

На правах рукописи

Досовицкий Георгий Алексеевич

**Формирование кубической текстуры в подложках
из никелевых сплавов и буферных оксидных слоях
на их поверхности**

АВТОРЕФЕРАТ

**диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук**

Специальность 02.00.21 – химия твердого тела

Москва – 2009

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

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Кауль Андрей Рафаилович

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук
Шамрай Владимир Федорович
Институт металлургии и материаловедения
им. А.А. Байкова РАН

кандидат химических наук, в.н.с.,
Портной Валерий Кимович
Московский государственный университет
им. М.В. Ломоносова, Химический факультет,
Кафедра общей химии

Ведущая организация: **Воронежский государственный университет**

Защита состоится “17” апреля 2009 года в 16 часов 30 мин. на заседании диссертационного совета Д 501.002.05 по химическим и физико-математическим наукам при Московском государственном университете им. М.В. Ломоносова по адресу: 119991, Москва, ГСП-1, Ленинские горы 1, МГУ, Лабораторный корпус Б (строение 73), Факультет Наук о Материалах, ауд. 235.

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

Автореферат разослан “17” марта 2009 года.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 501.002.05
кандидат химических наук

Еремина Елена Алимовна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

Интерес к формированию кубической текстуры в ГЦК-сплавах никеля и наносимых на них оксидных слоях связан с применением этих структур в качестве подложек для нанесения сверхпроводящих слоев при получении ВТСП материалов, представляющих огромный интерес для электротехники и электроэнергетики. Спустя 10 лет с момента открытия высокотемпературной сверхпроводимости (ВТСП) были разработаны концепции технологий длинномерных ВТСП материалов, в которых сверхпроводник представляет собой тонкослойное эпитаксиальное покрытие на гибкой подложке (т.н. сверхпроводящие материалы второго поколения). Эти материалы уже доказали свою применимость для передачи электроэнергии, создания моторов, генераторов, токоограничителей и другого сверхпроводящего электротехнического оборудования, работающего при охлаждении жидким азотом. Одной из наиболее перспективных оказалась концепция RABiTS [1], в основе которой лежит последовательное нанесение буферного и сверхпроводящего слоев на ленты из некоторых ГЦК металлов и сплавов с кубической текстурой. Для достижения максимальной плотности критического тока, I_c , в сверхпроводнике $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ (YBCO) необходимо обеспечить его гетероэпитаксиальный рост на подложке [2]. Возможность получения эпитаксиальных слоев YBCO с ориентацией сверхпроводящих плоскостей параллельно подложке определяется биаксиальной текстурой буферного слоя, которая в концепции RABiTS, в свою очередь, формируется при росте на металлической подложке с кубической текстурой, создаваемой в ГЦК-сплавах в результате холодной прокатки и последующего отжига. В вопросе получения металлических подложек для сверхпроводящих материалов есть 3 взаимосвязанных актуальных аспекта: обоснованный выбор состава сплава, формирование текстуры прокатки в нем и текстуры отжига. Сплав для металлической подложки должен не только формировать острую кубическую текстуру, но и быть неферромагнитным при $T = 77$ К, что позволяет существенно снизить потери на перемагничивание при пропускании по сверхпроводящей ленте переменного тока. Кроме того, для применения необходимы большие количества ВТСП материала, поэтому условия прокатки должны обеспечивать высокую производительность; промышленные высокоэффективные условия прокатки создают необходимость адаптации режимов отжига, в процессе которого формируется острая кубическая текстура. Получение ориентированного оксидного буферного слоя на металлических лентах с кубической текстурой является одной из наиболее сложных задач при получении ВТСП-материалов второго поколения. При передаче текстуры от металлической подложки буферному оксидному слою важнейшую роль играет состояние поверхности подложки; вследствие этого, установление закономерностей процессов, протекающих на поверхности подложки при ее термообработке, представляет большой интерес, также как и сопоставление данных о текстуре буферного слоя с условиями термообработки подложки. В данной работе для получения буферных слоев использован метод химического осаждения из паров летучих координационных соединений с органическими лигандами (MOCVD), позволяющий получать пленки высокого качества и применимый для осаждения слоев на длинные ленты. Исследование микроструктуры буферного слоя и строения границы раздела металл-оксид позволяет сделать выводы о механизмах роста оксидных слоев на Ni-сплавах и реакциях на интерфейсе. Все вышеописанные направления исследований призваны установить фундаментальные закономерности процессов текстурирования сплавов и передачи текстуры оксидным слоям; разработка научных основ получения таких важных материалов, как сверхпроводящие ленты второго поколения, является чрезвычайно актуальной задачей.

Цель работы

Выявить закономерности формирования кубической текстуры отжига в сильно деформированных ГЦК сплавах Ni. Изучить наиболее важные для практического применения свойства этих материалов и особенности формирования текстурированных оксидных буферных слоев на них.

Объекты исследования

Объектами исследования в работе являлись бинарные сплавы различных составов в системах Ni-W, Ni-Cr, Ni-V, Ni-Nb и тройные сплавы системы Ni-Cr-W. Большая часть холоднокатаных бинарных сплавов и некоторые тройные сплавы получены в.н.с., д.ф.-м.н. Д.П.Родионовым (ИФМ УРО РАН), сплав Ni₉₅W₅ - продукция фирмы Evico (Германия). Ряд сплавов Ni-Cr-W для исследования магнитных и механических свойств приготовлен нами самостоятельно. Перечисленные выше сплавы получены в лабораторных условиях. Сплав Ni_{88,4}Cr_{9,2}W_{2,4} был выплавлен и прокатан в промышленных условиях (ОАО «ПЗПС»). При исследовании формирования кубической текстуры отжига деформированных сплавов, последние использовались в форме холоднокатаных лент с текстурой прокатки; степень деформации сплавов составляла 98-99,2%. При изучении влияния термообработки на химический состав поверхности были использованы сплавы в форме лент с кубической текстурой составов Ni₉₅W₅, Ni_{88,4}Cr_{9,2}W_{2,4}. На биаксиально текстурированные подложки из Ni₉₅W₅, Ni_{88,4}Cr_{9,2}W_{2,4}, Ni₉₀Cr₁₀, Ni₉₄Pd₆, Ni_{92,5}Pd₅W_{2,5}, Ni_{94,1}V_{5,9} проводили осаждение слоев MgO и определяли их текстуру. Изучение микроструктуры оксидных слоев и строения интерфейса проводилось для слоев MgO и CeO₂ на подложках из Ni₉₅W₅ и Ni_{88,4}Cr_{9,2}W_{2,4}.

Задачи работы

- 1). Определение закономерностей формирования текстуры отжига в холоднодеформированных ГЦК сплавах на основе Ni, легированных Cr, W, V, Nb в различных количествах.
- 2). Изучение формирования кубической текстуры при отжиге сплава Ni_{88,4}Cr_{9,2}W_{2,4} с различными параметрами деформации. Нахождение режима отжига, способствующего формированию острой кубической текстуры в сплаве после промышленной прокатки.
- 3). Исследование важных для практического применения характеристик, таких как температура Кюри, КТР и микротвердость сплавов системы Ni-Cr-W.
- 4). Исследование влияния термической и химико-термической обработки лент с кубической текстурой из сплавов Ni₉₅W₅ и Ni_{88,4}Cr_{9,2}W_{2,4} на химический состав их поверхности.
- 5). Осаждение слоев MgO методом MOCVD на биаксиально текстурированные подложки из сплавов Ni₉₅W₅, Ni_{88,4}Cr_{9,2}W_{2,4}, Ni₉₀Cr₁₀, Ni₉₄Pd₆, Ni_{92,5}Pd₅W_{2,5}, Ni_{94,1}V_{5,9}; исследование текстуры слоев MgO.
- 6). Изучение микроструктуры и строения интерфейса металл-оксид в пленках MgO и CeO₂ на подложках из Ni₉₅W₅ и Ni_{88,4}Cr_{9,2}W_{2,4}.

Научная новизна работы изложена в положениях, выносимых на защиту:

- 1). Впервые проведено систематическое изучение зависимости температуры рекристаллизации деформированных бинарных ГЦК-сплавов на основе Ni от типа и содержания легирующего металла. Показано, что температура рекристаллизации возрастает с увеличением разности атомных радиусов Ni и легирующего металла, а также с увеличением концентрации последнего в сплаве.
- 2). Получены новые экспериментальные данные о свойствах сплавов системы Ni-Cr-W: температурах Кюри, КТР, температуре рекристаллизации, микротвердости.

Показано, что значения температуры Кюри и КТР сплавов Ni-Cr-W линейно изменяются в зависимости от концентрации легирующих элементов. Значения указанных характеристик для тройных сплавов могут быть получены интерполяцией данных для двойных сплавов.

- 3). Показана особая важность стадии полигонизации при отжиге сильнодеформированного сплава $\text{Ni}_{88,4}\text{Cr}_{9,2}\text{W}_{2,4}$ для формирования в нем острой кубической текстуры.
- 4). Получены новые экспериментальные данные, подтверждающие концепцию замещения серой прочими примесными элементами (C, O, Si, P) на поверхности (100) ГЦК сплавов на основе Ni вследствие высокой стабильности поверхностного сульфида. С новой позиции интерпретировано влияние химического состава поверхности подложки на эпитаксию оксидных буферных слоев.
- 5). Выявлена сильная зависимость текстуры буферных слоев MgO, полученных на поверхности Ni-сплавов с кубической структурой, от условий проведения сегрегационного или адсорбционного отжига. Подтверждено, что для получения кубической текстуры необходимы условия, обеспечивающие оптимальную поверхностную концентрацию атомов серы.
- 6). Выявлены особенности ориентированного роста слоев MgO и CeO_2 на металлических подложках с кубической текстурой: с увеличением толщины слоя MgO в нем начинает доминировать ориентация (100); преимущественная ориентация кристаллитов MgO в плоскости определяется ориентацией нижележащего зерна подложки. Эпитаксиальный слой CeO_2 на подложке Ni_{95}W_5 с кубической текстурой может быть получен путем рекристаллизационного отжига, следующего за нанесением. Выявлено химическое взаимодействие слоя CeO_2 с подложкой из сплава $\text{Ni}_{88,4}\text{Cr}_{9,2}\text{W}_{2,4}$.

Практическая значимость работы

Результаты, полученные в работе, дают более глубокое понимание процессов формирования текстуры в сплавах на основе Ni и буферных слоях, нанесенных на их поверхность, при разработке технологии сверхпроводящих лент второго поколения. Результаты по формированию кубической текстуры в тройном сплаве Ni-Cr-W позволили выбрать условия термообработки лент, прокатанных в промышленных условиях, что способствует развитию производства текстурированных подложек в качественно больших масштабах, чем это до сих пор делалось в мировой практике. Знание закономерностей процессов сегрегации и адсорбции на поверхности подложек при их термообработке и их влияния на текстуру, формируемую в буферном оксидном слое, способствует повышению воспроизводимости и качества буферных и сверхпроводящих слоев. Все вместе способствует развитию и реализации процесса получения сверхпроводящих лент по технологии RABiTS, что имеет большое практическое значение, учитывая широкие перспективы применения сверхпроводящих материалов второго поколения в электроэнергетике.

Работа выполнена при финансовой поддержке ЗАО «СуперОкс». Частично работа была поддержана также фондами РФФИ (06-03-08050-офи), DAAD (06/31611), INTAS (YSF-2006 Nr.06-1000014-6498) и премией для поддержки талантливой молодежи Министерства образования и науки РФ (2006 г.).

