

Федеральное государственное бюджетное учреждение «Национальный
исследовательский центр «Курчатовский институт»

На правах рукописи

Черных Игорь Анатольевич

**Многослойные эпитаксиальные структуры сверхпроводник-интерслои для
увеличения токонесущей способности сверхпроводящих лент второго поколения**

01.04.07 Физика конденсированного состояния

Диссертационная работа на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:

к.ф.-м.н. Занавескин Максим Леонидович

Москва 2015

ОГЛАВЛЕНИЕ

<i>Введение</i>	3
1. Обзор литературных источников	9
1.1. Способы получения биаксиальной текстуры в ВТСП слоях	10
1.2. Методы роста эпитаксиальных ВТСП пленок	17
1.3. Строение буферных слоев для подложек RABiTS	24
1.4. Изучение факторов, приводящих к падению критической плотности тока	33
1.5. Модельные представления о поведении критической плотности тока	41
1.6. Многослойные эпитаксиальные структуры ВТСП-интерслои-ВТСП.....	48
2. Методическая часть	59
2.1. Импульсное лазерное осаждение	59
2.2. Аналитические методики	60
3. Экспериментальные результаты и их обсуждение.....	66
3.1. Изучение особенностей формирования затравочного буферного слоя на текстурированных подложках Ni-W	67
3.2. Исследование пленок $YBa_2Cu_3O_x$ с различной толщиной	95
3.3. Сопоставление экспериментальных результатов с модельными представлениями	99
3.4. Анализ экспериментальных факторов, наблюдаемых при увеличении толщины ВТСП пленок	104
3.5. Формирование эпитаксиальных структур ВТСП-интерслои-ВТСП	115
<i>Заключение</i>	124
<i>Основные результаты и выводы</i>	126
<i>Список сокращений и условных обозначений</i>	129
<i>Список литературных источников</i>	130

Введение

Актуальность темы и степень ее разработанности

ВТСП ленты второго поколения представляют высокий интерес для электротехники, электроэнергетики, медицины, физики высоких энергий т.к. являются эффективными для создания ряда устройств и элементов: линий электропередач, моторов и генераторов, токоограничителей и токовводов, высокополевых магнитов и другого оборудования.

Основными характеристиками ВТСП ленты второго поколения является токнесущая способность на единицу ширины ленты и ее длина. Длина ленты ограничена, как правило, способом производства ленты-подложки, а также подходом к формированию буферных и сверхпроводящих слоев. Для достижения высоких значений токнесущей способности ВТСП пленки должны обладать острой биаксиальной текстурой. Одним из подходов к формированию текстурированного ВТСП слоя является использование текстурированных металлических подложек RABiTS. В данном случае задача сводится к передаче текстуры от подложки в ВТСП пленку через буферные слои.

Состав, толщина и параметры нанесения буферных слоев играют ключевую роль для получения высоких критических характеристик ВТСП пленок. В данный момент предложено и осуществлено большое количество буферных архитектур для подложек RABiTS, однако отсутствует комплексное исследование особенностей роста оксидных материалов на металлических подложках, особенностей наследования текстуры затравочными слоями, передачи рельефа и текстуры в вышележащие буферные слои и влияния этих факторов на критические свойства ВТСП покрытий.

Еще одним препятствием на пути получения ВТСП лент с высокой токнесущей способностью является проблема падения критической плотности тока при увеличении толщины сверхпроводящих пленок. В различных работах выдвинут ряд факторов, ответственных за падение критической плотности тока, однако роль каждого из факторов не выяснена и данные часто противоречат друг другу. Существуют также модельные представления, описывающие падение плотности критического тока с помощью различных механизмов пиннинга вихрей. Детальное исследование факторов, приводящих к падению плотности критического тока с увеличением толщины ВТСП

пленок, сопоставление модельных представлений с экспериментальными результатами, а также поиск и разработка подходов к решению проблемы деградации плотности критического тока являются актуальными задачами.

Цель диссертационной работы

Целью работы является выявление факторов, приводящих к уменьшению плотности критического тока в эпитаксиальных пленках $YBa_2Cu_3O_x$ и поиск путей увеличения токонесущей способности пленок сверхпроводника в лентах второго поколения, получаемых с использованием метода импульсного лазерного осаждения.

Для достижения поставленной цели необходимо решение следующих задач

1. Изучение эпитаксиальных буферных оксидных слоев, сформированных на металлических подложках Ni-W: влияние условий роста на текстурные и морфологические свойства пленок.
2. Изучение явления падения плотности критического тока с ростом толщины эпитаксиальной ВТСП пленки: анализ существующих теоретических моделей и выявление структурных и морфологических факторов, определяющих деградацию плотности критического тока с толщиной.
3. Поиск путей уменьшения эффекта падения плотности критического тока с ростом толщины ВТСП покрытий для увеличения интегральной токонесущей способности ВТСП лент второго поколения. Изучение возможности применения метода мультипликации ВТСП слоев, разделенных эпитаксиальными интерслоями более простых оксидных материалов.

Научная новизна диссертационной работы:

1. Впервые наблюдалось образование террасно-ступенчатых структур на поверхности текстурированных подложек Ni-W при температурах, характерных для роста буферных слоев. Установлена корреляция морфологии подложки с текстурными характеристиками затравочного слоя Y_2O_3 . Показано, что рост затравочного слоя Y_2O_3 при высоких температурах на подложках со сформировавшейся террасной структурой является предпочтительным, так как позволяет получить пленки затравочного слоя с полным наследованием текстуры подложки.

2. Впервые показано, что изменение кислородного индекса x распыляемой мишени $YBa_2Cu_3O_x$ в диапазоне от 6,85 до 6,12 не влияет на кислородную стехиометрию эпитаксиальных пленок YBCO. В YBCO пленках кислородная стехиометрия определяется давлением кислорода во время роста пленки, а также параметрами постростового отжига.
3. Впервые показано, что в многослойных структурах сверхпроводник-интерслои возможно кратное увеличение токонесущей способности.
4. Впервые на многослойной структуре YBCO с интерслоями $SrTiO_3$ и CeO_2 обнаружен эффект перетекания тока через интерслои толщиной до 50 нм.

Практическая значимость диссертационной работы

1. Разработанная в ходе настоящей работы методика формирования эпитаксиальных буферных и YBCO слоев методом импульсного лазерного осаждения на подложках RABiTS может быть использована при разработке отечественной технологии формирования длинномерных ВТСП лент второго поколения.
2. Реализация многослойных структур сверхпроводник-интерслои с кратным увеличением токонесущей способности может стать основой принципиально нового подхода в технологии создания ВТСП лент второго поколения.

Значимость работы подтверждается наличием у соискателя 7 ноу-хау непосредственно по теме работы:

Значимость научных работ соискателя также определяется их финансовой поддержкой грантами РФФИ, Минобрнауки и ГК «Росатом» в рамках проектов, исполнителем которых он являлся.

Методология и методы исследования

Рост эпитаксиальных пленок буферных и сверхпроводящих слоев осуществлялся при помощи метода импульсного лазерного осаждения с применением эксимерного лазера на длине волны 248 нм для распыления мишеней. Для всестороннего анализа структуры и текстуры эпитаксиальных пленок применялись различные режимы рентгеновской дифракции – $\theta/2\theta$, φ -, ω -сканирования. Качественный *in-situ* анализ текстуры и морфологии эпитаксиальных слоев производился с помощью RHEED методики. Локальный анализ текстуры в приповерхностном слое осуществлялся с помощью

метода EBSD. Анализ поверхности осуществлялся с применением методов атомно-силовой и растровой электронной микроскопии. Детальный анализ поперечных срезов образцов и границ раздела эпитаксиальных слоев осуществлялся с помощью метода просвечивающей электронной микроскопии. Критическая температура пленок YBCO определялась с помощью бесконтактного метода измерения дифференциальной магнитной восприимчивости и 4-х контактного метода измерения температурной зависимости сопротивления. Критический ток определялся с помощью 4-х контактного метода путем снятия ВАХ при температуре 77 К, критерием для определения значения критического тока являлось напряжение на потенциальных контактах 1 мкВ/см.

Для описания зависимости критической плотности тока от толщины ВТСП пленки использовались теоретические модели, соответствующие различным механизмам пиннинга вихрей в пленке: модель поверхностного пиннинга, модель 2D слабого коллективного пиннинга, модель 3D пиннинга.

Положения, выносимые на защиту

1. Влияние эффекта перестройки поверхности подложки Ni-W на текстуру затравочного слоя оксида иттрия. Показано, что при нагреве подложки до 760 °С происходит образование террасных структур на поверхности подложки за счет механизма поверхностной диффузии атомов на подложке, что приводит к полному наследованию текстуры подложки затравочным слоем.
2. Основными факторами, сопровождающими падение плотности критического тока с толщиной ВТСП слоя, являются существенное развитие рельефа поверхности пленки и появление а-ориентированных кристаллитов.
3. Изменение кислородного коэффициента мишени в пределах 6,85-6,12 не оказывает влияния на кислородный индекс пленки YBCO и её токонесущую способность. Критические характеристики пленки определяются условиями ростовой среды и параметрами постростового отжига.
4. Формирование многослойных структур сверхпроводник-интерслои позволяет сохранить в каждом слое высокое значение плотности критического тока, характерное для тонких ВТСП слоев. Таким образом, разработанный подход позволил принципиально решить проблему деградации плотности критического тока при увеличении толщины YBCO пленок.

Личный вклад автора заключается в самостоятельной постановке экспериментов по осуществлению роста оксидных буферных и сверхпроводящих слоев методом импульсного лазерного осаждения. Автор внес определяющий вклад в эксперименты по in-situ анализу поверхности плёнок и подложек с помощью метода дифракции быстрых отраженных электронов, эксперименты по локальному анализу текстуры с помощью дифракции обратно рассеянных электронов, эксперименты по анализу поверхности формируемых пленок с помощью метода растровой электронной микроскопии. Автор активно участвовал в постановке экспериментов по снятию полюсных фигур с помощью метода рентгеновской дифракции, а также в исследовании поперечных срезов образцов с помощью метода просвечивающей электронной микроскопии. Анализ и обработка экспериментальных данных рентгеновской дифракции, результатов измерений критических характеристик сверхпроводящих пленок были выполнены автором самостоятельно. Автором работы был реализован подход, заключающийся во введении интерслоев более простых оксидных соединений в пленки сверхпроводника, что позволило принципиально решить проблему деградации критической плотности тока с увеличением толщины пленки YBCO.

Публикации в журналах

1. И.А. Черных А.М. Строев, Л.В.Клевалина, М.Ю. Пресняков, Е.А. Головкова, С.А. Тихомиров, М.Л. Занавескин, А.Н. Марченков, А.К. Шиков. «Затравочные слои на подложках RABiTS для ВТСП проводов второго поколения» // Письма в журнал технической физики – №38 – Вып. 18 – 2012 – с.53-59.
2. И.А.Черных, М.Л. Занавескин, А.М. Строев, Л.В.Клевалина, Т.С. Крылова, М.Я. Гараева, С.А. Тихомиров, Г.Л. Платонов, А.А. Никонов, С.В. Шавкин, А.К. Шиков. «Разработка технологии формирования высокотемпературных сверхпроводящих лент второго поколения» //ЭЛЕКТРО. Электротехника, электроэнергетика, электротехническая промышленность. — №2. — 2013. — с. 7-11.
3. И. А. Черных, А. М. Строев, М. Я. Гараева, Т. С. Крылова, В. В. Гурьев, С. В. Шавкин, М. Л. Занавескин, А. К. Шиков. «Исследование влияния кислородного индекса мишени на критические характеристики эпитаксиальных слоев $YBa_2Cu_3O_x$,

сформированных методом импульсного лазерного осаждения» // Письма в журнал технической физики - №40. – Вып.1. – 2014. – с. 58 – 63.

4. I. Chernykh, A. Stroev, M. Garaeva, T. Krylova, L. Klevalina, J. Grishchenko, M. Presniakov, I. Karateev, S. Shavkin, M. Zanaevskin, A. Vasiliev, A. Shikov. «Crystal structure and critical properties of HTSC 2G prototypes formed by pulsed laser deposition technique on the RABiTS tapes» // Journal of Physics: Conference Series – 2014. – V. 507. — P. 022003.

5. S. V. Shavkin, A. K. Shikov, I. A. Chernykh, V. V. Guryev, E. S. Kovalenko, E. V. Yakovenko, M. L. Zanaevskin, D. N. Rakov, A. E. Vorobieva. «Diagnostics of target inhomogeneity and influence of YBCO target oxygen content on properties of HTSC 2G samples fabricated by PLD technique» // Journal of Physics: Conference Series – 2014. – V. 507. — P. 022030.

6. М.Я. Гараева, И.А. Черных, Т.С. Крылова, Р.И. Шайнуров, Е.П. Красноперов, М.Л. Занаевскин «Разработка подхода формирования эпитаксиальных структур $YBa_2Cu_3O_x$ -интерслои- $YBa_2Cu_3O_x$ с высокой токонесущей способностью» // Письма в Журнал технической физики, № 40. – 2014. – Вып. 20. – с. 47-53.

Доклады на конференциях:

Восьмая Национальная конференция «Рентгеновское, Синхротронное излучения, Нейтроны и Электроны для исследования наносистем и материалов. Нано-Био-Инфо-Когнитивные технологии» (РСНЭ-НБИК 2011), Москва. 1-ая и 2-ая национальные конференции по прикладной сверхпроводимости НКПС-2011, 2013, Москва. III Всероссийская молодёжная конференция с элементами научной школы «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества», 2012 г, Москва. 11th European Conference on Applied Superconductivity, 2013, Genova, Italy.

Структура и объем диссертационной работы:

Диссертация состоит из введения, трех глав, выводов, заключения и списка цитируемой литературы. Работа изложена на 136 страницах машинописного текста, включая 78 рисунков, 6 таблиц и 105 ссылок на литературные источники.

1. Обзор литературных источников

Обзор литературы посвящен рассмотрению актуальных проблем в области ВТСП лент второго поколения. Обзор литературных источников состоит из пяти подразделов.

В первом разделе рассмотрены основные способы создания биаксиальной текстуры в ВТСП пленках. Описаны основные виды подложек для ВТСП лент, способы их создания, их основные характеристики. Более детально описаны текстурированные подложки RABiTS, основные проблемы, связанные с их применением, приведены способы решения.

Во второй части рассмотрены основные методы роста эпитаксиальных ВТСП пленок, используемые для массового производства лент второго поколения. Приведены основные тенденции развития и совершенствования методов роста с точки зрения увеличения их производительности.

Третья часть посвящена изучению роста эпитаксиальных буферных слоев на текстурированных подложках RABiTS. Рассмотрены различные однослойные и многослойные буферные архитектуры, используемые на данный момент, изучены особенности формирования оксидных слоев на металле.

В четвертом разделе изучен вопрос роста толстых эпитаксиальных ВТСП слоев – наиболее актуальная проблема на данный момент. Приведены различные факторы, с которыми связывается падение плотности тока с ростом толщины ВТСП слоев.

В завершающем разделе рассмотрен вопрос о возможности применения многослойных структур типа ВТСП-интерслоя-ВТСП. Данный подход в последнее время активно обсуждается в литературе как перспективный для получения ВТСП лент с высокой токонесящей способностью.

1.1. Способы получения биаксиальной текстуры в ВТСП слоях

Существует три основных подхода для формирования биаксиально текстурированного ВТСП слоя на гибких металлических лентах-подложках: использование текстурированных подложек RABiTS, формирование текстуры при помощи ассистирующего ионного пучка (IBAD) и осаждение на наклонные подложки (ISD). Далее в обзоре рассмотрены основные особенности этих подходов и проанализированы перспективы применения для массового производства ВТСП лент второго поколения.

Текстурированные подложки RABiTS

Метод RABiTS – метод текстурирования подложки посредством прокатки и последующего отжига, был разработан в США специалистами Oak Ridge National Laboratory [1-2]. В этом методе для текстурирования используют металлы или сплавы с кубической кристаллической решеткой. Основным интерес представляют ГЦК и ОЦК решетки, хотя ОЦК металлы на данный момент являются лишь потенциальными кандидатами, тогда как ГЦК металлы Ni и Cu уже показали свою состоятельность.

Так как в этом подходе последующие буферные и сверхпроводящий слои наследуют текстуру подложки, необходимо, чтобы лента обладала следующими свойствами: высокая степень остроты текстуры, отсутствие дефектов и царапин на подложке, связанных с прокаткой, устойчивость к воздействию высоких температур. Для реализации эпитаксиального роста сверхпроводящего слоя необходимо использование подложки с близким параметром решетки к YBCO. Таким условиям удовлетворяют текстурированные ленты из Ni и сплавов на его основе. Технология прокатки и последующего текстурирующего отжига для лент из Ni материалов позволяет добиться получения высокой степени остроты текстуры $5 - 8^\circ$ [3], последующие эпитаксиальные слои наследуют текстуру подложки. В данной текстуре грань кубической ячейки параллельна плоскости ленты, а ее ребро параллельно направлению прокатки – текстура типа (001)[100].

Текстуру получают последовательной прокаткой поликристаллического бруска со случайной ориентацией зерен до степени деформации 99%, отжига при температуре 600-1400 °C в условиях высокого вакуума или атмосфере 96% Ar+4% H и последующей

рекристаллизацией [2], технологический маршрут схематически изображен на Рисунок 1. В результате процесса текстурирования получаем подложку, напоминающую мозаичный кристалл, состоящий из зерен размером 30-50 мкм, разориентированных на небольшие углы, с границами между доменами глубиной ~30 нм. Границы наследуются последующими слоями вплоть до слоя сверхпроводника и могут служить каналами для диффузии кислорода. Размер, глубина и тип границ зависят от параметров отжига – температуры и времени [4].

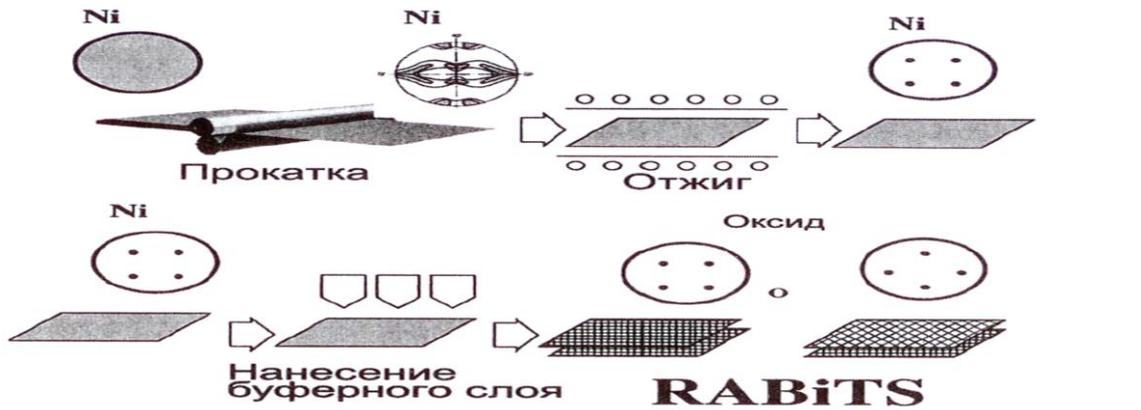


Рисунок 1 Схема технологического процесса RABiTS

Использование ВТСП лент второго поколения, сформированных на подложках NiW ограничивается высокими потерями на переменном токе, связанными с магнитными свойствами Ni [5]. Также ленты типа RABiTS обладают низкими прочностными характеристиками на разрыв ~250 МПа при температуре 77 К и ниже [6]. Данного значения вполне достаточно для всех применений ВТСП лент. Однако проблемы могут возникнуть при перематке лент во время осаждения, когда подложка находится при высокой температуре.

Для уменьшения ферромагнетизма и улучшения механических свойств ленты используют сплавы на основе Ni, а не чистый Ni [5; 7- 10].

Однако высокое содержание примесей ухудшает кубическую текстуру. В самом начале развития методики RABiTS в качестве легирующих элементов использовались медь, железо, хром, ванадий. Позже в качестве добавок стали использоваться тугоплавкие материалы (вольфрам, молибден). Во-первых, тугоплавкие материалы применяются для увеличения температуры рекристаллизации никеля, из-за высоких температур плавления. Например, температура плавления молибдена в 1.7 раз больше чем для никеля, в случае вольфрама этот коэффициент равен 2.1. Во-вторых, было

показано, что данные элементы сглаживают границы зерен в никеле, даже при очень маленьких добавках. Из различных сплавов чаще всего используют сплав Ni+5 ат.%W, но главным недостатком этого сплава является высокая температура Кюри (~330 К). Для подавления ферромагнетизма, содержание W должно быть ~ 10 ат.%, однако сложно добиться острой кубической текстуры при содержании более, чем 5 ат.% вольфрама [11].

Основным преимуществом данного способа текстурирования является простота метода, однако используемый в качестве подложек для ВТСИ материал является, на данный момент, дорогостоящим. Однако существуют прогнозы экономической оправданности применения лент RABiTS при массовом производстве ВТСИ 2G. Новый виток внимания к подложкам типа RABiTS могут дать появление немагнитных лент, а также многослойные композитные ленты (clad type), разработка которых активно ведется в том числе и в России, в частности в ОАО ВНИИНМ.

