

УДК 537.9

DOI: 10.12737/article\_59f074a5b16728.41367086

**И.В. Куликов**, инженер-исследователь,  
**Т.С. Крылова**, инженер-исследователь,  
**М.Я. Черных**, инженер-исследователь,  
**И.А. Черных**, к.ф.-м.н., **М.Л. Занавескин**, к.ф.-м.н.  
(Национальный Исследовательский Центр «Курчатовский институт»  
123182 Россия, Москва, пл. Академика Курчатова, д. 1.)  
E-mail: kulikovivan1990@gmail.com

## **Ступенчатый подъем температуры в процессе формирования сплошных эпитаксиальных пленок сверхпроводников $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ для повышения токонесущей способности ВТСП лент второго поколения\***

*Предложен способ сохранения высокой плотности критического тока в ВТСП лентах второго поколения, основанный на ступенчатом подъеме температуры в процессе формирования сплошных эпитаксиальных ВТСП пленок. Данный метод позволяет затормозить рост  $a$ -ориентированных кристаллитов при формировании сверхпроводящего слоя толщиной до 2 мкм.*

**Ключевые слова:** высокотемпературная сверхпроводимость; эпитаксиальные пленки; импульсное лазерное осаждение; ВТСП ленты второго поколения.

**I.V. Kulikov**, Research Engineer,  
**T.S. Krylova**, Research Engineer,  
**M.Ya. Chernykh**, Research Engineer,  
**I.A. Chernykh**, Can. Physico-Math.,  
**M.L. Zanaveskin**, Can. Physico-Math

(“Kurchatov Institute” National Research Center 1, Academician Kurchatov Sq., Moscow, 123182 Russia)

## **Temperature stepped raising during formation of solid epitaxial films of superconductors $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ to increase current carrying capacity of VTSP second generation bands**

*A method for the high density conservation of critical current in VTSP second generation films is offered which is based on the temperature stepped raising during the formation of solid epitaxial VTSP films. This method allows inhibiting a growth of  $a$ -directed crystals at the formation of a superconducting layer up to 2 mkm thick.*

**Keywords:** high temperature superconductivity; epitaxial films, pulse laser deposition; VTSP second generation film.

ВТСП ленты второго поколения являются актуальными для создания транспорта, военной техники, электротехнических устройств, медицинского оборудования. Одним из самых

\* Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант № 16-32-00108.

распространенных ВТСП материалов является  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ , (YBCO) обладающий анизотропными электрофизическими свойствам. Основным критерием таких лент является их токонесущая способность, поэтому необходимо формирование  $c$ -ориентированных пленок (001) с высокой остротой текстуры. Имеет место фундаментальная проблема падения плот-

ности критического тока ( $j_c$ ) с толщиной формируемой сверхпроводящей пленки [1, 2].

В настоящее время нет однозначного понимания причины падения плотности тока при увеличении толщины пленки. Экспериментально подтверждается факт увеличения доли *a*-ориентированных (*h*00) кристаллических зерен сверхпроводника в сплошных толстых пленках (более 1 мкм). Это может быть связано с понижением температуры подложки в процессе роста из-за изменения коэффициента черноты пленки  $\xi$  [3], а также с накоплением дефектов (поры, частицы, включения других фаз) в сплошной эпитаксиальной пленке с толщиной.

Если на поверхности пленки формируются *a*-ориентированные кристаллиты, то дальнейший *c*-ориентированный рост ВТСП невозможен. Таким образом, существует несколько путей сохранения критической плотности тока.

Возможным способом компенсации понижения температуры подложки является увеличение температуры нагревателя для поддержания постоянных ростовых условий на поверхности пленки. Непрерывное повышение температуры нагревателя невозможно, так как осаждение происходит на движущуюся подложку, однако можно реализовать ступенчатый механизм повышения температуры.

Другим способом сохранения критической плотности тока является формирование композитных эпитаксиальных пленок, состоящих из чередующихся слоев ВТСП и промежуточных диэлектрических слоев (10...50 нм) с более простой структурой и стехиометрией ( $\text{CeO}_2$  или  $\text{SrTiO}_3$ ) [4].

Использование промежуточных слоев позволяет приостановить накопление дефектов в пленке. Но, несмотря на малую толщину, нанесение дополнительных слоев является длительным процессом при производстве длинных лент и снижает производительность. Таким образом, разработка способа сохранения высокой плотности критического тока в сплошных пленках сверхпроводника за счет ступенчатого подъема температуры нагревателя является важной задачей на пути создания длинных ВТСП лент второго поколения с высокой токонесящей способностью.

