

1. НАЗВАНИЕ: Создание тонкопленочных нанокompозитов ВТСП с усиленной токонесущей способностью

2. СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРЕ:

Ф.И.О.: Бойцова Ольга Владимировна

Место учебы: аспирант, Факультет наук о материалах, МГУ им. М.В. Ломоносова

Специализация: химия твердого тела, тонкие пленки

Научный руководитель: проф., д.х.н. Кауль Андрей Рафаилович

Место работы руководителя: Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова

Должность: Заведующий лабораторией химии координационных соединений

3. АННОТАЦИЯ НАУЧНАЯ:

Проект направлен на развитие новых технологических подходов, улучшающих критический ток в материалах на основе ВТСП и его устойчивость. Эта проблема чрезвычайно актуальна в связи с разработкой для множественных электротехнических приложений т.н. сверхпроводящих материалов второго поколения - металлических лент с эпитаксиальным слоем ВТСП. План работы предусматривает направленный синтез пленочных композитов ВТСП/нановключение с повышенной токонесущей способностью

4. АННОТАЦИЯ ДЛЯ НЕСПЕЦИАЛИСТОВ:

Материалы, получившие название ВТСП-проводов второго поколения, целиком основанные на тонких пленках, представляют огромный интерес для электротехники и электроэнергетики, поскольку уже доказали свою эффективность при передаче электроэнергии, при создании моторов, генераторов и другого электротехнического оборудования. Проект направлен на усовершенствование токонесущего слоя за счет введения высокодисперсных включений – усиление его функциональных свойств и повышение эффективности работы во внешних магнитных полях.

5. АКТУАЛЬНОСТЬ, НОВИЗНА, ТЕКУЩЕЕ СОСТОЯНИЕ:

Важность исследования, запланированного данным проектом, становится очевидной, если учесть чрезвычайный научный и практический интерес, который вызывают, т.н. сверхпроводящие материалы второго поколения (2G HTSC). Они представляют собой многослойные тонкопленочные конструкции, содержащие слой ВТСП семейства $R\text{BaCuO}$, нанесенные на тонкие (около 50-80 мкм) металлические ленты. Материаловедение 2G HTSC развивается необычайно быстрыми темпами в США, Европейских странах, Японии. Ожидается, что в самые ближайшие годы эти материалы станут не только коммерческим продуктом, но и полностью вытеснят сверхпроводящие материалы 1-го поколения (Bi- ВТСП в серебряной оболочке). Для большей части практических применений требуются сверхпроводящие ленты, обладающие высоким критическим током (более 200 А на 1см ширины ленты) в магнитном поле порядка 1-3Т. Это условие может быть удовлетворено, если слой сверхпроводника при толщине не менее 1 мкм будет обладать критической плотностью тока, превышающей 10^6 A/cm^2 . Попытки увеличения толщины сверхпроводящего слоя наталкиваются на уменьшение плотности критического тока, которое имеет фундаментальную природу: по мере удаления от поверхности подложки происходит релаксация упругих напряжений в пленке и уменьшение концентрации центров пиннинга вихрей Абрикосова (можно

считать доказанным, что такими центрами являются дислокации несоответствия на границе пленки и подложки.) Введение в пленки сверхпроводника дополнительных когерентных границ с несверхпроводящими включениями, не нарушающими эпитаксиального характера пленки, должно приводить к росту концентрации дислокаций несоответствия и росту критического тока пленок. В мировой литературе имеются немногочисленные работы, подтверждающие это предположение, однако систематических исследований роли несверхпроводящих эпитаксиальных включений в пленках нет.

Результаты, полученные по проекту будут, безусловно, соответствовать самому передовому мировому уровню разработок в этой области, поскольку запланированные систематические исследования должны выявить роль размера и концентрации включений, величины рассогласования параметров элементарных ячеек на границе ВТСП/включение, выявить спектр новых фаз, пригодных для усиления пиннинга. Это позволяет утверждать, что результаты проекта будут замечены международным научным сообществом, разрабатывающим новые сверхпроводящие материалы.