Осаждение с ионно-лучевым ассистированием – IBAD

В технологии IBAD оксидный текстурированный буферный слой формируют на поликристаллической металлической подложке или на подложке с буферными подслоями. Одновременно с ростом текстурируемого слоя происходит его бомбардировка ассистирующим ионным пучком. Пленка приобретает биаксиальную текстуру за счет преимущественного каналирования ионов из ассистирующего пучка в одном из направлений в зародышах растущей пленки [12]. Для ионного ассистирования применяются источники Кауфмана [13]. Общая схема процесса осаждения с использованием вспомогательного ионного пучка показана на Рисунок 2.

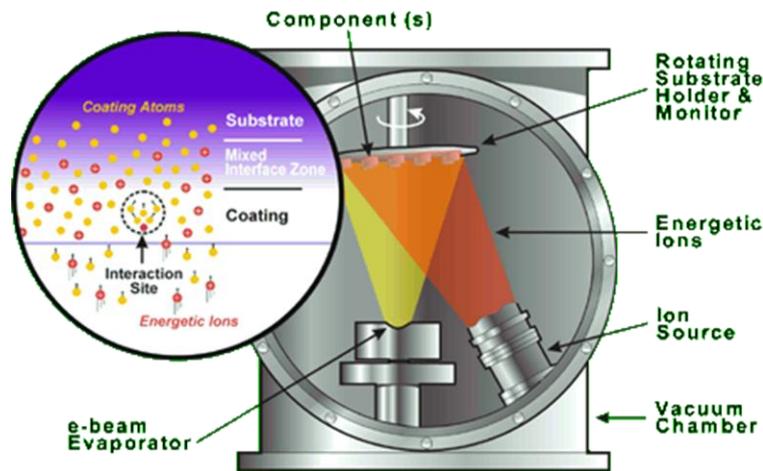


Рисунок 2 Схема процесса напыления с использованием ассистирующего ионного пучка (IBAD)

В качестве подложек используют Hastelloy C-276 [14], ленты из нержавеющей стали [15], сплавы Ni [16], Inconel 625 [17] и др. Для ассистирующего пучка чаще всего используют ионы Ar^+ , но также могут быть использованы ионы O^+ , Kr^+ или смесь $\text{Ar}^+ + \text{Ne}^+$ [18], которые бомбардируют поверхность под необходимым углом, определяемым типом решетки текстурируемого материала.

Существует два основных класса материалов, используемых для изготовления текстурированного слоя с помощью ионного ассистирования. В первом классе материалов улучшение текстуры происходит с увеличением толщины слоя – материалы с решеткой типа флюорита (YSZ, GZO), во втором текстурирование происходит на начальном этапе роста пленки и при дальнейшем увеличении толщины слоя происходит ухудшение текстуры - вещества с простой кубической решеткой типа поваренная соль (MgO, TiN).

Для формирования биаксиальной текстуры в материалах с решеткой типа флюорита пленку в процессе роста бомбардируют ионами под углом 55° к нормали. Основным недостатком таких материалов является большая толщина пленки (1-2 мкм), необходимая для достижения нужной остроты текстуры ($10-15^\circ$), это приводит к длительному времени формирования этих слоев, и увеличение производительности процесса представляет собой сложную технологическую задачу. Для этого используют мощные ионные источники, но это не является решением данной проблемы, а лишь усложняет конфигурацию оборудования.

Для формирования биаксиальной текстуры в материалах с простой кубической решеткой пленку в процессе роста бомбардируют ионами под углом 45° к нормали. Наилучшая острота текстуры, 4° - 6° , образуется при толщинах пленки менее 10 нм. В некоторых работах, посвященных тщательному изучению оптимальной толщины пленки, приводится значение толщины буферного слоя MgO - 4 нм [16]. Из-за малой толщины IBAD-MgO слоя необходима полировка до уровня шероховатости ~ 1 нм. Также слой MgO нельзя формировать непосредственно на металлической подложке, необходимо наличие одного или нескольких буферных слоев между подложкой и слоем IBAD: в качестве барьерного слоя, который предотвращает диффузию катионов подложки в буферные слои в процессе высокотемпературного роста, используют Al_2O_3 . Из-за химического взаимодействия нельзя формировать IBAD слой MgO поверх слоя оксида алюминия, поэтому между ними формируют слой Y_2O_3 . Поверх тонкого слоя IBAD-MgO, как правило, формируется эпитаксиальный слой MgO толщиной 50-100 нм, который за счет латерального разрастания зерен приводит к улучшению остроты текстуры.

В работе [19] была продемонстрирована рекордная скорость текстурирования MgO – 1 км/ч, это значение действительно является потрясающим. Однако, если рассмотреть подробнее архитектуру буферной системы, то общая производительность будет ограничиваться другими процессами. Так, перед нанесением оксида магния в данной работе с помощью ионного распыления были сформированы слои Al_2O_3 и Y_2O_3 с толщинами 150 и 20 нм соответственно. После оксида магния с помощью метода PLD был сформирован эпитаксиальный слой CeO_2 толщиной 500 нм. Общая толщина буферных слоев составила более 650 нм. О производительности нанесения остальных буферных слоев в работе не сообщается. Таким образом только для формирования полной буферной архитектуры потребовалось применение комплекса методов: ионного распыления, ионного ассистирования и PLD, что не приводит к упрощению и удешевлению технологии производства лент.

Использование технологии IBAD для создания ВТСП лент второго поколения позволяет добиться следующих преимуществ: в качестве подложки используются поликристаллические ленты из нержавеющей стали или сплава Hastelloy, которые обладают высокой прочностью на разрыв и не являются магнитными. А также в результате ассистирования, формируется текстурированный буферный слой с высокой

остротой текстуры и малым размером зерен (10-15 нм), что позволяет улучшать и контролировать остроту текстуры при осаждении последующих эпитаксиальных слоев.

Однако архитектуры с текстурированным слоем YSZ или GZO требуют формирования толщин IBAD слоев толщиной до 2 мкм, что делает процесс весьма времязатратным.

Высокая острота текстуры IBAD-MgO и TiN слоев достигается на гораздо меньших толщинах, но эти материалы предъявляют очень жесткие требования к подготовке поверхности подложки (шероховатость ~1 нм), что, в свою очередь усложняет технологию подготовки подложек. Также для формирования IBAD-MgO слоев используются сложные буферные архитектуры (4-5 буферных слоев).

Таким образом, метод IBAD для материалов типа MgO характеризуется потенциально высокой производительностью и высокой остротой текстуры. К недостаткам метода можно отнести крайне высокие требования к уровню полировки поверхности ленты, что существенно удорожает процесс производства и затрудняет выпуск бездефектных длинных лент. Кроме того применение гигроскопичного материала MgO может приводить к деградации свойств лент на основе IBAD процесса со временем. Не смотря на то, что подход IBAD-MgO характеризуется высокой производительностью, его использование подразумевает создание сложной буферной архитектуры, что приводит к существенному падению интегральной производительности метода.

Осаждение на наклонную подложку (ISD)

Еще одним способом получения биаксиальной текстуры является осаждение на наклонную подложку (Рисунок 3). Буферный слой наносят методом импульсного лазерного осаждения или электронно-лучевым испарением на подложку, наклоненную на угол текстуры. В качестве буферного слоя используют YSZ или MgO [20]. Одним из главных недостатков метода ISD является большая толщина буферного слоя, необходимая для достижения необходимой остроты текстуры, которая составляет 2-3 мкм.

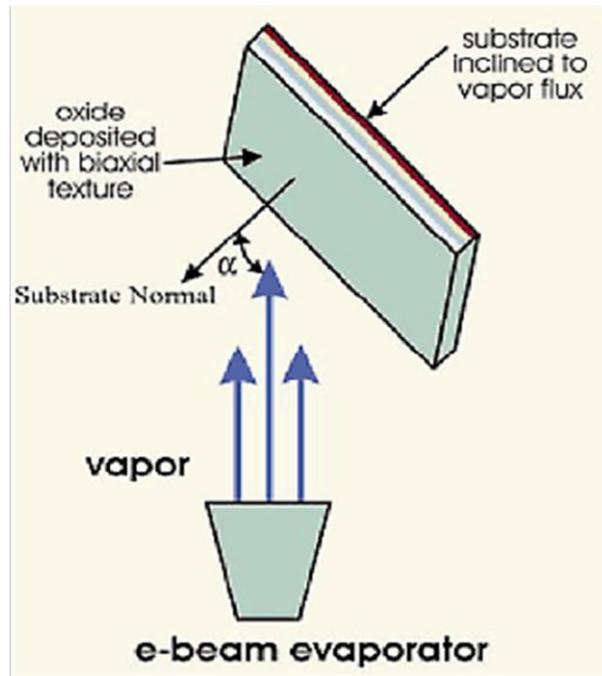


Рисунок 3 Схема процесса осаждения на наклонную подложку (ISD)

Это в свою очередь приводит к низкой производительности и высокой стоимости процесса производства текстурированных слоев. В настоящее время метод ISD остается уделом лабораторных образцов и не используется для выпуска лент в промышленных масштабах.

Заключение

В настоящее время наиболее перспективными подходами для формирования текстурированных буферных слоев на ленте являются IBAD и RABiTS. При этом привлекательность подхода RABiTS обуславливается относительной простотой и высокой производительностью создания буферных слоев, а также отсутствием необходимости в дополнительном дорогостоящем оборудовании для создания сглаживающих и IBAD слоев. Основными препятствиями к широкому использованию RABiTS лент на основе никелевых сплавов являются низкие прочностные характеристики ленты, а также высокая точка Кюри, обуславливающая потери при работе на переменном токе. Однако в настоящее время в мире активно ведутся разработки в области создания лент с высоким содержанием вольфрама и композитных лент. Динамичное развитие этих подходов в России обуславливает необходимость разработки технологии ВТСП 2G на лентах RABiTS.

1.2. Методы роста эпитаксиальных ВТСП пленок

1.2.1. Импульсное лазерное осаждение

Метод PLD заключается в конгруэнтном испарении (абляции) материала мишени лазерным излучением и переносе его на подложку. Принципиальная схема метода приведена на Рисунок 4.

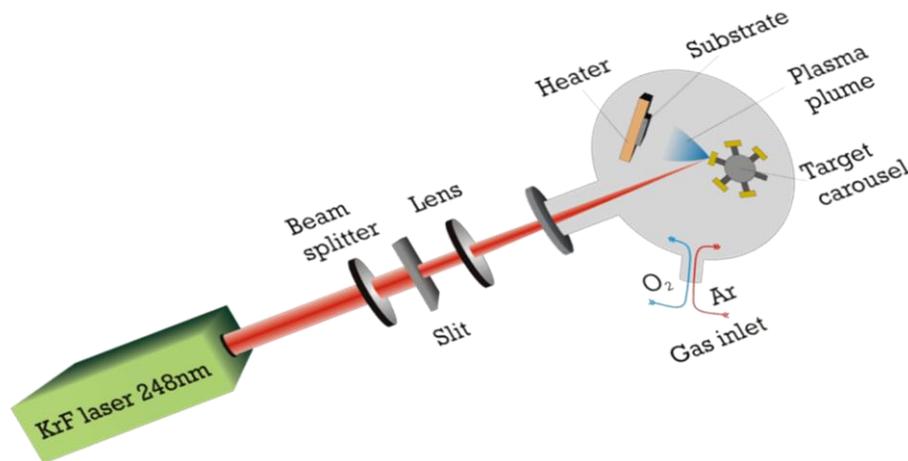


Рисунок 4 Принципиальная схема PLD-установки

Впервые метод PLD был использован для роста ВТСП пленок на основе YBCO в 1987 году [21]. С помощью метода обратного резерфордского рассеяния была показана идентичность стехиометрии эпитаксиальной пленки и распыляемой поликристаллической мишени. В данной работе было высказано предположение о выбивании молекулярных кластеров большого размера, что и могло обеспечить стехиометрический перенос материала мишени. Однако данное предположение не является верным, т.к. позже был показан послойный рост различных оксидов и образование моноатомных ступенек на поверхности тонких пленок [22]. Некоторая часть материала, конечно, удаляется в виде частиц, но это связано не с механизмом лазерной абляции, а, в основном, с термическим испарением локально перегретых областей мишени. В работе [23] было показана возможность напыления эпитаксиальных пленок $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ на монокристаллических подложках титаната стронция с рекордными характеристиками: критическая температура составила 92 К при ширине перехода 0.25 К, критическая плотность тока составила 3 MA/cm². Для распыления

мишени использовался лазер Nd-YAG с длиной волны 1060 нм. Для уменьшения количества микрочастиц на поверхности пленки был реализован механизм экранирования микрочастиц, летящих к поверхности пленки, за счет расположения подложки в тени экрана. Таким образом, были улучшены как морфологические, так и критические характеристики пленок сверхпроводника. При использовании эксимерных лазеров с более короткими длинами волн (248 и 308 нм) эффект появления микрокапель на поверхности пленки не так сильно выражен, и, как правило, не требует специальных подходов для их устранения.

Зависимость стехиометрии пленок от угла отклонения и плотности энергии

Основными факторами, определяющими степень идентичности стехиометрии пленки, являются плотность энергии лазерного излучения на мишени и угол отклонения от проекции лазерного пятна на подложку [24].

Оба этих фактора взаимосвязаны. При взаимодействии лазерного луча с поверхностью мишени необходимо учитывать два механизма распыления. Первый соответствует стехиометрическому переносу вещества мишени и образует резко направленный поток плазмы, который можно описать функцией $\cos^n\theta$ ($n>3$). Вторая часть испаряется за счет термического испарения и является не направленной, зависимость толщины от угла отклонения в данном случае слабая (Рисунок 5, а, штриховая линия). Как видно из Рисунок 5, б данная область соответствует нестехиометрическому переносу состава мишени.

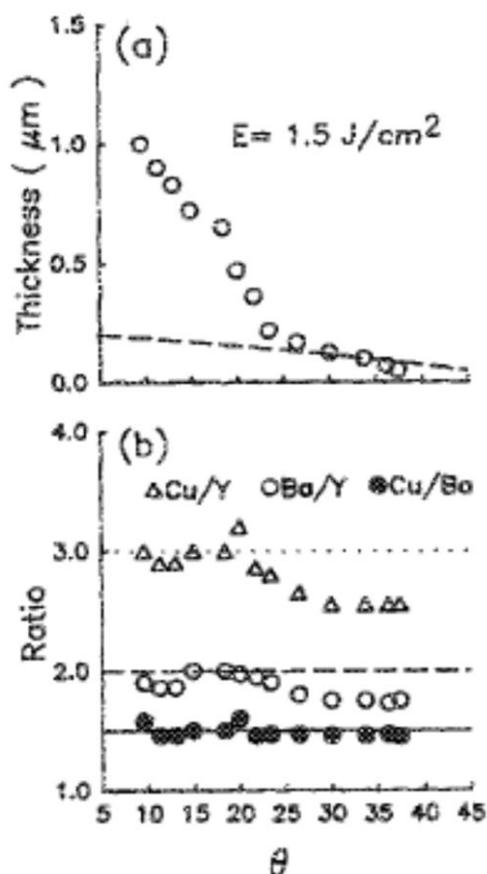


Рисунок 5 Угловые распределения элементов для осажденных пленок: а) толщина пленки (штриховая линия - зависимость толщины для термического испарения), б) стехиометрический состав пленки

Данная зависимость была вполне ожидаемой, так как давление насыщенных паров для разных материалов разное, также разными являются коэффициенты адсорбции. При этом, сильная зависимость толщины пленки от угла отклонения соответствует закону $\cos^{11}\theta$ и в этой области происходит стехиометрический перенос вещества мишени.

При уменьшении плотности энергии на мишени увеличивается доля нестехиометрических включений в YBCO пленке. В работе [25] было показано, что стехиометрический перенос материала мишени YBCO осуществляется при плотности энергии выше 1 Дж/см^2 (Рисунок. б), в данной работе также был показан линейный характер зависимости скорости роста от плотности энергии при превышении порога абляции (Рисунок 7).

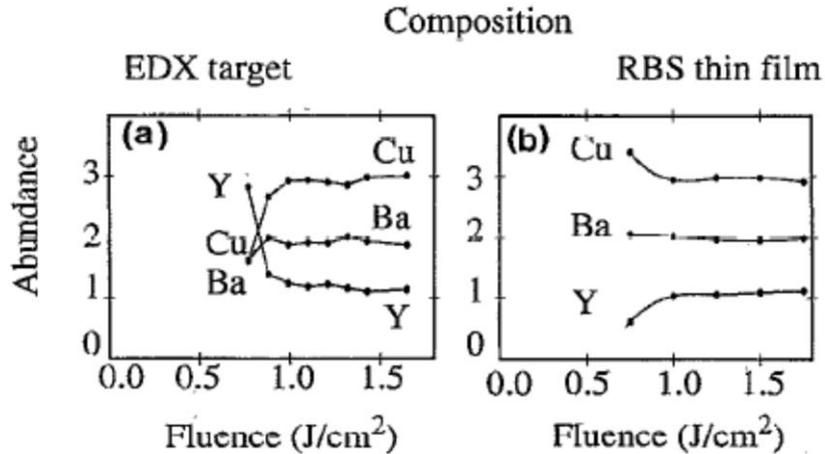


Рисунок. 6 Зависимость состава от плотности энергии лазерного излучения на поверхности мишени

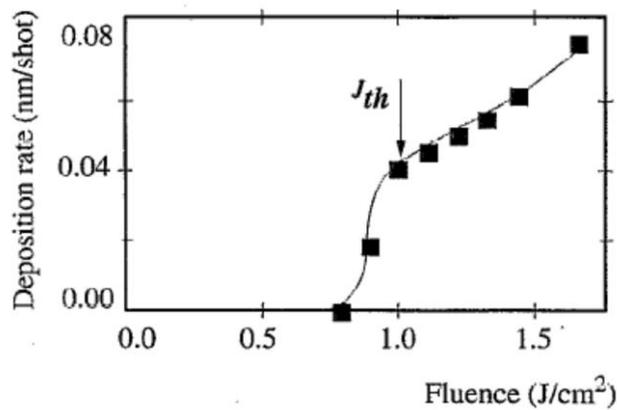


Рисунок 7 Зависимость скорости осаждения от плотности энергии лазерного излучения на поверхности мишени

Сохранение стехиометрии мишени при ее распылении является уникальным свойством метода ИЛО, что позволяет осуществлять рост комплексных оксидных соединений.

К настоящему времени реализованы высокопроизводительные методики напыления, использующие несколько лазерных факелов, также осаждение осуществляется на несколько витков ленты одновременно, так называемый подход «multi plume multi turn (MP-MT PLD)» [26]. Данный подход позволяет значительно увеличить производительность методики. В работе [27] предложен другой способ повышения производительности метода HR-PLD, который также заключается в формировании нескольких плазменных факелов, однако в данном методе лента

намотана на трубу и не перематывается с катушки на катушку. Пленки, нанесенные при помощи данного подхода, продемонстрировали высокие токонесущие характеристики лент – 480 А/см на коротких образцах и 360 А/см на образцах длиной 6 м. Также особенностью предложенного подхода является изменяемый азимутальный угол падения лазерного луча на мишень («variable azimuth ablation»), что позволяет продлить срок ее использования за счет меньшего развития рельефа и поддержания постоянной скорости распыления.

Наряду с высоким качеством получаемых покрытий и дешевизной исходных материалов к недостаткам метода PLD относятся невысокая скорость осаждения, а также малый геометрический размер зоны однородного напыления, связанный с малым размером плазменного факела. Однако на данный момент эти проблемы эффективно решаются путем применения мощных эксимерных лазеров и систем multi-plume. Также к недостаткам данного метода можно отнести высокую стоимость вакуумного оборудования и эксимерных лазеров.

1.2.2. Химическое осаждение из пара металл-органических соединений

Метод MOCVD также успешно применяется для роста эпитаксиальных пленок высокотемпературных сверхпроводников. MOCVD заключается в нанесении покрытий химическим путем с помощью осаждения веществ из паров металлоорганических соединений. В нашем случае, Y, Ba и Cu растворяются в органических веществах и путем испарения доставляются в камеру роста вместе с газом-носителем в виде высокочистых органических прекурсоров. В камере роста поток, содержащий пары прекурсоров, смешивается с кислородом. Подложка нагревается до необходимой температуры, и происходит формирование конечной пленки при окислительном разложении на ней прекурсоров.

Метод MOCVD позволяет осуществлять эпитаксиальный рост широкого спектра материалов, в частности, в работе [28] была показана возможность роста как буферных так и ВТСП слоев.

В работе [29] была показана возможность формирования эпитаксиальных ВТСП слоев с помощью метода MOCVD с высокими критическими характеристиками – $J_c=6.3 \times 10^6$ А/см² и $T_c=92$ К.

МOCVD превосходит метод PLD по производительности [30]. Производительность метода в данном случае определяется размером зоны осаждения и скоростью осаждения. МOCVD характеризуется высокой скоростью осаждения пленок по сравнению с физическими методами. Также в методе МOCVD нет принципиальных ограничений для размеров зоны осаждения. В работе [31] была продемонстрирована скорость осаждения 15 нм/сек с применением метода фотоактивации. Значение J_k пленок YBCO составило 1 MA/см².

Одной из проблем метода МOCVD является необходимость контроля и изменения параметров подачи прекурсоров в зону осаждения для поддержания необходимой стехиометрии, так как их стабильность за время роста может меняться [32].

В отличие от метода PLD, в котором, как упоминалось ранее, перенос материала подложки характеризуется высокой степенью направленности, что обуславливает высокий коэффициент переноса вещества (до 80%), в методе МOCVD коэффициент переноса вещества не превышает 25%, остальной материал осаждается на стенках реактора.

Широкое применение данного метода ограничено необходимостью использования высокочистых исходных веществ, высокой стоимостью и нестабильностью прекурсоров, отсутствием контроля качества пленок в процессе производства из-за высокого давления в реакторе.