В данном исследовании рост сверхпроводящего и буферных слоев осуществлялся на установке PLD T1000 производства компании PVD products, в которой для повышения производительности реализован многолучевой многопроходный подход (multiturn – multi-

plumePLD), так как для процесса импульсного лазерного осаждения повышение энергии лазерного излучения не приводит к кратному увеличению скорости роста пленок, а лишь увеличивает количество капель на поверхности растущей пленки [5]. В качестве источника излучения использован эксимерный XeCl лазер с длиной волны 308 нм и энергией излучения до 600 мДж.

Осаждение осуществлялось на текстурированные металлические ленты ( $\text{Ni} + 5 \text{ at}\% \text{W}$ ) производства компании EVICO, шириной 10 мм, толщиной 69 мкм. Использована широко распространенная буферная архитектура для данного типа подложек  $\text{NiW}/\text{Y}_2\text{O}_3/\text{YSZ}(\text{ZrO}_2 + 8\% \text{ Y}_2\text{O}_3)/\text{CeO}_2$  [6, 7]. Использовалась стехиометрическая мишень  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ , предоставленная ВНИИИМ им. А.А. Бочвара. Давление кислорода в процессе роста ВТСП слоя составляло 13 Па; энергия лазерного излучения 420 мДж, что соответствует плотности энергии на поверхности мишени  $2,5 \text{ Дж}/\text{см}^2$ ; частота следования импульсов 100 Гц. Ввиду того, что точное определение температуры движущейся подложки является затруднительным, осуществлялся контроль температуры массивного нагревательного элемента с помощью термопар, установленных внутри него.

Для измерения критического тока  $I_K$  использовался 4-х контактный метод. Ток подводился через защитное серебряное покрытие толщиной 1,5 мкм, нанесенное методом термовакуумного распыления. Определение критического тока (1 мкВ/см) осуществлялось по стандартному критерию. Для контроля морфологии сверхпроводящих пленок использовался растровый электронный микроскоп Quanta 3D200i (FEI Company). Для контроля структурных характеристик использовался порошковый дифрактометр Bruker D8 advance. Расчет процентного содержания *a*-ориентированных кристаллитов производился по данным рентгеноструктурного анализа по формуле

$$I(200)/(I(200)+I(006)) \cdot 100\%,$$

где  $I$  – экспериментальная интенсивность пиков дифрактограмм соответствующих ориентаций YBCO [8]. Толщина сверхпроводящих покрытий измерялась контактным профилометром BrukerDektakXTL.

На первом этапе была найдена оптимальная температура роста тонкого ВТСП слоя (750 нм), при которой не наблюдается уменьшения критической плотности тока, и нет необходимости повышать температуру во время

роста. Была проведена серия ростовых экспериментов в диапазоне температур нагревателя 915...960 °С. На рис. 1 приведена зависимость критического тока пленки толщиной 750 нм от температуры нагревателя. Оптимальная температура составила 930 °С;  $I_K = 139$  А; доля  $a$ -ориентированных кристаллитов не превышает 4 %. На РЭМ изображениях пленка выглядит гладкой, отсутствуют поры (рис. 2, а). Отдельные частицы на поверхности являются характерными для пленок, осажденных методом импульсного лазерного осаждения.

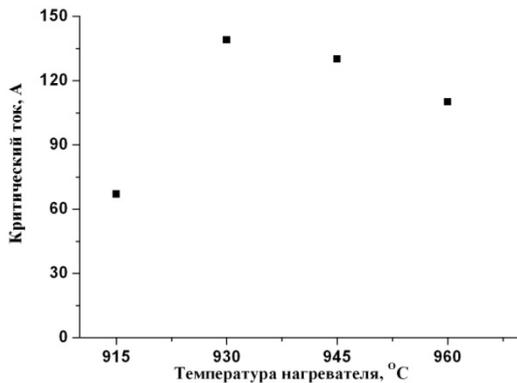
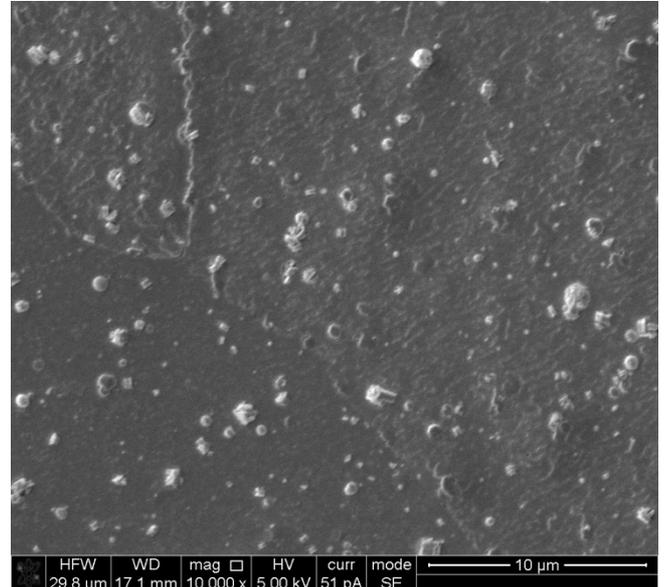