Немаловажно также, что для организации пилотного производства (и даже производства в более значительных масштабах) кабелей 2-го поколения нет необходимости привлекать большие производственные мощности: установки для производства металлической основы кабелей и установки для нанесения покрытий невелики и за счет обязательной в данном случае непрерывности процесса способны удовлетворить спрос разработчиков электротехнического оборудования, даже будучи созданными в единичном количестве. Поэтому запланированная нами работа принесет не только новое фундаментальное знание, но и реально приблизит момент технологической реализации и применения сверхпроводящих материалов 2-го поколения

6. ЦЕЛИ, ОБЪЕКТЫ, ЗАДАЧИ

Целью данного проекта является разработка длинномерных сверхпроводящих токонесущих конструкций с высокой плотностью критического тока. Такие конструкции представляют собой тонкие эпитаксиальные плёнки сверхпроводника семейства $R\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, нанесённого через промежуточный оксидный слой на металлическую ленту. Для большинства областей применения сверхпроводящих токонесущих линий требуется высокий уровень критического тока порядка 200 А в магнитных полях 1-3 Т. Это означает, что сверхпроводящая плёнка толщиной около 1 мкм должна обладать плотностью критического тока порядка 10^5 А/см². Однако попытки увеличения толщины плёнки приводят к релаксации напряжений в ней, что влечёт за собой уменьшение эффективности пиннинга магнитных вихрей и, как следствие, уменьшение плотности критического тока с толщиной.

Основной задачей данного проекта является повышение плотности критического тока в тонких сверхпроводящих плёнках с помощью создания дополнительных искусственных центров пиннинга магнитных вихрей. В качестве основного типа центров пиннинга в тонких эпитаксиальных плёнках выступают дислокации несоответствия, образующиеся на интерфейсе плёнка – подложка. Поэтому введение в сверхпроводящий слой дополнительных когерентных границ должно увеличить концентрацию центров пиннинга и плотность критического тока. При этом сохраняется общий эпитаксиальный характер роста плёнки. Имеющиеся немногочисленные литературные данные подтверждают это предположение, однако систематические исследования в этом направлении отсутствуют. В рамках данного проекта планируется исследовать влияние химической природы фаз,

внедряемых в слой сверхпроводника, и характер распределения внедрений на величину критического тока.

В качестве включений будут опробованы оксиды RE_2O_3 с кубической структурой С-типа и их взаимные твердые растворы, а также перовскитоподобные несверхпроводящие оксидные соединения цирконата и церата бария.

Тонкопленочные композиты будут получены методом химического осаждения из газовой фазы. В качестве летучих соединений будут использованы бета-дикетонаты металлов-компонентов ВТСП и внедряемых примесных фаз. Этот метод позволит реализовать как однородное введение островков пиннингующих фаз, так и их слоистое распределение в матрице ВТСП-слоя.

Качество получаемых плёнок, их фазовый и элементный состав будет контролироваться методами рентгенофазового анализа и локальной рентгеноспектрального микроанализа. Необходимым условием высокого уровня плотности критического тока является наличие кубической текстуры в получаемых тонких плёнках. Текстурированность получаемых плёнок будет охарактеризована с помощью полюсных фигур и построения карт распределения ориентаций зёрен методом дифракции обратно-рассеянных электронов.

Основными методами регистрации и контроля качества сверхпроводящих свойств получаемых тонких плёнок будут резистивные и магнитные измерения температур перехода в сверхпроводящее состояние и плотности критического тока в различных магнитных полях.

7. ВВЕДЕНИЕ:

Эффективность и конкурентоспособность электропроизводящих и электропотребляющих отраслей промышленности и транспорта, медицины, научных исследований, специальной техники, снижение вредного воздействия энергетики на окружающую среду во многом определяется уровнем разработок в области сверхпроводниковых технологий. Это утверждение справедливо для любых промышленно развитых стран, включая Россию.