1.2.3. Реактивное испарение из отдельных источников (RCE)

В последнее время для роста эпитаксиальных ВТСП пленок приобретает популярность метод RCE – reactive co-evaporation. Данный метод заключается в термическом испарении металлов Y, Ba, Cu с последующей окислительной реакцией на подложке для образования фазы YBCO [33]. Схема метода показана на Рисунок 8.

На данный момент метод RCE обладает наибольшей производительностью и в разы превосходит методы МOCVD и PLD [34].

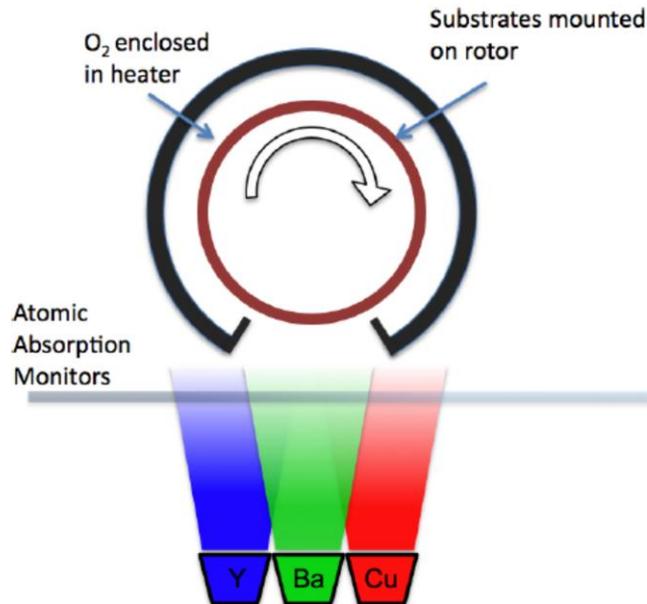


Рисунок 8 Схема метода RCE

В работе была продемонстрирована токонесущая способность более 600 А/см при толщине сверхпроводящего слоя $d=5.3$ мкм [35].

К существенным недостаткам RCE метода можно отнести высокие требования к вакуумному оборудованию – требуется создание дифференциальной системы откачки, т.к. испарение металлов происходит в высоком вакууме, а в зоне осаждения должны быть созданы условия низкого вакуума. Также процесс RCE является двухстадийным и требует постростового отжига в кислороде для образования сверхпроводящей фазы.

Заключение

В настоящее время в производстве лент ВТСП 2G не существует единого мнения о наиболее эффективной методике роста пленок. Основное распространение получили методы MOCVD и PLD. При этом метод PLD характеризуется высокой стоимостью оборудования и низкой стоимостью исходных материалов. Для метода MOCVD картина противоположная: низкая стоимость оборудования сопряжена с высокой стоимостью прекурсоров и невысокой эффективностью переноса вещества. К основным трудностям MOCVD можно отнести сложность создания стехиометрических пленок ВТСП из многокомпонентной газовой фазы металлорганических соединений. В тоже время метод PLD использует твердые стехиометрические мишени и демонстрирует более высокую стабильность стехиометрии пленок при напылении. В последнее время разработки в

области высокопроизводительной PLD позволили говорить о том, что скорости роста пленок стали сопоставимы с MOCVD. С учетом высокого уровня разработок в области создания стехиометрических мишеней ВТСП и буферных оксидных материалов в России выбор метода PLD для создания буферных и ВТСП слоев является предпочтительным.

1.3. Строение буферных слоев для подложек RABiTS

Для формирования биаксиальной текстуры в ВТСП слое и обеспечения его эпитаксиального роста используются буферные слои, которые могут представлять собой архитектуры из нескольких слоев или однослойные буферные покрытия. Буферные слои выполняют следующие функции:

- наследование текстуры подложки и передача текстуры в верхние слои,
- предотвращение окисления подложки на этапе нуклеации затравочного слоя,
- барьерная функция – предотвращение диффузии никеля в сверхпроводящий слой,
- согласование параметров решетки для эпитаксиального роста ВТСП слоя.
- химическая инертность по отношению к ВТСП материалу

Различные материалы могут быть использованы в качестве буферных слоев для ВТСП лент как в составе однослойных, так и многослойных буферных архитектур, например, Y_2O_3 , CeO_2 , $Gd_2Zr_2O_7$, $La_2Zr_2O_7$. В Таблица 1 приведены параметры решеток и коэффициенты температурного расширения подложки Ni-W, высокотемпературного материала YBCO и материалов, используемых в качестве буферных слоев. В таблице показано, что наиболее близкие параметры решеток с подложкой имеют Y_2O_3 и $Gd_2Zr_2O_7$. В то же время с YBCO наиболее близкие параметры решетки имеют CeO_2 и $La_2Zr_2O_7$. КТР всех приведенных материалов меньше, чем КТР подложки.

Таблица 1 Параметры решеток и КТР.

Материал	Параметр решетки, Å	КТР, $С^{-1}$.
Ni-5% W	a=b=c=3.52	13.55×10^{-6}
YBCO	a=3.889, b=3.822, c=11.684	12×10^{-6}

	$\sqrt{a^2 + b^2} = 5.45$	
CeO ₂	a=b=c=5.411 (3.830 [a/2 ^{0.5}])	9.5×10 ⁻⁶
Y ₂ O ₃	a=b=c=10.6 (3.750 [a/(2×2 ^{0.5})])	7.7×10 ⁻⁶
Gd ₂ Zr ₂ O ₇	a=b=c=10,52 (3.720 [a/(2×2 ^{0.5})])	5.6 × 10 ⁻⁶
La ₂ Zr ₂ O ₇	a=b=c=10,79 Å (3,81 [a/(2×2 ^{0.5})])	8.5×10 ⁻⁶

1.3.1. Затравочные слои на подложках RABiTS

Ключевым моментом в формировании буферной архитектуры является рост затравочного слоя на металлической подложке RABiTS. Все материалы буферных слоев являются оксидами. В методе PLD материал переносится на подложку в виде плазмы, при этом ионы кислорода активно взаимодействуют с никелевой подложкой, что может приводить к образованию оксида никеля на ранних стадиях роста затравочных слоев. Несмотря на возможность эпитаксиального роста оксида никеля с плоскостью (100) параллельной плоскости подложки, как правило, при окислении образуется и ориентация (111), что препятствует передаче текстуры подложки в затравочный слой. Для того, чтобы предотвратить образование оксида никеля для роста затравочного слоя используется восстанавливающая среда водорода. Здесь необходим комплексный подход к исследованию особенностей роста затравочного слоя, так как условия роста в вакууме и в восстанавливающей среде могут отличаться, соответственно, могут и отличаться свойства сформированных затравочных слоев. Необходим анализ текстуры в различных режимах рентгеновской дифракции ($\theta/2\theta$, полюсные фигуры) и морфологии затравочных слоев с помощью АСМ- и РЭМ-методик. Дальнейший рост буферных слоев, как правило, не связан с такими проблемами – они выполняют другие функции (барьерные и согласование параметров решетки).

Так, например, в работе [36] исследовались особенности роста затравочного слоя Y₂O₃. Было продемонстрировано влияние состава газовой среды и толщины слоя на структурные характеристики пленки и плотность критического тока ВТСП пленок. Рост проводился на подложках RABiTS как из Ni, так и из Ni-W. Пленки были сформированы в диапазоне температур 500-750 °С, после проведения дифракционного анализа оптимальной была выбрана температура 650°С. Толщина слоя оксида иттрия

варьировалась от 200 нм до 1,2 мкм. Формирование пленок происходило в три этапа для того, чтобы добиться острой текстуры и обеспечить защиту от диффузии металла в сверхпроводящий слой. Первые 100 нм пленки были выращены в восстанавливающей среде $\text{Ar}+4\%\text{H}_2$, после этого было проведено два различных эксперимента: рост в атмосфере кислорода при давлении 0.1 мТорр и рост в условиях высокого вакуума ($\sim 10^{-8}$ Торр). На третьем этапе 25 нм пленки были сформированы в атмосфере кислорода при давлении 0.1 мТорр. По результатам рентгеноструктурного анализа было показано, что при формировании буферного слоя Y_2O_3 в кислородной среде металлическая подложка окисляется, что приводит к ухудшению текстуры ВТСП слоя (Рисунок. 9).

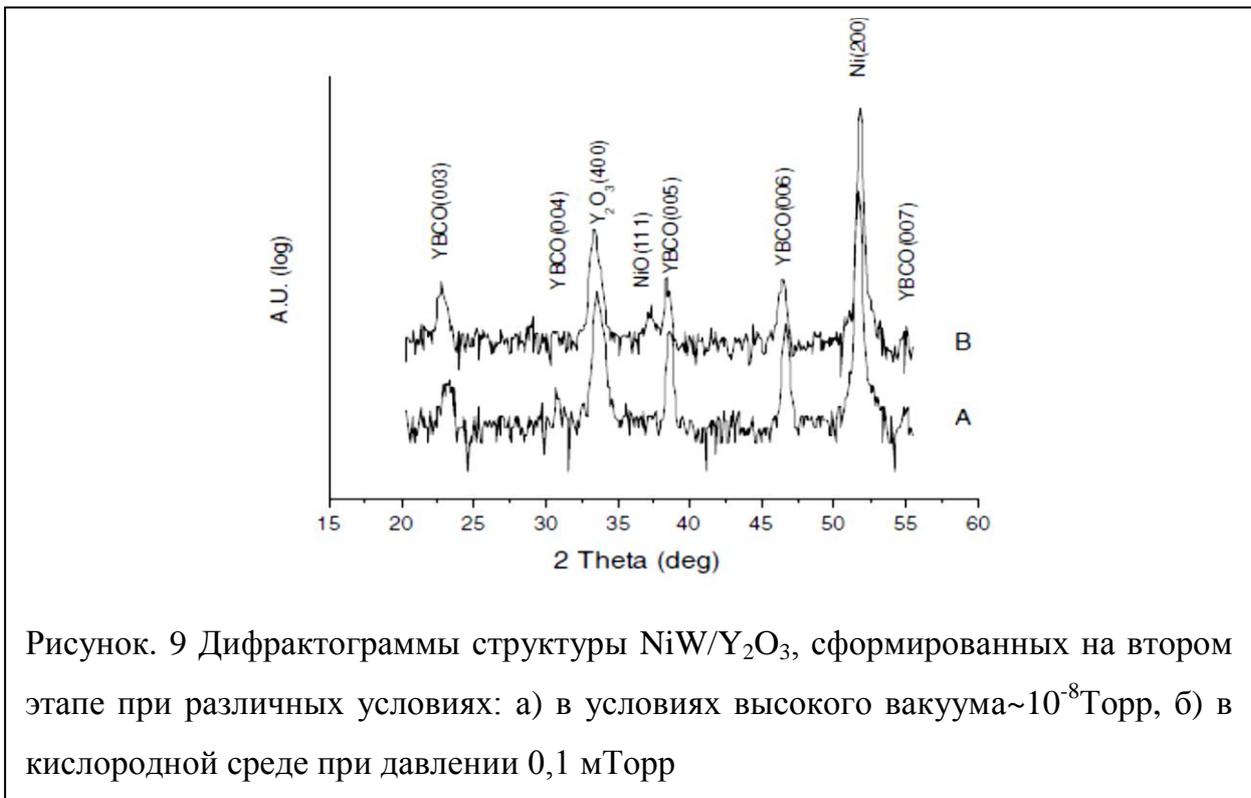


Рисунок. 9 Дифрактограммы структуры NiW/ Y_2O_3 , сформированных на втором этапе при различных условиях: а) в условиях высокого вакуума $\sim 10^{-8}$ Торр, б) в кислородной среде при давлении 0,1 мТорр

Наилучшее значение критической плотности тока было достигнуто при толщине слоя Y_2O_3 800 нм, в то время как острота текстуры сформированных слоев оставалась практически неизменной при изменении толщины пленки (Рисунок 10). При дальнейшем увеличении толщины слоя, шероховатость поверхности пленки возрастала, что приводило к деградации сверхпроводящей пленки и ухудшению критических характеристик. Эксперимент также показал, что на Ni подложках на втором шаге наиболее оптимально проводить рост в кислородной среде, в то время как на Ni-W подложках лучше использовать условия высокого вакуума. Критическая плотность тока

при толщине слоя ВТСП $d=450$ нм составила $J_k=1.1$ МА/см², что в пересчете на ток дает значение $I_k=49$ А, данное значение не является высоким результатом для ВТСП лент, результаты с использованием многослойных буферных покрытий превосходят это значение, как правило, в два раза.

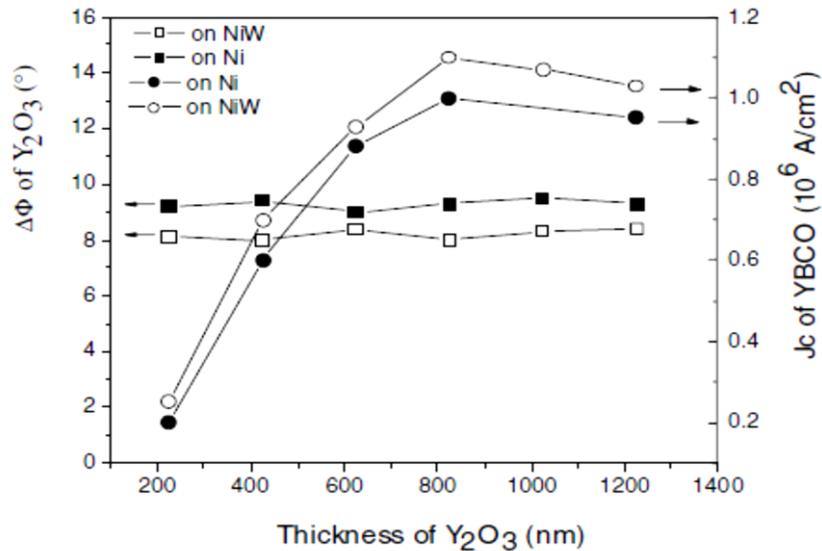


Рисунок 10 Соотношение между толщиной пленок Y₂O₃, сформированных на подложках Ni-W и Ni, плотностью критического тока и остротой текстуры

В качестве затравочного буферного слоя рассматривают также слой CeO₂. Оптимальная температура роста CeO₂ на металлических подложках Ni и сплава Ni-Mo имеет довольно широкий диапазон значений от 600 °С до 700 °С. На рентгенограммах (Рисунок 11) во всем диапазоне температур от 600°С до 800°С присутствует нежелательная (111)-ориентация кристаллитов в буферных слоях NiW/CeO₂/YBCO [37]. Было проведено сравнительное исследование возможности использования слоев Y₂O₃ и CeO₂. Параметры текстуры пленок обоих материалов были схожими, однако пленки оксида церия демонстрировали эпитаксиальный рост в более широком диапазоне температур. При исследовании поверхности пленок CeO₂ с помощью растровой электронной микроскопии было обнаружено образование трещин, которые являются весьма нежелательными, т.к. могут быть каналами для диффузии кислорода к подложке.

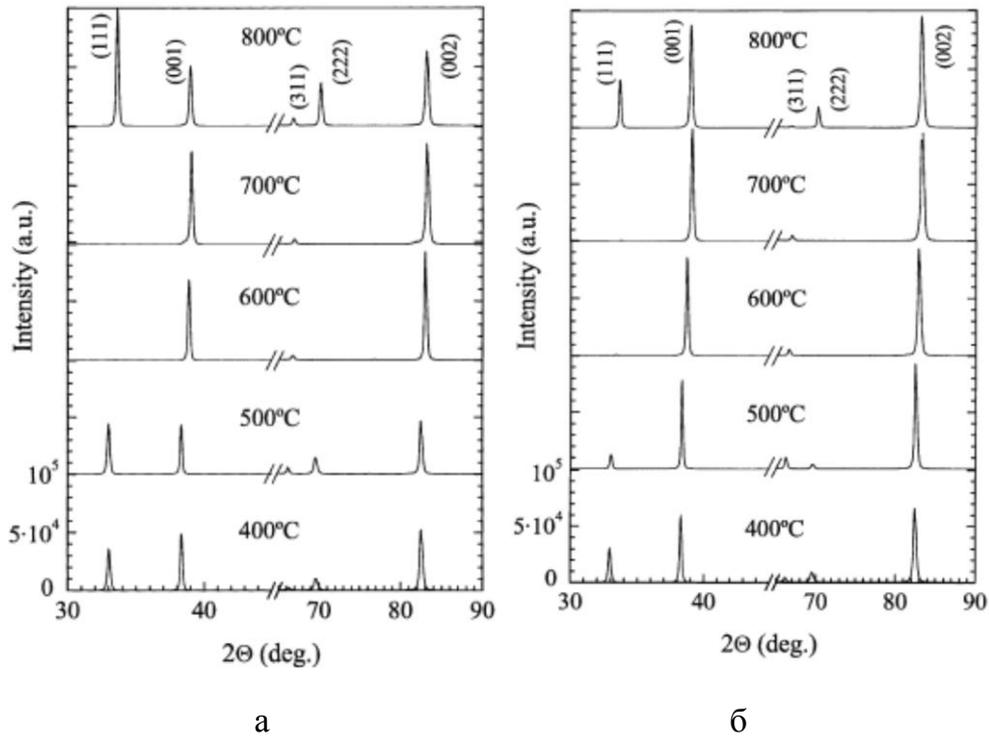


Рисунок 11 Рентгенограммы от образцов с разной температурой формирования буферной архитектуры $\text{CeO}_2\backslash\text{YBCO}$ а) на Ni, б) на Ni-Mo

В других работах продемонстрирована возможность роста $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ [38] и $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ [39]. $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ является стабильным материалом, имеет кубическую структуру, параметр решетки $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ равен 10,52 Å, несоответствие с параметрами решеток Ni-W и YBCO при росте с поворотом на 45° составляет 5,38% и 3,49% соответственно и является незначительным. Для сформированного сверхпроводящего слоя наблюдается с-ориентированный рост (Рисунок 12), поверхность пленки сплошная, без трещин.

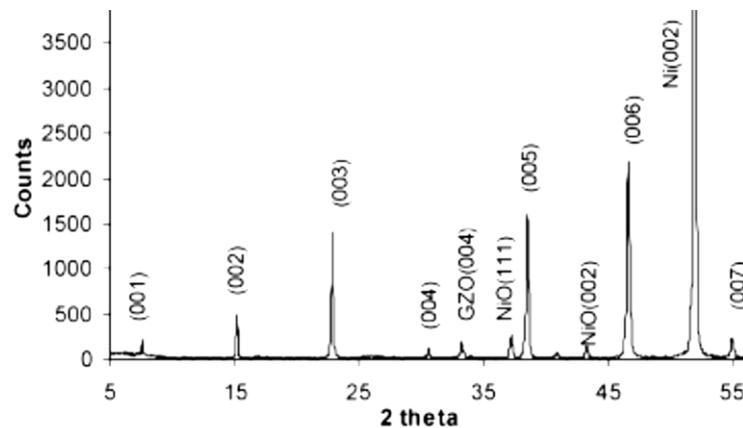


Рисунок 12 Дифрактограмма многослойной структуры NiW/ $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ /YBCO

Острота текстуры слоя GZO в плоскости подложки составила 8.5° , однако параметров текстуры подложки в работе не приведено, что не дает возможность судить о наследовании текстуры. На пленках YBCO толщиной 1 мкм, сформированных на слое GZO, была продемонстрирована токонесущая способность около 25 А при ширине токонесущего мостика 2 мм, что в пересчете на 1 сантиметр дает значение 125 А, что является характерным для пленок YBCO такой толщины.

Авторы работы [39] выбрали в качестве затравочного слоя $\text{La}_2\text{Z}_2\text{O}_7$, несоответствие параметров решеток $\text{La}_2\text{Z}_2\text{O}_7$ и YBCO составляет 1.05%, также данный слой является хорошим барьером от диффузии кислорода к подложке. Более того, $\text{La}_2\text{Z}_2\text{O}_7$ тугоплавкий материал и рекристаллизуется при температуре выше 1500°C , что позволяет создать более стабильную границу раздела фаз, чем при использовании, например, слоя CeO_2 . В данной работе было показано наследование текстуры подложки буферным слоем. Толщина слоя $\text{La}_2\text{Z}_2\text{O}_7$ составляла всего 80-100 нм. Однако авторам работы не удалось показать токонесущую способность пленок ВТСП более 100 А.

В некоторых случаях затравочный слой может быть единственным буферным слоем. Использование однослойных архитектур дает возможность упростить и ускорить процессы роста, а также снизить затраты на производство. Широко используемыми в качестве однослойных буферных пленок являются слои CeO_2 и Y_2O_3 [36; 40]. В мире ведутся попытки формирования простых однослойных буферных слоев для роста пленок ВТСП, однако однослойные буферные покрытия не могут в полной мере выполнить все требования, предъявляемые к буферным слоям. Использование простых однослойных архитектур буферных слоев приводит к появлению различных дефектов в пленках (трещины), ухудшению текстуры подложки в пленках буферных слоев, неконтролируемому окислению подложки, взаимодействию буферного слоя с ВТСП с образованием несверхпроводящих фаз и, как следствие, ухудшению критических характеристик ВТСП пленок. Поэтому на данный момент не осуществляется производство длинномерных лент на основе однослойных буферных архитектур, однако в исследовательских масштабах данные работы ведутся и по сей день.

