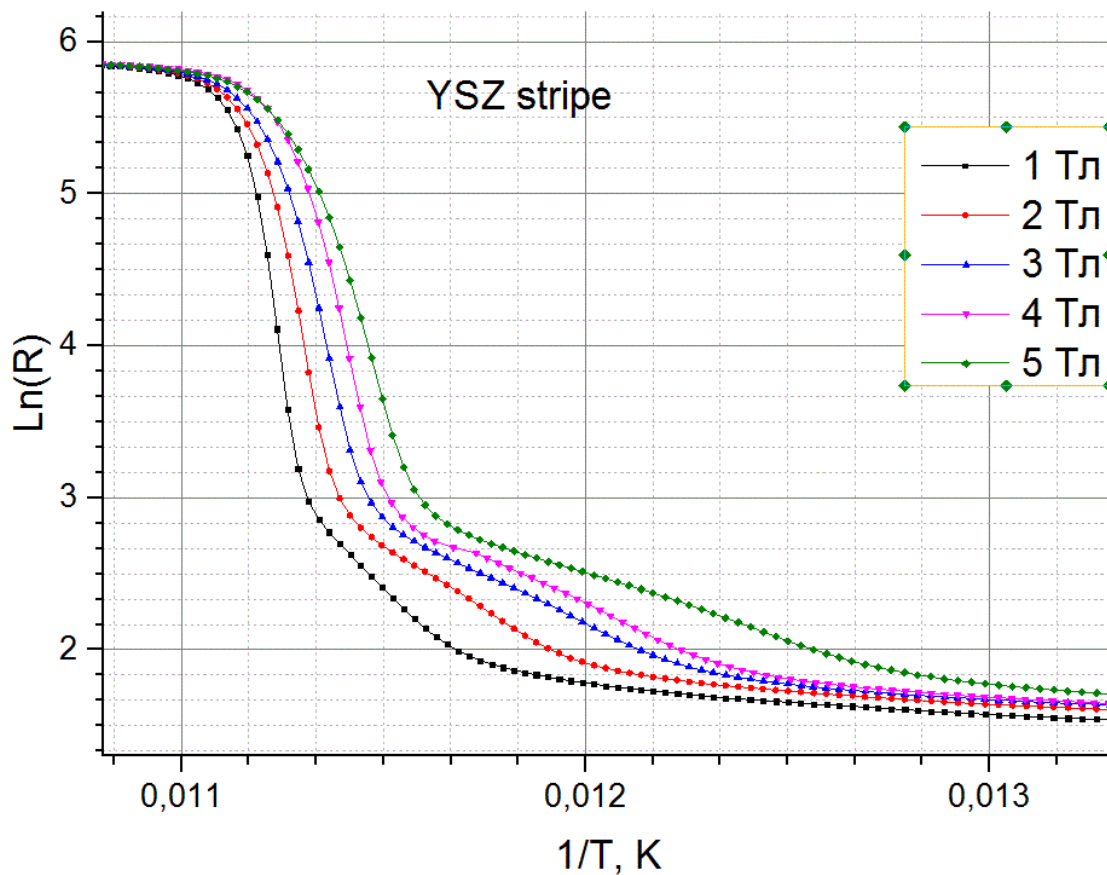


Рисунок 53. Зависимость логарифмического сопротивления от $1/T$ образца на нити YSZ.

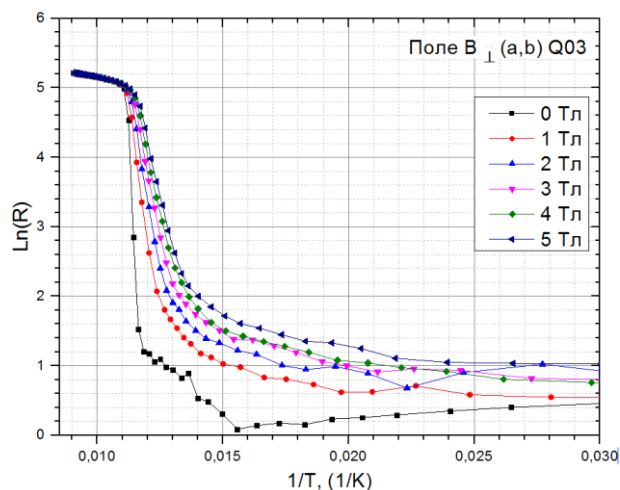


Рисунок 54. Зависимость логарифмического сопротивления от $1/T$ образца на подложке кристаллического кварца SiO_2 .

$$\frac{1}{\rho} \frac{d\rho}{d(1/T)} = \frac{d}{d(1/T)} \ln \rho \left(\frac{1}{T} \right) = -\frac{U_0}{k_B}$$

Полученные таким образом зависимости $U_0(H)$ для разных значений напряженности внешнего магнитного поля представлены на рисунке 55.

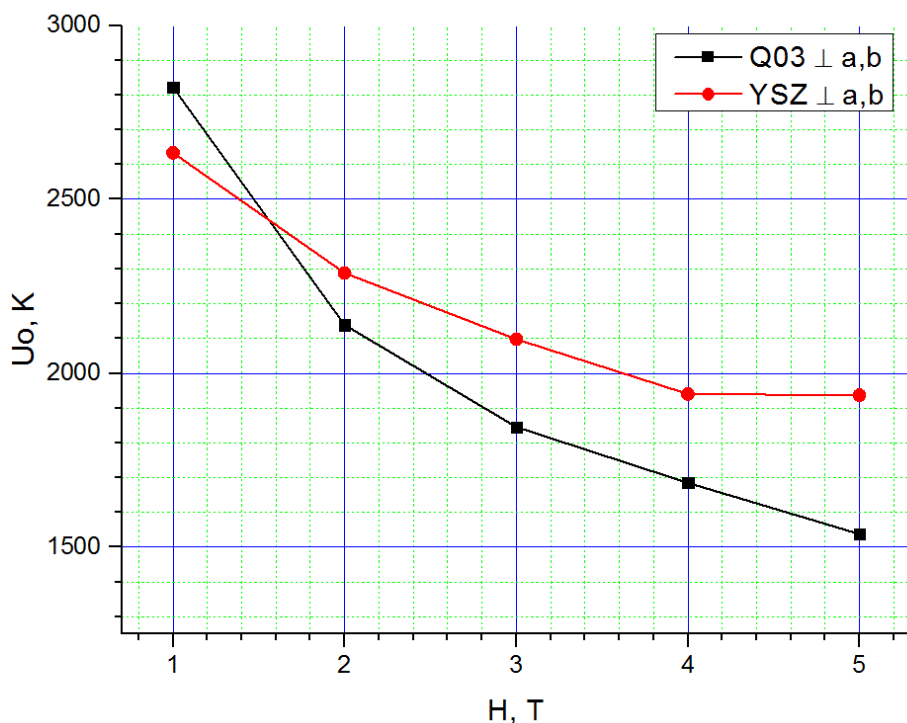


Рисунок 55. Зависимость энергии активации абрикосовских вихрей U_0 от напряженности магнитного поля H для ВТСП пленки на нитевидной подложке YSZ и плоской подложке кристаллического кварца Q03.

Подводя итог электрофизическим исследованиям можно сказать, что ВТСП пленки YBCO на нитевидных подложках YSZ и плоских подложках кристаллического SiO₂ получились с достаточно высокой критической температурой до 84 К, но не высокой критической плотностью тока 10^4 А/см² при 77 К, определяемой значениями энергии активации абрикосовских вихрей на уровне 2×10^3 К. Для сравнения, объемный монокристаллический ВТСП (YBCO) сверхпроводник имеет плотности критического тока на уровне 6×10^6 А/см² значения энергии активации U_0 в диапазоне 10^4 К [81].

4. Получения пленок YBCO на плоских аморфных подложках SiO₂

В данной главе представлены результаты экспериментов по получению текстурированной сверхпроводящей пленки материала YBCO на плоской подложке аморфного кварца SiO₂ марки КУ-1. Результаты работ [39][46][47][50][52] показали, что на нитевидных подложках с кристаллической структурой (сапфир, окись циркония, стабилизированная иттрием) можно получить сверхпроводящую пленку с высокими значениями критической температуры, T_c, и плотностью критического тока, J_c, но проблемой является выращивание таких нитей-подложек длиной более 2-5 см. В такой ситуации, привлекательным представляется использование в качестве подложки световодов, доступных километрами. Однако, оптические световоды изготавливаются из аморфного кварца (SiO₂) которые имеют очень низкие значения коэффициента термического расширения (КТР), порядка $5 \times 10^{-7} \text{K}^{-1}$, по сравнению с традиционными буферными и сверхпроводящими материалами, используемыми при создании пленок высокотемпературных сверхпроводников, значения КТР находятся в диапазоне $(8 - 13) \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$. Кроме того, аморфность плавленого кварца требует получения кристаллической структуры в буферном слое, подстилающем сверхпроводящий слой. В этой связи, в качестве первого этапа на пути получения ВТСП пленок на световодах представляется целесообразным напыление ВТСП пленок на плоские подложки из аморфного SiO₂.

Ранее в работе были описаны методики получения сверхпроводящих пленок высокотемпературных сверхпроводников на плоских подложках из кристаллического кварца, имеющего значения КТР $2 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$. Подбор буферных слоев позволил избежать проникновения оксидов кремния в слой ВТСП и получить пленки YBCO с высокими значениями температуры перехода в сверхпроводящее состояние, что можно рассматривать в качестве первого шага на пути получения ВТСП пленок на аморфном кварце.

Хорошо известно, что для получения больших сверхпроводящих токов напыленная пленка YBCO должна быть высокотекстурированной в плоскости (001). Принято считать, что напыление пленки YBCO на аморфную нетекстурированную подложку любого вида не может привести к ее текстуризации (001). Однако в литературе имеются данные, которые указывают на такую возможность. Это работа [82], в которой на подложку из аморфного стекла была напылена пленка YBCO, и даже без использования буферных слоев в ВТСП пленке была получена текстура (001). Также отметим работу [83], в которой на аморфную подложку SiO₂ были последовательно напылены пленки платины и YBCO. Авторы утверждают, что в пленке платины образуется текстура (111), при этом при уменьшении толщины слоя платины в пленке YBCO реализована текстура (001). В работе [84] утверждается, что отжиг пленок платины, нанесенных на подложки из стеклоуглерода, при 500°C в атмосфере Ar - 3% H₂ может привести к

усилению текстуры (111)_{Рт}. Данный раздел посвящен экспериментам автора получить кристаллическую ВТСП пленку на аморфной подложке SiO₂[53].

4.1 Свойства аморфных подложек SiO₂ и связанные с ними проблемы

. Результаты измерений продемонстрировали типичную поверхность кварцевого стекла с значениями средней шероховатости R_a лежащих в диапазоне от 2 до 5 нм. Типичное изображение поверхности подложки, сделанное на АСМ представлено на рисунке 56.