К ключевым направлениям современных разработок в области материалов для электротехники и энергетики следует отнести повышение критических характеристик сверхпроводящих материалов при одновременном снижении их себестоимости. Металлические ленты с нанесенным на них эпитаксиальным слоем ВТСП представляют собой второе поколение токнесущих электротехнических материалов (2G-ВТСП) [1].

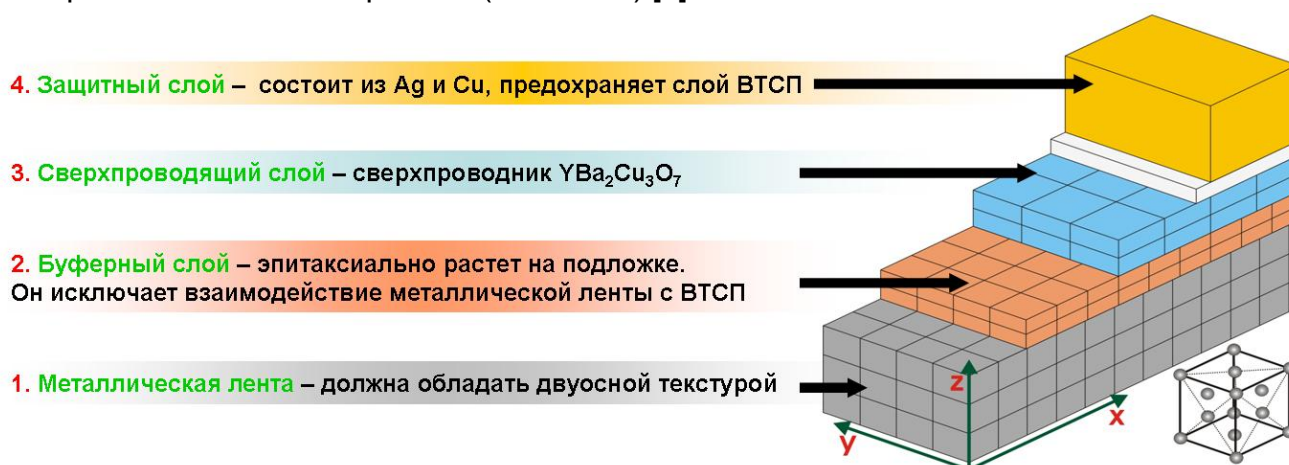


Рис. 1. Структура сверхпроводящей ленты на подложке RABiTS.

В настоящее время в мире разрабатывается целый ряд масштабных энергетических проектов, целиком основанных на 2G-ВТСП. Для большинства

потенциальных применений, в частности, для передачи энергии на расстояния, требуется материал с высокой токонесущей способностью. Значения плотности критического тока, характерные для эпитаксиальных пленок $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ на монокристаллических и текстурированных поликристаллических подложках составляют более 10^6 A/cm^2 (77K, H=0) [2], что удовлетворяет практически всем возможным применениям. Однако, необходимо повысить устойчивость критического тока по отношению к сильным магнитным полям ($>1 \text{ кЭ}$).

Одна из возможностей повышения устойчивости критического тока состоит во внедрении высокодисперсных включений несверхпроводящих фаз в слой сверхпроводника. При своём нанометровом размере такие включения, должны быть химически инертны по отношению к сверхпроводящей матрице, не должны нарушать ее текстуру, одновременно создавая в ней напряжения и дефекты. Эти включения могут быть различного габитуса и ориентации: от неориентированных наноразмерных частиц до ориентированных частиц колончатого типа. Другая возможность заключается в создании многослойных структур, в которых центрами пиннинга являются дислокации несоответствия на границах раздела слоев ВТСП с несверхпроводящими слоями. Большие надежды возлагаются на композиты, сочетающие обе концепции усиления токонесущей способности материала. В полном объеме наша работа предусматривает создание и исследование сверхпроводящих композитов всех трех перечисленных видов, т.е.