Рис. 1. Зависимость критического тока от температуры нагревателя для ВТСП пленок толщиной 750 нм

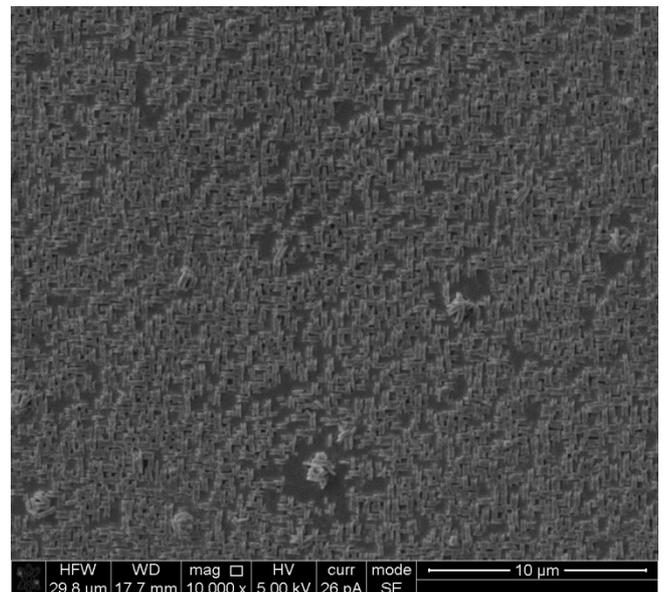
Следующим этапом было увеличение толщины сверхпроводящего слоя до 1500 нм. При такой толщине и неизменной температуре роста 930 °С доля  $a$ -ориентированных кристаллитов составляет 14,3 % (табл. 1),  $I_K = 166$  А (образец-свидетель). Попытки сформировать более толстые пленки при постоянной температуре приводят к уменьшению интегральной величины критического тока. Это может быть связано с тем, что ток заводится в пленку через верхние слои YBCO, а на поверхности пленки формируется сплошной слой  $a$ -ориентированных кристаллитов (рис. 2, б), обладающих намного меньшей плотностью критического тока по сравнению с  $c$ -ориентированными кристаллитами [9].

Реализация подхода ступенчатого подъема температуры осуществлялась с изменением температуры в процессе осаждения с различным шагом и разным конечным значением. Начальная температура роста для всех образцов составила 930 °С. Ростовый процесс проходил в два этапа: первые 750 нм пленки были сформированы при температуре 930 °С, на следующих 750 нм пленки температура была

повышена до 955 °С (рис. 3, а),  $I_K$  остался на прежнем уровне и составил 167 А. Процентное содержание  $a$ -ориентированных кристаллитов так же осталось неизменным. То есть разделение процесса на 2 этапа не позволило увеличить токонесущую способность пленки.



а)



б)

Рис. 2. РЭМ изображения поверхности сплошных сверхпроводящих пленок сформированной при постоянной температуре нагревателя 930 °С толщиной 750 нм (а), 1875 нм (б)

Далее ростовой процесс был разделен на три и четыре этапа, температура изменялась каждые 500 нм и 375 нм соответственно (рис. 3, а). Конечной температурой стала  $T = 970$  °С, при дальнейшем увеличении тем-

пературы происходит подплавление растущей пленки. Формирование пленки в три этапа привело к увеличению критического тока до

195 А, а также уменьшению доли  $a$ -ориентированных кристаллитов на 50 % по сравнению с образцом-свидетелем (рис. 4).