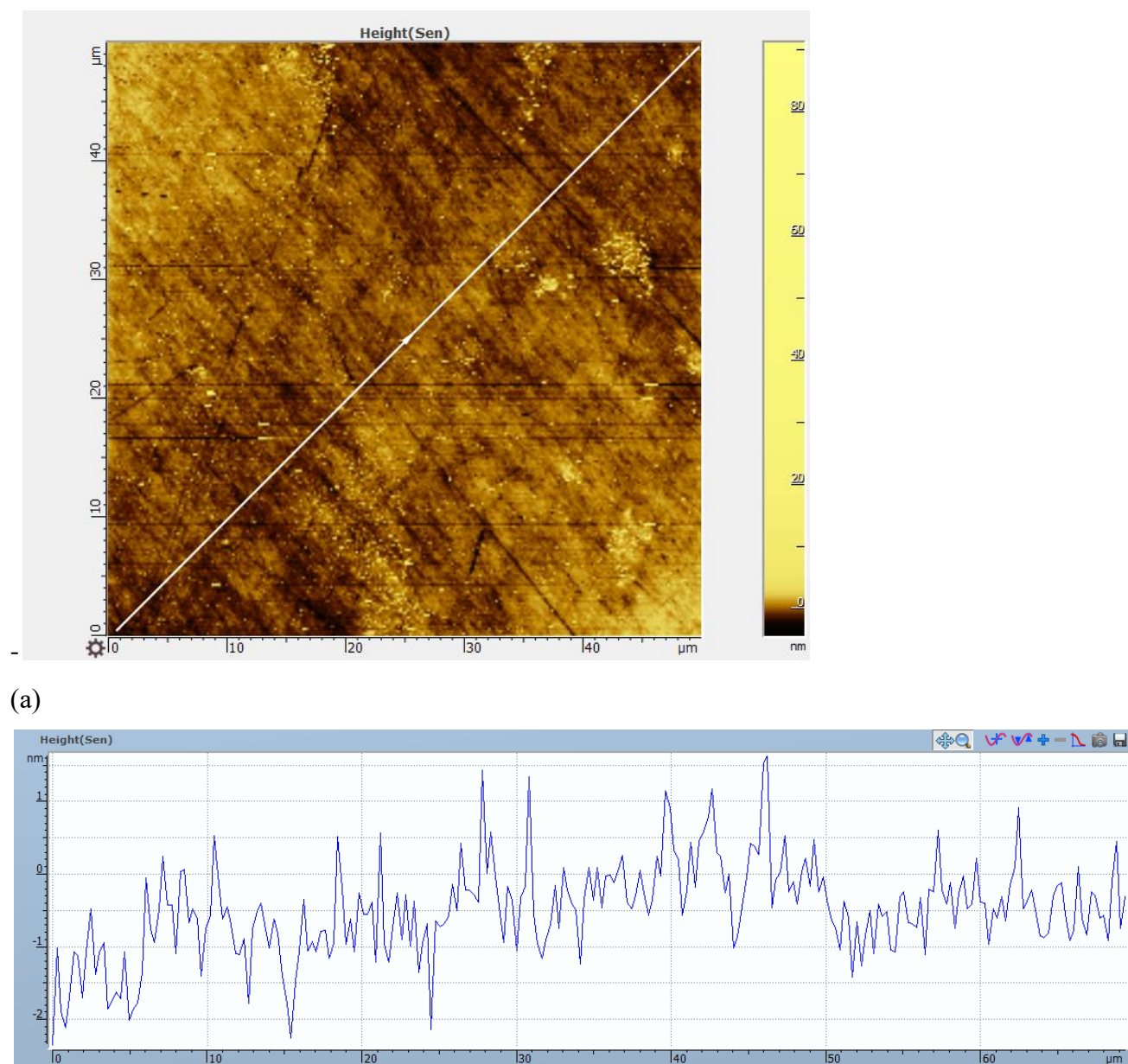


Рисунок 56. – Типичное изображение (а) и профиль поверхности (б) подложки, полученное с использованием СЗМ SPMsmart 1000, размер скана 50×50 мкм.

Структурные характеристики подложек определялись методом рентгеновской дифрактометрии. На рисунке 57 представлены три дифрактограммы кварцевых подложек от разных поставщиков.

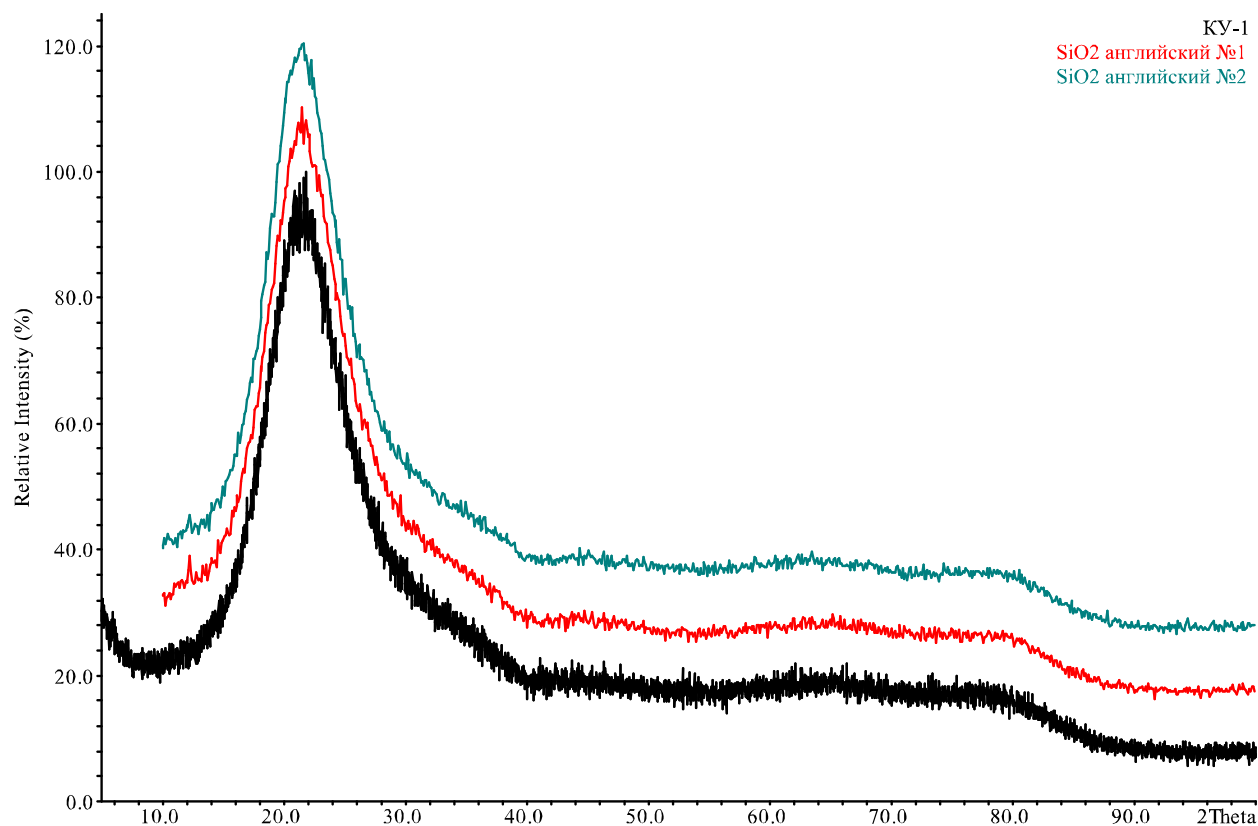


Рисунок 57. Рентгенограммы образцов подложек от разных поставщиков.

Рентгенограммы нам демонстрирует гало которое соответствует рентгенограмме кварцевого стекла. Так же можно предположить, что в образце есть домены с дальним порядком, пусть и очень маленькие, размером в одну элементарную ячейку, в пределах которых соблюдается расположение атомов, характерное для кристобалита. Поэтому все три подложки идентичны и структурно являются наноразмерным кристобалитом.

4.2 Получение и исследование свойств пленок YBCO на плоских аморфных кварцевых подложках

В работе проведен комплекс исследований по напылению различных буферных слоёв, включающий подбор материала, отработку режимов напыления, исследования полученных результатов на предмет совместимости как с исходной подложкой, так и с последующим ВТСП слоем.

В качестве буферного слоя были апробированы: CeO_2 , YSZ, SrTiO_3 , и Pt. Однако практически сразу проявилась следующая проблема: подложки аморфного кварца при нанесении буферных слоев покрывалась многочисленными трещинами микронного размера на поверхности, проникающих на десятки сотни нанометров в глубину. Пример такого растрескивания показан на рисунке 58.

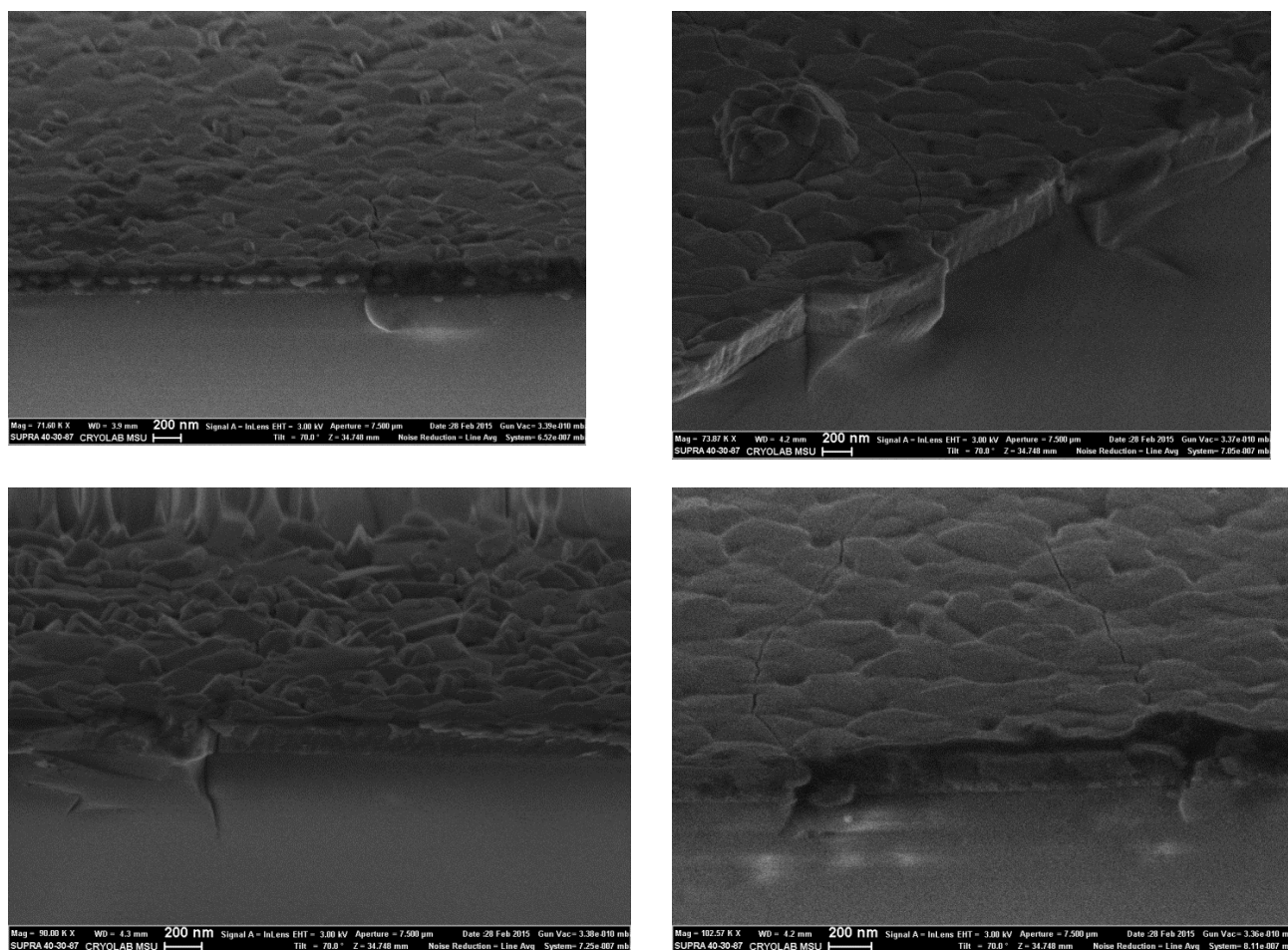


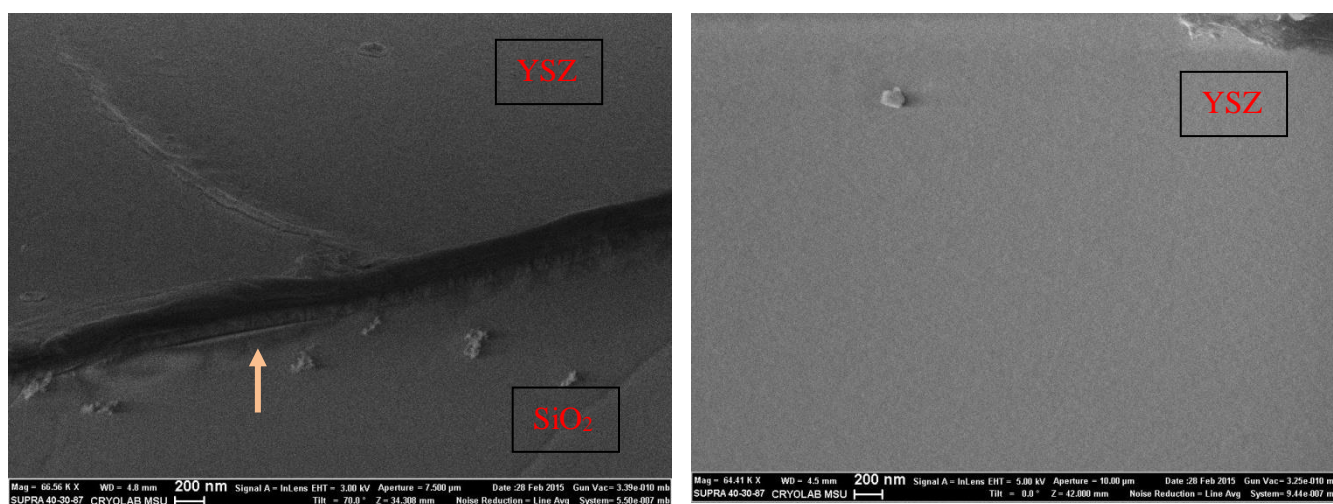
Рисунок 58. Трещины в ВТСП слое и в подложке после нанесения набор буферных слоев YSZ.