Апробация работы

Материалы диссертации были представлены на Международных конференциях студентов и аспирантов по фундаментальным наукам «Ломоносов» (Москва, 2006, 2007, 2008 гг.); научной конференции Института сверхпроводимости и физики твердого тела

РНЦ “Курчатовский институт”, (Москва, 2006 г.); всероссийском конкурсе инновационных проектов “Индустрия наносистем и материалов”, (Зеленоград, 2006 г.); конференции “МАЯТ-ОФИЭ-2006” (Туапсе, 2006 г.); физическом семинаре (секция физики низких температур) “Регенсбург-2007” (Регенсбург, 2007 г.); Европейской конференции по прикладной сверхпроводимости “EUCAS-2007” (Брюссель, 2007 г.); международной конференции по текстурированным материалам “ICOTOM-15” (Питтсбург, 2008 г.); международной конференции “Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества”, (Суздаль, 2008 г.), международном конкурсе научных работ молодых ученых в рамках Международного Форума по Нанотехнологиям, (Москва, 2008 г.).

Публикации

Результаты работы опубликованы в 4 статьях в российских и зарубежных журналах, а также в тезисах 12 докладов на российских и международных конференциях.

Объем и структура диссертации

Диссертация изложена на 157 страницах (в число которых не включено оглавление) и содержит 117 рисунков, 13 таблиц и 145 литературных ссылок. Диссертация состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, включающего 5 разделов, выводов, библиографии и приложения.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Обзор литературы

В первом разделе рассмотрены различные концепции получения длинномерных сверхпроводящих материалов и разобраны преимущества и проблемы реализации концепции RABiTS. Второй раздел посвящен описанию сплавов, которые могут быть использованы для изготовления подложек, их текстурообразующим, магнитным и механическим свойствам, рассмотрены процессы, происходящие при отжиге сильнодеформированных сплавов. В третьем разделе приведены теоретические представления о процессах адсорбции и сегрегации различных элементов на поверхности металлов, а также проведен обзор сведений о процессах, формирующих химический состав поверхности Ni и его сплавов. Четвертый раздел посвящен обзору возможных материалов оксидного буферного слоя и рассмотрению механизмов роста пленок, определяющих их микроструктуру.

Экспериментальная часть

Препаративные методы

Приготовление сплавов

Для выплавки сплавов использовались металлы высокой чистоты: Ni 99.92%, W 99.94 %, Cr 99.94 %, которые сплавляли в алундовых тиглях в атмосфере аргона в вакуумной индукционной печи. Выплавленные слитки ковали при температурах 1000-800°C, 650°C, затем шлифовали и отжигали при 800°C для оптимизации размера зерна. Затем заготовки прокатывали на полированных валках до деформации 98-99% и подвергали отжигам в вакуумной печи при T 900-1000°C для формирования кубической текстуры.

Отжиг лент, для формирования поверхностных сверхструктур

Кубическая текстура сплава является необходимым, но не достаточным условием его использования в качестве подложки для эпитаксиального роста буферного слоя. Для этого также необходимо создать на его поверхности определенную сверхструктуру серы, что достигается за счет термообработки лент в условиях, которые способствуют сегрегации серы на поверхность сплава, или же адсорбции серы из газовой фазы. Термообработка хромсодержащих сплавов затруднена их склонностью к поверхностному

окислению. Из диаграммы Эллингема [3] известно, что при температурах 600-800 °С формирование Cr₂O₃ происходит уже при $p(\text{O}_2) = 10^{-30} - 10^{-36}$ бар. Для достижения столь низких величин $p(\text{O}_2)$ восстановительную газовую смесь Ar +5%Н₂ подвергали каталитической очистке при 850°С с последующим осушением.

Отжиг образцов проводился в нескольких вакуумируемых установках сходного устройства, позволяющих вести отжиг движущихся лент. Отжиговые реакторы изготавливали из кварца или жаропрочной стали, система газоподготовки состояла из катализатора (Ni-Cr или Pd на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) и осушителя (цеолит или P₂O₅). $p(\text{O}_2)$ контролировали с помощью потенциостатического датчика с твердым электролитом ZrO₂/Y₂O₃ (λ -зонда), а влажность газа – по точке росы электронным влагомером ИВГ-1 (Практик-НЦ, Зеленоград).

МОСVD слоев MgO и CeO₂

Осаждение слоев MgO и CeO₂ проводили методом МОСVD на движущуюся ленту из паров дипивалоилметанатов магния и церия (Mg(thd)₂ и Ce(thd)₄, thd = [(CH₃)₃C-CO-CH₂-CO-C(CH₃)₃]). Температура подложки составляла 550°С, после нанесения буферных слоев CeO₂ образцы дополнительно отжигались при 1000°С в атмосфере Ar + Н₂.

Методы исследования

Исследование состава сплавов

Состав сплава Ni_{88,4}Cr_{9,2}W_{2,4} анализировался **методом индуктивно связанной плазмы (ИСП)** на атомно-эмиссионном спектрометре Optima 5300DV (Perkin-Elmer, США). Определяли содержание Ni, Cr, W, S, навеску сплава растворяли в смеси HCl и HNO₃, в качестве образцов сравнения использовали разбавленные фиксажные растворы. Кроме того, определение содержания серы в образцах ряда сплавов проводилось на специализированном приборе Leco CS-400. Также состав сплавов контролировался **методом РСМА** на микроскопе CAMSCAN-4M, оборудованном системой EDAX и на микроскопе Leo Supra 50 VP с приставкой EDX INCA Energy+ Oxford.

Исследование свойств деформированных сплавов

Измерение температуры Кюри проводили для ряда сплавов Ni-Cr-W на лабораторном индукционном магнитометре в поле 10 Э.

Измерение микротвердости проводили на микротвердомере ПМТ-3. Проводили индентирование образца четырехугольной алмазной пирамидкой под нагрузкой 50 г, затем с помощью оптического окуляра, снабженного микрометровым винтом, измеряли диагональ отпечатка и по калибровочным таблицам определяли микротвердость.

Измерения КТР сплавов проводили на сконструированном в нашей лаборатории кварцевом dilatометре с фотоэлектронным датчиком линейного перемещения ЛИР-14 (СК БИС, Россия). Температура фиксировалась с помощью хромель-алюмелевой термопары, расположенной рядом с образцом, представлявшим собой скатанный в плотный рулон отрезок ленты; длина рулона равнялась ширине ленты и составляла 10 мм. Измерения проводили в следующем температурном режиме: нагрев до 800°С со скоростью 10°/мин, выдержка 5 мин, охлаждение до 200°С, затем повторение этого же цикла. Измерения проводились на воздухе, т.к. слой оксида, образующегося на образцах при условиях измерения, не превышал нескольких мкм, что не оказывает существенного влияния на величину КТР. Статистическая ошибка эксперимента определялась путем 10-кратного повторения измерения КТР для образца тройного сплава Ni_{88,6}Cr_{9,2}W_{2,4} и составила около 4% величины.

Исследование закономерностей образования текстуры отжига

Тепловые эффекты процессов полигонизации и рекристаллизации, проходящих при отжиге деформированных сплавов, регистрировали методом ДСК на приборе NETZSCH STA 409. Съёмку проводили в платиновых тиглях в стационарной атмосфере Ar+10% H₂; перед съёмкой образцы отмывали в ацетоне и этаноле. В качестве образцов сравнения использовали полностью рекристаллизованный сплав анализируемого состава. Для съёмки базовой линии проводили повторные эксперименты с измеренным образцом до получения кривой без особенностей. Образцы представляли собой диски диаметром 6 мм, вырубленные из прокатанных лент дыроколом и распрямленные под прессом. Навеска составляла около 100 мг; скорость нагрева при съёмке составляла от 5 до 70°С/мин. (как правило, 50°С/мин). Несколько образцов ленты из сплава Ni_{88,6}Cr_{9,2}W_{2,4} были измерены на эталонном приборе NETZSCH Jupiter в лаборатории фирмы NETZSCH (г. Зельб, Германия). Температура тепловых эффектов совпала с результатами, полученными нами. Среднее отклонение при определении температуры начала рекристаллизации было вычислено для серии опытов с лентой из сплава Ni_{88,6}Cr_{9,2}W_{2,4} и составило 10,3° (1,5% величины).

Процесс формирования текстуры отжига в холоднодеформированном сплаве Ni_{88,6}Cr_{9,2}W_{2,4} сопровождается особенностями на температурной зависимости КТР, которые были зафиксированы на приборе ТМА 402 (Netzsch).

Эксперимент по **высокотемпературной рентгеновской дифракции** был проведен для образца холоднокатаного сплава Ni_{88,6}Cr_{9,2}W_{2,4}. Измерения проводились на приборе Rigaku D/MAX 2500 с высокотемпературной приставкой, в вакууме (10⁻² мбар); имевшее место окисление образцов не мешало наблюдать за изменением текстуры образца. Нагрев производился со скоростью 1°С/мин от 100 до 1000°С, через каждые 10°С производилась съёмка θ -2 θ сканов в интервале углов 35–80°.

Исследование поверхности лент

Исследование образцов **методом Оже-электронной спектроскопии** проводилось на специализированной сверхвысоковакуумной (P ≈ 10⁻¹⁰ мбар) установке УСУ-3 со стандартной приставкой 09ИОС-3 (анализатор ЦЗ, вторичный электронный умножитель ВЭУ-6). В установке был реализован нагрев образцов *in situ* с помощью электронной бомбардировки, температура измерялась вольфрам-рениевой термопарой ВР-5/20 (до T ≤ 2200°С). Исследуемый образец представлял собой короткий отрезок ленты из сплава Ni₉₅W₅. Он подвергался последовательным отжигам при температурах 500-900°С. После каждого прогрева нагревательный элемент отключался, а образец позиционировался для снятия спектров ЭОС. Глубина исследуемого слоя составила 6-12 Å.

Поверхность образцов ленты с текстурой отжига из сплавов Ni₉₅W₅ и Ni_{88,4}Cr_{9,2}W_{2,4}, прошедших сегрегационные и адсорбционные отжики в описанных выше установках, была исследована **методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС)**. Исследования проводились на трех различных приборах: Perkin Elmer 5500, Riber MIQ 156 и VG-Escalab 210. В качестве источника рентгеновских лучей во всех трех случаях использовалась трубка с Mg K α излучением. Все образцы, прошедшие дополнительный отжиг, попадали на анализ после непродолжительного хранения на воздухе. В качестве стандарта для поправки положения пиков в спектре был использован пик поверхностного углерода (энергия связывания (ЭС) 284,5 эВ). Для обработки спектров были использованы программы Unifit 2007 и Multipak 5.0.

Исследования **методом оптической спектроскопии тлеющего разряда (ОСТР)** проводились на приборе GD-PROFILER™ (HORIBA-JOBIN-YVON) Метод состоит в анализе спектра оптической эмиссии разряда, зажигаемого между электродом и

поверхностью образца; поверхность образца в ходе анализа медленно стравливается, что позволяет получать информацию о распределении химических элементов в образце по глубине. Данный метод традиционно используется для получения концентрационных профилей в слоях сплавов или других материалов толщиной от нескольких мкм до 1 мм. В нашей работе мы показали, что данным методом можно получать качественную информацию о химическом составе поверхностных слоев менее 1 нм толщиной. Метод интересен своей экспрессностью.

Исследование оксидных слоев

Анализ текстуры нанесенных слоев MgO на подложках RABiTS, прошедших различную термообработку, проводили **методом рентгеновской дифракции** на четырехкружном дифрактометре Siemens D5000. Съемку проводили в режиме θ - 2θ (для характеристики одноосной текстуры), φ сканирования (для исследования текстуры в плоскости подложки) и получения полюсных фигур (для более полной характеристики текстуры подложки).

Метод дифракции обратно отраженных электронов использовался для определения ориентации зерен на поверхности текстурированного сплава или кристаллитов в буферном слое. Анализ проводился на приставке EBSD к сканирующему электронному микроскопу Jeol JSM 840A при рабочем напряжении 20 кВ. Область формирования дифракционной картины составляла около 50 нм. Снимали карты распределения ориентаций зерен с растром от 30x30 до 500x500 мкм с шагом от 1 до 10 мкм.

Изображения поверхности металлических текстурированных подложек, а также поперечного сечения ленты с буферным слоем были получены с использованием **сканирующего ионного микроскопа FIB Strata 201**.