1. Условия роста и характеристики ВТСП пленок различной толщины

Толщина ВТСП слоя, нм	750	1500	1500	1500	1500	1875	2250
Температура роста, °С	930	930	930... 955	930... 950... 970	930... 945... 960... 970	930... 945... 960... 970... 980	930... 945... 960... 970... 980... 990
Шаг повышения температуры, нм	-	-	750	500	375	375	375
Критический ток, А	139	166	167	195	216	243	247
Плотность критического тока, МА/см <sup>2</sup>	1,54	1,11	1,11	1,3	1,44	1,29	1,10
$a$ -ориентированные кристаллиты, %	4,0	14,3	13,8	6,7	6,7	8,9	30,0

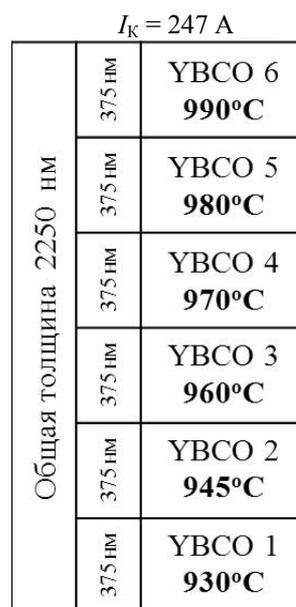
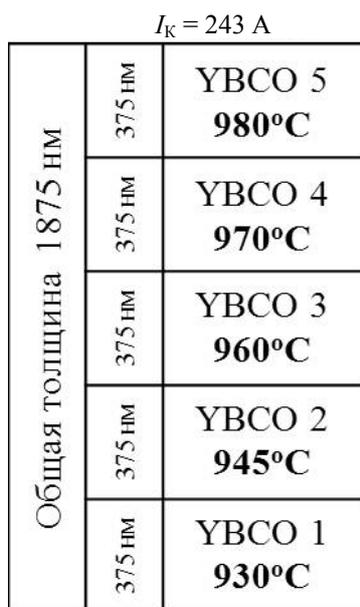
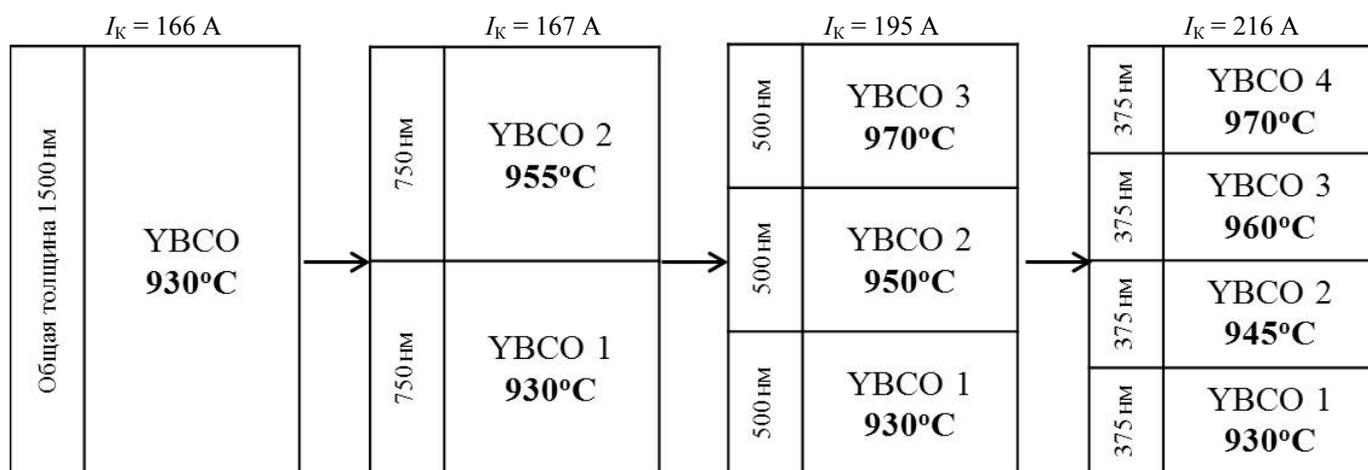


Рис. 3. Схема формирования сверхпроводящего слоя (с поэтапным увеличением температуры) толщиной: а – 1500 нм; б – 1875 нм; в – 2250 нм