Таким образом, потребовался комплекс дополнительных исследований по влиянию режимов напыления (температуры подложки и толщины напыляемого слоя) буферных слоев на

формирование трещин в сверхпроводящем слое. Была сделана тестовая серия образцов (QaY) на аморфных кварцевых подложках с напыленным одним слоем YSZ. Для образцов QaY1, QaY2, QaY3 варьировалась температура подложки Таблица 12, для образцов QaY5, QaY6, QaY7 — варьировалась толщина Таблица 13. Образец QaY8 прошел тот же термический цикл, что и в обычном процессе с напылением YBCO («виртуальное» напыление YBCO). Для возможности исследования в растровом электронном микроскопе (РЭМ) полученные образцы покрывались 15 нм золота. Для исследования профиля трещин в глубине подложки брались сколы образцов.

Для буферного слоя YSZ случаев растрескивание обнаружено не было, однако, как показали РЭМ снимки профиля, в некоторых местах подложки имеет место отслаивание слоя YSZ от поверхности подложки (рисунок 59). Таким образом, значительная разница в термических коэффициентах расширения материала YSZ и подложки SiO₂ (такого же порядка, что и разница в КТР YBCO и SiO₂), из-за слабой адгезии слоя YSZ к SiO₂ не приводит к растрескиванию. Тем не менее, отслоение не позволяет напылять последующий слой ВТСП.

На рентгенограммах рисунок 60(помимо отклика от пленки золота) наблюдается сигнал YSZ со слабо выраженной кристаллографической ориентацией.



(а)

(б)

Рисунок 59. Демонстрация отсутствия трещин на буферном слое YSZ. РЭМ изображение образца QaY1 (а) - профиль, (б) – поверхность.

Таблица 12. - Параметры режима напыления YSZ, вариация по температуре напыления.

Номер образца	QaY1	QaY2	QaY3
Параметры	YSZ	YSZ	YSZ
Ts, °C	740	720	760
Po ₂ , mbar	0,1	0,1	0,1

J, J/cm ²	1,64	1,64	1,64
N, количество	4000	4000	4000
Толщина слоя, нм	200	200	200

Таблица 13. Параметры режима напыления YSZ, вариация по толщине осаждённой пленки.

Номер образца	QaY5	QaY6	QaY7	QaY8
Параметры	YSZ	YSZ	YSZ	YSZ
Ts, °C	740	740	740	740
P _{O2} , mbar	0,1	0,1	0,1	0,1
J, J/cm ²	2	2	2	2
N количество	2000	2500	1500	1000
Толщина слоя	100 нм	125 нм	75 нм	50 нм

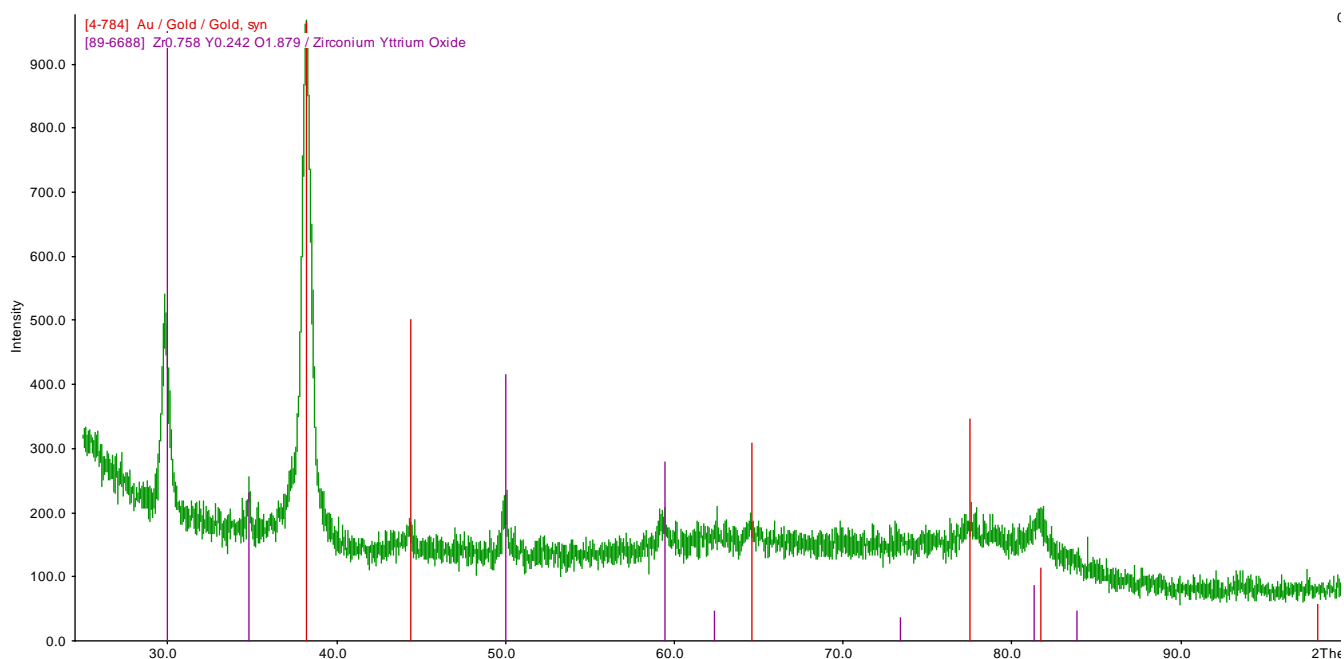


Рисунок 60. – Типичная рентгенограмма (образец QaY1).

Обнаруженная в данных экспериментах слабая адгезия YSZ к аморфному кварцу, а также поликристалличность получаемых буферных слоёв (независимо от толщины плёнки и параметров напыления) привела к необходимости поиска другого буферного материала. В качестве такового был выбран SrTiO₃, хорошо зарекомендовавший себя в качестве буфера на

различных кристаллических подложках и (как оказалось) обладающий высокой адгезией. Для буферного слоя SrTiO₃ были выполнены аналогичные серии экспериментов с дифференциацией толщины плёнки и температуры подложки при напылении таблицы 14, 15. Для всех образцов, было выявлено растрескивание, причем трещины проникают даже в подложку(рисунок 61).

Однако необходимо отметить, что рентгенограммы показали, что при определенных режимах напыления буферный слой SrTiO₃ приобретает кристаллическую структуру с преобладанием с-ориентации рисунок 62. Данный факт подтверждает возможность эпитаксиального напыления ВТСП плёнок на аморфные подложки при правильном подборе буферных слоёв.

Таблица 14 -Параметры режима напыления SrTiO₃ вариация по температуре осаждения.

Номер образца	QaT1	QaT2	QaT3	QaT4
Параметры	SrTiO ₃	SrTiO ₃	SrTiO ₃	SrTiO ₃
T _s , °C	600	650	700	750
P _{O₂} , mbar	0,1	0,1	0,1	0,1
J, J/cm ²	2	2	2	2
N, количество (толщина, нм)	3000 (200)	3000 (200)	3000 (200)	3000 (200)

Таблица 15 - Параметры режима напыления SrTiO₃, вариация по толщине осаждённой пленки.

Номер образца	QaT5	QaT6	QaT7
Параметры	SrTiO ₃	SrTiO ₃	SrTiO ₃
T _s , °C	750	750	750
P _{O₂} , mbar	0,1	0,1	0,1
J, J/cm ²	2	2	2
N, количество (толщина, нм)	375 (25)	750 (50)	1500 (100)

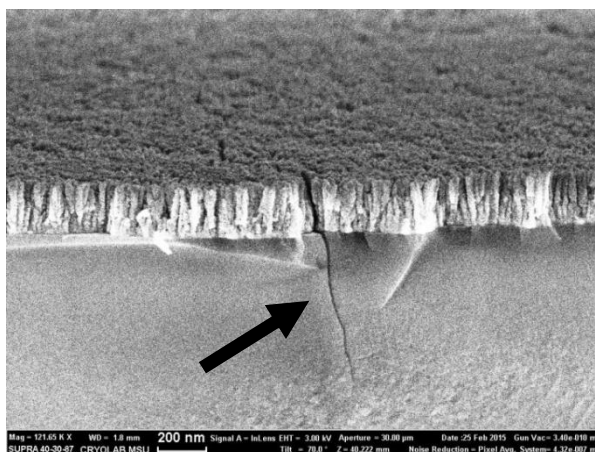
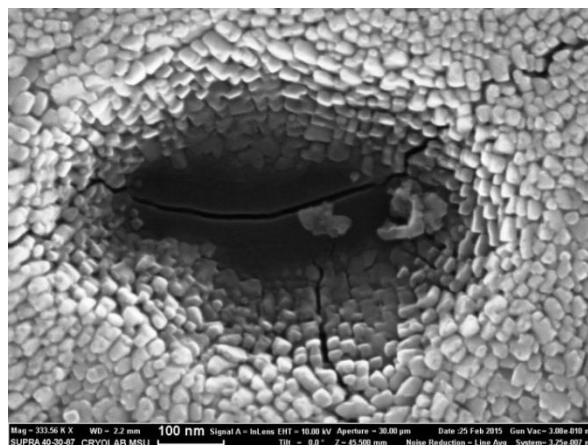
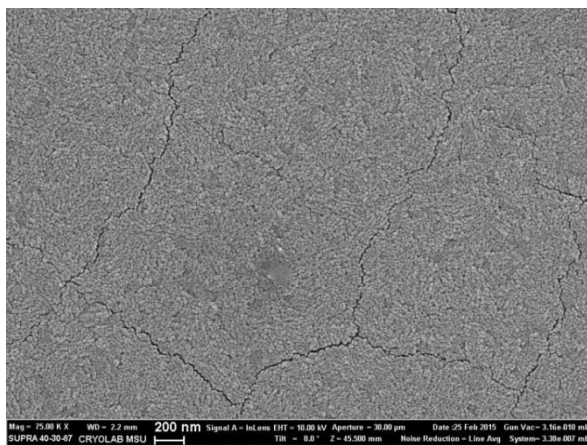