Что касается особенностей роста затравочного слоя, то основным требованием к нему является наследование текстуры подложки. При формировании затравочного слоя с помощью различных методов роста авторы представленных выше работ выполняют тщательный поиск параметров роста для достижения оптимальных параметров текстуры

пленки и морфологии поверхности. Часто используется восстанавливающая среда для предотвращения образования оксида никеля на этапе нуклеации пленки. Однако, на настоящий момент, нет сравнительных исследований роста затравочного слоя в вакууме и в восстанавливающей среде – некоторые исследователи используют водород при росте, некоторые выполняют рост в условиях высокого вакуума. Мотивация к применению условий восстанавливающей среды такова – защита от окисления на этапах нуклеации пленки. Известны зависимости кристаллической ориентации затравочных слоев от температуры роста, этот эффект может быть связан со сдвигом термодинамического равновесия в сторону образования оксида никеля или затравочного слоя.

1.3.2. Варианты с многослойным строением буферных слоев

Особенности формирования затравочных оксидных слоев на подложках RABiTS были рассмотрены нами в предыдущем разделе.

В многослойных буферных системах каждый слой выполняет свою функцию: затравочный оксидный слой наследует текстуру подложки, защищает подложку от окисления при последующем нанесении буферных и сверхпроводящего слоев в кислородной среде, барьерный слой предотвращает диффузию металла в сверхпроводящий слой, а завершающий слой согласует параметры решеток со слоем ВТСП и обеспечивает химическую инертность по отношению к ВТСП материалу. Наиболее распространенной многослойной буферной архитектурой на данный момент является NiW/CeO₂/YSZ/Y₂O₃/YBCO [41]. Однако существуют и подходы с ее упрощением, где в качестве затравочного и завершающего слоев используются пленки одинаковых материалов, например, слои CeO₂ или Y₂O₃ [42; 43].

Попробуем разделить роли каждого отдельного слоя в данной архитектуре. Часто функции одних буферных слоев ошибочно приписываются другим слоям. Так, в работе [44], слой YSZ описан как барьер для диффузии кислорода. Отметим, что материал YSZ имеет структуру флюорита, за счет замещения некоторых атомов Zr⁴⁺ атомами Y³⁺ образуются кислородные вакансии, по которым происходит диффузия кислорода [45], таким образом из всех слоев буферной архитектуры представленной выше, слой YSZ обладает наименьшей барьерной способностью к кислороду.

Полностью защитить подложки от окисления, как правило, не удается. Рост ВТСП слоя осуществляется при более высоких давлениях кислорода, чем рост буферных слоев, что и приводит к окислению подложки. Важно, чтобы пленки буферных слоев были однородными, без трещин, это может обеспечить контролируемое и однородное окисление подложки и не приведет к разрушению всей многослойной структуры.

Роль завершающего слоя сводится к согласованию параметров решеток с ВТСП материалом, здесь необходима химическая инертность обоих слоев друг к другу. Часто используемый слой оксида церия также предотвращает взаимодействие слоя YSZ с YBCO, приводящее к образованию фазы BaZrO_3 , хотя CeO_2 часто взаимодействует с YBCO с образованием BaCeO_3 [46].

Рассмотрим подробнее особенности формирования многослойных буферных архитектур и их влияние на токонесущую способность ВТСП пленок.

Впервые высокая плотность тока (высокой считается значение 10^6 А/см^2) на текстурированных металлических подложках была показана в работе [47]. Авторы использовали двухслойную буферную архитектуру, состоящую из затравочного слоя CeO_2 и завершающего слоя YSZ, значение J_k составило 1.4 МА/см^2 . После опубликования данной работы оксидные буферные полностью вытеснили благородные металлы, используемые в начале эры RABiTS как буферные слои. При РЭМ-исследовании поверхности слоя оксида церия были обнаружены трещины. Далее при формировании слоя YSZ и YBCO похожих дефектов обнаружено не было, однако трещины могли служить каналом для диффузии кислорода к подложке. Была выполнена оптимизация толщин и условий формирования затравочного слоя оксида церия, однако образования трещин предотвратить не удалось. В работах [48; 49] также показано образование трещин в пленках оксида церия при толщинах более 10 нм. Также трещины в оксиде церия возникали при высокотемпературном отжиге пленок в кислороде, такие условия моделировали параметры роста пленок YBCO, что, по мнению авторов работ, было вызвано расхождением в коэффициентах теплового расширения подложки и пленки.

Слой YSZ в такой архитектуре является барьерным для диффузии никеля из подложки в ВТСП слой. В работе [9] исследовано влияние толщины барьерного слоя на J_k . Было показано, что при увеличении толщины слоя YSZ от 50 до 300 нм, происходит

двукратное увеличение значения критической плотности тока, при дальнейшем увеличении толщины барьерного слоя значение J_k не изменяется. Авторы работы связывают такое поведение значения J_k с диффузией никеля при маленьких толщинах слоя YSZ. Также в данной работе авторы предложили формировать сверхтонкий завершающий слой CeO_2 – толщина составляла всего 2.5 нм, что вызывает сомнения в сплошности завершающего слоя, однако сравнительных экспериментов с различными толщинами CeO_2 проведено не было.

Работа [50] была посвящена оптимизации толщины слоя оксида церия при использовании 3-х слойной буферной архитектуры NiW- Y_2O_3 -YSZ- CeO_2 -YBCO. Было показано, что максимальное значение $J_k=1.6 \text{ MA/cm}^2$ достигается при толщинах CeO_2 50 нм. Причиной ухудшения значения J_k при дальнейшем увеличении толщины пленки авторы назвали развитие рельефа поверхности завершающего слоя. Также в работе не было обнаружено эффекта растрескивания пленки оксида церия вплоть до толщин 800 нм.

Заключение

Ключевым моментом в формировании буферной архитектуры является рост первого, так называемого затравочного слоя. Его роль - унаследовать текстуру подложки и передать ее в последующие слои. Затравочный слой должен быть сплошным, гладким, чтобы уменьшить возможность диффузии кислорода к подложке. Все буферные слои для ВТСП лент второго поколения являются оксидами, а подложки RABiTS легко окисляются при высоких температурах, что препятствует наследованию текстуры затравочным слоем. Слабо изучено влияние восстанавливающей среды во время роста затравочного слоя, хотя мотивация использования водорода понятна – предотвращение окисления подложки на этапе нуклеации пленки.

Исследование вышеприведённых эффектов требует привлечения ряда методик и комплексного подхода к решению этой задачи, так как различные негативные эффекты наблюдались при росте затравочного слоя – образование трещин, развитие морфологии, окисление подложки, что приводит к ухудшению текстуры пленки. В некоторых работах авторы сообщают, что трещины в затравочном слое могут быть эффективно нейтрализованы в следующих слоях и не передаваться в вышележащие буферные и ВТСП слои, однако могут служить каналами для диффузии кислорода к подложке.

Таким образом, изучение особенностей роста затравочного слоя, влияния параметров роста и среды на текстуру пленок является актуальной задачей. Для изучения многослойных буферных архитектур необходим комплексный подход и применение ряда методик (рентгеновская дифракция, АСМ, РЭМ), также важно понимать влияние всех этих особенностей на токонесущую способность.

1.4. Изучение факторов, приводящих к падению критической плотности тока

На данный момент одной из первостепенных задач в области разработки ВТСП 2G лент, является поиск путей повышения токонесущей способности, однако актуальной проблемой является формирование толстых покрытий (более 1 мкм) с высокой критической плотностью тока. Наилучшие значения критической плотности тока достигаются на покрытиях толщиной ~ 200 нм, но для практических применений токонесущей способности покрытий такой толщины недостаточно. При меньших толщинах в пленке могут быть напряжения, связанные с согласованием параметров решеток YBCO и завершающего буферного слоя, в качестве которого, как правило, используется оксид церия CeO_2 [51].

С дальнейшим увеличением толщины ВТСП слоя на любом типе подложек, как на монокристаллических, так и на металлических лентах [52; 53], наблюдается падение критической плотности по закону, который авторы работы аппроксимировали экспоненциальным (Рисунок 13). ВТСП покрытия толщиной более 1 мкм демонстрируют значения критической плотности тока на уровне 1 MA/cm^2 .

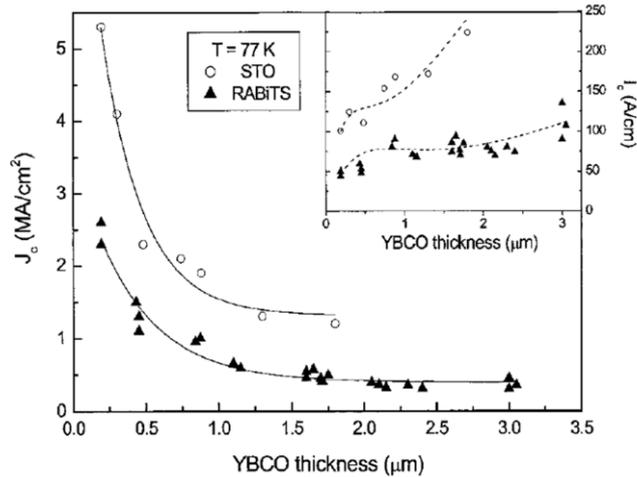


Рисунок 13 Зависимость критической плотности тока от толщины ВТСП слоя

Эффект уменьшения J_c связывают с накоплением различного вида дефектов в пленке при увеличении ее толщины. Рассмотрим подробнее работы посвященные исследованию и изучению факторов приводящих к падению J_c .

Появление a-ориентированных кристаллитов

Одной из причин падения плотности тока с увеличением толщины пленки может служить переход от c-ориентированного роста пленки к a-ориентированному [54]. A-ориентированные кристаллиты обладают слабыми сверхпроводящими свойствами, появление высокоугловых границ приводит к появлению слабых перколяционных связей, которые блокируют протекание тока. Также появление a-ориентированных зерен на поверхности приводит к появлению растягивающих напряжений в пленке (Рисунок 14), что негативно сказывается на критических характеристиках образцов.

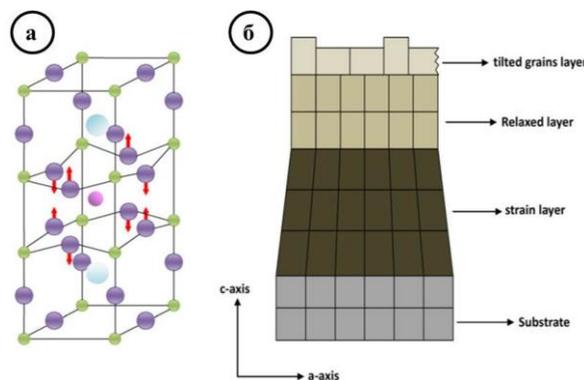


Рисунок 14 а) Изменения в решетке, связанные с растягивающими напряжениями в пленке, б) схематическое изображение слоев с a-ориентированными кристаллитами

В работе [55] было высказано предположение, что причиной появления а-ориентированных кристаллитов с увеличением толщины ВТСП пленок, может быть изменение излучательной способности пленки ϵ , что приводит к изменению температуры поверхности пленки во время роста. Также в данной работе было показано, что оптимизация температуры роста позволяет формировать полностью с-ориентированные пленки. Однако, по словам авторов, чтобы избежать появления а-фазы, в пленках толщиной более 4 мкм необходимо увеличить температуру роста по сравнению с температурой роста для 1 мкм. Детали эксперимента при этом не разглашаются. Следует отметить, что, даже полностью исключив а-фазу в пленке, авторам не удалось получить значение J_c более 1 MA/cm^2 на толщинах более 2 мкм.

Ухудшение параметров текстуры с толщиной

Рентгеновский анализ остроты текстуры пленок различной толщины в режиме полюсных фигур, приведенный в работе [56], показал, что с увеличением толщины ВТСП слоя увеличивается разориентация кристаллитов как в плоскости, так и вне плоскости ленты (Рисунок 15). Причем ухудшение остроты текстуры наблюдается не только для ВТСП слоя, но и для завершающего буферного слоя CeO_2 , происходящее вследствие взаимодействий с YBCO при более длительном осаждении ВТСП пленки.

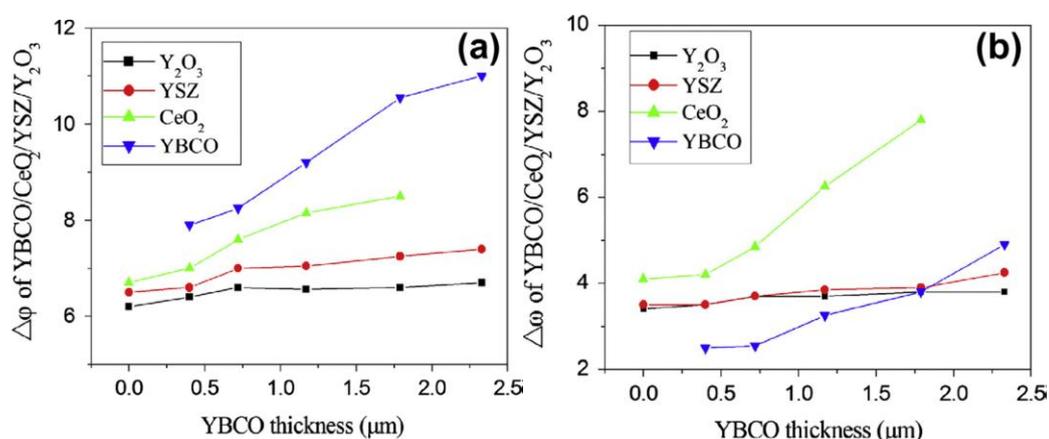


Рисунок 15 Зависимость остроты текстуры для архитектуры Y₂O₃/YSZ/CeO₂/YBCO от толщины ВТСП слоя а) в плоскости подложки, б) вне

Ухудшение параметров текстуры при увеличении толщины отмечалось и в работе [55].

Дефицит кислорода в поверхностных слоях

С увеличением толщины ВТСП пленки в приповерхностных слоях наблюдается дефицит кислорода по сравнению с внутренним слоем, что также приводит к уменьшению критической плотности тока пленок. В работе [57] приведены данные рентгеноструктурного анализа для различных толщин пленок, полученных путем ионного плазменного травления толстого слоя (Рисунок 16). Обнаружено, что при уменьшении толщины пленки наблюдается уменьшение параметра с решетки YBCO, что говорит об увеличении содержания кислорода в толще пленки [58], авторы данной работы даже предложили формулу для пересчета параметра «с» в кислородный коэффициент.

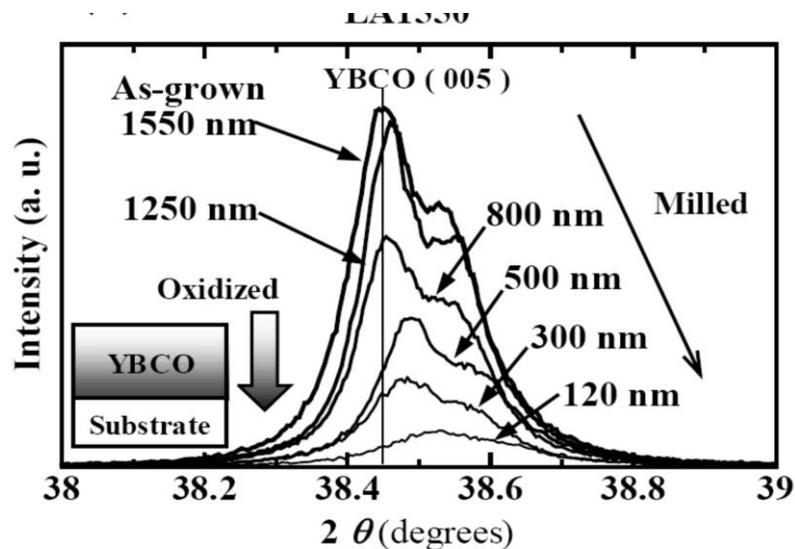


Рисунок 16 Дифрактограмма YBCO для различных толщин ВТСП слоя, полученной путем ионного травления толстой пленки, диапазон угла $2\theta=38-39^\circ$

Диффузия атомов подложки в слой ВТСП

Напыление толстых пленок занимает больше времени, а значит, образец дольше находится при высокой температуре, это может приводить к диффузии атомов из подложки в сверхпроводящий слой, а также взаимодействиям между сверхпроводящим слоем и буферной архитектурой, ухудшая структуру пленки и загрязняя слой [59]. Этот эффект имеет влияние при осаждении пленок толщиной более 500 нм.

Появление несверхпроводящих включений

Авторы работы [60] изучали влияние увеличения толщины ВТСП слоя, сформированного на металлической ленте, на его микроструктуру. Было использовано многослойное строение буферных слоев – $\text{Ni/CeO}_2/\text{YSZ/CeO}_2/\text{YBCO}$. Обнаружено, что при увеличении толщины пленки до 500 нм на границе раздела $\text{CeO}_2\text{-YBCO}$ образуются включения BaCeO_3 , Y_2O_3 , CuO , до 3 мкм – включения BaCuO_2 , Y_2BaCuO_5 . В работе [56] также показано, что при увеличении толщины YBCO пленки, на дифрактограммах сформированных образцов растет интенсивность пиков, соответствующих отражениям от плоскостей несверхпроводящего соединения BaCeO_3 .

Развитие рельефа поверхности

Также с толщиной растет пористость пленок (Рисунок 17), происходит развитие рельефа поверхности и увеличение шероховатости [61].

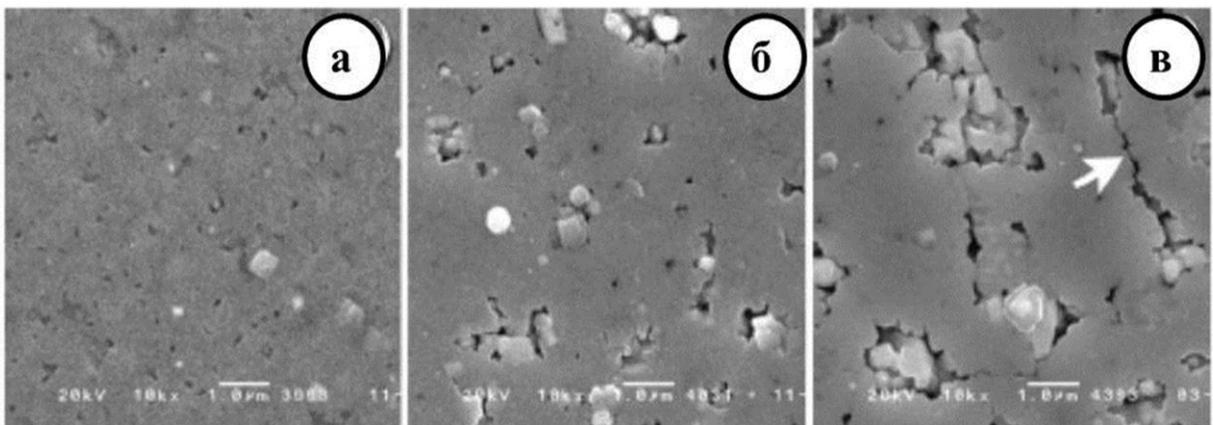


Рисунок 17 РЭМ-изображение поверхности ВТСП слоя различной толщины а- 0,21 мкм, б- 0,56 мкм, в – 1,6 мкм

Развитие пористости и появление дислокационных дефектов также может быть связано с образованием инородных фаз [62].

Авторы работы [56] при исследовании морфологии поверхности ВТСП пленок обнаружили рост шероховатости поверхности при увеличении толщины, появление а-ориентированных зерен на поверхности, появление пор и увеличение размера зерен (Рисунок 18), что, по их мнению, приводит к падению температуры ВТСП слоя при росте, и соответственно, к ухудшению характеристик ВТСП лент.

В работе [59] было проведено исследование поперечного сечения ВТСП пленок. На поперечном сечении ВТСП пленки толщиной 6 мкм видно, что верхний слой пленки

менее плотный, поверхность очень развитая, в то время как нижняя часть пленки очень плотная (Рисунок 19).