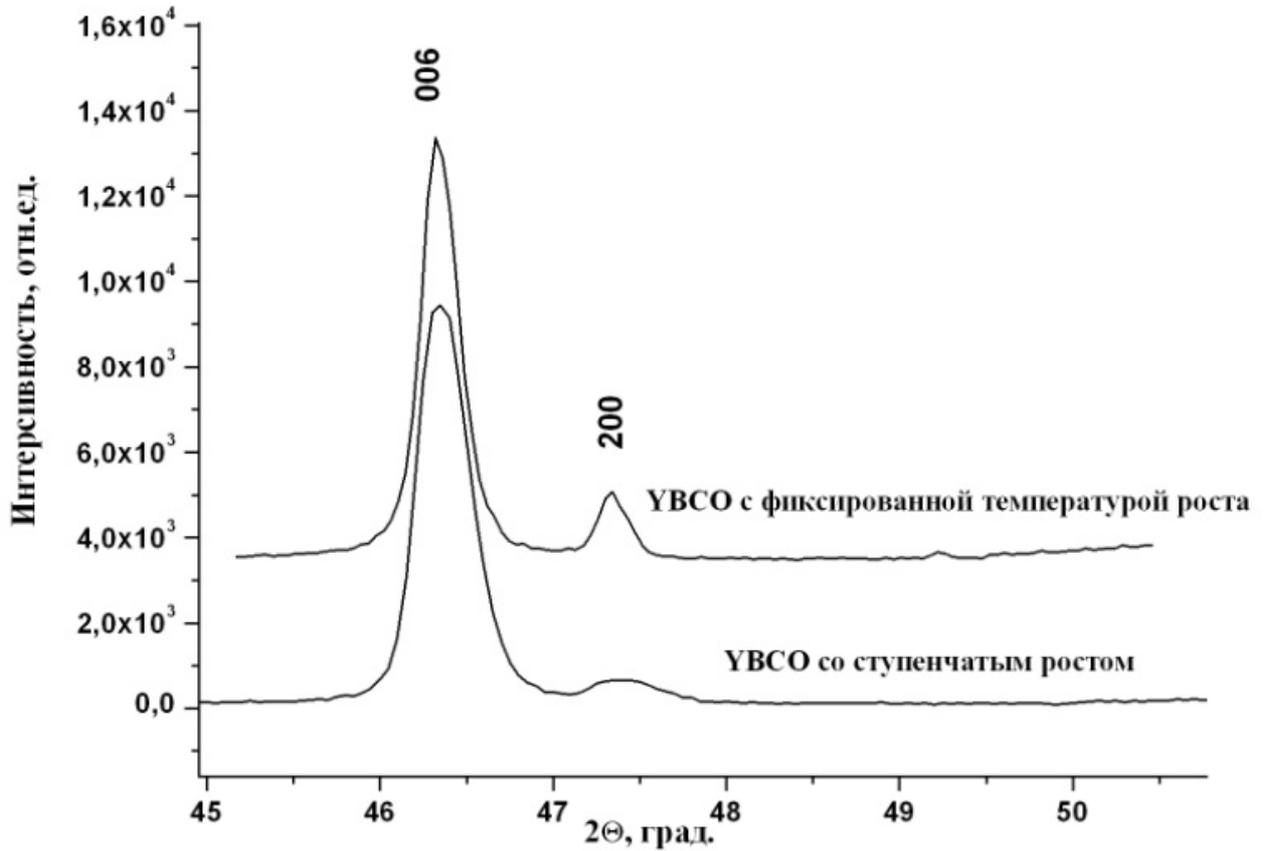


Рис. 4. Дифрактограмма образцов толщиной 1500 нм, сформированных при постоянной температуре и со ступенчатым подъемом температуры