В экспериментах по **просвечивающей электронной микроскопии** определяющую роль играет подготовка образцов. Были приготовлены образцы “вид сверху” и поперечного сечения слоев MgO и CeO₂ на лентах с кубической текстурой из сплавов Ni₉₅W₅ и Ni_{88,6}Cr_{9,2}W_{2,4}. Образцы “вид сверху” готовили, вырезая из ленты с буферным слоем квадрат ~2x2 мм, затем утоняя его со стороны подложки на абразивном диске и с помощью димплера. Механически утоненные образцы приклеивали на медные шайбы диаметром 3 мм и подвергали ионному травлению в установке Gatan PIPS ионами Ag⁺ при напряжении 2,5 кВ. При получении образцов поперечного сечения отрезок ленты заклеивали между пластинами стекла и кремния, затем склейку помещали в медную трубку диаметром 3 мм и заливали эпоксидной смолой; после этого трубку резали на диски толщиной 400-500 мкм, которые утоняли на абразивном диске до толщины 80-60 мкм и обрабатывали в димплере до толщины 10-15 мкм. По другой методике узкую полоску исходной ленты (1 мм) заклеивали между полосками из Si и стекла шириной по 2,5 мм. Затем склейку резали на слои толщиной ~400 мкм и утоняли на трипode до толщины ~10 мкм. Также как в предыдущей методике за механическим утонением следовало ионное травление в системе Gatan PIPS (рис. 1). Образцы наблюдали на микроскопе Jeol 200CX (рабочее напряжение 200 кВ, кратность увеличения до 10⁵, снимки фиксировались на фотопленку) и на микроскопе высокого разрешения Jeol 2010 (рабочее напряжение 300 кВ, кратность увеличения до 6*10⁵, снимки фиксировались на цифровую камеру).

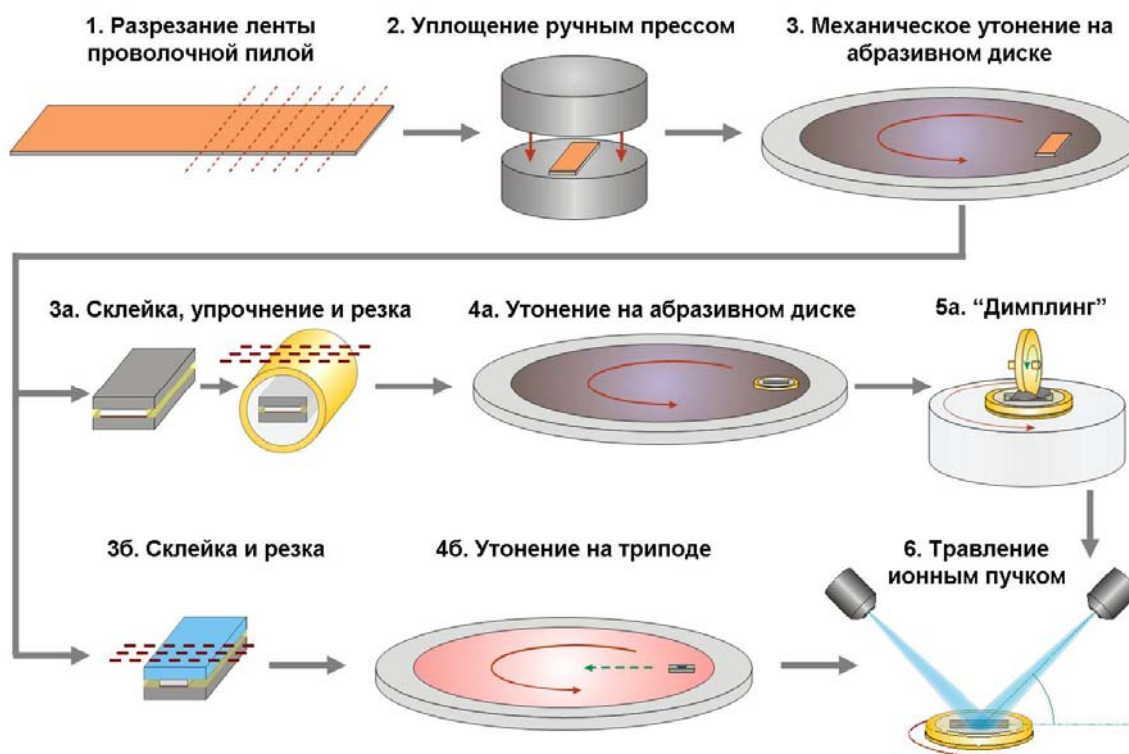


Рис. 1. Стадии приготовления образца поперечного сечения для ПЭМ.

Результаты работы и их обсуждение

Состав сплавов

Составы сплавов, из которых были изготовлены использованные в работе ленты, были известны заранее из навесок, бравшихся для выплавки сплава. Для ряда лент состав был проверен методом РСМА, расхождение результатов анализа и номинального содержания металлов в сплаве оказалось в пределах ошибки метода. Для тройного сплава Ni-Cr-W промышленного изготовления проверка была выполнена методом РСМА и методом индуктивно связанной плазмы с растворными стандартами. В дальнейшем состав этого сплава принимался на основании анализа методом индуктивно связанной плазмы – $Ni_{88,6}Cr_{9,2}W_{2,4}$.

При изучении сегрегационных явлений на поверхности подложки важно знать содержание серы в сплаве. Исходя из результатов анализа, можно сделать вывод, что в лентах из сплавов $Ni_{88,4}Cr_{9,2}W_{2,4}$ и $Ni_{95,1}W_{4,9}$ содержание составляет около 1 и 2 вес. ppm соответственно. В спецификации прибора Leco CS-400 указано, что статистически достоверные результаты по содержанию серы могут быть получены только при концентрациях, превышающих 4 вес. ppm. Таким образом, можно утверждать лишь то, что в наших образцах количество серы не превышает этих пределов. Как будет показано ниже, благодаря эффекту поверхностной сегрегации даже в этих малых количествах сера играет существенную роль при осаждении на металлическую подложку оксидных слоев.

Свойства сплавов с текстурой прокатки и отжига

Магнитные измерения

Температура Кюри (T_K) для традиционного сплава подложек $Ni_{95}W_5$, составляет 320 K (47°C), в то время как по нашим данным для сплава $Ni_{88,4}Cr_{9,2}W_{2,4}$ она составляет около 45 K (-228°C) (рис. 2б). Это подтверждает наш правильный выбор состава тройного сплава для подложки, не обладающего ферромагнетизмом при температуре эксплуатации ВТСП-материалов, что сводит к минимуму потери на перемагничивание. Можно видеть, что при уменьшении процентного содержания как Cr, так и W в сплавах, T_K увеличивается

(рис. 2б). Сопоставив результаты измерений с литературными данными (рис. 2а), мы видим, что точки, соответствующие сплавам $Ni_{89,4}Cr_{8,2}W_{2,4}$ и $Ni_{89,15}Cr_{9,2}W_{1,65}$, лежат на прямой $T_K = 77K (-196^\circ C)$, проведенной нами на основании данных о бинарных сплавах. Измеренная T_K для этих сплавов составила около 75 К, что свидетельствует о линейной зависимости T_K от содержания Cr и W в сплаве. Для расчета T_K тройных сплавов нами предложена следующая интерполяционная формула:

$$T_K, ^\circ C = 351 - 58,5 \cdot [W] - 50 \cdot [Cr] \quad (1)$$

Здесь и далее [Cr] и [W] – концентрации соответствующих металлов в сплаве в ат.%. Для сплавов со значениями T_K близкими к $-196^\circ C$ (температуре кипения жидкого азота), формула дает ошибку в пределах $10^\circ C$.

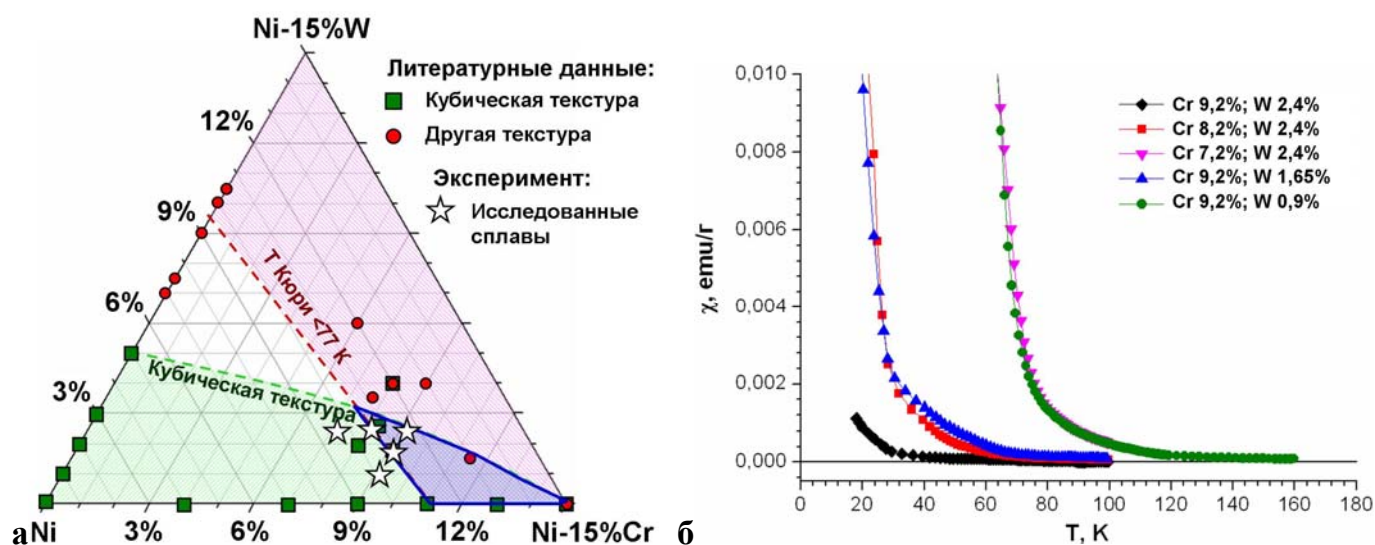


Рис. 2. а) Сопоставление данных измерений T_K с известными литературными данными о магнетизме и способности к образованию кубической текстуры в ГЦК сплавах Ni. б) Зависимость магнитной восприимчивости от температуры для ряда сплавов Ni-Cr-W.

Измерение КТР

При нанесении слоев на металлическую подложку и дальнейшей эксплуатации многослойных структур важно знать ее КТР, который существенно зависит от состава сплава. Для Ni и его сплавов КТР линейно возрастает с температурой. Систематическое исследование бинарных сплавов Ni-Cr и Ni-W показало, что легирование никеля вольфрамом значительно понижает КТР в интервале температур 20-800 $^\circ C$ (рис. 3а). Легирование никеля хромом приводит к понижению значения КТР при $T = 20^\circ C$ и, напротив, к увеличению при 800 $^\circ C$ (рис. 3б).

С использованием полученных экспериментальных данных, нами предложена формула, позволяющая приближенно вычислить среднее значение КТР в температурном интервале 20-800 $^\circ C$ для сплавов в системе Ni-Cr-W (в пределах исследованных составов):

$$КТР(20-800^\circ C), 10^{-6} ^\circ C^{-1} = 15,63 - 0,416 \cdot [W] - 0,0097 \cdot [Cr] \quad (2)$$

Сопоставление рассчитанных значений КТР для тройных сплавов Ni-Cr-W с измеренными величинами показывает, что средние значения КТР могут быть рассчитаны с погрешностью, не превышающей 6%. Для более точного расчета КТР следует учесть его зависимость от температуры. Для этого случая нами получено более сложное выражение

$$КТР, 10^{-6} ^\circ C^{-1} = 10,6 + [W] \cdot (T \cdot 8,5 \cdot 10^{-5} - 0,444) + [Cr] \cdot (T \cdot 36 \cdot 10^{-5} - 0,252) + T \cdot 6,82 \cdot 10^{-3} \quad (3)$$

Стандартная ошибка вычисления по этой формуле составляет 6,5%. Среднее значение КТР для ленты из сплава $Ni_{88,4}Cr_{9,2}W_{2,4}$ в интервале 20-800°C, рассчитанное по данным высокотемпературной рентгеновской дифракции, составило $14,1 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, в то время как по данным дилатометрии – $14,7 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$; расхождение составляет 4%.