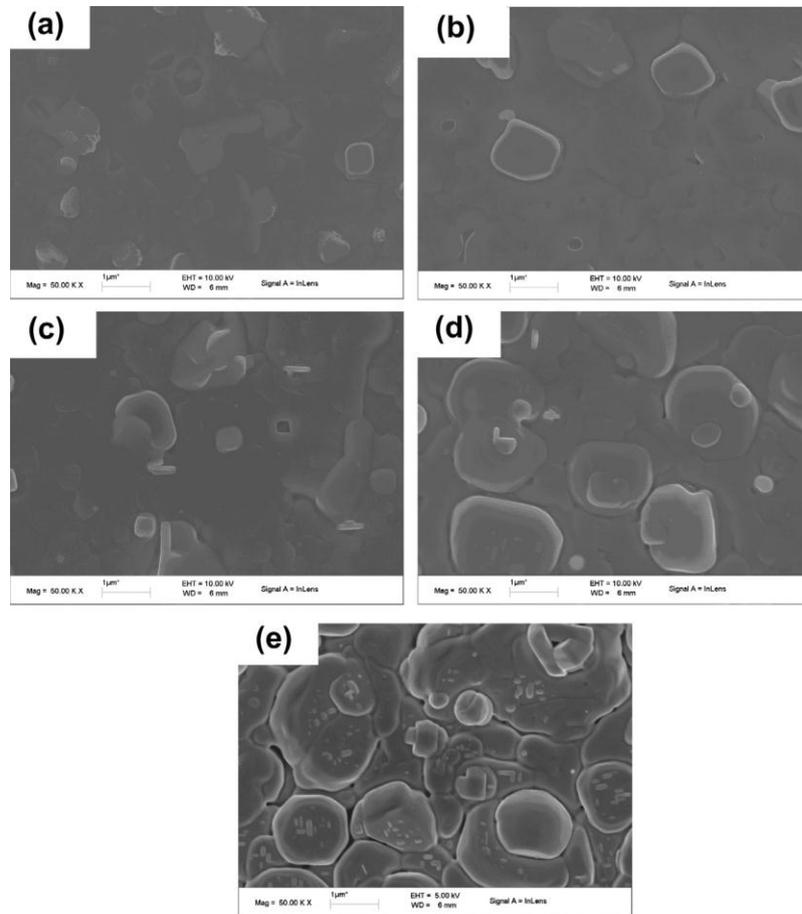


Рисунок 18 РЭМ-изображение поверхности ВТСП слоя различной толщины (а) 0.40 мкм, (b) 0.72 мкм, (с) 1.17 мкм (d) 1.79 мкм (e) 2.33 мкм [56]

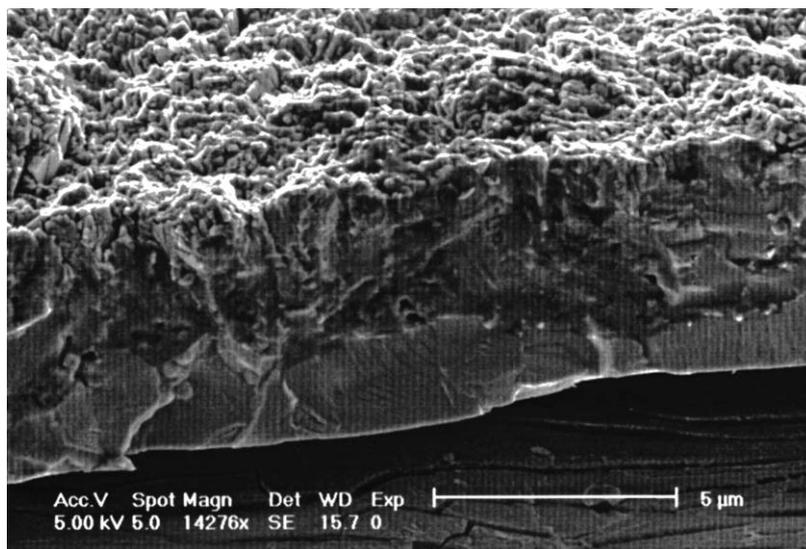


Рисунок 19 Поперечный срез ВТСП пленки толщиной 6 мкм [59]

Авторы также показали, что при толщине ВТСП более 3 мкм верхние слои пленки практически не проводят ток. Также в работе было показано, что пленки толщиной 250 нм не проводят ток, что противоречит всем остальным работам, т.е. нижняя часть пленки и верхняя ее часть не участвуют в протекании сверхпроводящего тока.

Влияние параметров распыляемой мишени на состав и свойства пленок

Как было сказано ранее метод PLD позволяет осуществлять перенос материала мишени с сохранением ее стехиометрии при правильном подборе параметров [24; 25]. Именно этот факт делает его привлекательным для роста пленок многокомпонентных соединений, таких как YBCO. Рассмотрим подробнее, какие параметры мишеней для PLD нужно учитывать при их выборе и использовании.

Морфология поверхности распыляемой мишени

В работе [63] было показано влияние состояния поверхности мишени на морфологию пленок. Авторы показали, что при длительной бомбардировке поверхности мишени лазерными импульсами происходит образование коллонновидных стержней на мишени, их высота растет с ростом количества импульсов. Также в данной работе было показано, что развитие поверхности аблируемой мишени приводит к образованию капель на поверхности формируемых пленок. Количество и плотность частиц зависят от количества лазерных импульсов, которым ранее подвергалась мишень. С ростом количества импульсов также уменьшается скорость роста пленок. Особенно важными эти эффекты становятся при длительных процессах напыления.

Для борьбы с вышеописанными эффектами авторы работы [64] предложили изменять подход с периодическим изменением азимутального угла по отношению к мишени при сохранении угла падения лазерного луча – variable azimuth ablation (Рисунок 20). В результате, удалось добиться сохранения скорости распыления мишени в пределах 3-6% по сравнению с падением скорости до 90% без применения данного подхода.

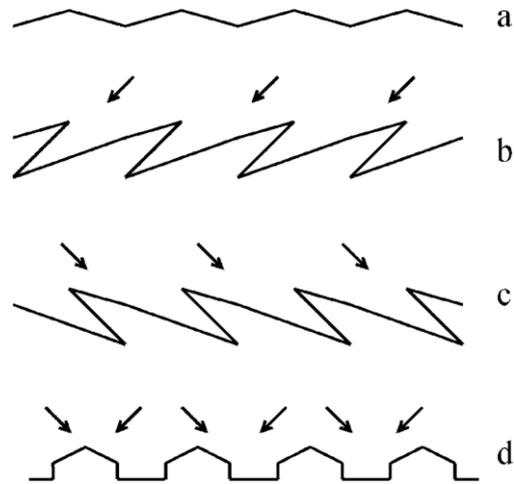


Рисунок 20 Схема развития рельефа мишени, а-начальный рельеф, б-азимутальный угол 0° , с-азимутальный угол 180° , d-рельеф мишени после изменения азимутального угла

Плотность распыляемой мишени

В работе [65] рассмотрено влияние плотности нанозернистой (25-45 нм) мишени на критические характеристики получаемых пленок. Было установлено, что плотность мишени влияет на шероховатость получаемых пленок, в то время как влияние плотности мишени на критические характеристики незначительно.

В работе [66] была установлена корреляция между плотностью мишени и морфологией сформированных пленок. Было выявлено, что использование мишеней с высокой плотностью позволяет практически избавиться от образования частиц на поверхности пленки.

Стехиометрический состав мишени

В работе [67] говорится о необходимости использования мишеней обогащенных Ва и Си при изготовлении пленок методом LA-PLD (осаждение на большие площади), что позволяет восполнить недостаток этих элементов в формируемых пленках.

Также в работе [68] было показано, что пленки, формируемые из стехиометрической мишени YBCO, обладают дефицитом бария, было сделано предположение, что это может быть связано с рассеиванием бария в кислородной атмосфере.

Несмотря на то, что метод PLD является не новым и хорошо изученным, вопросу изучения влияния параметров распыляемых мишеней на состав и свойства пленок

уделено достаточно внимания, многие вопросы хорошо исследованы, остается нерассмотренным такой параметр, как исследование влияния кислородного индекса мишени на критические характеристики эпитаксиальных слоев YBCO. Исследования в данной области на данный момент ограничиваются работой [69], в которой была показана возможность формирования покрытий с высоким значением критической температуры из мишени с содержанием кислорода $x = 6.55$.

Известно, что содержание кислорода напрямую связано со сверхпроводящими свойствами массивных YBCO [70]. В $YBa_2Cu_3O_x$ сверхпроводящая фаза с орторомбической структурой и T_c около 90 К существует при $6.8 < x < 7.0$, сверхпроводящей фазе с T_c около 60 К соответствует $6.6 < x < 6.8$, а при концентрациях $x < 6.4 - 6.5$ возникает переход в тетрагональную несверхпроводящую фазу.

Заключение

Таким образом, деградацию критической плотности тока с увеличением толщины ВТСП пленок различные группы исследователей связывают с целым рядом факторов, в частности, с появлением пор в пленках, дефицитом кислорода в приповерхностных слоях, переходу от с-ориентированного к а-ориентированному росту ВТСП слоя, ухудшением текстуры пленок, развитием рельефа, появлением несверхпроводящих включений, влиянием состава и свойств распыляемой мишени. Однако роль каждого фактора и влияние на критическую плотность тока на данный момент не изучена. Также остается неизученным вопрос о влиянии кислородной стехиометрии распыляемой мишени на критические характеристики ВТСП слоев, т.к. именно кислородный коэффициент определяет свойства как массивных ВТСП материалов, так и эпитаксиальных пленок. Детальное изучение причин деградации критических свойств ВТСП покрытий с толщиной является ключевой задачей для поиска путей устранения этой деградации.

1.5. Модельные представления о поведении критической плотности тока

В предыдущем разделе были рассмотрены и проанализированы основные факторы, с которыми авторы работ связывают эффект падения критической плотности

тока. Однако в рассмотренных выше работах не приводятся сопоставления с теоретическими моделями, описывающих поведение $J_c(d)$. Для поиска путей решения проблемы деградации значения J_c необходим комплексный подход, который включает в себя как экспериментальный поиск факторов, так и анализ развитых на данный момент модельных представлений. В настоящее время существует ряд моделей, описывающих падение значения критической плотности тока, однако многие из них не имеют под собой физической основы [53; 71].

Ниже будут рассмотрены физически обоснованные модели, описывающие поведение J_c для YBCO в собственном магнитном поле при температуре кипения жидкого азота. Так как материал YBCO является сверхпроводником 2-го рода, то сверхпроводящий ток протекает с образованием вихревой решетки при превышении значения первого критического поля. Протекание даже малых транспортных токов в сверхпроводнике 2-го рода переводит его в смешанное состояние за счет возникновения поля собственного тока. В однородном сверхпроводнике любое значение транспортного тока привело бы к движению вихрей и диссипации энергии. Для протекания тока без диссипации вихри должны быть закреплены в материале сверхпроводника. Различные дефекты сверхпроводника (вакансии, дислокации, границы зерен, включения несверхпроводящей фазы) могут являться центрами закрепления вихрей – центрами пиннинга. Сила пиннинга вихрей и определяет критическую плотность тока в сверхпроводнике. Также механизмы закрепления вихрей в пленках могут быть различные – поверхностное и объемное закрепление.

- Модель поверхностного пиннинга;
- Модель 2D слабого коллективного пиннинга;
- Модель 3D пиннинга.

Модель поверхностного пиннинга

Случай поверхностного пиннинга наступает для идеальной пленки сверхпроводника, когда закрепление вихрей может быть только на поверхностях пленки. Для сильного поверхностного пиннинга концы вихря на обеих поверхностях пленки должны быть закреплены и максимальное значение J_c определяется из условия параллельности концов вихря к поверхности пленки [72-73]. При этом d , в общем случае, является лишь расстоянием между центрами пиннинга в пленке. Если учесть,

что центров пиннинга в пленке нет, а вихрь закрепляется только на поверхностях, мы получим выражение для J_k :

$$j_k = \frac{\phi_0}{2\pi\mu_0\lambda_a\lambda_c d} \ln\left(\frac{d}{\xi_c}\right) \quad (1),$$

где ϕ_0 – квант магнитного потока, μ_0 – магнитная постоянная, λ_a и λ_c – Лондоновская глубина проникновения поля вдоль плоскости a - b и оси c соответственно, ξ_c – длина когерентности вдоль оси c . Возьмем параметры λ_a , λ_c , и ξ_c из работы [72] – $\lambda_a = 0.4$ мкм, и $\lambda_c = 2$ мкм, $\xi_c = 1$ нм.

На рисунке 21 приведена зависимость плотности тока от толщины пленки, построенная по выражению (1). Отметим, что при увеличении толщины пленки от 100 нм до 1 мкм, происходит падение значения J_k в 10 раз.

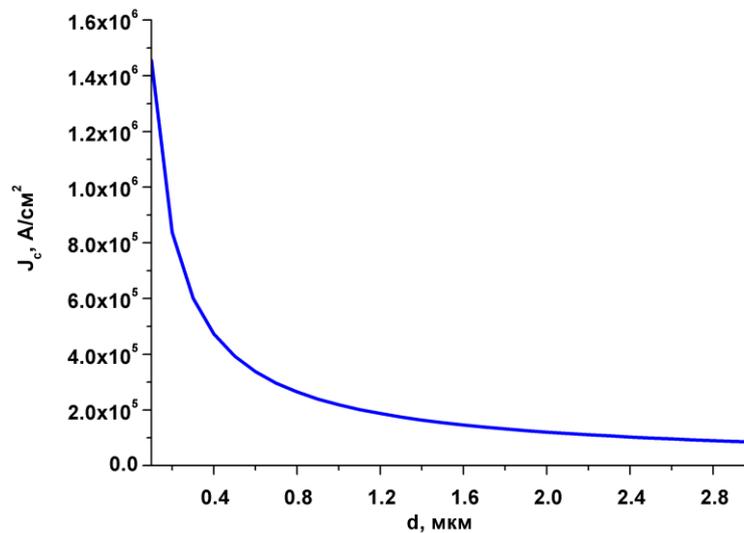


Рисунок 21 Зависимость плотности критического тока для модели пиннинга вихрей на поверхности

Модель 2D слабого коллективного пиннинга

Модель слабого коллективного пиннинга впервые была предложена Ларкиным и Овчинниковым [74]. Данная модель заключается в следующем – одиночный вихрь находится в поле случайно распределенных «слабых» центров пиннинга. В данном случае, плотность дефектов и сила пиннинга каждого из них будут определять положения вихря. Расстояние между вихрями велико, и пренебрегается взаимодействием между вихрями. Модель 2D слабого коллективного пиннинга может быть проиллюстрирована на одиночном вихре (рис. 22).

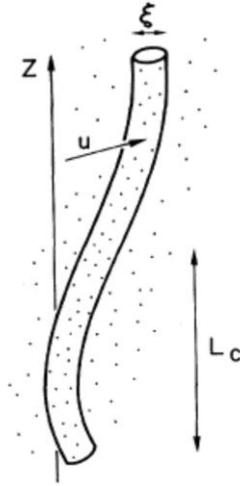


Рисунок 22 Схема одиночного вихря находящегося в поле слабых точечных дефектов

Дальний порядок Абрикосовской решетки вихрей разрушается из-за случайного распределения точечных дефектов. Упорядочение сохраняется только в маленьком объеме. Здесь вводится величина L_c , так называемая длина Ларкина (или продольная длина корреляции) в пределах которой периодичность решетки вихрей сохраняется.

Полная сила пиннинга действующая на сегмент вихря длиной t будет определяться как:

$F_p = f_p * N^{1/2}$, где $N = \pi * t * \frac{r_p^2}{d^3}$ – общее количество центров пиннинга в цилиндре высотой t и радиусом r_p , $n = \frac{1}{d^3}$ – концентрация центров пиннинга.

Сила пиннинга конкурирует с силой Лоренца, которая определяется как:

$F_l = j_k * \phi_0 * t$, где ϕ_0 – квант магнитного потока. Так сила пиннинга растет как корень из толщины, а зависимость силы Лоренца от толщины носит линейный характер, то мы получаем:

$$j_k = \frac{\pi^{1/2} f_p r_p}{\phi_0 d^{3/2} t^{1/2}} \quad (2)$$

Возьмем $f_p = \phi * \xi * j_d$, $r_p = \xi$ (длина когерентности в плоскости a-b), $\xi = 4$ нм, $j_d = 40$ МА/см² [75]. В работе [76] на основе экспериментальных данных был изучен механизм пиннинга. По результатам расчета энергии пиннинга авторы сделали вывод о том, что пиннинг происходит на точечных дефектах высокой плотности, рассчитанное расстояние между дефектами в плоскости CuO₂ составило 53 Å, подставим в выражение

(2) значение $d=53 \text{ \AA}$ и построим зависимость критической плотности тока в модели 2D слабого коллективного пиннинга (рис. 23).

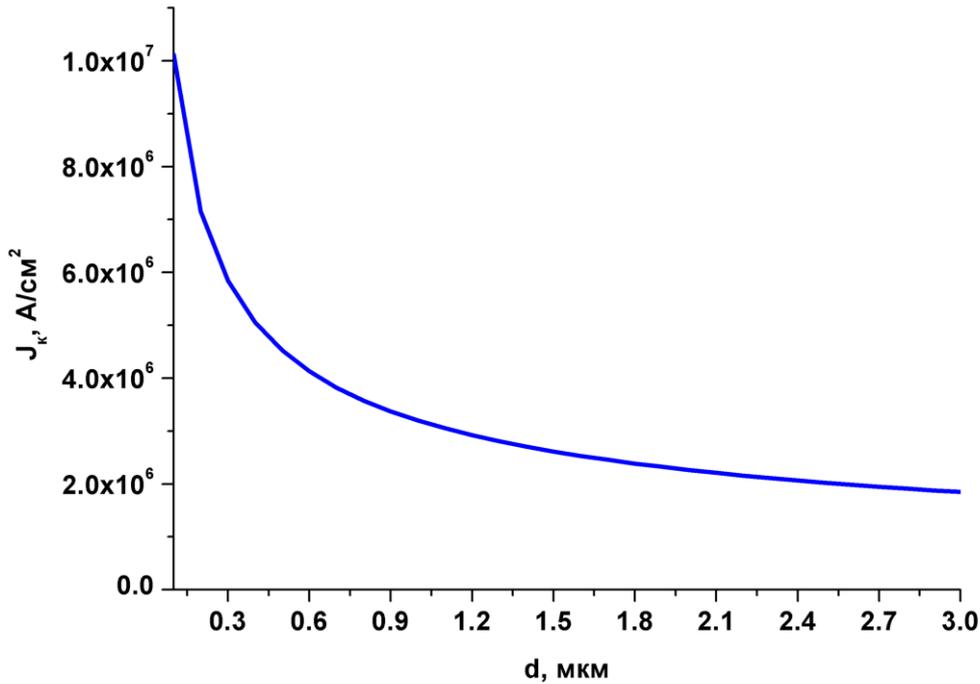


Рисунок 23 Зависимость плотности тока в модели коллективного пиннинга, расстояние между дефектами $d=53 \text{ \AA}$.

Слабыми центрами пиннинга в пленке YBCO могут быть различные вакансии, как по кислороду, так и по катионам Y, Ba и Cu. В случае модели 2D коллективного пиннинга при увеличении толщины пленки значение плотности тока будет стремиться к нулю т.к. сила Лоренца растет быстрее, чем сила пиннинга. Вернемся к параметру L_c , приближенно его можно определить как: $L_c \approx r_p \left(\frac{j_d}{j_k} \right)^{1/2}$, где r_p - радиус действия центра пиннинга, взяв $r_p = \xi = 0.4 \text{ нм}$, $j_d = 40 \text{ MA/cm}^2$ и характерное экспериментальное значение для пленок YBCO $J_k = 1 \text{ MA/cm}^2$ получим $L_c \approx 3 \text{ нм}$. Данное значение более чем на два порядка меньше, чем толщины пленок YBCO, демонстрирующие характерную для данной модели зависимость. В пределах $d < L_c$ вихрь считается прямым, при достижении значения L_c вихрь разбивается на отдельные сегменты, которые пиннингуются независимо друг от друга (рис. 24, а), таким образом, значение J_k становится независимым от толщины пленки и модель слабого коллективного пиннинга перестает описывать поведение J_k .

Возникает вопрос: возможно ли использование модели 2D коллективного пиннинга для описания J_k в пленках YBCO с толщинами 1 мкм и выше? В работе [77]

было показано, что характер зависимости $J_k(d)$ претерпевает изменения при толщине пленки ~ 1 мкм, авторами было высказано предположение, что значение длины корреляции в пленках YBCO может достигать ≈ 1 мкм. В работе [78] на основании сопоставления экспериментальных данных с моделью коллективного пиннинга был сделан вывод, что при использовании модифицированного значения длины корреляции ($L_c \sim 1$ мкм) сравнимой с толщиной пленок, модель хорошо описывает экспериментальные данные.

Модель 3D пиннинга

В случае перехода на 3D пиннинг плотность тока перестает зависеть от толщины и выходит на постоянное значение, так как пиннинг происходит на крупных (по сравнению с точечными) дефектах размером несколько нанометров, которые разбивают вихрь на «независимые» сегменты, расстояние между дефектами много меньше толщины пленки $d \ll t$ (рис. 24, а). В модели 3D пиннинга поведение плотности тока описывается выражением:

$$J_k = J_{k0} (1 + d_{кр}/d)^{1/2} \quad (3), [77],$$

при $d \gg d_{кр}$ значение плотности тока выходит на постоянное значение.

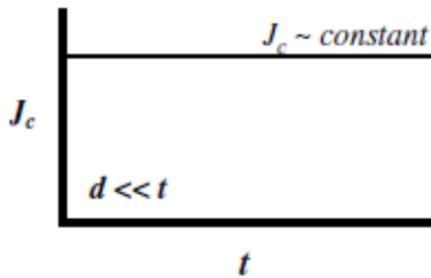
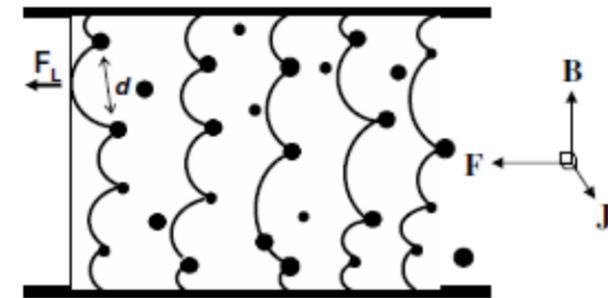
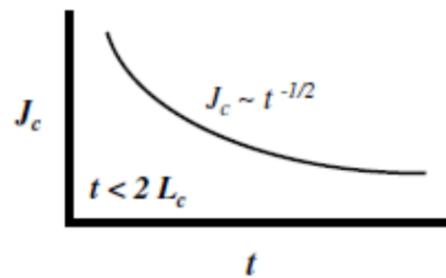
(a) The 3D strong pinning(b) The 2D collective pinning

Рисунок 24 Схема 3D – (a) и 2D (b) пиннинга и соответствующее различным механизмам пиннинга поведение J_c .

Однако данная модель не дает ответа на вопрос к какому значению должно стремиться значение J_c при увеличении толщины пленки.