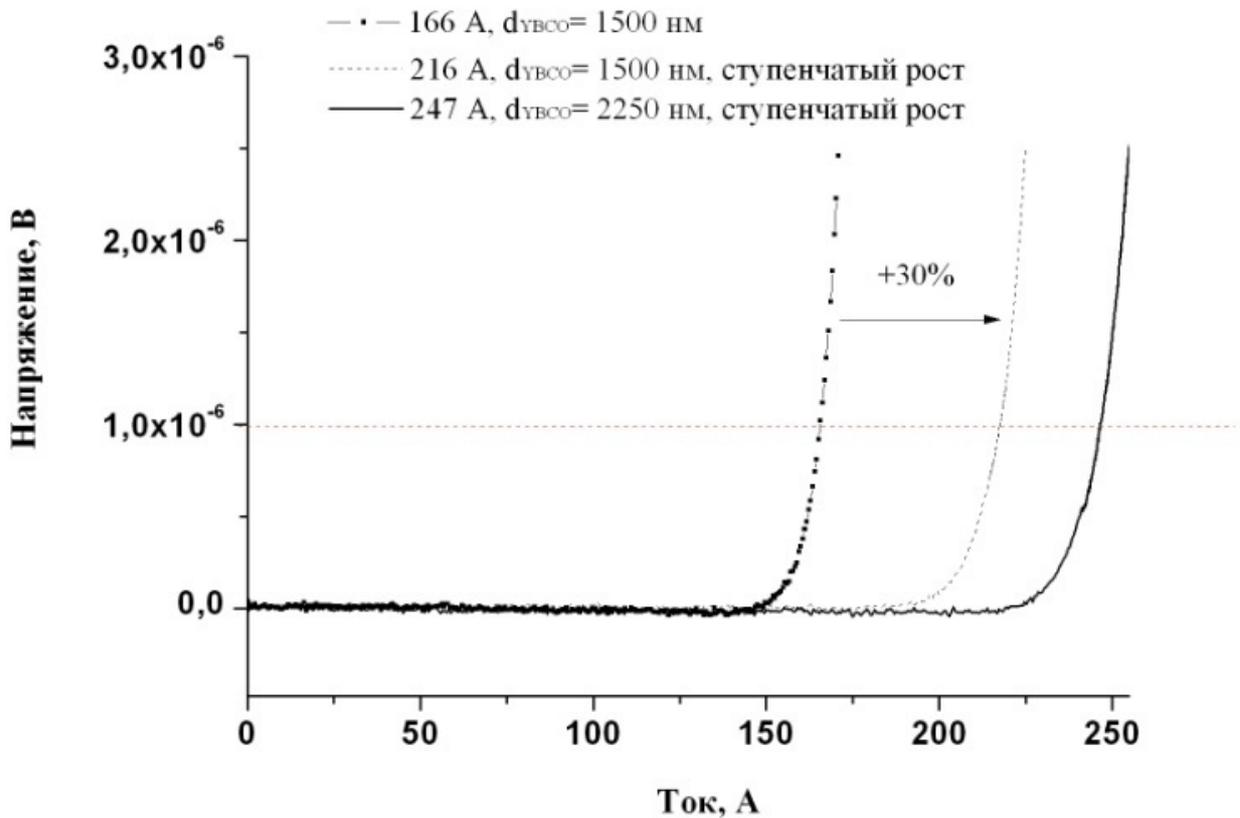


Рис. 5. ВАХ ВТСП лент толщиной 1500 нм и 2250 нм

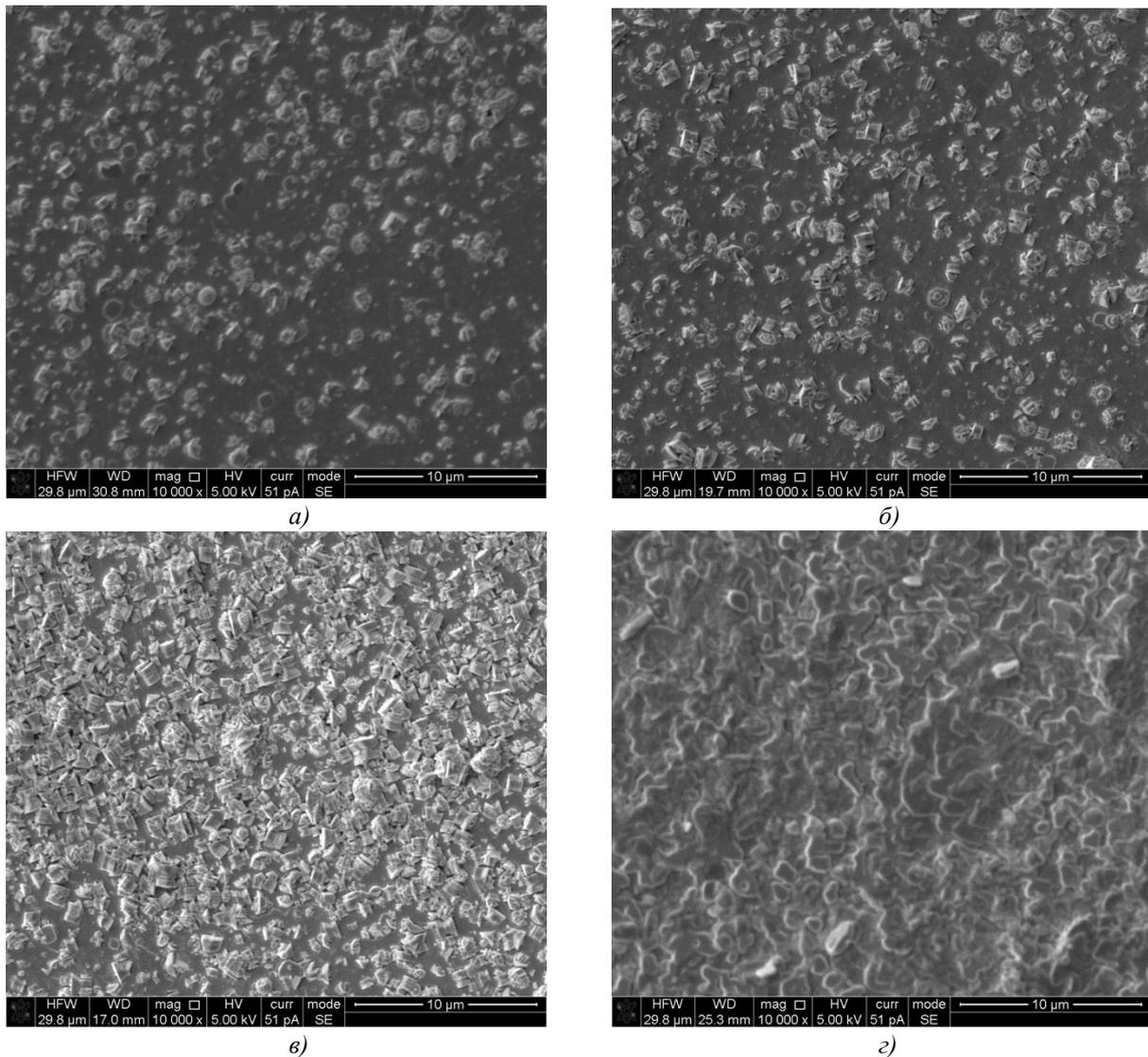


Рис. 6. РЭМ изображения поверхности сверхпроводящих пленок сформированной при ступенчатом подъеме температуры толщиной 1500 нм (а); 1875 нм (б); 2250 нм с конечной температурой 990 °С (в); 2250 нм с конечной температурой 1000 °С (з)

При четырехступенчатом повышении температуры критический ток увеличился до 216 А (на 30 %) (рис. 5) при сохранении доли содержащихся в них *a*-ориентированных кристаллитов (рис. 6, а).

Таким образом, оптимальным шагом для изменения температуры стала толщина 375 нм, дальнейшее утонение слоев является не технологичным по причине невозможности обеспечения постоянной температуры с точностью до нескольких градусов на протяжении десятков часов при производстве длинных ВТСП лент 2-го поколения.

Следующим шагом стало повышение интегрального тока путем увеличения общей толщины ВТСП слоя. Увеличив толщину ВТСП пленки еще на 375 нм до толщины 1875 нм (см. рис. 3, б) и подняв температуру роста последней ступени на 10 °С, удалось достичь

значения  $I_K = 243$  А. На поверхности пленки заметно большее количество *a*-ориентированных кристаллитов (рис. 6, б).