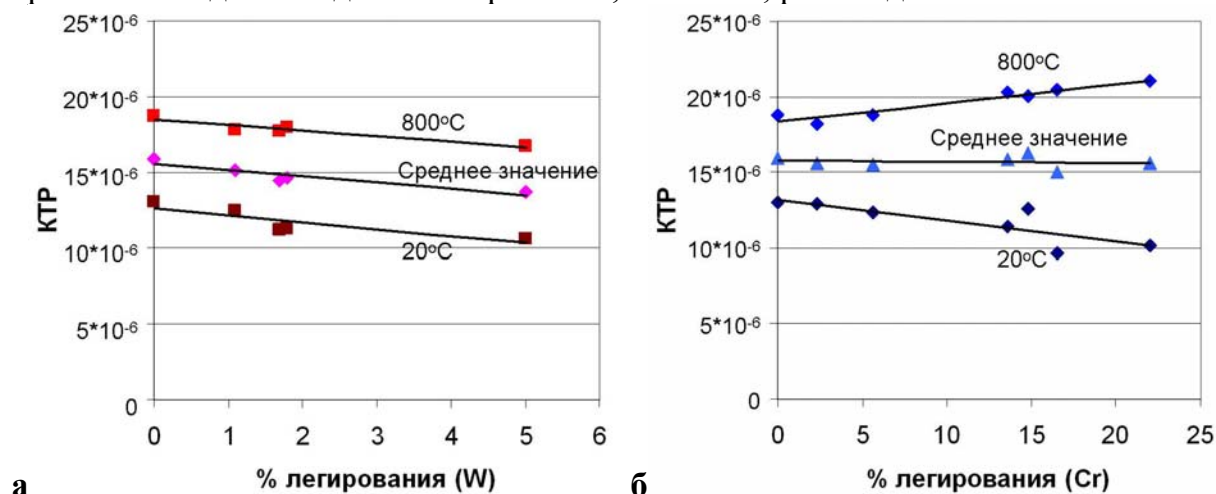


Рис. 3. Значения КТР для образцов из сплавов: а) Ni-W, б) Ni-Cr.

Формирование текстуры отжига в деформированных ГЦК сплавах никеля *Трансформация текстуры в процессе отжига*

В процессе отжига текстура, образованная в результате холодной прокатки сплава, трансформируется в текстуру отжига (рис. 4). Следует отметить, что до отжига в сплаве практически нет зерен, имеющих (100)[010] ориентацию (такую ориентацию имеют зерна в сплаве с кубической текстурой). Для формирования острой кубической текстуры в ленте, прокатанной на лабораторном стане, оказывалось достаточно отжига при 900-1000°C в течение часа. В то же время, лента, прокатанная на промышленном стане, после такого отжига формировала смешанную текстуру, непригодную для дальнейшего нанесения буферного слоя (рис. 4в).

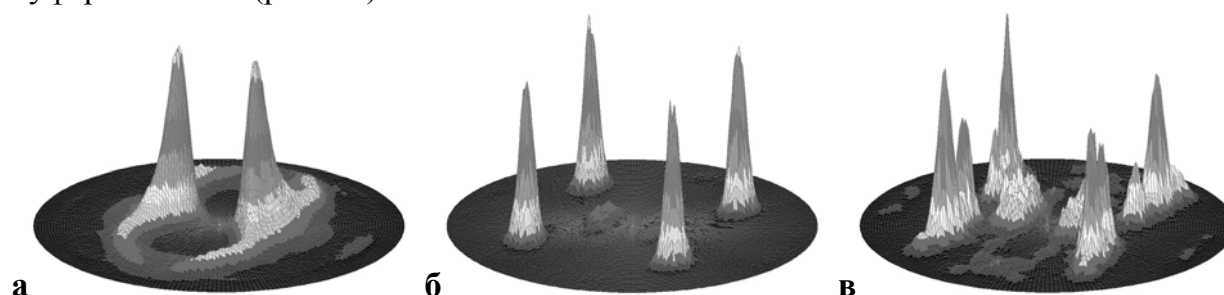


Рис. 4. Полусные фигуры рефлекса Ni(111) лент из сплава $Ni_{88,4}Cr_{9,2}W_{2,4}$: а) холоднокатаной, б) ленты с кубической текстурой отжига (лаб. прокатка), в) ленты со смешанной текстурой (пром. прокатка).

Метод высокотемпературной рентгеновской дифракции позволил проследить изменение интенсивностей рефлексов Ni (200), (220), (111) на θ - 2θ скане в ленте из сплава $Ni_{88,4}Cr_{9,2}W_{2,4}$ при политермическом отжиге образца (рис. 5а). На зависимости интенсивностей рефлексов от температуры (рис. 5б) можно выделить условно 3 зоны: 1) от комнатной температуры до 600-620°C, 2) 620-660°C, 3) выше 660°C. При достижении температуры $\sim 600^\circ\text{C}$ наблюдается начало резкого роста интенсивности рефлекса (200), что, видимо, соответствует формированию в ленте зародышей рекристаллизации. Зона 2 соответствует первичной рекристаллизации, при которой происходит рост зерен с

ориентацией (200)[200] с поглощением зерен всех остальных ориентаций. Этому отвечает рост интенсивности рефлекса (200) и уменьшение интенсивности всех остальных рефлексов. Зона 3 отвечает медленно протекающей собирательной рекристаллизации, при которой происходит рост или растворение зерен в зависимости от их размера и формы путем миграции высокоугловых границ. В зоне 1 наблюдается рост интенсивностей рефлексов (200) и (220) и некоторое уменьшение интенсивности (111). Исходя из этих наблюдений, при температуре ниже 600°C наблюдается собирательная полигонизация, при которой из ячеистой структуры холоднокатаного сплава формируется субзеренная структура. При этом происходит перераспределение дислокаций, стенки ячеек становятся тоньше и преобразуются в малоугловые границы, окаймляющие субзерна. При этом уменьшается объемная доля сильно деформированного сплава с хаотической ориентацией, что сопровождается увеличением остроты текстуры прокатки.

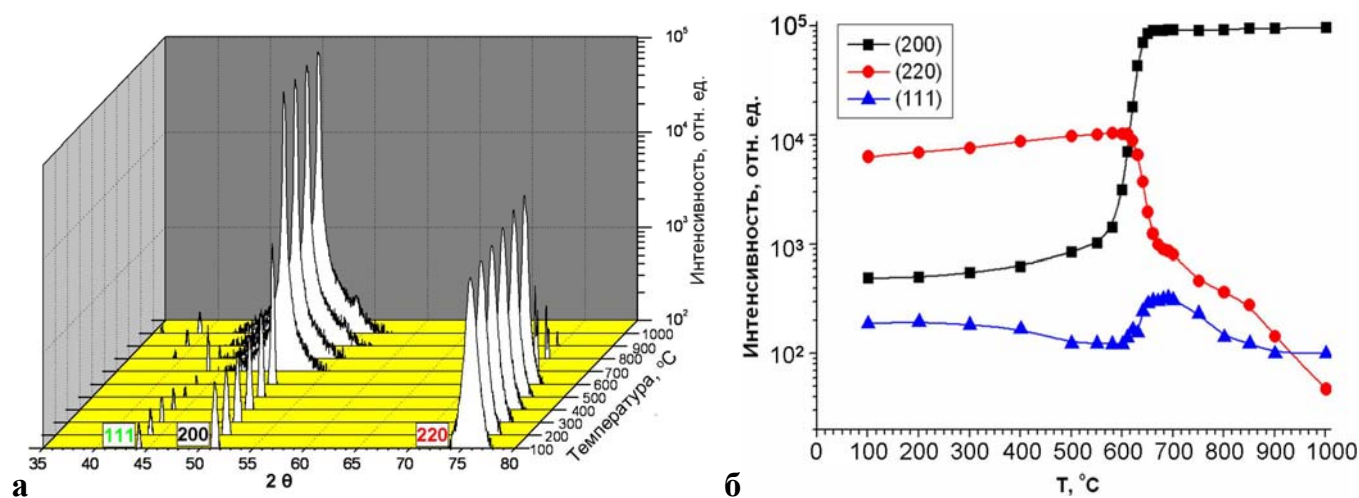


Рис. 5. Зависимость интенсивности рефлексов Ni от температуры при отжиге холоднокатаного сплава $Ni_{88,4}Cr_{9,2}W_{2,4}$ в высокотемпературной камере дифрактометра.

Тепловые эффекты при формировании текстуры отжига

Процессы релаксации напряжений и перераспределения дислокаций при отжиге понижают внутреннюю энергию сплава, накопленную в ходе холодной деформации, вследствие чего проходят с выделением тепла. Регистрируя тепловые эффекты этих процессов методом ДСК, мы имеем возможность систематически проследить зависимость температуры их протекания от состава сплава, условий деформации и т.д.

На рис. 6 приведена термограмма образца холоднокатаного сплава $Ni_{88,4}Cr_{9,2}W_{2,4}$ лабораторной прокатки, снятая на эталонном приборе. На кривой можно выделить два тепловых эффекта – при 400-600°C и при 680-800°C. Сопоставляя данные ДСК с данными высокотемпературной рентгеновской дифракции, мы можем сказать, что высокотемпературный эффект отвечает стадии рекристаллизации. Низкотемпературный

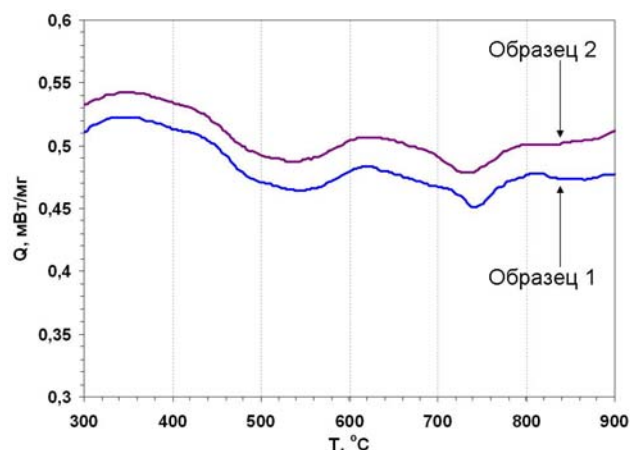


Рис. 6. Термограммы образцов холоднокатаной ленты из сплава $Ni_{88,4}Cr_{9,2}W_{2,4}$, скорость нагрева – 50 градусов в минуту.

эффект может быть отнесен к поверхностному окислению образца, возврату или полигонизации.

Специальными экспериментами нами было показано, что этот тепловой эффект не отвечает окислению образца. Мы полагаем, что он отвечает процессам возврата и полигонизации: при возврате происходит аннигиляция большого количества неравновесных точечных дефектов, порожденных при деформации, и это сопровождается выделением тепла. При полигонизации происходит перераспределение дислокаций под действием упругих полей в решетке, и напряжения, накопленные при деформации, частично релаксируют, что также сопровождается тепловыделением.

Из-за очень малой величины теплового эффекта, отвечающего рекристаллизации, существенный вклад в термограмму вносят шумы, вызванные несимметричностью температурного поля печи. Из-за этого профиль кривых ДСК может заметно различаться для различных опытов; однако эти различия касаются скорее формы пиков тепловых эффектов, а не их положения.