Заключение

Рассмотрены различные модели, описывающие поведение критической плотности тока при увеличении толщины пленок сверхпроводников. Все модели демонстрируют падение значения $J_c(d)$ при увеличении толщины пленки. При этом значение J_c в моделях поверхностного пиннинга и 2D слабого коллективного пиннинга стремится к нулю при увеличении толщины пленки, а в модели 3D пиннинга данное значение стремится к конечному значению. Максимальные значения критической плотности тока в рамках описанных выше модельных представлений достигаются на тонких пленках. Необходимо тщательное сравнение и анализ модельных представлений, а также сопоставление с экспериментальными результатами для пленок YBCO на подложках RABiTS для выбора наиболее предпочтительной модели и понимания механизма пиннинга. Это позволит бороться с эффектом деградации критической плотности тока с увеличением толщины пленки сверхпроводника.

1.6 Многослойные эпитаксиальные структуры ВТСП-интерслои-ВТСП

В настоящее время существует ряд исследовательских работ, посвященных попыткам решения проблемы деградации значения J_k с ростом толщины ВТСП пленок. Одним из перспективных подходов является введение слоев другого материала в сверхпроводящие слои фиксированной толщины. В многослойных структурах такие слои получили название – интерслои, т.к. являются промежуточными между функциональными слоями. Для краткости будем оперировать этим термином. Основной идеей данного подхода является сохранение высокой плотности тока в тонких слоях ВТСП и аддитивное увеличение токонесущей способности за счет увеличения количества ВТСП слоев. Интерслои блокируют развитие различных кристаллических дефектов ВТСП пленок с ростом толщины, таким образом, предполагается, что рост следующего слоя сверхпроводника начинается заново на гладкой и бездефектной поверхности интерслоя.

Примером использования многослойных эпитаксиальных структур типа ВТСП-интерслои-ВТСП является создание устройств на эффекте Джозефсона [79-80]. В таких структурах в качестве интерслоя использовались слои диэлектрика. В таких устройствах не стояла задача повышения токонесущей способности ВТСП пленок, однако возможность эпитаксиального роста сверхпроводящих слоев была показана.

В работе [81] была реализована многослойная структура из пленок YBCO, разделенных тонкими слоями CeO_2 . Авторы достигли значения плотности тока 4 MA/cm^2 в верхнем слое, далее полученное значение было экстраполировано на всю многослойную структуру. К сожалению, измерений интегральной токонесущей способности многослойных структур в работе не приведено, приведены лишь значения J_k . Используя модель аддитивности интегрального тока (интегральный ток равен сумме токов каждого отдельного слоя) в работе сделано заключение, что реализация подобных структур позволяет достичь беспрецедентных значений $I_k > 1000 \text{ A}$ для ВТСП лент второго поколения. Также в работе не приводится описание типа подложек, на которых были сформированы многослойные эпитаксиальные структуры.

Большинство материалов, используемых в качестве подложек для роста ВТСП слоя, таких как MgO , YSZ , $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, YSZ , LaAlO_3 , SrTiO_3 и др. [82], а так же

материалов, которые используются в качестве буферных слоев, могут использоваться и в качестве интерслоев для реализации многослойных эпитаксиальных структур на основе ВТСП. Следует отметить, что все эти материалы – диэлектрики.

Материалы, используемые в качестве буферных интерслоев, можно разделить на два вида:

- материалы со структурой перовскита (SrTiO_3 , LaAlO_3 , NdGaO_3)
- неперовскитные оксидные материалы (MgO , CeO_2 , YSZ).

Материалы со структурой перовскита

В Таблица. 2 приведены основные параметры перовскитных материалов, используемых в качестве буферных слоев для YBCO.

Таблица. 2 Параметры решетки и КТР перовскитных материалов

Материал подложки	$\Delta a/a$, (%)	$\Delta b/b$, (%)	$\Delta c/c$, (%)	КТР, ($\cdot 10^{-6}$)	$T_{пл}$, (К)
$\text{SrTiO}_3(\text{STO})$	-2.2	-0.4	-0.3	10.4	2353
$\text{LaAlO}_3(\text{LAO})$	+0.1	+1.7	+1.9	11.0	2453
NdGaO_3	+1.0	+0.7	+0.8	8.0	1873
$\text{LaMnO}_3(\text{LMO})$	-1.5	+0.3	+0.4	12.4	
SrRuO_3	-2.7	-1.1		9.5	
Несоответствие параметров решеток указано по отношению к YBCO					
$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$	$a=3.822\text{\AA}$	$b=3.889\text{\AA}$	$c=11.684\text{\AA}$	12.0	1300

Материал SrTiO_3 (STO) широко используется как в качестве подложек, так и в качестве буферного слоя для роста YBCO. STO имеет структуру перовскита, обладает простой кубической решеткой с близким к YBCO параметром. В работе [83] STO был использован как изолирующий слой между сверхпроводящими слоями. Показано, что верхний ВТСП слой демонстрирует высокую критическую температуру $T_c = 90$ К, в то время как нижний ВТСП слой сильно деградирует из-за кислородного дефицита, образовавшегося в процессе осаждения слоя STO. Однако данная проблема была решена подбором температуры роста интерслоя – при проведении роста с постепенным увеличением температуры от 550°C до 780°C обе пленки демонстрируют $T_c=85$ К.

Аналогичная трехслойная структура с промежуточным буферным слоем STO была исследована в работе [84]. Сформированные пленки имели необходимую с-ориентацию, обладали высокой степенью остроты текстуры. На обоих слоях продемонстрирована $T_c > 87$ К, критическая плотность тока $J_c = 0,7$ МА/см² (на верхнем слое) и $J_c = 0,3$ МА/см² (на нижнем слое). Исследование поверхности слоев с помощью метода растровой электронной микроскопии показало, что на нижнем слое имеется большое количество капель, наростов, по форме напоминающих вытянутые иглы, и пор (Рисунок 25). Авторы утверждают, что такое большое количество дефектов в виде наростов ($\sim 10^7$ см⁻²) на поверхности нижнего слоя также может быть связано с недостаточным насыщением нижней пленки кислородом. Это может быть связано с тем, что STO является барьером для диффузии ионов кислорода.

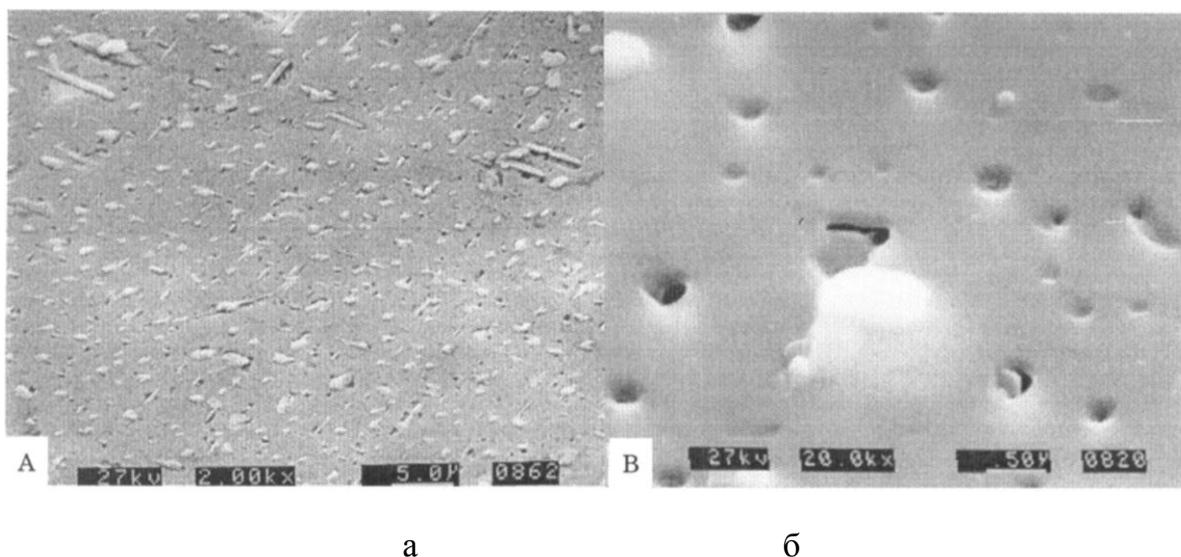


Рисунок 25 РЭМ-изображения поверхности ВТСП слоев: а) нижнего, б) верхнего

LaAlO_3 также имеет хорошее соответствие решеток и коэффициентов теплового расширения с YBCO , имеет ромбоэдрическую решетку с параметром $a = 5.357$ Å и содержит псевдокубическую решетку с параметром 3.821 Å. В работе [85] показана возможность использования данного материала в качестве интерслоя между ВТСП слоями. Сформированные пленки YBCO и LaAlO_3 обладали высокой степенью остроты текстуры, на верхнем ВТСП слое было продемонстрировано сверхпроводящий переход при 88-90 К.

NdGaO_3 (NGO) также является привлекательным материалом для роста YBCO благодаря перовскитной структуре и хорошему согласованию параметров решеток

Отсутствие фазовых переходов от плавления до комнатной температуры является еще одним плюсом. Коэффициент теплового расширения $\alpha=8 \cdot 10^{-6}/\text{K}$ (YBCO $\alpha=12 \cdot 10^{-6}/\text{K}$), делает несоответствие немного больше, чем для остальных перовскитов. В работе [86] исследовалась структура $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7/\text{NdGaO}_3/\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$. Существует несколько вариантов формирования NdGaO_3 на ВТСП пленке: возможен как (110)-ориентированный рост NGO, так и с-ориентированный рост с поворотом на 45° градусов в плоскости (100) относительно решетки YBCO (Рисунок 26). По результатам рентгеноструктурного анализа пленки YBCO имеют преимущественную с-ориентацию, однако присутствует малая доля а-фазы. Оже-спектроскопия показала, что на границе раздела NGO/YBCO происходит незначительная диффузия ионов Nd в ВТСП слой. Однако, несмотря на это, обе пленки ВТСП демонстрировали T_c около 88 К.

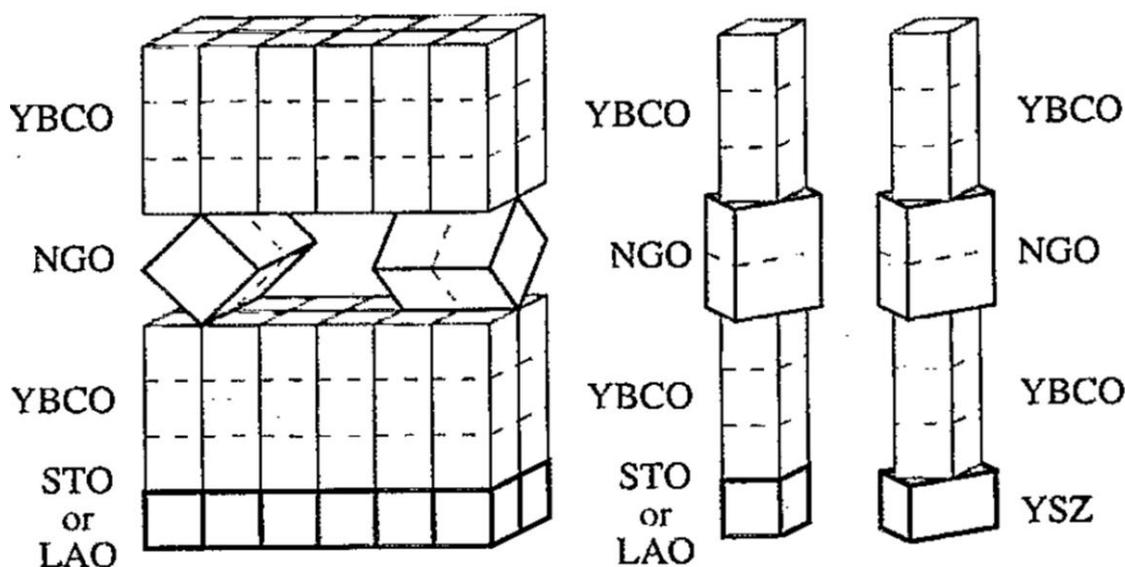


Рисунок 26 Возможные схемы формирования многослойной архитектуры YBCO/NGO/YBCO

LaMnO_3 (LMO) также имеет орторомбическую перовскитную решетку с параметрами: $a=5.533 \text{ \AA}$, $b = 5.722 \text{ \AA}$, $c=7.694 \text{ \AA}$. Псевдокубический параметр решетки 3.88 \AA . В работе [87] этот материал используется как завершающий буферный слой перед нанесением YBCO. Рентгеноструктурный анализ показал, что ВТСП покрытия, сформированные на буферном слое LMO, обладают высоким кристаллическим качеством. Поверхность ВТСП пленки однородная, наблюдается равномерное распределение пор и частиц на поверхности сверхпроводящего слоя. На пленке

продемонстрировано значение токонесущей способности 230 А/см ширины при толщине ВТСП покрытия 1,65 мкм.

SrRuO_3 имеет орторомбическую решетку с параметрами $a=5.55 \text{ \AA}$, $b=5.56 \text{ \AA}$ и $c=7.86 \text{ \AA}$. Имеет хорошее согласование с YBCO при росте с поворотом на 45° . Авторы работы [88] рассматривают возможность использования данного материала как в качестве буферного слоя перед нанесением ВТСП - $\text{LaAlO}_3/\text{SrRuO}_3/\text{YBCO}$, так и в качестве промежуточного буферного слоя в составе системы $\text{LaAlO}_3/\text{YBCO}/\text{SrRuO}_3/\text{YBCO}$. Критическая температура для обеих архитектур составляет -90 K . Обнаружено, что данный материал не травится в некоторых кислотах, которые используются в стандартных технологических процессах при травлении YBCO пленок, то есть SrRuO_3 может служить барьером при травлении.

Большинство перовскитных материалов может быть успешно использовано в качестве подложек для YBCO без нанесения каких-либо дополнительных буферных слоев, что говорит об отсутствии химических взаимодействий при температурах, характерных для роста ВТСП слоя YBCO ($\sim 700\text{-}750 \text{ }^\circ\text{C}$). Все перечисленные перовскитные материалы могут быть использованы в качестве промежуточных буферных слоев между ВТСП слоями в многослойных ВТСП пленках. Однако большинство публикаций посвящено использованию материала STO: данный материал является доступным, имеет достаточно хорошее согласование как параметров решетки, так и коэффициентов термического расширения с YBCO, не наблюдается взаимодействий между ВТСП слоем и STO. Но возможна проблема насыщения кислородом ВТСП пленок, находящихся под буферным слоем STO, так как данный материал является барьером для диффузии кислорода. При подборе параметров многослойных структур типа ВТСП-интерслой-ВТСП необходимо оптимизировать параметры роста и толщину буферного слоя таким образом, чтобы пленка STO была сплошной и гладкой, но при этом позволяла провести необходимое насыщение ВТСП пленки кислородом.

Неперовскитные оксидные материалы

Кристаллическая структура оксидных материалов, используемых в качестве буферных слоев для YBCO, проще, чем перовскитных, большинство из них имеет

кубическую решетку (MgO , CeO_2 , YSZ). В Таблица 3 приведены основные параметры неперовскитных оксидных материалов.

Таблица 3 параметры решетки и КТР неперовскитных оксидов

Материал подложки	$\Delta a/a$, (%)	$\Delta b/b$, (%)	КТР, $\times 10^{-6}$	$T_{\text{пл}}$, (К)
MgO	-10.4	-8.0	10.5	3100
CeO_2	-0.2	+1.5	17	2900
$\text{ZrO}_2+x\% \text{Y}_2\text{O}_3$ (YSZ)	+4.8	+6.4	8.8	3000
$\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (LZO)	+0.3	+1.5	9.2	
$\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (GZO)	+2.7	+4.3		
Несоответствие параметров решеток указано по отношению к YBCO				
$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$	$a=3.822\text{\AA}$	$b=3.889\text{\AA}$	12	1300

Оксид магния MgO также успешно используется для роста YBCO как в качестве монокристаллических подложек ориентации (100), так и в качестве буферного слоя на других подложках или в качестве изолятора между ВТСП слоями. MgO обладает кубической решеткой, и несмотря на большое несоответствие решеток удается выращивать ВТСП пленки с $T_{\text{к}} > 87 \text{ K}$ и $j_{\text{к}} > 3 \text{ MA/cm}^2$ [89]. В работе [90] MgO использовался в качестве буферного слоя на монокристаллических подложках сапфира. Было показано, что в температурном диапазоне роста буферного слоя 370°C - 680°C ВТСП пленки стабильно демонстрируют критическую температуру $T_{\text{к}} = 88,5 \text{ K}$, при понижении температуры роста буферного слоя $T_{\text{к}}$ падает ниже 80 K . Однако рост MgO сильно зависит от давления кислорода в процессе роста, так как при уменьшении давления кислорода до значения $0,06 \text{ мТорр}$, пленки ВТСП демонстрировали критическую температуру на 10 K ниже при температуре роста 680°C , чем при стандартном давлении ($0,35 \text{ мТорр}$).

Одним из наиболее используемых вариантов буферного слоя для YBCO является оксид церия. CeO_2 имеет наилучшее согласование параметра решетки с YBCO при росте с поворотом на 45° . Этот материал используется как в качестве единственного буферного слоя при формировании ВТСП пленок на монокристаллических подложках сапфира Al_2O_3 для устранения химического взаимодействия между подложкой и

сверхпроводящим слоем, так и в качестве затравочного или, чаще всего, завершающего слоя в сложных структурах $\text{CeO}_2/\text{YSZ}/\text{CeO}_2/\text{YBCO}$, $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{YSZ}/\text{CeO}_2/\text{YBCO}$ при формировании ВТСП пленок на металлических подложках [91-92]. В работе [93] показана возможность использования CeO_2 в качестве промежуточного буферного слоя между ВТСП слоями благодаря его химической стабильности и структурной совместимости с YBCO. В работе была сформирована 4-х слойная ВТСП пленка (YBCO/CeO_2), при этом ВТСП пленки являлись эпитаксиальными и на сформированном образце продемонстрировано значение критической температуры $T_c = 90$ К. Однако при высоких температурах взаимодействие между CeO_2 и YBCO приводит к образованию соединения BaCeO_3 на границе раздела. Решетка BaCeO_3 не имеет хорошего соответствия с решеткой YBCO, что приводит к падению остроты текстуры ВТСП покрытия, в результате реакции также возможно формирование несверхпроводящих фаз Y_2BaCuO_5 , все это ведет к ухудшению критических характеристик пленок. В публикациях, посвященных даже однослойным пленкам сверхпроводника, приводятся данные по образованию фазы BaCeO_3 на границе раздела буферного и ВТСП слоев (Рисунок 27) [44, 79; 94;].

В случае формирования многослойных архитектур $\text{YBCO}/\text{CeO}_2/\text{YBCO}/\text{CeO}_2$, эффективная площадь взаимодействия YBCO- CeO_2 возрастает, и образование промежуточной фазы на границах раздела может привести к еще большей деградации ВТСП пленок и уменьшению токнесущей способности отдельного сверхпроводящего слоя.

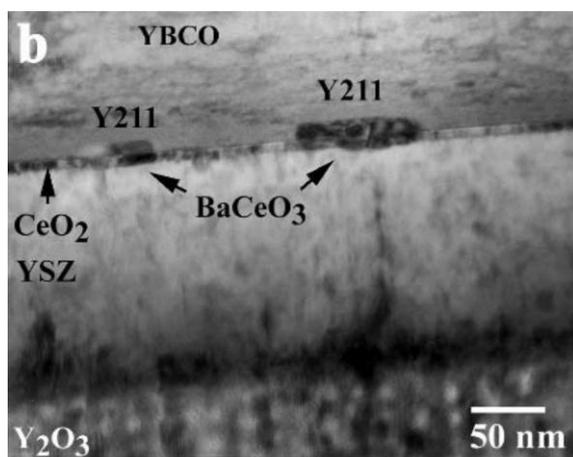


Рисунок 27 ПЭМ-изображение однослойной ВТСП-структуры: образование островков BaCeO_3 и Y_2BaCuO_5 на границе раздела фаз YBCO- CeO_2 [94]

В работе [95] было показано, что формирование многослойной структуры позволяет избавиться от появления а-ориентированных зерен в пленке (Рисунок 28).

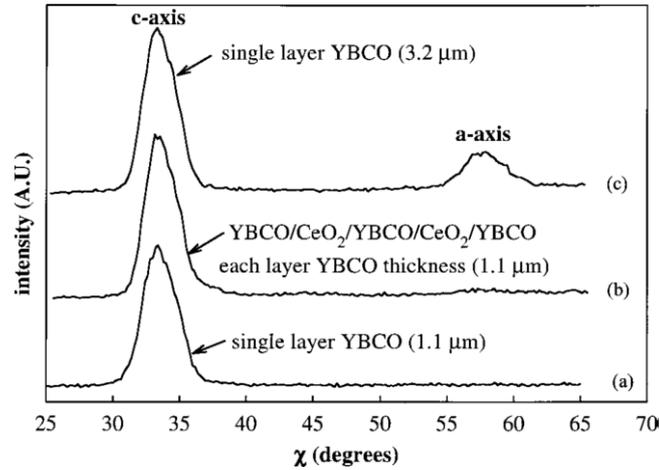


Рисунок 28 Дифрактограммы однослойных YBCO пленок и многослойных структур YBCO-CeO₂-YBCO

Также авторы работы предложили схему заведения тока в слои YBCO, т.к. сверхпроводящие слои разделены диэлектриком, в работе была реализована схема заведения тока в каждый слой отдельно (Рисунок 29). Было показано, что каждый слой YBCO обладает аналогичными характеристиками, то есть не наблюдается ухудшения транспортных характеристик в верхних слоях. Авторы данной работы не учитывали возможность перетекания тока через интерслои. Если сверхпроводящие слои в многослойной структуре действительно изолированы, тогда интегральный ток является суммой токов каждого отдельного слоя сверхпроводника. Если эффект перетекания тока через интерслои имеет место, то следует ожидать ток сразу со всех слоев сверхпроводника, а плотность тока упадет кратно количеству слоев. К сожалению измерения тока в отдельных сверхпроводящих слоях одновременно выполнено не было, хотя предложенная авторами работы схема заведения тока позволяет это сделать. Таким образом, однозначно судить о возможности увеличения токонесущей способности по результатам данной работы невозможно.