Для пленки толщиной 2250 нм (см. рис. 3, в) ток составил 247 А, что на 1,6 % больше чем у пленки толщиной 1875 нм. Доля *a*-ориентированных кристаллитов составляет 30 % (рис. 6, в), а дальнейшее повышение конечной температуры до 1000 °С приводит лишь к плавлению и рекристаллизации пленки (рис. 6, з).

Таким образом, используя ступенчатый нагрев в процессе формирования сплошных пленок эпитаксиальных сверхпроводников на текстурированной металлической ленте из NiW, удается сохранить *c*-ориентированный рост при толщине ВТСП пленки до 2 мкм.

Использование данного подхода позволило впервые в России продемонстрировать токо-

несущую способность ширины ленты равной 247 А/см на подложках такого типа (см. рис. 5).

Дальнейшее увеличение  $I_K$  с использованием ступенчатого нагрева не представляется возможным в связи с падением критической плотности тока из-за накопления дефектов в сплошных пленках эпитаксиальных сверхпроводников толщиной более 2 мкм. Создание композитных ВТСП лент позволяет решить эту проблему, однако использование данного подхода снижает производительность процесса. Поэтому при производстве необходимо создание композитных лент с минимальным количеством промежуточных слоев, останавливающих накопление дефектов в ВТСП слое.