Рисунок 62 Типичные РЭМ изображение для серии образцов с буферным слоем SrTiO₃

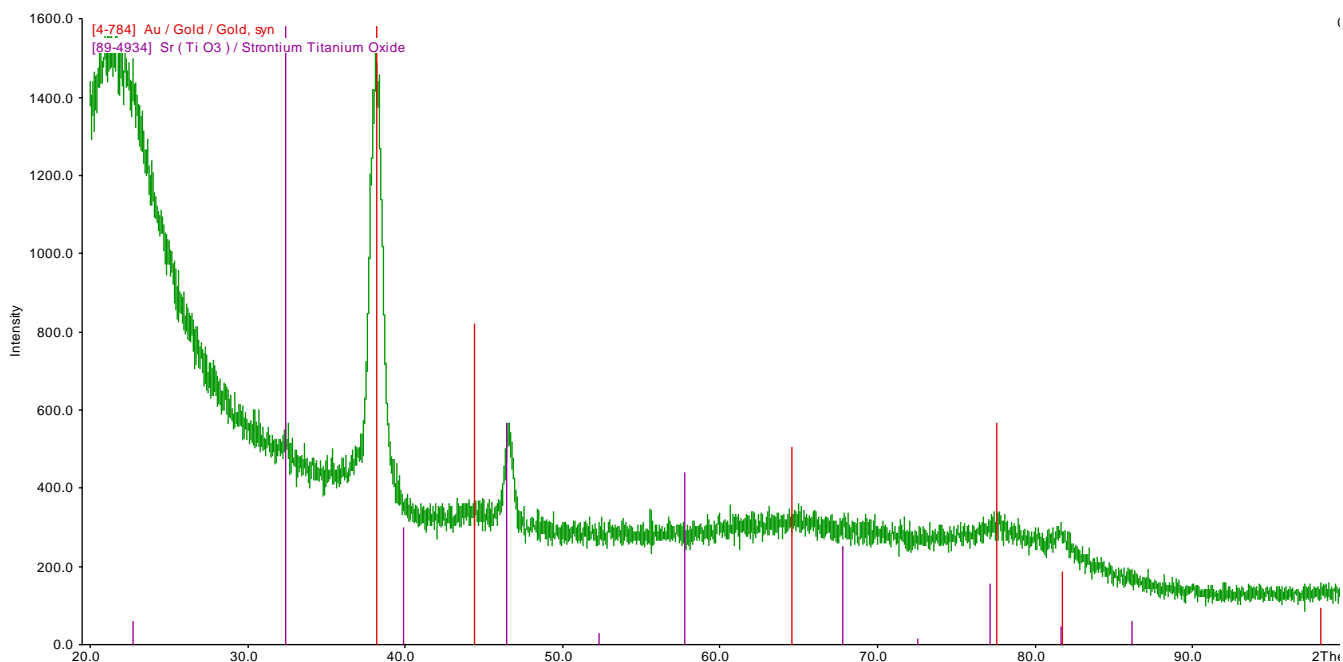
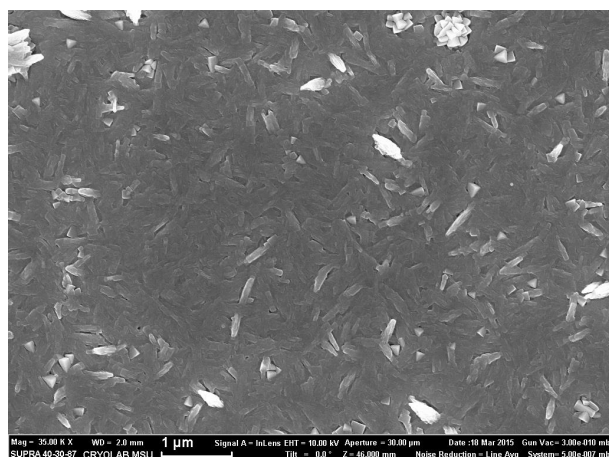


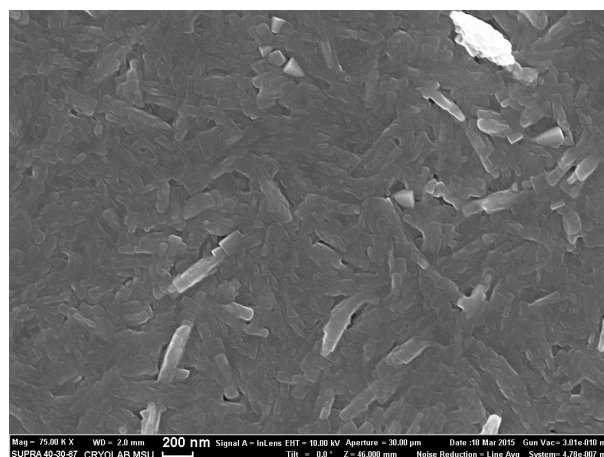
Рисунок 62 Рентгенограмма образца QaT8. Обнаружен сигнал поликристаллических золота и SrTiO₃ с ориентациями [110] и [100] с преобладанием ориентации [100].

Растрескивание подложки потребовало объяснения этого экспериментального факта и поиска методов его устранения. В частности, было выяснено, что тонкие пленки и объёмные образцы одного и того же материала могут иметь отличающиеся коэффициенты термического расширения. Было решено напылить пленку SiO_2 толщиной 400 нм на поверхность подложки из аморфного кварца. Предполагалось, что напряжения с релаксируют в слое SiO_2 , не достигнув подложки.

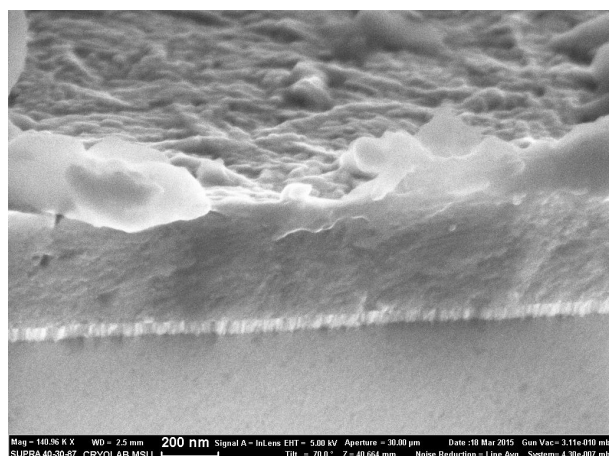
Для проверки этой гипотезы было произведено экспериментальное напыление YBCO при стандартном режиме с буферным слоем YSZ на аморфной кварцевой подложке с подслоем кварца. Наблюдения профиля скола образца Qаб показали отсутствие видимых трещин рисунок 63, но пленка получилась несверхпроводящей. Сверхпроводимость могла не появиться по разным причинам. Одной из причин могут быть механические напряжения, не позволяющие сформировать с-ориентированную ВТСП пленку.



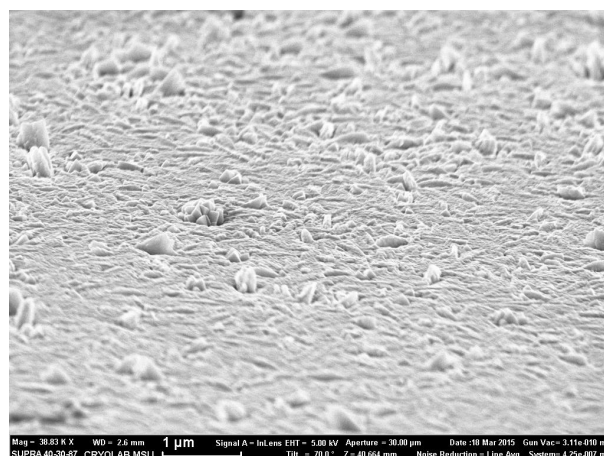
(а)



(б)



(в)



(г)

Рисунок 63. Изображение фотографий РЭМ для образца Qаб (а), (б) - изображение поверхности; (в) - изображение профиля скола; (г) - изображение под углом.

На следующем этапе на подложку аморфного кварца вместо пленки SiO_2 была напылена пленка платины Pt, КТР которой ($19 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) больше чем у SiO_2 и пленки YBCO[53]. Напыление производилось методом магнетронного осаждения при температуре 100°C , толщина пленки Pt составила 40 нм. Далее данный образец размером $10 \times 10 \times 1$ мм был распилен на 4 части размером 5×5 мм каждая. В результате было получено 4 образца, один из которых был использован для изучения формирования в платине текстуры (111) – образец № 1 (состав SiO_2/Pt), а на остальные образцы методом импульсно - лазерного напыления при различных режимах были нанесены пленки YBCO с буферными слоями и без них.

Образец № 2 – состав $\text{SiO}_2/\text{Pt}/\text{YBCO}$. был использован для определения влияния промежуточного слоя платины на текстуру пленки YBCO. Слой YBCO наносился при температуре 680°C и давлении $P = 0,6$ мБар, плотность энергии лазера $J = 1,5$ Дж/см², количество импульсов $N=4000$. После напыления образец был охлажден в атмосфере кислорода ($P = 650$ мБар) со скоростью 36 градус/мин.

Образец № 3 – состав $\text{SiO}_2/\text{Pt}/\text{YBCO}$. Режим напыления слоя YBCO на SiO_2/Pt : температура осаждения 760°C , давление в камере при осаждении $P = 0,6$ мБар, плотность энергии лазера $J = 1,5$ Дж/см², количество импульсов $N=4000$. После напыления слоя YBCO образец был отожжен при 550°C в течении 1 часа, а затем охлажден в атмосфере кислорода ($P = 650$ мБар) со скоростью 36 градус/мин.

Образец № 4 – состав $\text{SiO}_2/\text{Pt}/\text{YSZ}/\text{CeO}_2/\text{YBCO}$. Этот образец напылялся в условиях, используемых для осаждения пленок YBCO на подложки кристаллического кварца[51]. Слой YSZ толщиной ~ 100 нм нанесен при температуре 800°C , давление смеси O_2/Ar составляло $P = 0,02$ мБар, энергия магнетрона $E = 100$ Вт. Слой CeO_2 толщиной ~ 50 нм нанесен при температуре 780°C , давлении смеси O_2/Ar $P = 0,1$ мБар, энергии магнетрона $E = 50$ Вт. Слой YBCO осажден при следующих условиях: температура 760°C , давление $P = 0,6$ мБар, плотность энергии лазера $J = 1,5$ Дж/см², количество импульсов $N= 4000$. После осаждения проводилось насыщение пленки YBCO кислородом при 550°C в течение 1 ч.

На рисунке 64а-в представлены рентгеновские дифрактограммы трех состояний образца № 1 (SiO_2/Pt): исходное (после напыления пленки Pt) и после отжига в инертной среде Ar-3% N при 500°C в течение 2 и 7 часов. Отметим сразу, что, используя условия напыления, описанные в [51], мы не получили совершенную текстуру (111) в платиновой пленке, но обнаружили, что уже в исходном состоянии есть наличие ориентации (111). Отношение интегральных интенсивностей линии 111 и находящейся рядом с ней линии 200 (I_{111}/I_{200}) в исходном состоянии составляет 2.7, тогда как для поликристаллической нетекстурированной платины по расчетам это отношение ~ 2 . В результате 2 часового отжига пленки при 500°C , преобладание ориентации (111) над (200) увеличилось до 3,5. При увеличении время отжига до 7 ч отношение

интегральных интенсивностей не увеличилось.