На рис. 7а приведены экспериментальные значения температур рекристаллизации для сплавов с близкими составами Ni – 5 ат.% Me (Me = Cr, V, W, Nb, сплошные кружки на графике) в зависимости от относительной разницы атомных радиусов Ni и легирующего металла. Температура рекристаллизации сплавов возрастает с ростом различия атомных радиусов, однако при переходе от W к Nb наблюдается нарушение зависимости. Причина этого следующая: предельный твердый раствор Nb в Ni содержит только 3% Nb; на том же рис. 7а приведены расчетные значения T рекристаллизации для составов Ni – 3 ат.% Me (пустые кружки); можно видеть, что эти значения закономерно возрастают в ряду Ni-Nb. Температура рекристаллизации сплава увеличивается с ростом разности атомных радиусов легирующего металла и никеля. На рис. 7б приведены результаты для ряда сплавов Ni-Cr и Ni-W. Можно видеть, что температура рекристаллизации возрастает с увеличением содержания легирующего металла в сплаве. В двух описанных закономерностях прослеживается аналогия с твердорастворным упрочнением сплавов. Чем сильнее отличаются радиусы Ni и легирующего металла, тем большее искажение создает атом этого металла в решетке сплава, что затрудняет движение дислокаций при рекристаллизации, также как при пластической деформации.

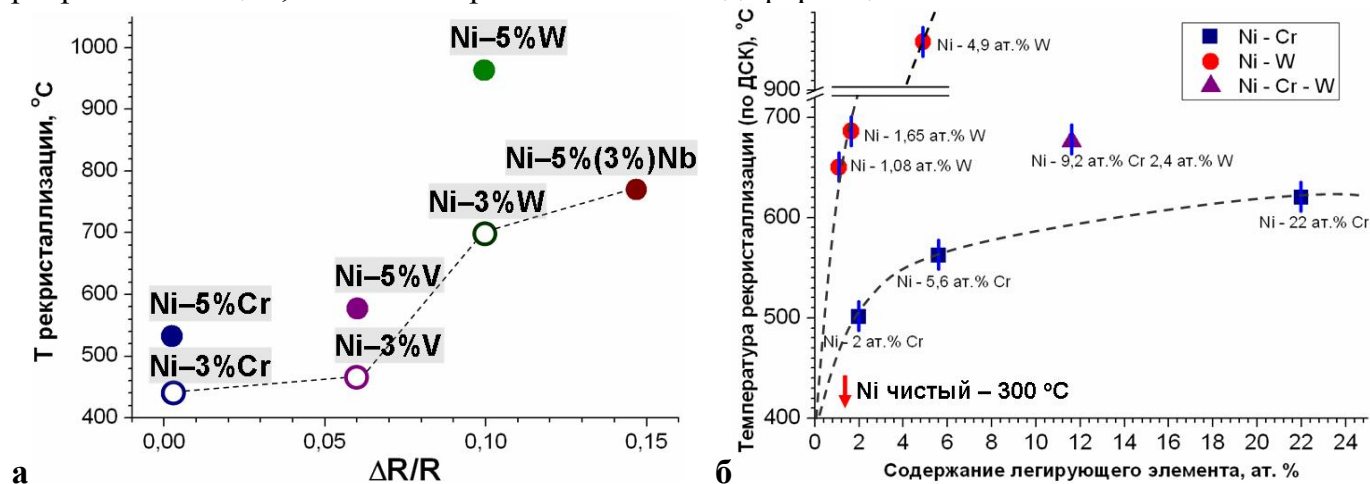


Рис. 7. а) Температура рекристаллизации (определенная из термограмм 50°С/мин.) для сплавов с близким содержанием Cr, V, Nb, W. б) Температура начала теплового эффекта рекристаллизации для сплавов Ni-Cr, Ni-W, Ni-Cr-W (определенная по термограммам 50°/мин.)

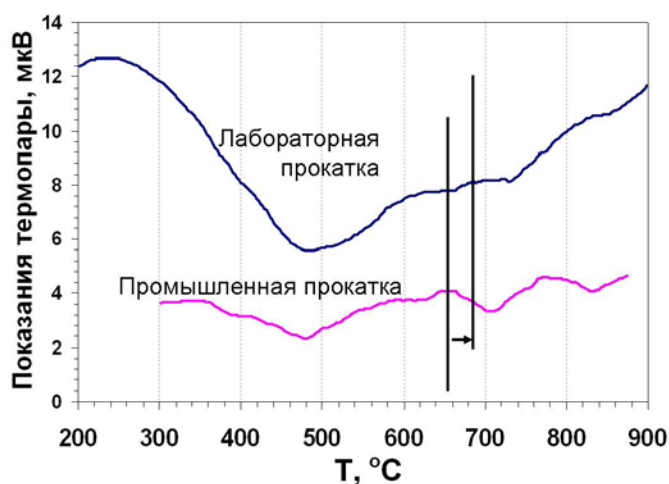
* При расчете T рекристаллизации чистого Ni принималась равной 300 °С.

Как было сказано выше, в работе были использованы ленты, прокатка которых осуществлялась на промышленном и лабораторном станах; условия прокатки приведены в табл. 1. Различие в условиях прокатки проявляется в микротвердости лент, которая для ленты лабораторной прокатки составляет $424(19) \text{ кг/мм}^2$, а после промышленной прокатки – $435(15) \text{ кг/мм}^2$, что вызвано более высокой степенью наклепа. На рис. 8 приведены термограммы лент сплава $\text{Ni}_{88,4}\text{Cr}_{9,2}\text{W}_{2,4}$ лабораторной и промышленной прокатки. Можно видеть, что в лентах промышленной прокатки рекристаллизация начинается приблизительно на 20°C раньше. Это связано, по всей видимости, с тем, что при более «жесткой» промышленной прокатке формируется и более неравновесное состояние деформированной решетки (возможен сдвиг по нескольким системам плоскостей скольжения) и, следовательно, запасенная в решетке энергия оказывается выше. Следовательно, выше оказывается и движущая сила рекристаллизации, которая в результате этого начинается при меньшей температуре.

Таблица 1. Параметры прокатки на разных станах.

Параметр прокатки	Лаб. стан	Пром. стан
Скорость	2 м/мин.	до 120 м/мин.
Дробность	60 проходов	35 проходов
Степень деформ.	98%	98,9%

Рис. 8. Термограммы для холоднокатаной ленты сплава $\text{Ni}_{88,4}\text{Cr}_{9,2}\text{W}_{2,4}$ прокатки ИФМ УрО РАН и ПЗПС, снятые при скорости нагрева 50°C/мин .



Отжиг для формирования кубической текстуры

Состояние деформированного сплава существенно влияет на формируемую в нем текстуру отжига. Чтобы сформировать кубическую текстуру в сплаве промышленной прокатки, мы приблизили его состояние к состоянию сплава лабораторной прокатки путем термообработки: в программу текстурообразующего отжига была введена низкотемпературная стадия, соответствующая температуре полигонизации. В процессе полигонизации в сильно деформированных участках сплава формируется субзеренная структура и снимается излишний наклеп, в результате чего характер движения дислокаций при рекристаллизации становится ближе к движению дислокаций в сплаве, подвергнутому деформации в менее жестком режиме. Усовершенствование режима отжига ленты промышленной прокатки из сплава $\text{Ni}_{88,4}\text{Cr}_{9,2}\text{W}_{2,4}$ позволило сформировать в ней кубическую текстуру (рис. 9).

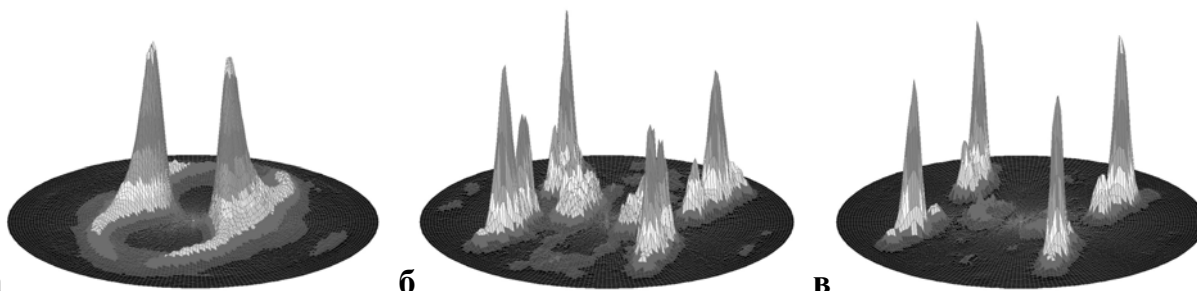


Рис. 9. Полусные фигуры рефлекса (111) для лент из сплава $Ni_{88,4}Cr_{9,2}W_{2,4}$: а) текстура деформации; б) текстура отжига при $900^{\circ}C$, 1,5 ч; в) текстура отжига по режиму: $600^{\circ}C$, 1 час \rightarrow $900^{\circ}C$, 50 мин; (все отжики в атмосфере водорода).

Исследование поверхности сплавов Ni с кубической текстурой.

Для эпитаксиального роста оксидных слоев на подложках из Ni сплавов, наряду с кубической текстурой последних чрезвычайно важную роль играет химический состав их поверхности. Для его контроля нами был использован ряд специализированных методов ее анализа.

На рис. 10а приведены данные об эволюции элементного состава поверхности (100) ленты $Ni_{95}W_5$ при проведении серии последовательных отжигов *in situ* в высоком вакууме. Видно, что при комнатной температуре основным элементом на поверхности является углерод. Эффективное снижение его концентрации начинается только при $600^{\circ}C$, и при температуре $900^{\circ}C$ она становится близкой к порогу обнаружения. Уменьшение поверхностной концентрации С имеет следствием рост концентрации основных матричных элементов – Ni и W. Концентрация кислорода менее значительна и также снижается с ростом температуры вплоть до предела обнаружения.

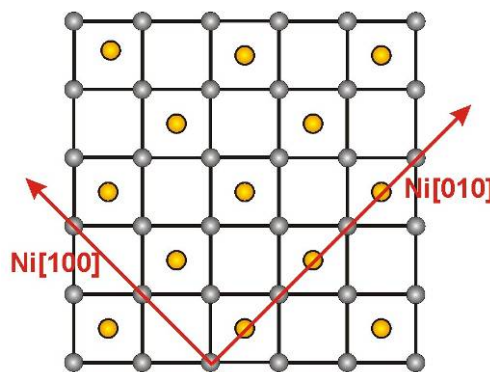
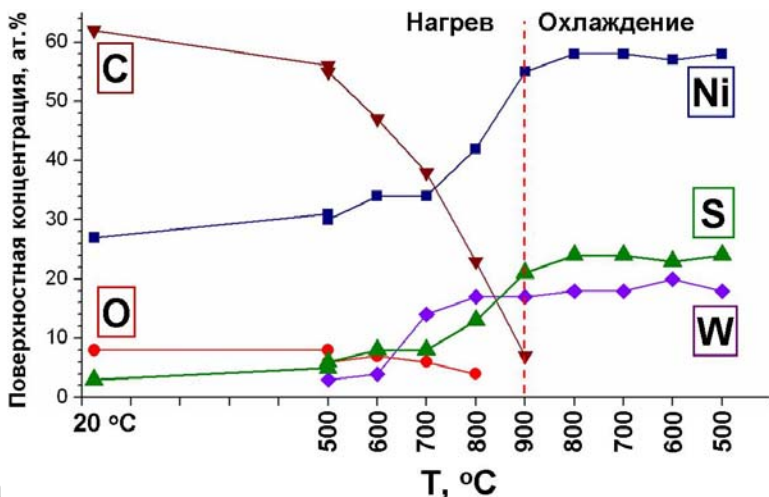


Рис. 10. а) Изменение химического состава поверхности ленты Ni-W с температурой по данным ОЭС. б) Схема сверхструктуры S $c(2 \times 2)$.

Изначально на поверхности образца присутствует сера, сегрегировавшая из объема сплава на поверхность за время текстурообразующего отжига. В процессе отжигов наблюдается дальнейшее обогащение поверхности серой; отношение поверхностной концентрации S к объемной достигает $5 \cdot 10^4$, что соответствует содержанию серы на поверхности 24 ат.%. Методом РФЭС было установлено, что сера присутствует на поверхности Ni сплавов в форме S^{2-} . По литературным данным сера формирует при этом на поверхности (100) Ni насыщенную сверхструктуру $c(2 \times 2)$ [4] (рис. 10б); как будет

показано в следующем разделе, формирование этой сверхструктуры чрезвычайно важно для осуществления эпитаксиального роста буферного слоя.