Возможно, объединение данных подходов – ступенчатый нагрев ВТСП пленок для компенсации потери температуры с толщиной и использование промежуточных слоев для предотвращения накопления дефектов в пленке, решит проблему падения критической плотности тока с увеличением толщины пленки. Это позволит увеличивать толщину ВТСП пленок при сохранении значения  $j_c$  для повышения интегральной токонесущей способности ВТСП лент второго поколения.

Авторы выражают благодарность ресурсному центру лабораторных рентгеновских методов Курчатовского комплекса НБИКС-технологий за помощь в проведении измерений.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Foltyn S.R. et al. Materials science challenges for high-temperature superconducting wire // *Nature materials*. 2007. V. 6.no. 9.pp. 631-642.
2. Kang B.W. et al. Comparative Study of Thickness Dependence of Critical Current Density of  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  on (100)  $SrTiO_3$  and on Rolling-assisted Biaxially Textured Substrates // *Journal of materials research*. 2002. V. 17.no. 07. pp. 1750-1757.
3. Shiohara Y. et al. Present status and future prospect of coated conductor development and its application in Japan // *Superconductor Science and Technology*. 2008. V. 21. no. 3. pp. 034002.
4. Jia Q.X. et al. High-temperature superconducting thick films with enhanced supercurrent carrying capability // *Applied physics letters*. 2002. T. 80. no. 9. pp. 1601-1603.
5. Ibi A. et al. Development of long REBCO coated conductors with artificial pinning centers by using MPMT-PLD method // *Physica C: Superconductivity*. 2008. V. 468. no. 15. pp. 1514-1517.

6. Черных, И.А. и др. Затравочные слои на подложках RABiTS для ВТСП проводов второго поколения // *Письма в ЖТФ*. 2012. Т. 38. Вып. 18. С. 53–59.

7. Xu Y. High  $J_c$  Epitaxial  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  Films Through a Non-Fluorine Approach for Coated Conductor Applications: – University of Cincinnati, 2004.

8. Ibi A. et al. Development of long YBCO coated conductors by IBAD-PLD method // *Physica C: Superconductivity and its applications*. 2006. V. 445. pp. 525-528.

9. Bauer M., Semerad R., Kinder H. YBCO films on metal substrates with biaxially aligned MgO buffer layers // *IEEE transactions on applied superconductivity*. 1999. V. 9. no. 2. pp. 1502-1505.

## REFERENCES

1. Foltyn S.R. et al. Materials science challenges for high-temperature superconducting wire // *Nature materials*. 2007. V. 6.no. 9.pp. 631-642.

2. Kang B.W. et al. Comparative Study of Thickness Dependence of Critical Current Density of  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  on (100)  $SrTiO_3$  and on Rolling-assisted Biaxially Textured Substrates // *Journal of materials research*. 2002. V. 17.no. 07. pp. 1750-1757.

3. Shiohara Y. et al. Present status and future prospect of coated conductor development and its application in Japan // *Superconductor Science and Technology*. 2008. V. 21. no. 3. pp. 034002.

4. Jia Q.X. et al. High-temperature superconducting thick films with enhanced supercurrent carrying capability // *Applied physics letters*. 2002. T. 80. no. 9. pp. 1601-1603.

5. Ibi A. et al. Development of long REBCO coated conductors with artificial pinning centers by using MPMT-PLD method // *Physica C: Superconductivity*. 2008. V. 468. no. 15. pp. 1514-1517.

6. Chernykh, I.A. et al. Seed layers on RABiTS substrates for VTSP second generation wires // *Letters to JTF*. 2012. Vol.38. Edition 18. pp. 53-59.

7. Xu Y. *High  $J_c$  Epitaxial  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  Films Through a Non-Fluorine Approach for Coated Conductor Applications: – University of Cincinnati, 2004.*

8. Ibi A. et al. *Development of long YBCO coated conductors by IBAD-PLD method // Physica C: Superconductivity and its applications*. 2006. V. 445. pp. 525-528.

9. Bauer M., Semerad R., Kinder H. YBCO films on metal substrates with biaxially aligned MgO buffer layers // *IEEE transactions on applied superconductivity*. 1999. V. 9. no. 2. pp. 1502-1505.

Рецензент д.т.н. И.Н. Шиганов