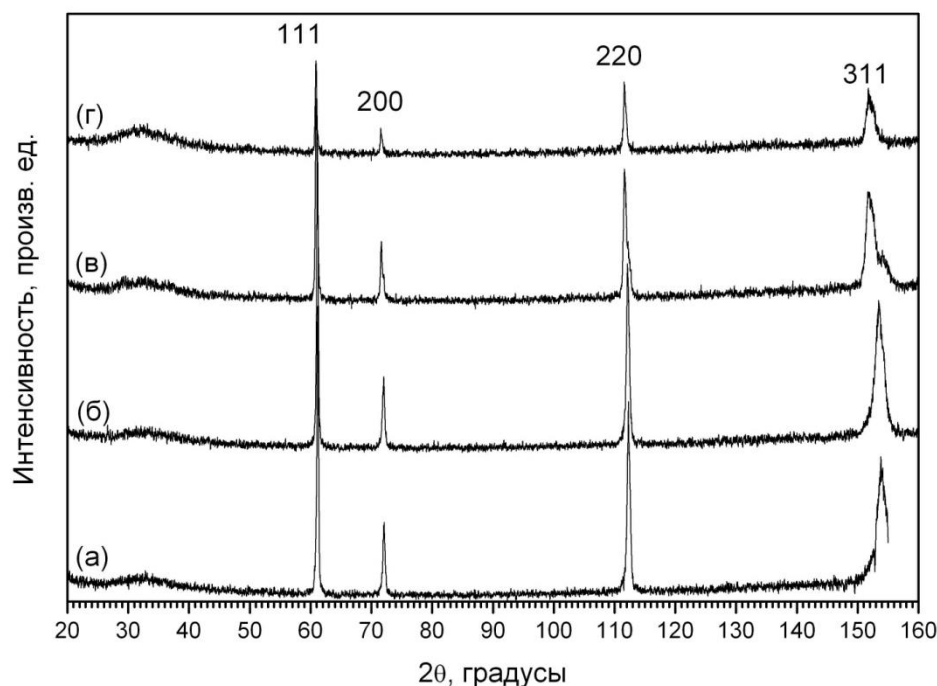


Рисунок. 64. Рентгеновские дифрактограммы образца № 1 (SiO₂/Pt). Излучение CrKα: (а) – исходное состояние; (б) – после отжига при 500 °С, 2 ч в среде Ar-3% H₂; (в) – после отжига 500 °С, 7 ч в Ar-3% H₂; (г) – после отжига 500 °С, 7 ч в среде Ar-3% H₂ + 500 °С, 5 ч в вакууме[53].

Обнаружение некоторого преобладания ориентации (111) в напыленном, а затем отожженном (500 °С, 2 ч) слое платины показывает, что изменяя условия напыления и толщину напыленного слоя, можно добиться увеличения преимущественной ориентации в слое Pt (111). Параметры кристаллографических решеток платины и YBCO близки друг к другу. Параметр решетки платины в исходном состоянии, составляет 3,900 Å, а параметры *a* и *b* фазы YBCO – 3,82 Å и 3,89 Å, соответственно[85]. Сравнивая расположение атомов платины в плоскости (111)_{Pt} и расположение атомов YBCO в плоскости (001)_{YBCO}, можно увидеть, что в обеих фазах имеется близкое расстояние между плоскостями типа (110) – 2,72 Å рисунок 65. Можно предположить, что существование одинаковых расстояний у этих двух материалов в плоскости их соприкосновения может благоприятно повлиять на возникновение текстуры (001) в сверхпроводящей пленке. Это предположение требует дальнейшей проверки.

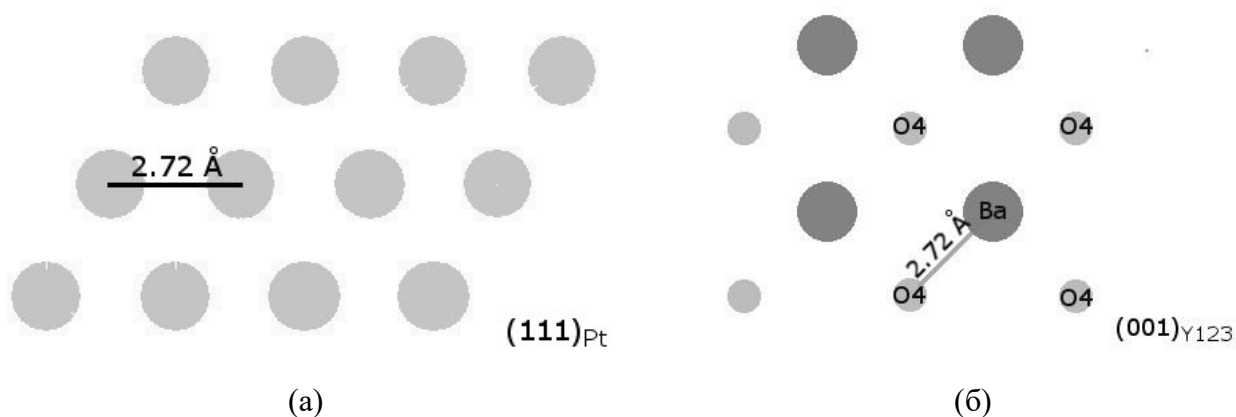


Рисунок 65. Схема расположения атомов в плоскостях (а) - (111)_{Pt} - и (б) - (001)_{Y123}

Обратимся к рисунку 64, на котором видно, что уже после отжига 500 °С, 2 ч линии платины несколько сдвинуты в сторону меньших углов, что говорит об увеличении параметра решетки платины. Особенно хорошо этот сдвиг заметен на линиях, расположенных в области больших углов (линии 220 и 311). По-видимому, во время отжига в пленку Pt проникают дополнительные элементы, которые изменяют ее параметр. В пользу этого свидетельствует эксперимент с увеличением времени отжига при 500 °С до 7 ч. Как видно из рисунка 64, линии сместились еще больше и стали дублетными (особенно четко это видно на линии 311). Положение менее интенсивной линии 311 соответствует исходному состоянию. Полагаем, что элементами, проникающими в платину, могут быть водород из атмосферы отжига и кремний из подложки. Согласно [86], растворимость водорода в платине составляет 0,0012 ат.% (при 400 °С), а максимальная растворимость кремния в платине 1,4 ат.% (при 830 °С). Чтобы определить, какой именно элемент ответственен за изменение параметра, образец был дополнительно отожжен при 500 °С, 5 часов в вакууме. Дифрактограмма образца после такой обработки приведена на рисунок 64г. Параметр решетки составил 3,915 Å, что совпадает с параметром после предшествующего семичасового отжига в среде Ag-3%Н. Дальнейшего смещения линий не произошло. Следовательно, скорее всего в пленку платины проникает водород, однако диффузию кремния в пленку также нельзя исключить. Эксперимент с увеличением времени отжига в инертной среде до 7 часов показал, что платиновая пленка подвергается сильному воздействию дополнительных компонентов, которое проявляется уже после двухчасового отжига. По-видимому, этот эффект неблагоприятен, т.к. проникновение в платину дополнительных элементов (особенно кремния) может привести к их проникновению в другие составляющие образца, и неясно, как это повлияет на сверхпроводящие свойства.

Рассмотрим морфологию Pt пленки в исходном состоянии, наблюдаемую методом РЭМ, рисунок 66. Пленка сплошная, ровная, без трещин. По данным микроанализа в целом в анализируемом участке обнаружено 18,5 ат. % платины и 73 ат. % кремния. Такое большое

количество Si связано с малой толщиной Pt-пленки, вследствие чего сигнал от подложки SiO₂ достаточно сильный. При этом в светлых участках платины несколько больше, а в темных – меньше (из-за неоднородности напыления и малой толщины слоя платины). После отжига 500°C, 2 ч в среде Ar-3%Н изменений структуры не наблюдали. После же дополнительного пятичасового отжига в образце наблюдается растрескивание и отслоение пленки, видно множество разбросанных по поверхности образца мелких и крупных фрагментов пленки Pt, рисунок65. В местах, где целостность пленки сохранилась, поверхность выглядит как и в исходном состоянии, изменений в элементном составе также нет.

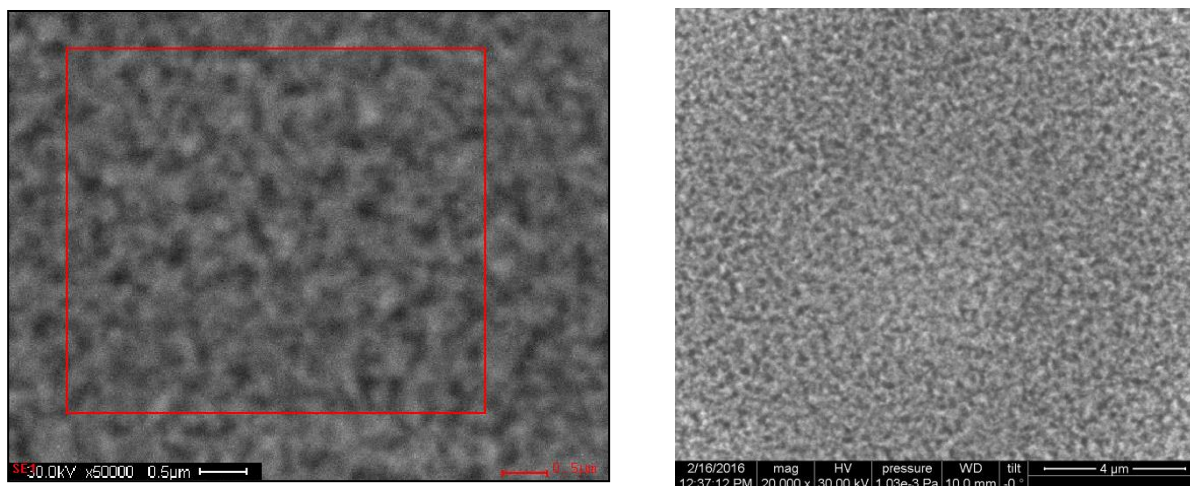


Рисунок 66.РЭМ-изображение пленки Pt(образец № 1) в исходном состоянии[53].

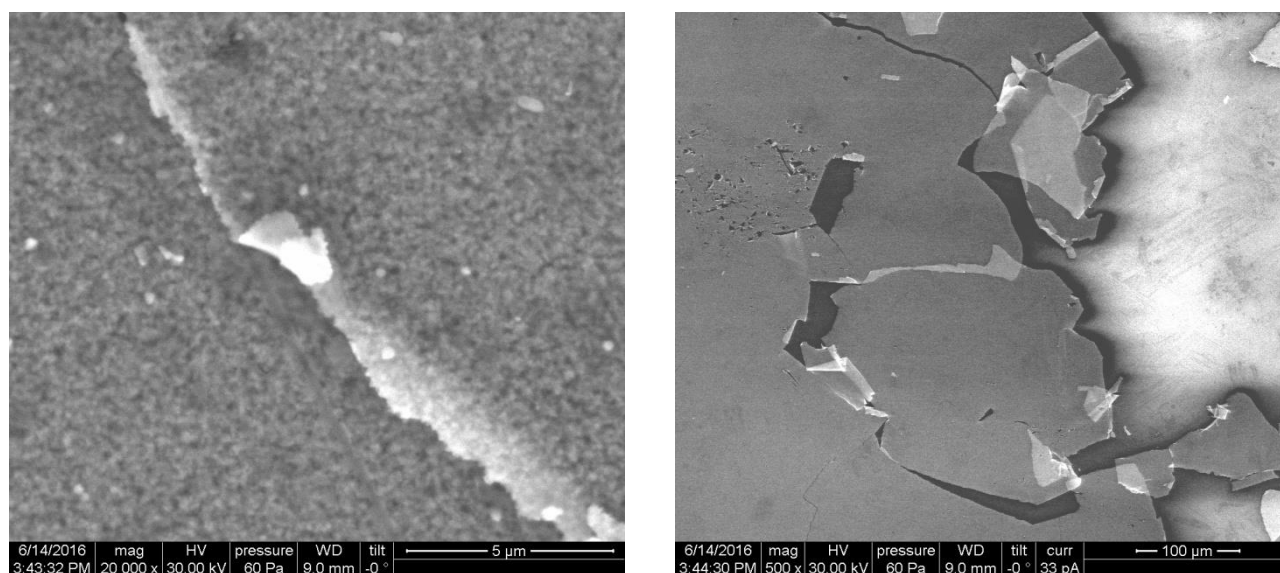


Рисунок 67.РЭМ-изображение пленки Pt(образец № 1) после отжига 500 °С, 7 ч, Ar-3%Н₂[53].

Образец № 2 (SiO₂/Pt/YBCO). На рентгенограмме (рисунок68а) присутствуют линии платины (параметр $a=3,880 \text{ \AA}$) и YBCO. Наличие линий с индексами (013, 103, 110), 200, (116,

123, 213), принадлежащих фазе YBCO, свидетельствует об отсутствии в ней какой-либо текстуры.