При сегрегации серы конкурируют кинетический и термодинамический факторы. С одной стороны, при повышении температуры сегрегация, как процесс диффузионный, существенно ускоряется; об этом свидетельствует повышение содержания серы на поверхности при повышении температуры последовательных 10-минутных отжигов. С другой стороны, с ростом температуры падает движущая сила сегрегации. Методом РФЭС было показано, что концентрация серы на поверхности биаксиально текстурированных лент $Ni_{95}W_5$ и $Ni_{94}Pd_6$, отожженных в водородсодержащей атмосфере в описанной выше установке при $700\text{ }^\circ\text{C}$ и $600\text{ }^\circ\text{C}$ по 2 часа, оказывалась заметно выше, чем после отжигов при $900\text{ }^\circ\text{C}$ и $1000\text{ }^\circ\text{C}$ по 1 часу. Кроме того, при температурах выше $1000\text{ }^\circ\text{C}$ в атмосфере водорода происходит частичное удаление серы с поверхности в виде H_2S . Таким образом, наиболее эффективное обогащение поверхности серой за счет сегрегации обеспечивается при кратковременном отжиге при $T \leq 900\text{ }^\circ\text{C}$ с медленным остыванием.

Совместным использованием методов РФЭС и ОСТР нами было показано, что, появляясь на поверхности сплавов $Ni_{95}W_5$ и $Ni_{88,4}Cr_{9,2}W_{2,4}$, сера замещает такие элементы, как Si и P. Эти элементы неизбежно присутствуют на поверхности подложки после важных этапов ее подготовки: Si попадает на поверхность при отжиге образцов в кварцевом реакторе за счет химического транспорта с его стенок, а P в форме фосфата остается на поверхности после электрополировки лент с электролитом H_3PO_4 . Добавляя в атмосферу отжига H_2S или пары элементарной серы в количестве 1 ppm или более, мы можем обеспечить адсорбцию серы на поверхности подложек. При этом замещение серой прочих элементов проходит быстрее, чем при ее сегрегации.

Следует отметить, что после отжигов образцов из сплавов $Ni_{95}W_5$ и $Ni_{88,4}Cr_{9,2}W_{2,4}$ при $p(O_2)$ меньше, чем давление диссоциации NiO , WO_3 и Cr_2O_3 , метод РФЭС также выявляет на их поверхности кислород, по-видимому, адсорбированный на поверхности после непродолжительного хранения на воздухе. В процессе отжига регистрируемое количество кислорода на поверхности металлических подложек снижается незначительно (для подложки $Ni_{95}W_5$ – всего на четверть). Однако значительно уменьшается число атомов Ni, W и S, химически с ним связанных (рис. 11). Можно видеть, что добавление в атмосферу отжига H_2S , способствующее адсорбции серы, приводит к более полному восстановлению поверхности, чем отжиг исходной ленты в чистом водороде.

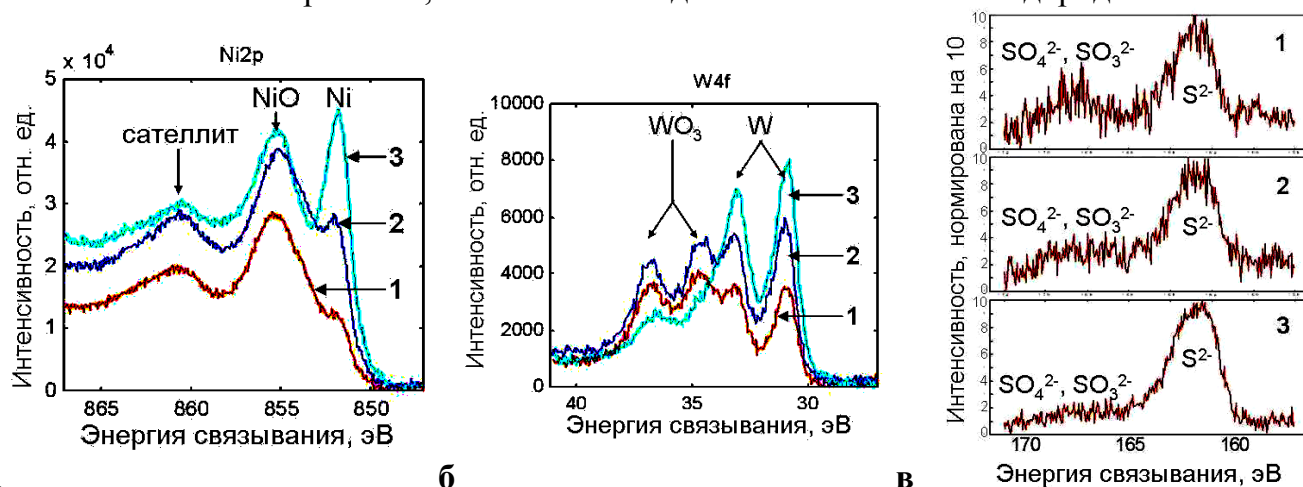


Рис. 11. Спектры РФЭС для трех образцов ленты из сплава $Ni_{95}W_5$ а) Пик Ni_{2p} , б) пик W_{4f} , в) пик S_{2p} с нормировкой интенсивности. Образцы: 1 – текстурообразующий отжиг; 2 – текст. отжиг + отжиг $900\text{ }^\circ\text{C}$, 10 мин. в H_2 ; 3 – текст. отжиг + отжиг при $900\text{ }^\circ\text{C}$, 10 мин. в $H_2 + H_2S$ (экспозиция 1100 Лэнгмюр).

Итак, с увеличением концентрации серы на поверхности наблюдается снижение концентрации других элементов. Подобные явления описаны в работе [5]. Причиной такой закономерности является высокая отрицательная свободная энергия образования сверхструктуры $c(2 \times 2)$ на поверхности (100) Ni, которую из-за ее прочности называют также поверхностным сульфидом. При температурах 20-900°C она оказывается чрезвычайно стабильной, вследствие чего сера вытесняет все прочие элементы с поверхности подложки.

Нанесение и исследование слоев MgO

Как было сказано выше, для получения высококачественного ВТСП-материала с использованием подхода RABiTS, необходимо нанести на биаксиально текстурированную металлическую подложку эпитаксиальный буферный слой. В случае MgO требуемая ориентация – это $MgO(100)[010]||Ni(100)[010]$. Возможность эпитаксии буферного слоя на подложке определяется химическим составом ее поверхности, который формируется в процессе термообработки подложки.

Зависимость текстуры слоя от условий обработки подложки

Текстура буферного слоя MgO, нанесенного на (100) поверхность подложек из Ni сплавов, прошедших текстурообразующий отжиг, но не прошедших дополнительной термообработки, была неприменима для дальнейшего нанесения сверхпроводящего слоя. На подложках из сплавов Ni-Cr, Ni-Cr-W и Ni-V была сформирована только слабая одноосная текстура (200), а на подложках Ni-W и Ni-Pd – слабая текстура $MgO(100)[011]||Ni(100)[010]$ (соотношение пик/фон < 5). Отметим, что Cr и V обладают большей склонностью к окислению, чем W, Ni и Pd. Ленты, содержащие Cr и V, по-видимому, в наибольшей степени подверглись поверхностному окислению.

Отжиг подложек перед нанесением в условиях, способствующих сегрегации серы, позволяет осадить на них слой MgO в ориентации $MgO(100)[010]||Ni(100)[010]$. При недостатке серы на поверхности подложки в слое MgO формируется текстура с разворотом на 45° относительно подложки ($MgO(100)[011]||Ni(100)[010]$) или смешанного типа ($(100)[010] + (100)[011]$) (рис. 12). Как уже было отмечено, скорость сегрегации существенно зависит от температуры, т.к. она является диффузионным процессом. Это может быть проиллюстрировано на следующем примере: в то время, как отжиг биаксиально текстурированных подложек при 800-900°C в течение 1-10 минут в токе H_2 с последующим медленным остыванием подложек позволял осадить на них буферный слой в ориентации куб-на-куб, отжиг в течение 10 мин. при температуре 700°C приводил к формированию текстуры

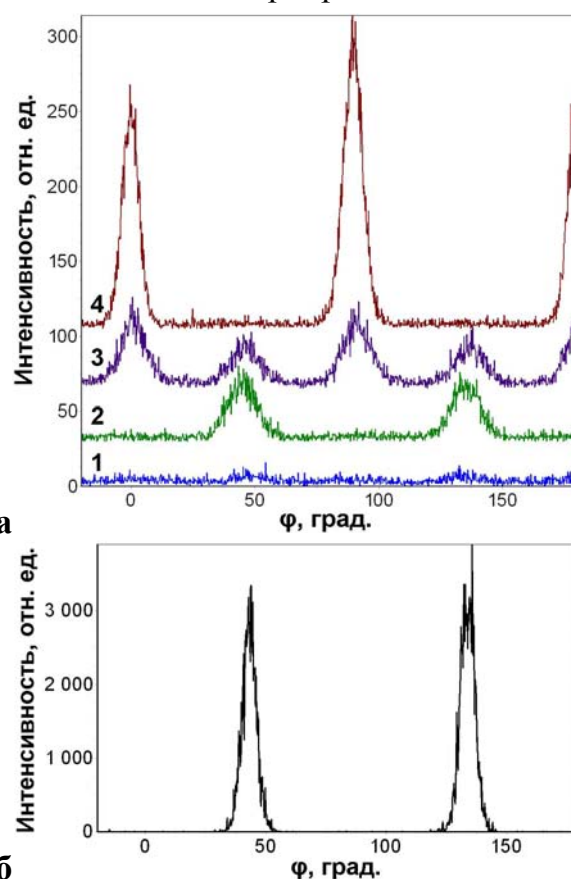


Рис. 12. а) ϕ -сканы (220) рефлекса MgO слоев с различной текстурой:

1. Нет биаксиальной текстуры;
 2. $MgO(100)[011]||Ni(100)[010]$;
 3. Текстура смешанного типа;
 4. $MgO(100)[010]||Ni(100)[010]$.
- б) ϕ -скан (111) рефлекса Ni в подложке

смешанного типа. Однако отжиг подложки при 700°C более 25 минут позволял осадить на ней слой MgO с биаксиальной текстурой (100)[010]. Очевидно, при 700°C процессы сегрегации серы и вытеснения примесей проходят медленнее, чем при 800 и 900°C, и для достижения результата необходимо увеличить время отжига.

Формирование на поверхности ленты сверхструктуры S c(2x2) может также осуществляться за счет адсорбции серы. Для этого в атмосферу отжига добавляли H₂S в количестве нескольких ppm. Было показано, что экспозиция подложек сероводороду 70-150 Лэнгмюр в процессе отжига при 900°C (10 мин.) увеличивает интенсивность и остроту кубической текстуры наносимых на них пленок MgO. Однако увеличение количества подаваемого в реактор H₂S, приводящее к большей экспозиции, приводит к формированию текстуры смешанного типа или развернутой под углом 45°. Из этого следует вывод, что избыток серы на поверхности (немонослойная адсорбция) негативно влияет на качество текстуры буферного слоя.

Для эпитаксии буферного слоя необходимо обеспечить структурное и химическое соответствие поверхности подложки и растущей пленки. Существует мнение [6], что сверхструктура серы c(2x2) на (100) поверхности Ni подложки обеспечивает соответствие поверхности металла оксидному слою, т.к. атомы серы по химической природе напоминают кислород. Как было сказано выше, до термообработки на поверхности подложки присутствуют хемосорбированные атомы других элементов – O, C, P, Si, которые неупорядоченно расположены на поверхности и препятствуют эпитаксиальному росту буферного слоя. При замещении поверхностных атомов серой и формировании сверхструктуры c(2x2) структура поверхности восстанавливается, и эпитаксия становится возможной. Таким образом, действие серы не сводится к формированию на поверхности подложки сверхструктуры, но она также вытесняет неупорядоченные поверхностные примеси.