- сверхпроводящая матрица с ориентированными включениями колончатого типа,
- слоистые структуры «сверхпроводник/ изолятор»,
- слоистые структуры «сверхпроводник с колончатыми включениями/ изолятор», (Рис. 2.)



Рис.2 Модель сложного композитного тонкопленочного материала. Сверхпроводящий слой с колончатыми включениями (красный цвет) переслаивается со слоем изолятора, на пересечении «сверхпроводник/ изолятор» схематично изображены дефекты (черный цвет)

Эффекты пиннинга целесообразно изучать, получая композиты не на технических поликристаллических лентах, а на монокристаллических оксидных структурно когерентных подложках (в первую очередь перовскитах SrTiO_3 , LaAlO_3), поскольку при этом исключается влияние различных несовершенств поверхности роста, таких как неполная текстура, границы зерен, шероховатость и т.д.

На данный конкурс представлены результаты работы по первому из перечисленных направлений, т.е. получение и исследование структуры и свойств однослойных сверхпроводящих эпитаксиальных пленок $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ с введенными включениями различных типов.

8. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ, РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ:

Осаждение слоев на подложку может осуществляться целым рядом методов. Отмечают, что самым экономичным на сегодня является метод химического осаждения из пара (MOCVD). Лаборатория химии координационных соединений Химического факультета МГУ, на базе которой проводилась настоящая работа, имеет многолетний опыт в нанесении различных тонкопленочных оксидных материалов, в том числе ВТСП, методом MOCVD. Его сущность состоит в том, что металлические компоненты пленки транспортируют в виде паров металлорганических летучих соединений в реактор, смешивают с газообразным окислителем или восстановителем, после чего происходит разложение паров в реакторе на нагретой подложке и образование оксидной пленки. По качеству получаемых пленок этот метод не уступает дорогостоящему высоковакуумному лазерному испарению, однако много проще в отношении оборудования (для MOCVD не требуется сложная вакуумная техника, все части установки очень мобильны и легко трансформируемы). К несомненным преимуществам относят универсальность этого метода в отношении состава получаемых материалов, возможность нанесения однородных по составу и толщине пленок на детали сложной конфигурации большой площади, включая непрерывное напыление пленки на длинномерную металлическую ленту, возможность достижения более высоких скоростей осаждения при сохранении высокого качества пленки, переход от высоковакуумной аппаратуры к проточным установкам, функционирующим при давлении 10^{-3} - 10^{-2} атм, гибкость процесса на этапе отладки технологического режима, в первую очередь за счет возможности плавного изменения состава паровой фазы. На сегодняшний день верхние строки рекордных таблиц для 2-G проводников занимают ленты, ВТСП слой которых (YBCO) выращен по технологии MOCVD, что только подтверждает правильность выбранного нами пути.

Нанесение сверхпроводящего слоя представляет собой двухстадийный процесс (осаждение фазы $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ и ее последующее насыщение кислородом) и требует тщательной отработки условий. Такая нетривиальная задача решалась на первой стадии работы по созданию тонкопленочных наноконпозитов на основе $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$.

В ходе работы методом MOCVD (химическое осаждение из пара) были получены пленки сверхпроводника $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ на монокристаллической подложке $SrTiO_3(001)$, содержащие нановключения эпитаксиальной фазы Y_2O_3 размером 10×20 нм и протяженные колончатые частицы $BaZrO_3$ диаметром 10 нм; впервые получены наноконпозиты с включениями $BaCeO_3$. Также были получены модельные образцы гетероструктур, состоящих из двух различных сверхпроводящих подслоев.

Все образцы охарактеризованы методами рентгенофазового анализа, дифракции отраженных электронов, атомно-силовой микроскопии, сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии. Совместный анализ этих данных свидетельствует об эпитаксиальном росте пленок $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ с-ориентации, при этом рост фаз матрицы и включений сорентирован $(001)Y_2O_3(BaZrO_3, BaCeO_3) \parallel (001)YBCO$.