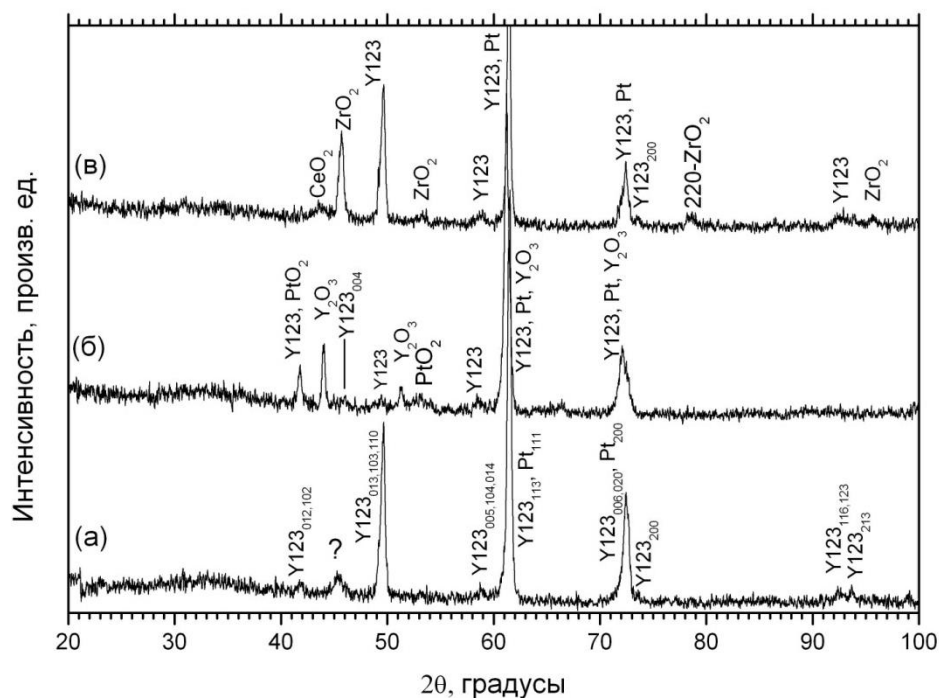


Рисунок 68. Рентгеновские дифрактограммы образцов № 2 ($\text{SiO}_2/\text{Pt}/\text{Y123}$) (а), № 3 ($\text{SiO}_2/\text{Pt}/\text{Y123}$) (б), № 4 ($\text{SiO}_2/\text{Pt}/\text{YSZ}/\text{CeO}_2/\text{Y123}$) (в). Излучение $\text{CrK}\alpha$. [53]

При исследовании методом РЭМ в данном образце обнаружена структура со светлыми выростами, внешне подобная описанной в [84], которая, по-видимому, связана с шахматным распределением напряжений [73], рисунок 69. Однако, если в [84] отмечалось, что содержание меди и кислорода в выростах заметно больше, чем в окружающей матрице, то в настоящей работе явной корреляции между содержанием элементов ВТСП и местом анализа не выявляется. Что касается кремния и платины, то можно отметить, что при точечном микроанализе выроста в нем обнаружено от 22 до 34 ат. % кремния, а при точечном анализе окружающей матрицы, а также при анализе обширного участка пленки обнаружено несколько большее содержание кремния: 30–42 и 33–41 ат.%, соответственно. Этот результат достаточно тривиальный и означает, скорее всего, что светлые области (выросты) имеют большую толщину, вследствие чего сигнал от кварцевой подложки слабее. Платины в бугорках при точечном анализе обнаружено от 15 до 19,6 ат.%. При анализе обширного участка выявляется 11–13 ат.% платины, а при точечном анализе в местах с темным контрастом – 8,1–15,7 ат.%. Возникает предположение, что светлые пятна в этом случае – это обогащенные платиной участки, покрытые слоем ВТСП.

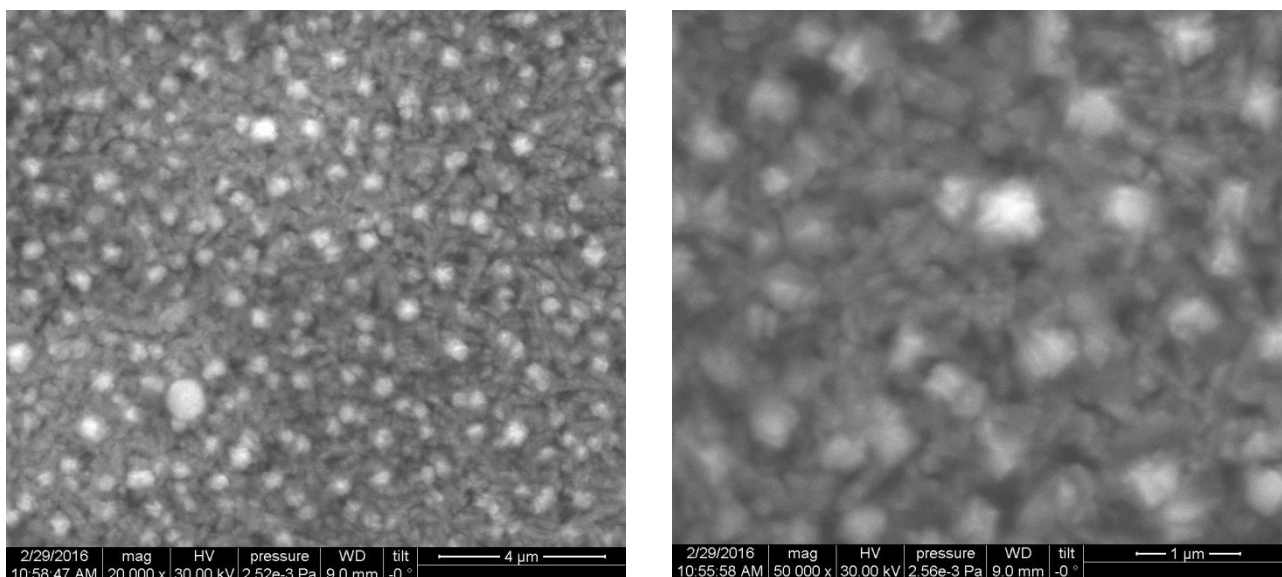


Рисунок 69.РЭМ-изображение поверхности пленки YBCO в образце № 2 ($\text{SiO}_2/\text{Pt}/\text{Y123}$)[53].

Данный образец показал широкий переход в сверхпроводящее состояние, температура начала перехода 20 К, ширина перехода 11 К.

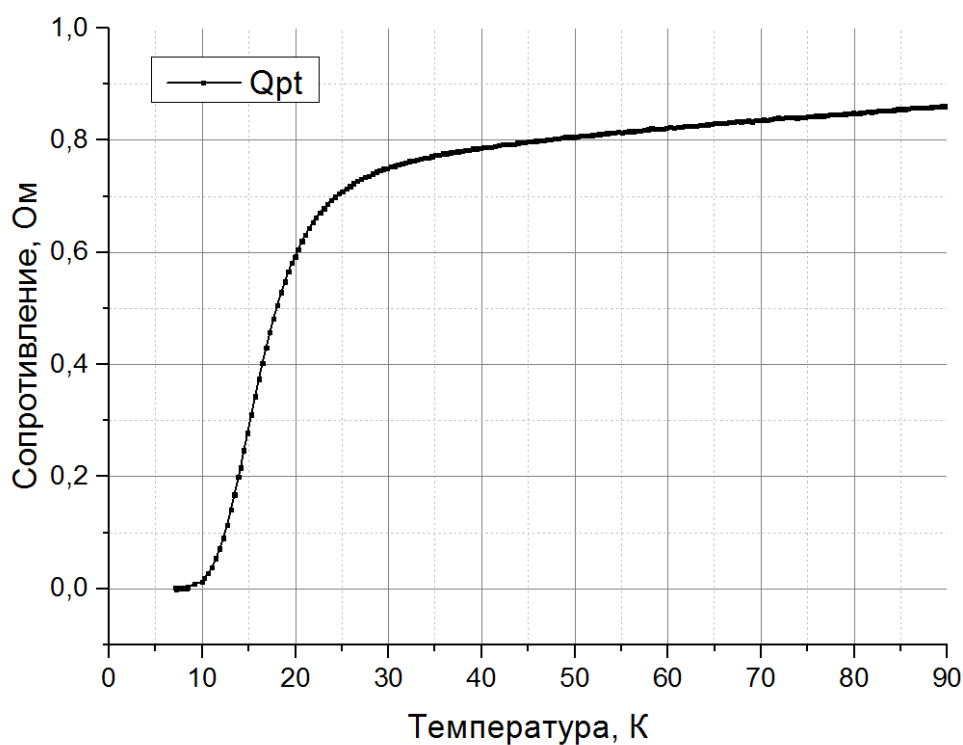


Рисунок 70. Зависимость сопротивления образца №2 от температуры. Зафиксирован переход в сверхпроводящее состояние при $T=20$ К.

Образец № 3 ($\text{SiO}_2/\text{Pt}/\text{YBCO}$). Рентгенографически определяются платина, PtO_2 , сравнительно небольшое количество YBCO, оксид иттрия, рисунок. 68б. На дифрактограмме

слабо выражен триплет (013, 103, 110)_{YBCO}, а также линии (116, 123), 213, но присутствуют линии 004, 005, 006, которые свидетельствуют о текстуре (001)_{YBCO}. Однако с линией 006_{YBCO} совпадает линия 200_{Pt}, а на месте линии 113_{YBCO} находится самая сильная линия платины – 111. Тем не менее можно предположить, что в этом образце реализовалась текстура (001)_{YBCO}. Все линии фазы YBCO очень слабые, что может свидетельствовать о малой толщине пленки, и тогда отсутствие сверхпроводимости может быть связано с малым количеством вещества YBCO.

При РЭМ исследовании в этом образце наблюдается неоднородная структура, рисунок 71. Микроанализ проводили с большой области, а также точно в светлых, темных и серых участках. Можно выявить следующую закономерность: в точках с более темным контрастом сигнал от кварца становится сильнее, а от платины слабее, вероятно, это связано с уменьшением в темных участках толщины нанесенного слоя платины и слоя YBCO. Как отмечалось выше, рентгенографически установлено, что в данном образце не удалось получить однофазный слой YBCO. В образце отсутствует сверхпроводящий переход.

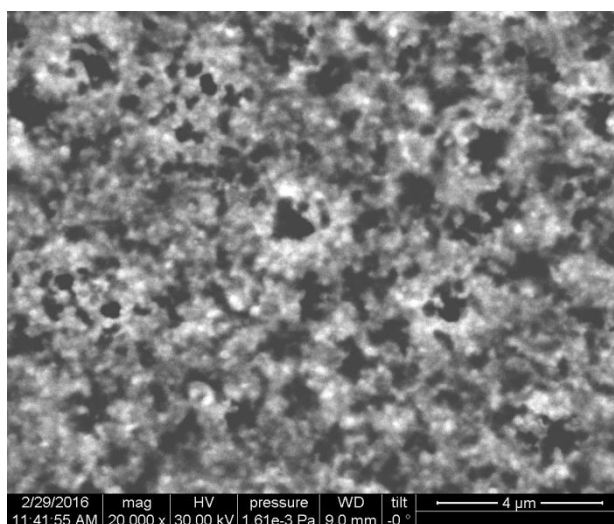


Рисунок 71. РЭМ-изображение поверхности пленки Y123 в образце № 3 (SiO₂/Pt/Y123).

Образец № 4 (SiO₂/Pt/YSZ/CeO₂/YBCO). Согласно рентгенографическим данным, рис. ббв, фазовый состав образца следующий: платина (a=3,885 Å), YSZ (a=5,12 Å), CeO₂ (a=5,33 Å) и фаза YBCO. Текстура (001) в фазе YBCO не реализовалась.

При исследовании данного образца методом РЭМ при меньшем увеличении наблюдается мелкодисперсная структура, а при большем хорошо видны мелкие кубические кристаллы, которые неплохо связаны друг с другом, рисунок 72. Существенных колебаний в распределении элементов не обнаружено, рисунок 73. Сверхпроводящий переход в данном образце отсутствовал.