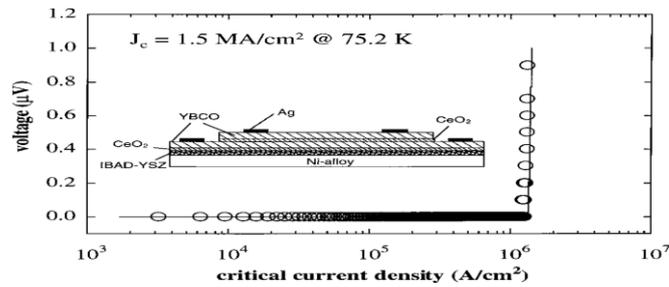


Рисунок 29 Схема заведения тока в сверхпроводящие слои

Благодаря своим прочностным характеристикам и химической стабильности, оксид циркония, стабилизированный иттрием (YSZ), широко используется как буферный слой в сверхпроводящих лентах, в которых в качестве ВТСП слоя выступает YBCO. YSZ имеет кубическую решетку, эпитаксиальный рост YBCO на таком слое осуществляется с поворотом на 45° . Рассогласование параметров решеток с YBCO несколько хуже по сравнению с CeO_2 , поэтому чаще всего YSZ используется в составе многослойной буферной архитектуры YSZ/ CeO_2 на металлических лентах, где YSZ играет барьерную роль и предотвращает диффузию ионов металла в ВТСП слой, но есть отдельные работы, в которых YSZ используется в качестве самостоятельного буферного слоя. На границе раздела фаз при высоких температурах может происходить взаимодействие YSZ и YBCO: ионы Y диффундируют в зерна YSZ, формируя Y-обогащенные структуры на поверхности YSZ; другая реакция обусловлена диффузией ионов Ba между зернами YSZ, в результате которой происходит образование фазы BaZrO_3 (BZO) [50; 96; 97].

Схематическая диаграмма реакции на границе раздела фаз приведена на (Рисунок 30). BZO имеет структуру перовскита, однако в случае неконтролируемого образования BZO на границе раздела YBCO/YSZ влияние слоя BaZrO_3 сложно установить. Если химическая реакция происходит мгновенно, то существует возможность разориентации зерен ВТСП слоя, что приведет к появлению высокоугловых границ в пленке ВТСП и падению критического тока. Если рост промежуточного слоя происходит постепенно, то это может оказывать лишь незначительное влияние на ориентацию слоя YBCO, и после нанесения нескольких слоев YBCO необходимая ориентация может быть восстановлена [98].

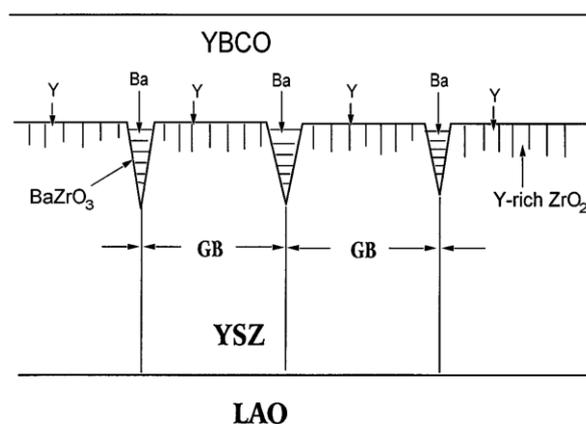


Рисунок 30 Схематическая диаграмма реакции на границе раздела фаз [97]

Авторы работы [39] использовали $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (LZO) в качестве единственного буферного слоя: несоответствие параметров решеток у LZO и YBCO составляет 1.5% при росте с поворотом на 45° . Пленки, сформированные на данном буферном слое, демонстрируют значение $T_c = 91$ К, критическая плотность тока составила ~ 1 МА/см². Возможной причиной низких значений критической плотности тока является взаимодействие LZO и YBCO, что приводит к образованию несверхпроводящего слоя BaZrO_3 . В другой работе [99], в которой нанесение слоев проводилось методом PLD, утверждается, что использование LZO позволяет создать хорошую границу раздела фаз, химических взаимодействий не наблюдается, поверхность пленки буферного слоя гладкая, пленка буферного слоя однородна по толщине. Слой LZO является хорошим барьером от диффузии кислорода, что является не желательным, так как он может препятствовать насыщению кислородом нижних ВТСП слоев.

$\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (GZO) имеет кубическую решетку типа пироклора, несоответствие с параметром решетки YBCO при росте с поворотом на 45° составляет 4,3%, что больше, чем для LZO, но также остается незначительным. В работе [38] GZO используется в качестве единственного буферного слоя для YBCO. Показано, что наблюдается строго с-ориентированный рост сформированного ВТСП слоя, поверхность пленки сплошная, без трещин. Однако, подобно LZO, GZO также является хорошим барьером для ионов кислорода, что является необходимым при использовании в качестве буферного слоя на металлических лентах, но не является желательным при использовании в качестве буферного слоя в многослойных структурах типа ВТСП-буферный слой-ВТСП.

Широко исследуется возможность применения материала $\text{Zr}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_y$ ($0.16 < x < 0.62$) (GSZ) в качестве буферного слоя: от стехиометрии зависят свойства и

кристаллическая решетка. С увеличением параметра x структура решетки изменяется от моноклинной к типа флюорита, типа пирохлора, и, наконец, к кубической решетке. Это соединение хорошо проводит кислород благодаря присутствию в структуре кислородных вакансий [100].

Заключение

Таким образом, подход с использованием интерслоев для повышения токонесущей способности ВТСП пленок является перспективным и активно обсуждается различными исследователями. Благодаря использованию тонких ВТСП слоев, разделенных интерслоями из более простых материалов (кубические оксиды), возможна остановка ухудшения микроструктуры ВТСП пленок и рост нового слоя сверхпроводника на поверхности гладкого бездефектного интерслоя. Однако в литературе содержится весьма ограниченное количество публикаций по данному вопросу, по результатам которых не удастся однозначно судить об успешной реализации данного подхода.

Основными задачами при формировании многослойных эпитаксиальных структур является выбор материала интерслоя, обеспечивающего эпитаксиальный рост вышележащих слоев, отсутствие химического взаимодействия материала интерслоя и ВТСП на границах раздела, возможность наислораживания всей структуры в целом для достижения оптимальных критических характеристик и определение оптимального соотношения толщин ВТСП слоя и интерслоев.

2. Методическая часть

Разработка технологии напыления ВТСП пленок на металлические подложки RABiTS является комплексной задачей и требует привлечения ряда аналитических методик, позволяющих на каждом этапе полностью охарактеризовать остроту текстуры, профиль рельефа и критические характеристики эпитаксиальных слоев. В качестве необходимых аналитических методик в работе применялись следующие: контактная профилометрия, микроскопия (оптическая, электронная, атомно-силовая), различные режимы рентгеновского анализа (эксперименты θ - 2θ , полюсные фигуры, кривые качания), индуктивный метод измерения магнитной восприимчивости, 4-х контактные измерения сопротивления и токонесущей способности. Комплексный анализ свойств эпитаксиальных пленок дает возможность выстроить взаимосвязь между свойствами подложек, параметрами и роста и критическими характеристиками пленок.

2.1. Импульсное лазерное осаждение

Все образцы многослойных эпитаксиальных покрытий формировались с помощью метода импульсного лазерного осаждения на установке Neocera, модуле научно-технологического комплекса НАНОФАБ-100, установленном в Курчатовском НБИКС-Центре. В ростовой камере реализована возможность одновременного расположения до 6 мишеней диаметром 25 мм, что позволяет проводить напыление многослойных покрытий без развакуумирования ростовой камеры. Есть возможность напыления в условиях высокого вакуума при давлении 10^{-6} Торр. Также система имеет 3 канала для напуска газов и позволяет проводить процесс напыления в контролируемой газовой среде в диапазоне давлений 0.001-1 Торр. Нагрев подложки до температуры роста осуществляется с помощью резистивного нагревателя.

Для распыления мишеней использовался Kr-F эксимерный лазер Coherent Compex Pro 102 с длиной волны 248 нм.

Размер образцов составлял 10x10 мм. Подложка находилась в плоскости мишени, то есть использовалась так называемая *in-plane* геометрия. При этом расстояние от края

видимой части плазменного факела до подложки составляло 15 мм. Плотность энергии на мишени составляла 3 Дж/см².

2.2. Аналитические методики

Дифракция быстрых электронов на отражение (RHEED)

Для качественного анализа текстуры образцов применялся метод дифракции быстрых электронов на отражение. Электронная пушка модели ЕК-35-Р (Staib Instruments) установлена в ростовой камере модуля ИЛО. Преимуществом данного метода является возможность получать информацию о текстуре пленок и ее развитии непосредственно во время формирования пленок (*in situ*) с глубины в несколько монослоев. Также возможно сканирование электронным пучком по всей поверхности образца для оценки однородности текстуры.

Растровая электронная микроскопия

Поверхность образцов подложек и эпитаксиальных пленок исследовалась методом растровой электронной микроскопии с помощью двухлучевой системы Quanta 3D 200i (FEI Company). Электронная пушка данной системы оснащена вольфрамовым термокатодом. В состав системы входит модуль энергодисперсионного рентгеновского микроанализа (TEAM EDS) позволяющий проводить качественный и количественный микроанализ химического состава поверхностного слоя образца со спектральным разрешением не хуже 129 эВ. Также прибор оснащен модулем дифракции обратно рассеянных электронов (EBSD), позволяющим изучать кристаллическую структуру образцов. Модуль включает в себя сцинтилляционный экран, совмещенный с ПЗС камерой для регистрации дифракционной картины. Индексирование дифракционных линий и определение ориентации кристалла проводится автоматически с использованием преобразования Хафа. Данный метод позволяет определить ориентацию кристаллических зерен на площадях до нескольких квадратных миллиметров с разрешением порядка 1 мкм.

Просвечивающая электронная микроскопия

Изучение микроструктуры сформированных многослойных покрытий проводилось методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения на приборе Titan 80-300 (FEI Company).

Метод просвечивающей электронной микроскопии позволяет изучать границы раздела фаз сформированных покрытий, определять локальный химический состав материалов, определять тип, параметры и ориентацию кристаллической решетки отдельных зерен путем анализа дифракционных картин, проводить анализ дефектов микроструктуры в толще сформированных пленок (дислокаций, пор, наноразмерных включений).

Атомно-силовая микроскопия

Исследование поверхности подложек и пленок проводилось с помощью метода атомно-силовой микроскопии. Для проведения измерений использовался сканирующий зондовый микроскоп NTEGRA Aura (NT-MDT). АСМ измерения проводились в контактном и полуконтактном режимах. В качестве зондов использовались кантилеверы производства NT-MDT, изготовленные из кремния с золотым покрытием, радиус закругления острия зонда составлял 10 нм.

Рентгеновская дифракция

Для исследования кристаллической ориентации сформированных буферных и сверхпроводящего слоев был использован метод рентгеновской дифракции. Измерения проводились на дифрактометре D8 Advance (Bruker) в геометрии Брегга-Брентано в режиме сканирования θ - 2θ . В качестве источника излучения использовалась рентгеновская трубка с медным катодом (K α -линия, $\lambda=1,54 \text{ \AA}$).

Для анализа остроты текстуры использовался монокристаллический дифрактометр Discover (Bruker). Прибор имеет вертикальный гониометр θ - 2θ -геометрии с позициями для крепления рентгеновской трубки, оптики первичного пучка, оптики отраженного пучка и детектора. Данный прибор позволяет проводить ω -сканирование для снятия кривых качания и анализа остроты текстуры вне плоскости подложки, а также позволяет работать в режиме полюсных фигур для анализа текстуры в плоскости подложки.

Установка обеспечивает возможность рентгенодифракционного исследования эпитаксиальных многослойных структур, текстурированных материалов и поликристаллических материалов. В качестве детектора используется твердотельный позиционно-чувствительный детектор LYNXEYE. Монохроматизация первичного пучка осуществляется при помощи 4-х кратного германиевого монохроматора (плоскость (022)) с симметричным отражением, вторичная оптика представляет собой моторизованные щели, щель Соллера и трехкратный кристалл-анализатор (монокристалл германия ориентации (022)). Интенсивность излучения с использованием монохроматора составляет 1.5×10^6 имп/с, без монохроматора – 1.5×10^8 имп/с. Гониометр данной установки имеет моторизованные оси Chi, Phi, X, Y, Z.

Для рентгеноструктурного анализа в режиме снятия полюсных фигур использовался также дифрактометр SmartLab (Rigaku Corp.). В данной установке реализуется функция полностью автоматической юстировки гониометра, включая трубку, оптику, гониометр и столик. Возможный диаметр измеряемых образцов – 200 мм. В результате использования источника рентгеновского излучения с вращающимся анодом и многообразной оптической системы мощность рентгеновской трубки увеличивается с 3 кВ до 9 кВ. Интенсивность излучения составляет $\sim 10^9$ имп/с.

Исследование критических характеристик

Ключевыми параметрами эпитаксиальных ВТСП пленок являются критическая температура перехода в сверхпроводящее состояние и критический ток. Измерение соответствующих параметров может осуществляться как бесконтактными, так и контактными методами. При этом при определении критической температуры перехода необходимо учитывать как значения T_k , так и ΔT_k , которые несут информацию о кислородном индексе и однородности пленки в области протекания критических токов.

Бесконтактные измерения

Бесконтактный индуктивный метод определения критической температуры ВТСП пленки основан на измерении зависимости дифференциальной магнитной восприимчивости от температуры. Посредством измерения дифференциальной

магнитной восприимчивости в магнитном поле можно определить вызываемые полем фазовые переходы.

Измерение магнитной восприимчивости проводится с помощью двойного синхронного детектирования на лабораторной установке. Во время измерения образец находится в переменном магнитном поле и колеблется между двумя приемными катушками с частотой Ω . На выходе моста возникает сигнал с частотой изменения переменного магнитного поля и с амплитудной модуляцией на частоте Ω . Сигнал, содержащий информацию о магнитной восприимчивости, выделяется с помощью синхронного детектирования промодулированного сигнала.

Определение критической температуры перехода в нормальное состояние T_k проводится по критерию $0,5\chi_n$. Ширина сверхпроводящего перехода ΔT определяется по разности значений температур при достижении значения дифференциальной магнитной восприимчивости образца $0,1 \chi_n$ и $0,9 \chi_n$.

Преимуществом данной методики является отсутствие необходимости формирования контактного слоя на поверхности пленки, что существенно упрощает подготовку образца к измерениям.

Контактные измерения

Для определения критической температуры и критического тока ВТСП пленок используется 4-х контактный метод. При этом способе на образец ВТСП пленки наносят токовые и потенциальные контакты. Для проведения измерений критических параметров ВТСП пленок необходимо использовать маску при нанесении контактного слоя, форма которой обеспечивает ввод и вывод больших токов (~ 10 А при ширине токнесущего мостика 1 мм), поэтому необходимо формирование токовых контактов с большими площадями. На Рисунок 31 приведен чертеж маски, используемой при нанесении контактного слоя.

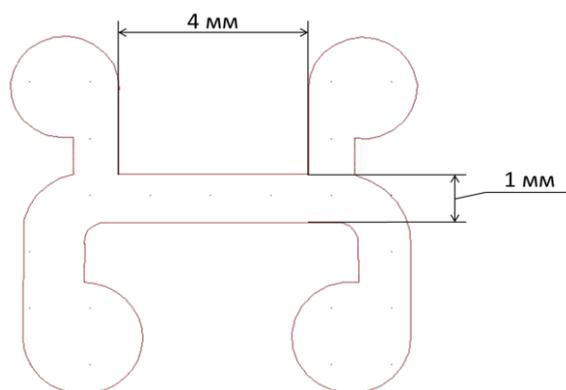


Рисунок 31 Форма маски для нанесения контактного слоя серебра

4 - х контактный метод измерения сопротивления

В данном методе через токовые контакты измеряют изменение сопротивления образца от температуры при пропускании через него постоянного тока величиной 100 мА. По температурной зависимости сопротивления проводится определение критической температуры перехода в нормальное состояние T_k . В районе сверхпроводящего перехода происходит резкое падение сопротивления до нуля. Температура перехода в сверхпроводящее состояние может определяться по максимуму производной от сопротивления $R(T)$ по температуре. 10% от максимума производной дает диапазон начала и конца перехода в сверхпроводящее состояние. Ширина сверхпроводящего перехода ΔT определяется по разности значений температур при достижении сопротивления образца $0,1 R_n$ и $0,9 R_n$.

4-х контактный метод измерения критического тока

В данном методе образец предварительно охлаждается и измерения проводятся при постоянной температуре 77 К. Образец, подготовленный для измерений, погружается в криостат с жидким азотом. Через токовые контакты пропускают изменяющийся по величине транспортный ток I , а на потенциальных контактах фиксируют ход вольт-амперной характеристики. В качестве источника тока используется оборудование фирмы Ametek серии SGI. Предусмотрено переключение между источниками с максимальными токами 167, 400 и 1200 А. Падение напряжения на образце регистрируется с помощью нановольтметра Keithley 2182А. Для защиты от перегрева образца, также регистрируется напряжение на держателе, включающее в себя

падения напряжений на образце и токовых контактах. При достижении напряжения на держателе некоторого заданного значения происходит экстренное отключение тока через реле. По ВАХ определяется значение тока, при котором происходит переход из сверхпроводящего в нормальное состояние. Определение критического тока проводится по критерию $E=1$ мкВ/см, то есть за критический ток принимается значение транспортного тока, при котором возникает потенциал 1 мкВ/см (0,4 мкВ при длине токонесущего мостика 4 мм). Нормируя эту величину на площадь поперечного сечения сверхпроводящего слоя, получаем плотность критического тока $j_k=I_k/S$ [А/см²].

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Экспериментальная часть настоящей работы состоит из пяти частей.

В первой части приводятся результаты исследования особенностей роста затравочных оксидных слоев на текстурированных металлических подложках Ni-W. Изучено влияние параметров роста на морфологию и параметры текстуры буферных слоев. Обнаружен эффект образования террасных структур на поверхности текстурированных подложек Ni-W. Показано влияние этого эффекта на текстуру затравочных слоев.

Во второй части данного раздела выполнено исследование токонесущей способности пленок YBCO с различной толщиной. Показано падение плотности критического тока с увеличением толщины пленок сверхпроводника.

В третьей части выполнено сопоставление экспериментальных данных с теоретическими моделями, описывающими поведение значения критической плотности тока с увеличением толщины пленки сверхпроводника, и которые соответствуют различным механизмам пиннинга вихрей в пленке. Обсуждены особенности и границы применения рассмотренных моделей. Была выбрана наиболее подходящая модель, наиболее точно описывающая поведение экспериментальной зависимости для плотности тока.

В четвертой части проведено изучение экспериментально факторов, наблюдаемых при увеличении толщины ВТСП пленок. Определены ключевые факторы, с которыми может быть связано падение плотности критического тока при увеличении толщины ВТСП пленок.

На основании результатов третьей и четвертой частей был реализован подход, заключающийся в формировании многослойных структур, состоящих из слоев YBCO, разделенных интерслоями простых кубических оксидов CeO_2 и SrTiO_3 , роль которых заключается в остановке ухудшения микроструктуры YBCO пленок. Выполнено исследование интегральной токонесущей способности многослойных структур.

3.1. Изучение особенностей формирования затравочного буферного слоя на текстурированных подложках Ni-W

В обзоре литературных источников были рассмотрены различные варианты буферных слоев, используемых на настоящий момент для текстурированных подложек (RABiTS). Используются как однослойные буферные пленки, так и многослойные архитектуры. Различными группами исследователей предпринимаются попытки упрощения буферной архитектуры и уменьшения толщин отдельных слоев для снижения времени напыления и стоимости исходных материалов.

Роль буферных слоев в ВТСП лентах второго поколения при использовании текстурированных подложек сводится к передаче текстуры подложки в слой сверхпроводника. Однако функций буферных слоев гораздо больше – это защита подложки от окисления, препятствие диффузии атомов подложки в слой сверхпроводника, химическая инертность буферных слоев с ВТСП слоем, оптимальное соотношение параметров решетки верхнего буферного слоя и YBCO слоя.

При использовании подхода RABiTS параметры текстуры задаются подложкой и не могут быть существенно улучшены во время эпитаксиального роста. Рост оксидного слоя на металле является нетривиальной задачей и требует комплексного подхода к изучению особенностей роста затравочных слоев и их свойств с применением ряда методик (рентгеновская дифракция, АСМ, РЭМ).

Из анализа литературных источников известно, что рост затравочного слоя может осуществляться как в условиях высокого вакуума, так и с применением восстанавливающей среды для предотвращения окисления подложки на этапе нуклеации пленки. Однако влияние восстанавливающей среды на параметры текстуры и морфологию затравочного слоя не изучено.