Итак, были найдены условия термообработки подложек в лентопротяжном режиме, которые приводят к формированию кубической текстуры в осаждаемых на них слоях MgO. Такие слои были получены на подложках из сплавов Ni₉₅W₅, Ni₉₀Cr₁₀, Ni_{92,5}Pd₅W_{2,5} и на ленте из сплава Ni_{88,4}Cr_{9,2}W_{2,4}. Полуширины пиков на φ-сканах рефлекса MgO(220) в лучших образцах на подложке Ni₉₅W₅ составили 8-8,75°, а на подложке Ni_{88,4}Cr_{9,2}W_{2,4} – 11,4°.

Микроструктура слоев MgO

Как видно из изображения ПЭМ, кристаллиты в слое MgO имеют преимущественную ориентацию, т.к. все они имеют светлый контраст на изображении; их размер составляет от 50 до 150 нм (рис. 13). На карте распределения ориентаций, полученной методом дифракции отраженных электронов, можно выделить ориентационные домены размером ~30 мкм; разориентировка кристаллитов внутри домена составляет 3-5°, а максимальная разориентировка доменов между собой – 8°.

По данным растровой электронной микроскопии, размер зерна подложки из Ni сплавов после текстурообразующего отжига составляет от 10 до 30 мкм;

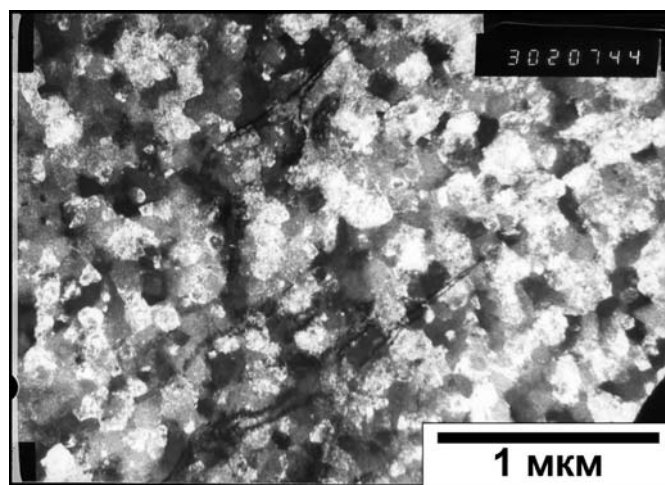


Рис. 13. Темнопольное ПЭМ изображение слоя MgO.

разориентация зерен в плоскости для подложки с острой кубической текстурой составляет около 7° (по данным рентгеновского ϕ -сканирования). Размер и форма областей с преимущественной ориентацией на картах ДОЭ сходны с размерами и формой зерен подложки на изображениях СЭМ. Судя по всему, один ориентационный домен соответствует одному зерну подложки, и его преимущественная ориентация определяется ориентацией нижележащего зерна подложки.

На рис.14 представлены 2 темнопольных изображения одной и той же области, полученные с использованием двух различных рефлексов электронной дифракции. Можно видеть, что кристаллиты с наклоненной ориентацией расположены вдоль границы пленки с подложкой, в то время как кристаллиты с ориентацией $\text{MgO}(200)\|\text{Ni}(200)$ имеют в большинстве своем обратно-трапециевидную форму, т.е. площадь их сечения плоскостью подложки увеличивается по мере роста пленки. Это согласуется с представлениями о том, что в оксидах со структурой каменной соли грань (100) обладает наименьшей энергией.

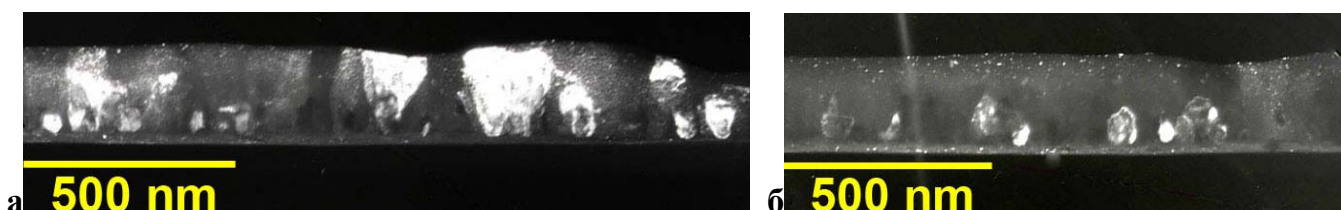


Рис. 14. Темнопольные изображения ПЭМ кристаллитов MgO , с ориентацией: а) плоскость (200) параллельна подложке, б) плоскость (200) наклонена относительно подложки на 63° .

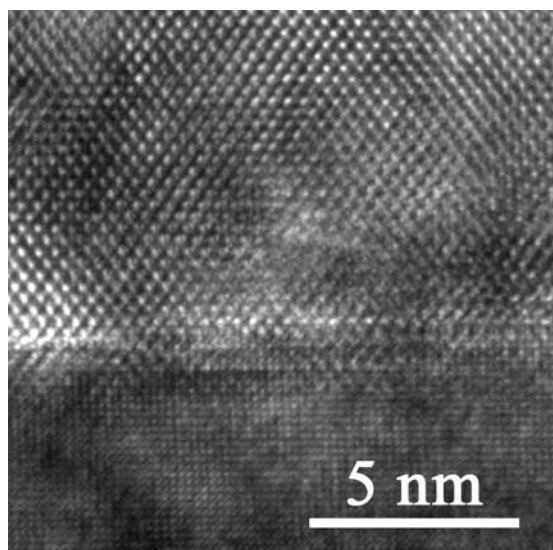
Нанесение и исследование слоев CeO_2

В слое CeO_2 , в отличие от MgO , кубическая текстура не может быть сформирована сразу после нанесения; по данным рентгеновской дифракции, в слое CeO_2 на подложках из сплавов Ni_{95}W_5 и $\text{Ni}_{88,4}\text{Cr}_{9,2}\text{W}_{2,4}$ помимо ориентации (100) присутствуют ориентации (111), (110) и (311). Однако после отжига образца ленты Ni_{95}W_5 с буферным слоем CeO_2 при $T=1000^\circ\text{C}$ в слое формировалась кубическая текстура (100). После аналогичного отжига буферного слоя на ленте из сплава $\text{Ni}_{88,4}\text{Cr}_{9,2}\text{W}_{2,4}$ в нем не формируется биаксиальной текстуры, а, напротив, появляется новая фаза (или фазы), которую нам не удалось однозначно идентифицировать с использованием имеющейся базы данных. С наибольшей степенью достоверности эту фазу можно описать как кислород-дефицитный оксид церия Ce_6O_{11} . Этот факт побудил нас провести подробные исследования интерфейса CeO_2 с кубически текстурированными подложками из сплавов Ni_{95}W_5 и $\text{Ni}_{88,4}\text{Cr}_{9,2}\text{W}_{2,4}$ методом просвечивающей электронной микроскопии.

CeO_2 на Ni_{95}W_5

Микроструктура слоя CeO_2 с кубической текстурой напоминает колончатую микроструктуру слоя MgO . Рефлексы на картине электронной дифракции были проиндексированы как принадлежащие CeO_2 и Ni в эпитаксиальном соотношении $\text{Ni}(200)[020]\|\text{CeO}_2(200)[022]$. Из изображения высокого разрешения видно (рис. 15), что в области интерфейса присутствуют только 2 фазы – фаза пленки и фаза подложки. Фурье-образы области подложки и пленки говорят о том же и практически совпадают с картинками электронной дифракции. Сопоставление измеренных параметров решеток пленки и подложки подтверждает, что слой CeO_2 растет на Ni_{95}W_5 с поворотом на 45° .

Рис. 15. Изображение электронной микроскопии высокого разрешения интерфейса $\text{CeO}_2/\text{Ni}_{95}\text{W}_5$.



CeO_2 на $\text{Ni}_{88,4}\text{Cr}_{9,2}\text{W}_{2,4}$

На дифракционной картине слоя CeO_2 на подложке $\text{Ni}_{88,4}\text{Cr}_{9,2}\text{W}_{2,4}$ можно выделить две системы рефлексов, соответствующих ГЦК решеткам с параметрами 3,48 Å и 4,18 Å, которые, судя по всему, отвечают сплаву подложки и NiO соответственно. Также на электронограмме присутствует кольцо вокруг нулевого рефлекса, соответствующее семейству плоскостей с $d = 3,15$ Å, отвечающее плоскостям (111) неориентированного CeO_2 .

Темнопольный режим съемки позволил получить отдельные изображения подложки и присутствующих на ней слоев (рис. 16). Слой NiO расположен посередине между неориентированным слоем CeO_2 и текстурированной подложкой.

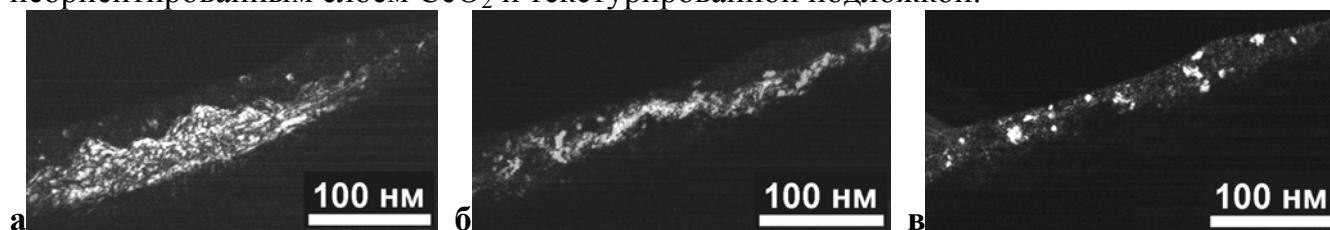


Рис. 16. Темнопольные изображения поперечного сечения слоя CeO_2 на подложке $\text{Ni}_{88,4}\text{Cr}_{9,2}\text{W}_{2,4}$: а) подложка, б) NiO, в) CeO_2 .

При рассмотрении изображения высокого разрешения поперечного сечения слоя CeO_2 на подложке $\text{Ni}_{88,4}\text{Cr}_{9,2}\text{W}_{2,4}$ (рис. 17) были обнаружены области слоя, межплоскостное расстояние в которых отвечает фазам CeO_2 , NiO и $\text{Ni}_{88,4}\text{Cr}_{9,2}\text{W}_{2,4}$. Можно видеть, что слой NiO растет на подложке эпитаксиально. Результаты электронной микроскопии высокого разрешения согласуются с результатами темнопольной ПЭМ микроскопии и электронной дифракции.

Окисление сплава подложки может происходить вследствие потери кислорода оксидом церия с формированием кислород-дефицитного соединения $\text{CeO}_{1,714}$ [7]. В соответствии с термодинамическими данными [3], при этом должен формироваться Cr_2O_3 , который обнаружен не был. В этой связи образование NiO выглядит парадоксально. Однако, в соответствии с теорией окисления Ni-Cr сплавов Данкова, на начальных стадиях окисления подобных сплавов формируется именно NiO [8]. Кроме того, формирующийся Cr_2O_3 может тут же растворяться в CeO_2 , имеющем структуру флюорита; при этом на интерфейсе следует ожидать образования именно NiO.

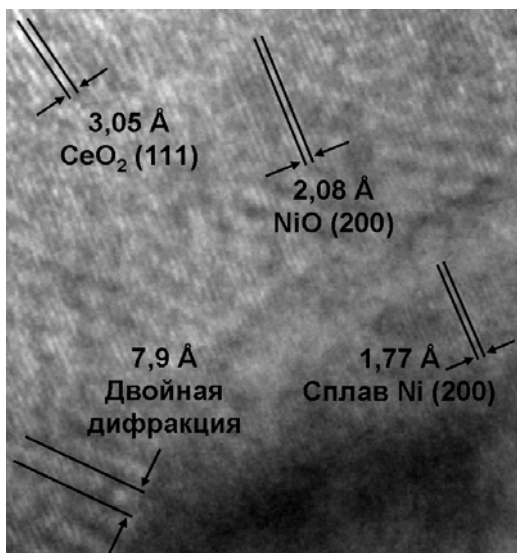


Рис. 17. Различные семейства плоскостей на изображении высокого разрешения поперечного сечения слоя CeO_2 на подложке $\text{Ni}_{88,4}\text{Cr}_{9,2}\text{W}_{2,4}$.