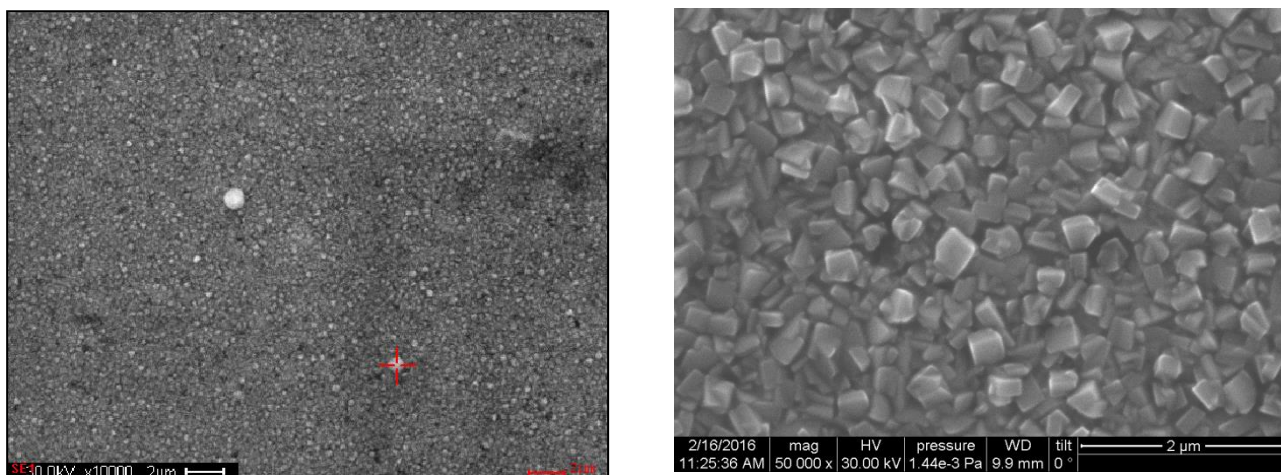


Рисунок 72. СЭМ-изображение поверхности пленки Y123 в образце № 4 ($\text{SiO}_2/\text{Pt}/\text{YSZ}/\text{CeO}_2/\text{Y123}$).

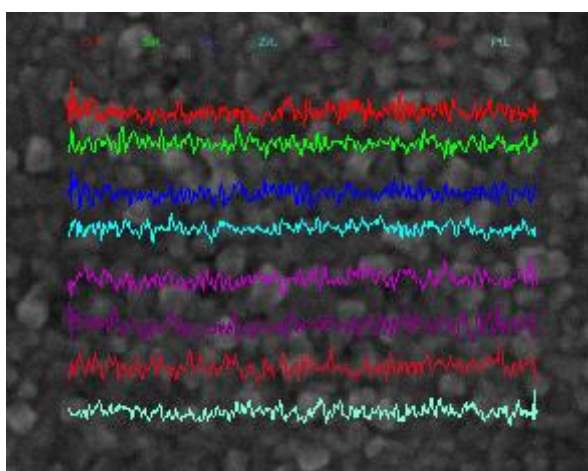


Рисунок 73. Микроанализ образца № 4 ($\text{SiO}_2/\text{Pt}/\text{YSZ}/\text{CeO}_2/\text{Y123}$), линия сканирования лежит между кривыми Zr и Ba.

В целом, результаты исследования показывают, что проблема получения текстурированного буферного слоя может быть решена путем поиска оптимальных толщин слоя Pt, режимов ее напыления, при которых влияние промежуточного слоя на текстуру фазы YBCO будет наиболее сильным, поиска условий, при которых текстура $(111)_{\text{Pt}}$ может активно формироваться, и следовательно более активно влиять на текстуру сверхпроводящего слоя, а также путем поиска промежуточных слоев из других благородных металлов, например, (Au, Ag), в которых образование текстуры, благоприятной для роста $(001)_{\text{YBCO}}$ может идти более активно.

5. Основные результаты и выводы

1. Впервые получены и исследованы пленки высокотемпературного сверхпроводника $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ на монокристаллических волокнах двуокиси циркония стабилизированного иттрием (91% ZrO_2 +9% Y_2O_3) диаметром 100-300 мкм, обладающие высокой критической температурой, близкой к 90 К, и узкой шириной перехода ~ 1 К, имеющие плотность критического тока, близкую к 10^4 А/см² при 77 К. Понижение плотности критического тока по сравнению с типичными значениями для YBCO пленок на эталонных подложках $SrTiO_3$ связано с напряженностью пленки, обусловленной увеличенным рассогласованием кристаллических решеток пленки и подложки.

2. На плоских подложках кристаллического кварца (SiO_2) впервые получены ВТСП пленки материала $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ с высокой критической температурой перехода, близкой к 85 К, с шириной перехода 2 К, плотностью критического тока 10^4 А/см² при 77 К, при рассогласовании параметров кристаллических решеток подложки и пленки ВТСП более 20%.

3. Показано, что второе критическое поле $\mu_0 H_{c2}(0)$ в нуле температур ВТСП пленок материала $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ по оценке составляет 145 Тл для пленок на нитевидных подложках YSZ и 94 Тл для пленок на плоских подложках кристаллического кварца SiO_2 . Меньшие значения H_{c2} для пленок на подложках кварца обусловлены меньшим значением плотности критического тока вследствие большей напряженности пленки.

4. Определена зависимость энергии активации U_0 абрикосовских вихрей от напряженности магнитного поля ВТСП пленок материала $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ на нитевидных подложках YSZ и на плоских подложках кристаллического кварца SiO_2 . Полученные значения оказываются на порядок ниже чем у объемных монокристаллов, что объясняет пониженную плотность критического тока в пленках.

5. Впервые продемонстрирована возможность получения ВТСП пленок материала $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ на плоских подложках аморфного кварца с размерами 10×10 мм². Температура перехода в сверхпроводящее состояние пленок составила $T_c = 20$ К при соотношении коэффициентов термического расширения подложки и пленки ~ 20 . На аморфных подложках возможно получения текстурированных пленок с определенной кристаллографической ориентацией.

Благодарности

В заключение выражаю самую искреннюю благодарность своему научному руководителю доктору физико-математических наук профессору Олегу Васильевичу Снигиреву за огромную помощь, постоянное внимание и доброжелательное отношение.

Хочу поблагодарить Чухаркина Максима Леонидовича, Калабухова Алексея Сергеевича, Левина Эдуарда Евгеньевича, Маресова Александра Геннадьевича за помощь и поддержку во время выполнения диссертационной работы и помощь в проведении исследований. Так же хочу выразить признательность коллегам кафедры физики полупроводников и криоэлектроники и учебно-методического центра литографии и микроскопии МГУ имени М.В. Ломоносова за содействие в проведении измерений и выполнении научной работы.

Также выражаю глубокую благодарность всему коллективу института физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН в лице Ю.В. Блиновой, С.В. Сударевой, Т.П. Кринициной, М.В. Дегтярева за ценные дискуссии и содействие в проведении исследований.

Цитируемая литература

- [1] J.G. Bednorz and K.A. Müller Z. // Possible High T_c Superconductivity in the Ba - La- Cu- O System // Phys. B - Condensed Matter 64, 189-193 (1986)
- [2] M. K. Wu, J. R. Ashburn, and C. J. Torng // Superconductivity at 93 K in a New Mixed-Phase Y-Ba-Cu-O Compound System at Ambient Pressure // vol. 58, n 9 physical review letters (1987)
- [3] Maeda H, Tanaka Y, Fukutomi M & Asano T. // A new high-T_c oxide superconductor without a rare earth element. // Jpn. J. Appl. Phys. Pt. 2 27:L209-10, 1988
- [4] Z.Z. Sheng A.M.Hermann // Bulk superconductivity at 120 K in the Tl-Ca/Ba-Cu-O system// Nature vol. 332 1988
- [5] S.N. Putilin E.V. Antipov M. Marezio Physica C 212 (1993) 266-270 North-Holland
- [6] L. Gao, Y. Y. Xue, F. Chen C. W. Chu and etc. //physical review B vol. 50 no. 6 (1994)
- [7] А. Б. Будрецкий. // Информационный Бюллетень Советской Антарктической Экспедиции № 105. Ленинград, Гидрометеиздат, 1984 г.
- [8] Y. Iijima K. Matsumoto // High-temperature-superconductor coated conductors: technical progress in Japan // Supercond. Sci. Technol. vol. 13 (2000) pp. 68–81.
- [9] K. Heine, J. Tenbrink, and M. Thöner // High field critical current densities in Bi₂Sr₂Ca₁Cu₂O_{8+x} /Ag wires // Applied Physics Letters 55, 2441 (1989);
- [10] C. Senatore, M. Alessandrini, A. Lucarelli, R. Tediosi, D. Uglietti and Y. Iwasa // Supercond. Sci. Technol. 27 (2014) 103001 (26pp)
- [11] M. Hirose, Y. Yamada, T. Masuda, K. Sato and R. Hata // Sei Technical Review no 62 (2006)
- [12] K. Hayashi // Japanese Journal of Applied Physics 50 (2011) 080001
- [13] D. Markiewicz, R. Miller, J. Schwartz, P. Trociewitz, and W. Weijers Perspective on a Superconducting 30 T/1.3 GHz NMR Spectrometer Magnet // IEEE Transactions on applied superconductivity, vol. 16, no. 2, (2006)
- [14] T. Sekitani, H. Matsuda and N. Miura // New Journal of Physics 9 (2007) 47
- [15] <http://www.superox.ru/superconductivity/>
- [16] T. Sekitani; Miura N.; Ikeda S.; Matsuda Y.H.; Shiohara Y. Upper critical field for optimally-doped YBa₂Cu₃O_{7-δ}. // Physica B: Condensed Matter. 346–347: 319(2004).
- [17] A. Matsumoto, H. Kitaguchi, H. Kumakura, J. Nishioka, and T. Hasegawa Improvement of the microstructure and critical current densities of Bi-2212 round wires with a precisely controlled heat treatment // Supercond. Sci. Technol. 17 (2004) 989–992.
- [18] H. Hilgenkamp J. Mannhart Grain boundaries in high-T_c superconductors // Reviews of modern physics, vol. 74, (2002)

- [19] B. Hubert, R. Zhou, T. Holesinger etc. Silver alloys for HTS wire // Journal of Electronic Materiala, vol.24, No 12, (1995)
- [20] F. Kametani, T. Shen, J. Jiang etc. Bubble formation within filaments of melt-processed Bi2212 wires and its strongly negative effect on the critical current density. // Supercond. Sci. Technol. 24 (2011) 075009 (7pp)
- [21] Z. Han T. Freltoft The mechanical deformation process for preparing ag-sheathed BiSrCaCuO superconducting tapes // Applied Superconductivity Vol. 2. No. 3/4, pp. 201-215. (1994)
- [22] Q.Y. Hu, H.K. Liu, S.X. Dou Fabrication of Ag sheathed Bi2223 tape with supercold rolling process // Physica C 274 (1997) 204-208
- [23] J. Yoo, H. Chung, J. Ko, and H. Kim Long-length processing of BSCCO-2223 tapes made by using Ag alloys sheath // IEEE Transactions on applied superconductivity. vol. 7, no. 2. (1997)
- [24] Y. Yamada, B. Obst, and R. Flukiger // Supercond. Sci. Technol. 4 (1991) 165-171.
- [25] V.E. Sytnikov, V.S. Vysotsky, I.P. Radchenko, N.V. Polyakova 1G versus 2G – comparison from the practical standpoint for HTS power cables use // Journal of Physics: Conference Series 97 (2008) 012058
- [26] Yi-Yuan Xie, Maxim Marchevsky et al. // Second-Generation HTS Conductor Design and Engineering for Electrical Power Applications // IEEE Transactions on Applied Superconductivity, vol. 19, no. 3, (2009)
- [27] Y. Iijima, K. Kakimoto, Y. Sutoh, S. Ajimura and T. Saitoh // "Development of long Y-123 coated conductors by ion-beam-assisted-deposition and the pulsed-laser-deposition method" // Supercond. Sci. Technol. vol.17 (2004) pp. S264–S268
- [28] .E. Sytnikov, V.S. Vysotsky, I.P. Radchenko, N.V. Polyakova 1G versus 2G – comparison from the practical standpoint for HTS power cables use // Journal of Physics: Conference Series 97 (2008) 012058
- [29] Deng et al. // Fabrication of Bi-2223 superconducting thick films via a non-vacuum method // Mater. Express, Vol. 6, No. 5, 2016
- [30] Dijkkamp D. et al. // Preparation of YBCO thin film using pulsed laser evaporation from high- T_c bulk material // Appl. phys. lett., 51:619 (1998)
- [31] Iijima Y., et al // Growth structure of YSZ films during off-normal ion-beam assisted deposition // J. Mater. Res. 13:3106 (1998)
- [32] K.Hasegawa, K.Fujino // Biaxially aligned ybco film tapes fabricated by all pulsed laser deposition // Applied Superconductivity Vol.4, Nos10-11, pp.487-493, 1996.
- [33] S. Gnanarajan // YBCO/YSZ/hastelloy superconducting tapes by IBAD magnetron deposition // iee transactions on applied superconductivity, VOL. 13, NO. 2, JUNE 2003