Для тонкопленочных конпозитов были изучены температурные зависимости намагниченности и электросопротивления. Характерная величина T_c составляет 88-90К, при $\Delta T=1-2K$, что близко к рекордным величинам для эпитаксиальных ВТСП-пленок. Нановключения оксида иттрия в матрице сверхпроводника проявляют себя как эффективные центры пиннинга, о чем свидетельствует полевая зависимость плотности критического тока (Рис. 3). Помимо устойчивости

плотности критического тока увеличивается абсолютное его значение при введении нановключений Y_2O_3 от $0.9 MA/cm^2$ до $4.2 MA/cm^2$ (при 77К)

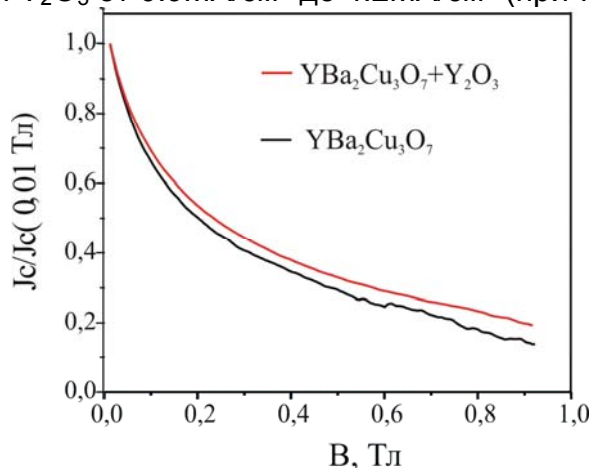


Рис. 3. Полевая зависимость плотности критического тока для наноквантов с включениями оксида иттрия

Для наноквантов с колоннами цирконата бария было показано, что введение циркония приводит к падению температуры сверхпроводящего перехода с наклоном $1K/мол.\%BaZrO_3$, в то же время повышается устойчивость плотности критического тока в среднем диапазоне магнитных полей (до 1 Тл, это рабочий режим большинства технических устройств на основе длинномерных ВТСП). В ходе подробного изучения сверхпроводящих свойств композитов и их составов было установлено оптимальное содержание включений в сверхпроводнике (Таблица 1).

Таблица 1. Сверхпроводящие характеристики для наноквантов с различным соотношением иттрия и циркония. α -показатель устойчивости плотности критического тока в магнитном поле. Наилучшие показатели у наноквантов с соотношением $[Y]/[Zr]$ 0.05-0.1.

[Zr]мол.%	α	T _c , К
0,00	0,59	89,0
0,05	0,43	87,5
0,10	0,40	88,0
0,15	0,55	86,4

В данной работе впервые изучена возможность получения наноквантов с включениями церата бария. Структурные свойства идентичны сверхпроводнику с наноколоннами цирконата бария. Сверхпроводящие свойства отличаются. Так при введении церия плотность критического тока стабилизируется в диапазоне средних магнитных полей, но резкого падения температуры перехода в сверхпроводящее состояние не происходит. Для наноквантов с включениями церата бария также рассчитано оптимальное содержание включений.

9. ЗАКЛЮЧЕНИЕ:

Выполненные к настоящему времени исследования касались только эпитаксии на неподвижных монокристаллических подложках ($SrTiO_3$). Однако полученные результаты доказывают возможность получения сверхпроводящих композитов методом MOCVD и позволяют приступить к решению более сложных задач: а) осаждению на поликристаллическую подложку – текстурированную ленту

Ni-сплава (RABiTS), б) осаждению на RABiTS в условиях reel-to-reel (непрерывной перемотки ленты). Решение этих задач будет иметь немаловажное значение для развития технологии сверхпроводников 2-го поколения не только в РФ, но и в мире.

10. СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. L.J. Masur et al., *Physica C* 392-396 (2003) 989-997.
2. A. Klierim et al., *Appl. Phys. Lett.* 70 (5) (1997) 661-663.