ВЫВОДЫ

1. Методом ДСК показано, что температура рекристаллизации сильно деформированных ГЦК сплавов на основе Ni увеличивается с ростом концентрации легирующего металла и его радиуса в ряду Cr-V-W-Nb.
Удельные величины $\Delta T_{\text{рекр.}}$ на 1 ат.% легирующего металла, составляют: Cr – 52° , V – 66° , W – 130° , Nb – 157° .
2. Показано значение стадии полигонизации при отжиге деформированных ГЦК сплавов Ni на формирование в них кубической текстуры отжига. Продолжительный отжиг на этапе полигонизации (600°C для сплава $\text{Ni}_{88,4}\text{Cr}_{9,2}\text{W}_{2,4}$) способствует повышению показателей, характеризующих остроту кубической текстуры.
3. Определены значения КТР и температур Кюри тройных сплавов в системе Ni-Cr-W. Показано, что КТР и температура Кюри сплавов в системе Ni-Cr-W линейно зависят от содержания легирующих металлов. Значения этих характеристик для тройных сплавов могут быть получены интерполяцией данных для бинарных сплавов.
4. С применением методов РФЭС и ОЭС установлено многократное увеличение поверхностной концентрации примесей серы в текстурированных сплавах Ni при отжигах в восстановительной атмосфере и $T=600-900^\circ\text{C}$. Отношение поверхностной концентрации S к объемной может достигать $5 \cdot 10^4$.
5. Показано, что поверхностная сегрегация и адсорбция серы способствует устранению с поверхности никелевых сплавов примесей C, O, Si и P.
6. Показано, что текстура буферных слоев MgO, полученных на текстурированных лентах из сплавов Ni-W, Ni-Cr, Ni-Cr-W и др., находится в сильной зависимости от условий проведения сегрегационного или адсорбционного отжига. Для получения текстуры $\text{MgO}(100)[010] \parallel \text{Ni}(100)[010]$ с ПШПВ пика на ф-скане менее 10° необходимы условия, обеспечивающие оптимальную поверхностную концентрацию атомов серы (~ 25 ат.% по данным Оже-спектроскопии).
7. Методами ПЭМ, ПМВР и электронографии изучены особенности роста буферных слоев MgO и CeO_2 на металлических подложках. Установлено, что зародышевые кристаллиты MgO формируют колонии с преимущественной ориентацией, определяемой состоянием поверхности нижележащего зерна подложки, а при дальнейшем нарастании пленки доминирует ориентация [100]. Показано, что смешанная текстура слоя CeO_2 , получающаяся при его росте из газовой фазы, может быть трансформирована в кубическую текстуру $\text{CeO}_2(100)[011] \parallel \text{Ni}(100)[010]$ путем рекристаллизационного отжига. При отжиге наблюдается взаимодействие слоя CeO_2 с подложкой из сплава $\text{Ni}_{88,4}\text{Cr}_{9,2}\text{W}_{2,4}$, в результате чего формируется слой NiO.

СПИСОК ЦИТИРОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] A. Goyal, D. P. Norton, J. D. Budai, M. Paranthaman, E. D. Specht, D. M. Kroeger, et al, Appl. Phys. Lett., 69, 1996, pp. 1795-1797.
- [2] H. Hilgenkamp, J. Mannhart, Reviews of Modern Physics, vol. 74, 2002, pp. 485-549.
- [3] H.J.T. Ellingham, J. Soc. Chem. Ind. (London), 63 (125), 1944.
- [4] J.E. Demuth, D.W. Jespen, P.M. Markus, Phys. Rev. Lett. 32 (21), 1974, pp. 1182-1185.
- [5] Н. Р. Галль, Е. В. Рутьков, А. Я. Тонтегоде, Рос. хим. ж. 47 (26), 2003, сс. 13-22.
- [6] C. Cantoni, D.K. Christen, R. Feenstra, D.P. Norton, A. Goyal, G.W. Ownby, D.M. Zehner, Appl. Phys. Lett. 79, 2001, pp. 3077-3079.
- [7] Ю.Д. Третьяков, “Химия нестехиометрических окислов”, Изд. МГУ, 1974, 363 с.
- [8] Д.В. Игнатов, Р.Д. Шамгунова, “О механизме окисления сплавов на основе никеля и хрома”, Издательство АН СССР, М. 1960, 107 с.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. *Бледнов А.В., Бойцова О.В., Досовицкий Г.А., Маркелов А.В.*, “Нанотехнологические подходы в производстве сверхпроводящих материалов II-го поколения”, Международный конкурс научных работ молодых ученых в области нанотехнологий в рамках Международного Форума по Нанотехнологиям. Москва, Россия, 3-5 декабря 2008 г.
2. *Досовицкий Г.А., Мудрецова С.Н., Родионов Д.П., Муйдинов Р.Ю., Горбенко О.Ю., Гаршев А.В., Эйюди Д., Самойленков С.В., Кауль А.Р.*, “Исследование закономерностей формирования текстуры в лентах из Ni сплавов и наносимых на них эпитаксиальных оксидных слоях”, Первая международная конференция Функциональные Наноматериалы и Высокочистые Вещества. Суздаль, Россия, 29 сентября-3 октября, 2008 г.
3. *I.V. Gervasyeva, D.P. Rodionov, Yu.V. Khlebnikova, G.A. Dosovitskii, A.R. Kaul*, “Cube Texture Formation in Ni - Pd and Ni - Pd - W Alloys for HTS Tapes”, Ceramic Transactions, Proc. of the 15th Int. Conf. on Textures of Materials, 201(5), 2008, pp. 23-34.
4. *O. Stadel, R. Muydinov, H. Keune, J. Schmidt, A. Blednov, G. Dosovitsky, S. Samoilenkov, O. Gorbenko, A. Kaul, G. Kotzyba, R. Nast, W. Goldacker*, “MOCVD of Coated Conductors on RABiTS”, Journal of Physics: Conference Series, 97, 2008, pp. 1-6.
5. *И.В. Гервасьева, Д.П. Родионов, Ю.В. Хлебникова, Н.Ф. Вильданова, А.С. Штырлов, А.Р. Кауль, Г.А. Досовицкий*, “Образование кубической текстуры в сплавах никеля с палладием для эпитаксиальных подложек ленточных высокотемпературных сверхпроводников”, Физика металлов и металловедение, 103(6), 2007, сс. 633-641.
6. *Oliver Stadel, Ruslan Muydinov, Jurgen Schmidt, Hartmut Keune, Georg Wahl, Sergej Samoilenkov, Andrej Blednov, Georgy Dosovitskiy, Oleg Gorbenko, Andrey Kaul*, “A Reel to Reel MOCVD process for Coated Conductors”, Regensburg 2007, Section Low Temperature Physics, Symposium “Coated HTS Conductors”. Regensburg, Germany, 26-30 March 2007.
7. *В.М. Счастливецев, И.В. Гервасьева, Д.П. Родионов, Ю.В. Хлебникова, Г.А. Досовицкий, А.В. Бледнов, О.Ю. Горбенко, А.Р. Кауль, М.Н. Сивков, А.С. Штырлов*, “Ленточные эпитаксиальные подложки из сплавов Ni-Pd и Ni-W-Pd для высокотемпературных сверхпроводников второго поколения”, Доклады Академии Наук, 412(3), 2007, сс. 361-365.

8. *Г.А. Досовицкий, А.В. Бледнов, Д.П. Родионов, Ю.В. Хлебникова, С.В. Самойленков, А.Р. Кауль*, “Поверхностная микросегрегация в сплавах на основе Ni и ее роль в технологии ВТСП-материалов 2-го поколения”, МАЯТ-ОФИЭ-2006. Туапсе, Россия, 3-7 октября 2006 г.
9. *А.В. Бледнов, Г.А. Досовицкий, Д.П. Родионов, Ю.В. Хлебникова, С.В. Самойленков, О.Ю. Горбенко*, “Процессы окисления и морфология поверхности биаксиально текстурированных металлических лент для кабелей ВТСП 2-го поколения ”, МАЯТ-ОФИЭ-2006. Туапсе, Россия, 3-7 октября 2006 г.
10. *Бледнов А.В., Досовицкий Г.А.*, “Технология получения токонесущих элементов на основе ВТСП-материалов: химия наноразмерных приповерхностных слоев текстурированных подложек”, конференция в рамках всероссийского конкурса инновационных проектов “Индустрия наносистем и материалы”. Зеленоград, Россия, 26-29 октября 2006 г.
11. *А.Р. Кауль, О.Ю. Горбенко, С.В. Самойленков, И.Е.Корсаков, А.В. Бледнов, Г.А. Досовицкий и пр.*, “Разработка сверхпроводящих кабелей второго поколения на основе ВТСП”, Научная конференция института сверхпроводимости и физики твердого тела. Москва, Россия, 11-13 апреля 2006 г.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает благодарность всем, кто помогал в выполнении диссертационной работы, в частности: д.ф.-м.н. Дмитрию Петровичу Родионову (прокатка лент), к.х.н. Светлане Николаевне Мудрецовой (ДСК), к.х.н. Сергею Николаевичу Нестеренко (выплавка сплавов), к.х.н. Александру Валерьевичу Кнотько (рецензирование работы), к.х.н. Ларисе Васильевне Молчановой (измерения микротвердости), др. Анхелю Барранко (РФЭС), к. ф.-м.н. Василию Львовичу Свечникову и к.ф.-м.н. Валентину Григорьевичу Еременко (за ценные советы по подготовке образцов ПЭМ), Лидии Васильевне Уланской (анализ содержания серы), к.х.н. Алексею Викторовичу Гаршеву (высокотемпературная рентгеновская дифракция), Михаилу Усику (Оже-электронная спектроскопия), Вере Неудачиной (обсуждение данных РФЭС), Артему Иржаку (FIB), Александру Васильеву (измерения температуры Кюри), к.х.н. Андрею Анатольевичу Елисееву и к.х.н. Екатерине Анатольевне Бухтояровой (ICP), Николаю Тихонову (прецизионная дилатометрия).

Автор выражает искреннюю благодарность коллегам из Института технологии поверхности в г. Брауншвейг: к.х.н. Руслану Юрьевичу Муйдинову, др. Оливеру Штаделю, Хартмуту Койне, Томасу Стаху за помощь в проведении экспериментов на протяжении пребывания в Германии (нанесение слоев MgO, рентгеновская дифракция, РФЭС); сотрудникам Лаборатории физики материалов в г. Пуатье: профессору Ролли Габорье, Бертрану Лакруа, др. Доминику Эйиди, др. Фабьену Памье, профессору Тьерри Жирардо, др. Люку Пишону за помощь в проведении экспериментов на протяжении пребывания во Франции (ПЭМ, РФЭС, ОСТР).

Автор признателен компании СуперОкс за финансовую поддержку работы и предоставление оборудования.

Автор выражает огромную благодарность коллективу лаборатории Химии координационных соединений, в особенности к.х.н. Сергею Владимировичу Самойленкову, к.х.н. Игорю Евгеньевичу Корсакову, к.х.н. Вадиму Анатольевичу Амеличеву, к.х.н. Оксане Вячеславовне Котовой, аспирантам Андрею Бледнову и Ольге Бойцовой, а также коллегам по аспирантуре Кириллу Напольскому и Сергею Гутникову (за плодотворные дискуссии и помощь в экспериментах).

Отдельная благодарность безвременно покинувшему нас д.х.н. Олегу Юрьевичу Горбенко за ценные и точные советы и помощь в проведении экспериментов (ДОЭ, СЭМ, РСМА).

Большое спасибо научному руководителю, профессору Андрею Рафаиловичу Каулю, без которого эта работа никогда бы не состоялась.

Автор выражает сердечную благодарность родителям и любимой девушке за поддержку и понимание на протяжении всей работы.