- [34] Lock See Yu, James M. E. Harper et al. // Alignment of thin films by glancing angle ion bombardment during deposition // *Appl. Phys. Lett.* 47, 932 (1985)
- [35] Trillat J.J., Terao N. et al. // Application de la methode de decapage ionique en diffraction electronique, // *J. Phys. Soc. Jpn.*, 4:406
- [36] Iijima.Y, Tanabe N. et al. // Biaxially aligned YBCO thin film tapes // *Physica C*, 185:1959
- [37] .http://www.superpower-nc.com/system/files/2011_0225+Barcelona+Wind+Seminar_Selva.pdf
- [38] M. O. Aboelfotoh // Crystal Structure of Evaporated MgO Films on Amorphous and Polycrystalline Substrates // *Journal of Vacuum Science & Technology* 10, 621 (1973);
- [39] Н. В. Порохов, Э. Е. Левин, М. Л. Чухаркин и др. // Высокотемпературные сверхпроводящие пленки на гибких подложках для трансформатора магнитного потока // *Радиотехника и электроника*, 2012, том 57, № 7, с. 1–9
- [40] A Vannozzi, A Rufoloni, G Celentano, A Augieri, L Ciontea, F Fabbri, V Galluzzi, U Gambardella, A Mancini and T Petrison, // *Cube-textured substrates for YBCO-coated conductors: microstructure evolution and stability*,// *Supercond. Sci. Techn.* 19, 1240, (2006).
- [41] J.R. Clem, A.P. Malozemoff. // Theory of ac loss in power transmission cables with second generation high temperature superconductor wires // *Supercond. Sci. Technol.*, 23, 034014 (2010)
- [42] I. Kesgin, G.A. Levin et al. // Multifilament, copper-stabilized superconductor tapes with low alternating current loss// *Applied Physics Letters*, 103, 252603 (2013)
- [43] G. A. Levin, P. N. Barnes, N. Amemiya, S. Kasai, K. Yoda, and Z. Jiang. *Appl. Phys. Lett.* 86 (7), 072509 (2005)
- [44] D. Homa, · Y. Liang · G. Pickrell. "*High-Temperature Superconducting Fiber*", - *Supercond Nov Magn.* vol. 27: 891– 895, (2014).
- [45] E.-H. Brandt, M. Indenbom. "*Type-II-superconductor strip with current in a perpendicular magnetic field*", - *Phys. Rev. B.*, vol. 48, 12893- 12906 (1993)
- [46] Xu Y., Djeu N., Quian Z., Xu Z., He P., Bhattacharya R. "*YBCO films grown of faceted sapphire fiber*", - *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, **21**, 3281-3284 (2011).
- [47] М.Л.Чухаркин, Н.В.Порохов, А.С.Калабухов // Высокотемпературные сверхпроводящие пленки на фасетированных монокристаллических нитях // журнал радиоэлектроники, №2, 2013
- [48] Yang C S, Moeckly B, «Magnesium Diboride Flexible Flat Cables for Cryogenic Electronics», 2010 *IEEE Trans. Appl. Supercond.* 21 107-110
- [49] Электронный ресурс -сайт Marketech International. URL: http://www.mkt-intl.com/Ceramics_Engineered/Ceraflex.shtml

[50] Porokhov N., Snigirev O., Chukharkin M., Rusanov S., Kashin V., Tsvetkov V., Kalabukhov A., Winkler D., Pulsed Laser Deposition of Thin YBCO Films on Faceted YSZ Single Crystal Fibers // 11-th European conference on applied superconductivity (eucas2013), pts 1-4 Journal of Physics Conference Series Vol. 507 № 022033

[51] Ю.В.Блинова, О.В.Снигирев, Н.В.Порохов и др. // Структура и свойства напыленных пленок композиционных образцов $\text{SiO}_2/\text{YSZ}/\text{CeO}_2/\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ // ФТТ т 58 в .8 (2016)

[52] Порохов Н.В., Калабухов А.С., Чухаркин М.Л., Маресов А.Г., Хрыкин Д.А., Кленов Н.В., Снигирев О.В. «Физические основы технологии создания высокотемпературных сверхпроводящих проводов третьего поколения на кварцевых подложках» // Вестник Московского университета. Серия 3: Физика, астрономия, № 2, с. 56-61 (2015).

[53] Порохов Н. В., Блинова Ю.В., Снигирев О.В., Евлашин С.А. Исследование пленок $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$, напыленных на подложку из аморфного кварца с буферным слоем платины // Физика металлов и металловедение. — 2017. — Т. 118, № 10. — С. 1038–1045.

[54] R.K.Singh D.Kumar // Pulsed laser deposition and characterization of high T_c YBaCuO superconducting thin films // Materich Sciericc and Engineering, R22 (1998) 113-1 85

[55] M. S. Hegde // Epitaxial oxide thin films by pulsed laser deposition: Retrospect and prospect// Journal of Chemical Sciences October 2001, Volume 113, Issue 5–6, pp 445–458

[56] D. Cole, , J.G. Lunney, , F.P. Logue, , J.F. Donegan, , J.M.D. Coey, GaN thin films produced by pulsed laser deposition Original Research Article Materials Science and Engineering: B, Volume 48, Issue 3, 29 August 1997 , Pages 239-243

[57] Tjeerd R.J.Bollmann // Studying Pulsed Laser Deposition conditions for Ni/C-based multilayers // Applied Surface Science Volume 436,Pages 941-949, (2018).

[58] A.J.Pedraza D.H.Lowndes C.M.Roulieau D.B.Geohegan A.A.Puretzky M.A.Strauss//Pulsed laser deposition of doped epitaxial compound semiconductor films// <https://ieeexplore.ieee.org/xpl/mostRecentIssue.jsp?punumber=3845>

[59] J.Shena Z.Gaib, J.Kirschnerc //Growth and magnetism of metallic thin films and multilayers by pulsed-laser deposition// Surface Science Reports 52 (2004) 163–218

[60] D. B. Chrisey,* A. Pique´, R. A. McGill, J. S. Horwitz, and B. R. Ringeisen // Laser Deposition of Polymer and Biomaterial Films // Chem. Rev. 103, 553–576 (2003)

[61] H.U. Krebs et al. //Pulsed Laser Deposition (PLD) - a Versatile Thin Film Technique // Advances in Solid State Physics pp 505-518 (2003)

[62] Порохов Н.В., Криницина Т.П., Сударева С.В., Блинова Ю.В., Кузнецова Е.И., Романов Е.П., Структурное состояние образцов ВТСП-проводников второго поколения, полученных методом лазерной абляции // Физика твердого тела, издательство наука, том 55, вып. 2, с. 227-233 (2013)

- [63] Титова С.Г., Черепанова Л.А., Блинова Ю.В., Сударева С.В., Дегтярев М.В., Кузнецова Е.И., Снигирев О.В., Порохов Н.В. «Термическая устойчивость пленок $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, напыленных на текстурированные подложки Ni-W методом лазерной абляции» // ж. Физикатвердогетела, издательство Наука, том 55, № 8, с. 1500-1503 (2013)
- [64] Медведев М.И., Шиков А.К., Воробьева А.Е. и др. // Труды 3-й Междунар. конф. “Фундаментальные проблемы высокотемпературной сверхпроводимости” (ФПС’08), 13–17 окт. 2008 г. М.: ФИАН, 2008. WE-A13.
- [65] G. Binnig, C. F. Quate, Ch Gerber. Atomic Force Microscope, PRL 56, 9 (1986)
- [66] M. Knoll, E. Ruska. Das Elektronenmikroskop // dans Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei, vol. 78, 1932, p. 318—339
- [67] R.P. Ingel D. Lewis // Lattice Parameters and Density for Y_2O_3 -Stabilized ZrO_2 // J. Am. Ceram. Soc., 69 [4] 325-32 (1986)
- [68]
- [69] A. Bailey, S.L. Town, and et. al. High critical current density thick films of YBCO on YSZ // Physica C 161 (1989) 347-350).
- [70] Bufetova G A, Kashin V V et al. // Neodymium-doped graded index single-crystal fibre lasers // Quantum Electronics 36 616-619 (2006)
- [71] N.P.Ong, Y.F.Yan, and J.M.Harris, In: Abstracts: CCAST Symposium on High Tc superconductivity and the C60 Family (Gordon and Breach, Beijing, 1994)
- [72] <https://www.dca.fi/product-dca/linear-transfer-system/>
- [73] Панин В.Е., Панин А.В., Моисеенко Д.Д., Елсукова Т.Ф., Кузина О.Ю., Максимов П.В. Эффект "шахматной доски" в распределении напряжений и деформаций на интерфейсах в нагруженном твердом теле. ДАН. 2006. Т. 409. № 5. С. 606-610
- [74] G. Kastner, C. Schafer, S. Senz, et al. // Supercond. Sci. Technol. 12, 366 (1999)
- [75] F. Pailloux, R.J. Gaboriaud, C. Champeaux, A. Catherinot. // Mater. Charact. 46, 55 (2001)
- [76] <http://www.icdd.com/products/pdf2.htm>
- [77] Шмидт В.В. // Введение в физику сверхпроводников. // МЦНМО (2000)
- [78] D.Dew-Hughes // Model for flux creep in high Tc superconductors // Cryogenics vol 28 (1988)
- [79] А.В.Кузнецов, И.И.Санников, А.А.Иванов, А.П. Менушников // Температурная зависимость критического тока пленок $YBaCuO$ // Письма в ЖЭТФ, т.106 в.5 с299-304 (2017)
- [80] Zhao-Sheng Wang, Hui-Qian Luo, Cong Ren, and Hai-Hu Wen // Phys. Rev. B 78, 140501(R) – Published 2 October 2008
- [81] T.T.M. Plastra, B.Batlogg, R.B. van Dover et al. // Dissipative flux motion in high-temperature superconductors // Physical review B, vol41. №10 (1990)

[82] Narumi E., Song L.W., Li C.H., Kao Y.H., Patel S., Shaw D.T., Shue S., Fujino K. C-axis oriented $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.8}$ films on amorphous silicate-glasses using laser deposition. Jap. J. Appl. Phys. Lett. 1991. V. 30. L. 585-586

[83] Taki K., Suzuki T., Enomoto Y., Suzuki K. The growth of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ thin film on Pt buffer layer. Physica C. 2001. V. 366. P. 57-62.

[84] Snyder J., Danilovic N., Paulikas A.P., Tripkovic D., Strmcnik D., Markovic N.M., Stamenkovic V.R. Thin film approach to single crystalline electrochemistry. J. Phys. Chem. C. 2013. V. 117. P. 23790-23796.

[85] Плакида Н.М. Высокотемпературные сверхпроводники. М.: Международная программа образования, 1996. 288 с

[86] Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник: В 3 т. Под общ. ред. Н.П. Лякишева. М.: Машиностроение, 1996