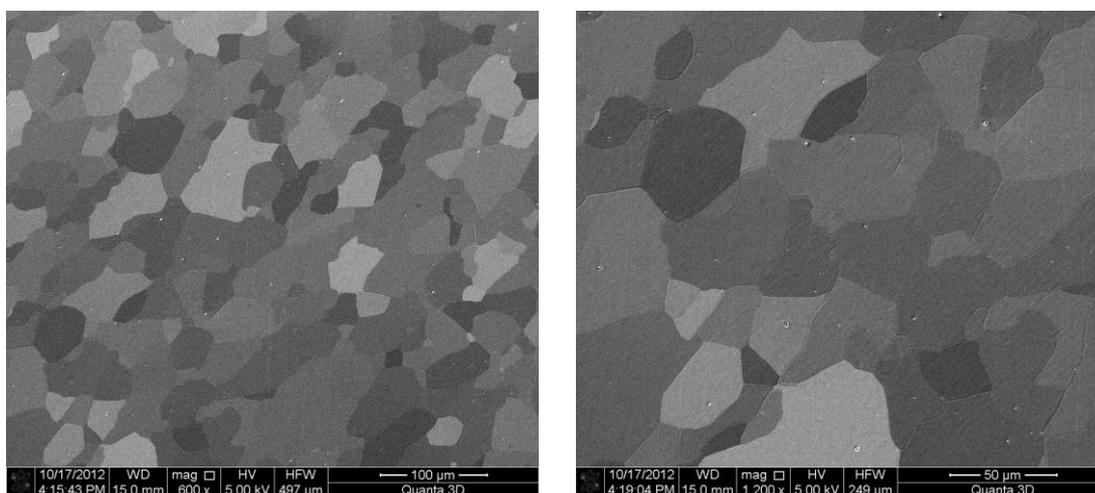
Морфология поверхности текстурированных подложек Ni-W и ее изменение при высокотемпературном отжиге

В качестве подложек использовались текстурированные металлические ленты с текстурой прокатки типа (001)[100], в которой грань кубической ячейки параллельна плоскости прокатки, а ребро куба параллельно направлению прокатки. Такие подложки состоят из кристаллических зерен, разориентированных между собой на небольшие

углы ($5-7^\circ$). Основными характеристиками таких подложек является их состав, острота текстуры, шероховатость поверхности, сопротивление на разрыв, намагниченность. В работе использовались подложки, состоящие из сплава никеля, легированного 5-ю атомарными процентами вольфрама.

Морфология текстурированных подложек Ni-W

Морфология поверхности подложек исследовалась методами РЭМ, АСМ. На РЭМ-изображении (Рисунок 32) видны отдельные зерна, из которых состоит подложка. Контраст между отдельными зернами вызван различным углом разориентации из-за эффекта каналирования электронов. При этом каждое зерно представляет собой монокристалл.

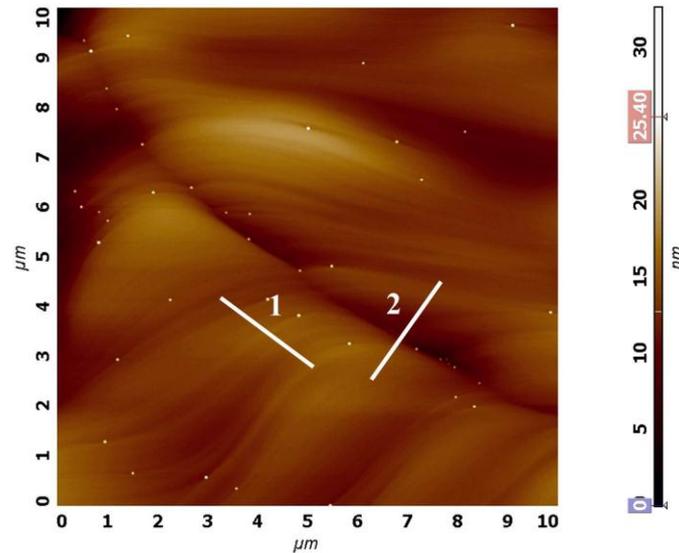


а

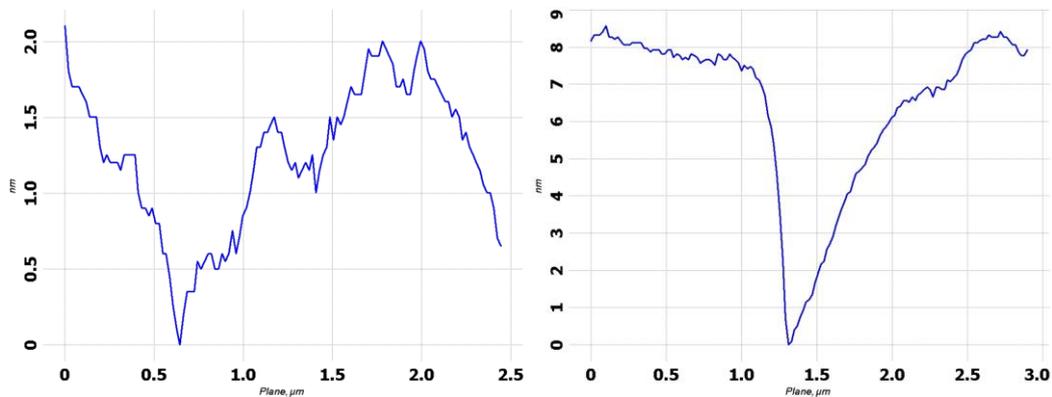
б

Рисунок 32 РЭМ - изображения подложки RABiTS, а – увеличение 600 раз, б – 1200 раз

На Рисунок 33-а приведено АСМ-изображение поверхности подложки на границе между двумя кристаллическими зернами. По данным атомно-силовой микроскопии, среднеквадратичное отклонение высоты на области сканирования 10×10 мкм составило $RMS=2$ нм. Основной вклад в значение шероховатости вносят границы между зернами, глубина которых может достигать десяти нанометров, как показано на профилях поверхности внутри одного зерна и между двумя зернами (Рисунок 33-б, в).



а



б

в

Рисунок 33 а, АСМ-изображение подложки, размер области сканирования 10×10 мкм, б, в – профили поверхности подложки от выделенных направлений

Параметры текстуры подложек RABiTS

Основными структурными характеристиками подложек RABiTS являются значения разориентации зерен в плоскости и вне плоскости ленты. На 3-х мерной полюсной фигуре (Рисунок 34-а) видно, что подложка обладает единственной текстурой – кубической. Разориентация зерен в плоскости ленты – $\Delta\varphi$, определялась по профилю полюсной фигуры (Рисунок 34-б) от отражений (111) и составила 6° (FWHM). Разориентация зерен вне плоскости подложки – $\Delta\omega$, определялась по кривым качания (Рисунок 35): разориентация вдоль направления прокатки составила $\Delta\omega_{\parallel}=4.5^\circ$, поперек направления прокатки $\Delta\omega_{\perp}=8^\circ$.

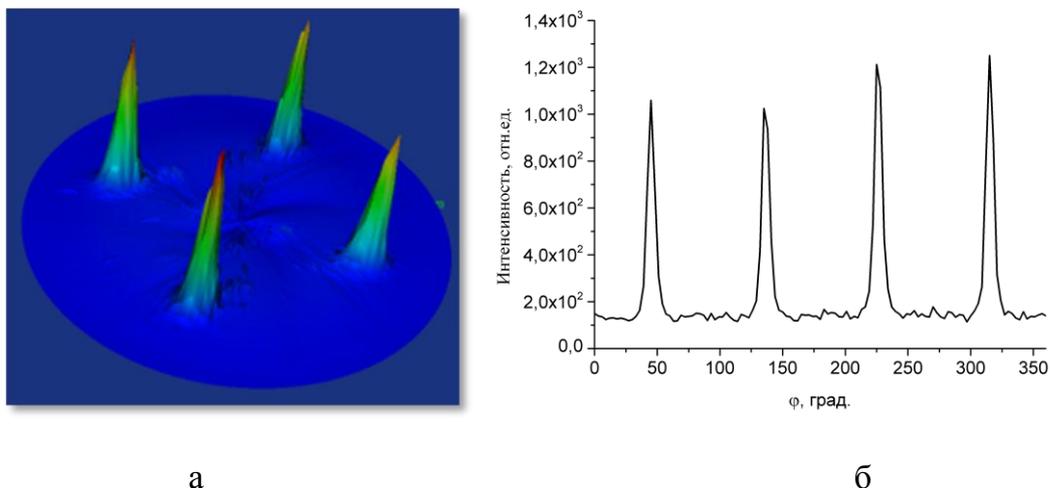


Рисунок 34 а – 3-х мерная полюсная фигура подложки для отражений (111), б – сечение полюсной фигуры

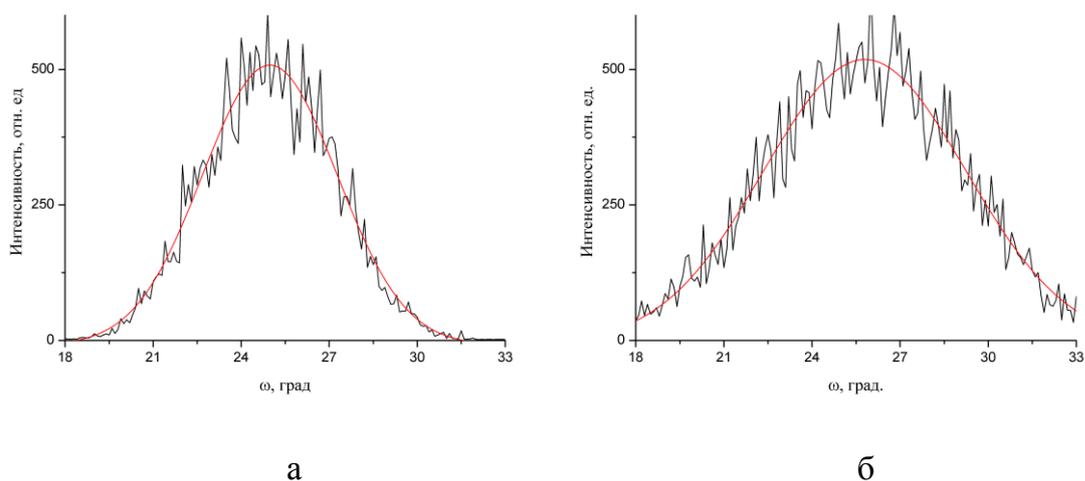


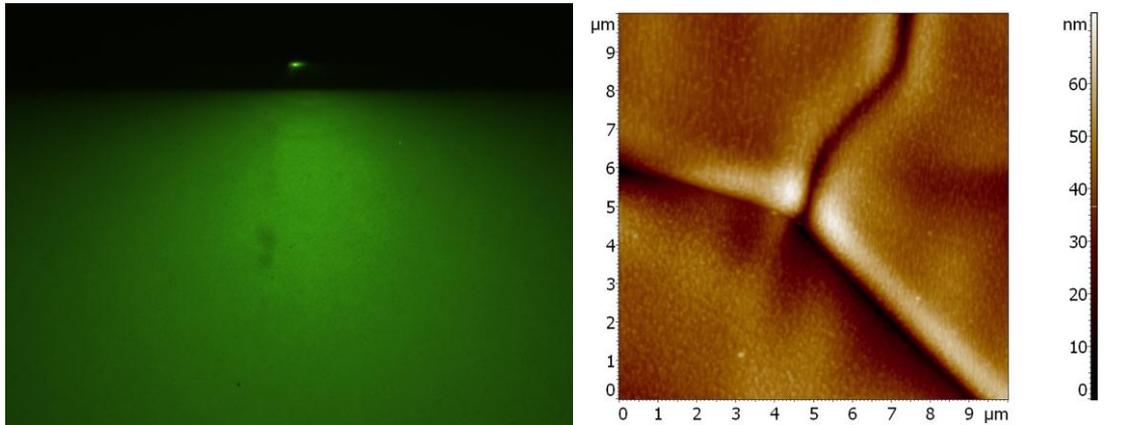
Рисунок 35 Кривые качания подложки для отражения (002), а – вдоль направления прокатки, б – поперек направления прокатки

Изменение морфологии подложки при нагреве

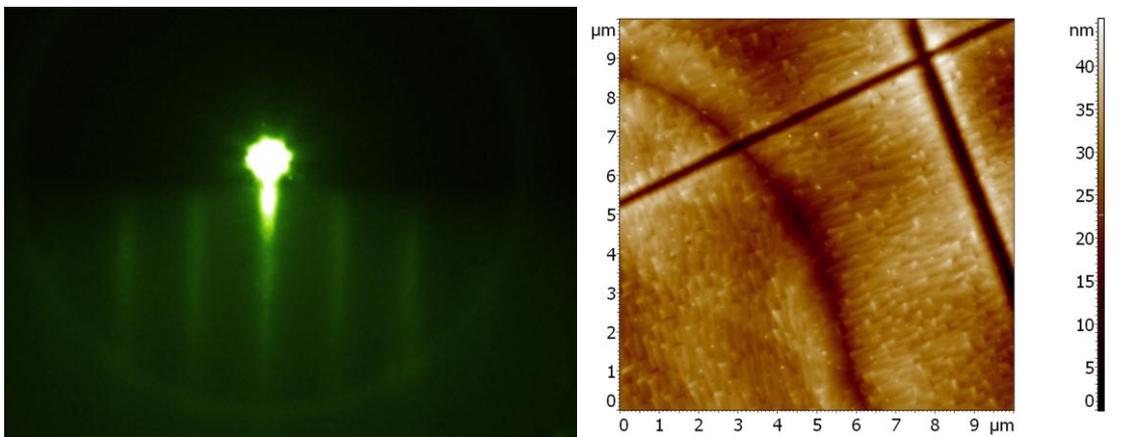
На поверхности металлических подложек на воздухе образуется естественный аморфный оксид (Рисунок 36-а, слева), который легко удаляется нагревом подложки в вакууме или в восстанавливающей среде выше 400°С (рис. 36-б, слева). Вытянутые рефлексы соответствуют гладкой поверхности отдельных кристаллитов.

Однако нами было обнаружено, что при температуре роста затравочного слоя электронограмма от поверхности подложки существенно изменяется. Сначала мы наблюдаем аморфный фон (рис. 36-а, слева), далее проявляются вытянутые рефлексы

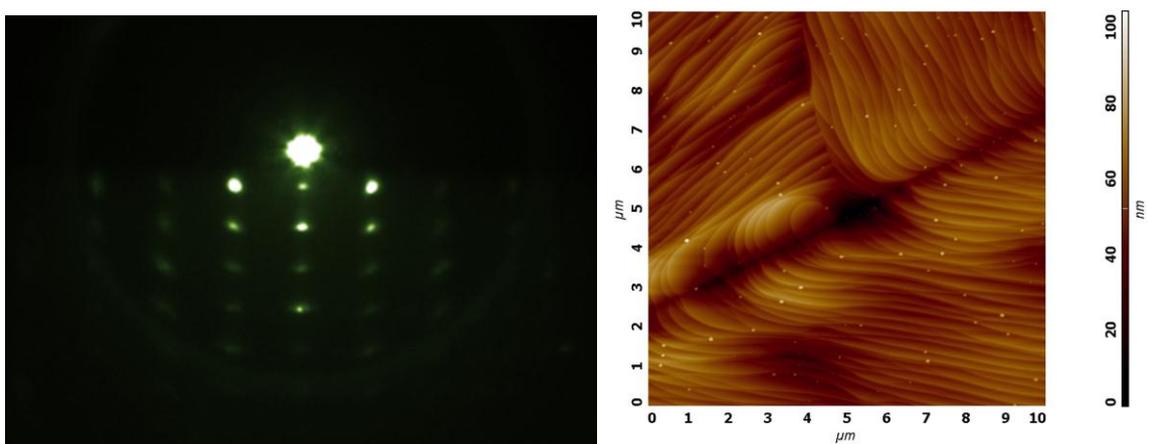
(рис. 36-б, слева), которые при дальнейшем нагреве вырождаются в точечные (рис. 36-в, слева).



а



б



в

Рисунок 36 Совмещенные электронограммы (слева) и АСМ-изображения (справа) поверхности подложки: а – исходной, б – отожженной в течение 30 минут при температуре б – 600°С, в – 760°С. Азимут съемки электронограмм [100]. (001)_{подложки} || поверхности подложки

Такое поведение электронограмм может соответствовать изменению морфологии поверхности. Как показал анализ поверхности подложек с помощью АСМ, на поверхности подложки образуются террасные структуры (рис. 36-в, справа), RMS на поверхности отожженной подложки достигает значения 9 нм, в то время как на исходной подложке RMS был равен 2 нм. Высота ступенек достигает десяти нанометров (Рис. 37-а, б), а глубина межзеренных границ уже нескольких десятков нанометров. Стоит отметить, что направление ступеней отличается на различных зернах подложки и террасные структуры претерпевают разрывы на границах зерен.

Похожий эффект наблюдался ранее на монокристаллических подложках сапфира при высокотемпературном отжиге и был проанализирован в работе [101].

Очевидно, что существует два механизма образования террасных структур на поверхности монокристаллов:

1. Термостимулированная диффузия атомов на поверхности;
2. Испарение вещества с последующим образованием террас.

По данным АСМ профиля поверхности (рис. 37-б) можно определить среднюю ширину террас, она составляет 100-150 нм.

Образование террасных структур при высоких температурах компенсирует угол закоса монокристаллических зерен подложки и приводит к образованию вицинальных поверхностей, угол наклона которых совпадает с атомарными плоскостями (001), что было показано в работе [101]. Для лейкосапфировых пластин было получено соотношение между высотой террас, их шириной и углом закоса пластины:

$$h=d \cdot \operatorname{tg} \alpha, \quad (4)$$

где h – высота ступеней, d – ширина террас, α – угол разориентации пластины. В нашем случае углы разориентации гораздо больше и составляют около 6° . Подставим типичные параметры получившихся террас:

$$\alpha = \operatorname{arctg}(h/d) = \operatorname{arctg}(0.1) \approx 6^\circ.$$

Полученное значение соответствует среднему значению остроты текстуры. Таким образом, в нашем случае подтверждается механизм образования террасных структур за счет поверхностной диффузии атомов подложки, предложенный в работе [101]. Т.к. отдельные монокристаллические зерна подложки сильно разориентированы вне плоскости подложки, то и параметры террас отличаются на различных зернах.

Таким образом, высокотемпературный отжиг подложки приводит к существенному изменению рельефа поверхности, что может сказываться на особенностях эпитаксиального роста затравочного слоя. В частности в работе [102] было показано, что высокотемпературный отжиг с образованием террасных структур на поверхности монокристалла сапфира улучшают кристаллическое совершенство формируемых эпитаксиальных пленок теллурида кадмия. Механизм поверхностной диффузии атомов подложки, «включающийся» при высоких температурах может приводить к устранению ряда поверхностных дефектов, образованных на поверхности в результате полировки. Таким образом, для объяснения особенностей эпитаксиального роста пленок необходимо учитывать эффект изменения рельефа поверхности, вызванного поверхностной диффузией, а также его влияние на кристаллическое совершенство пленок.

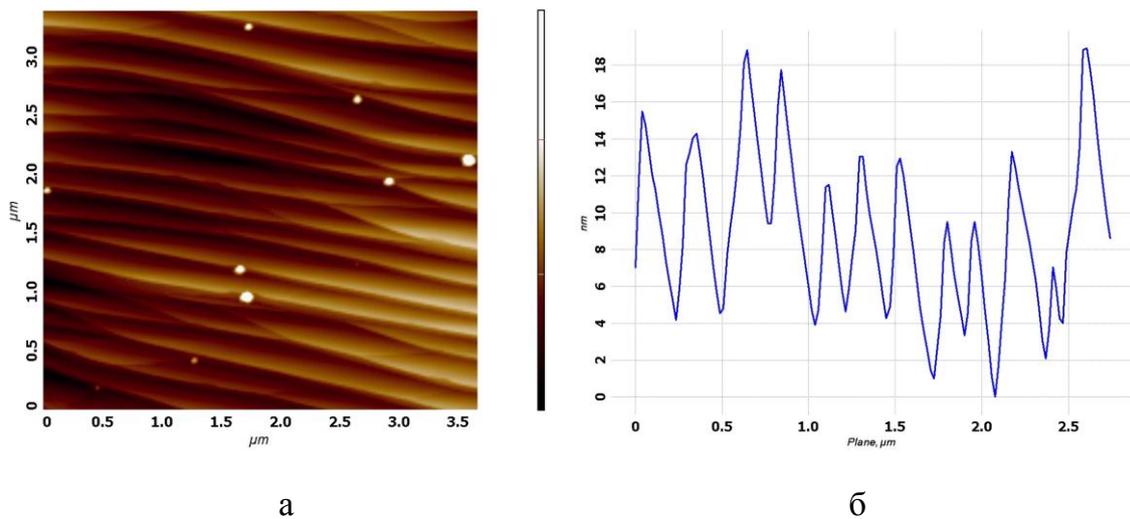
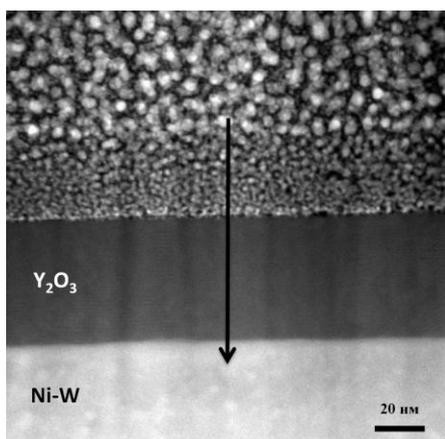
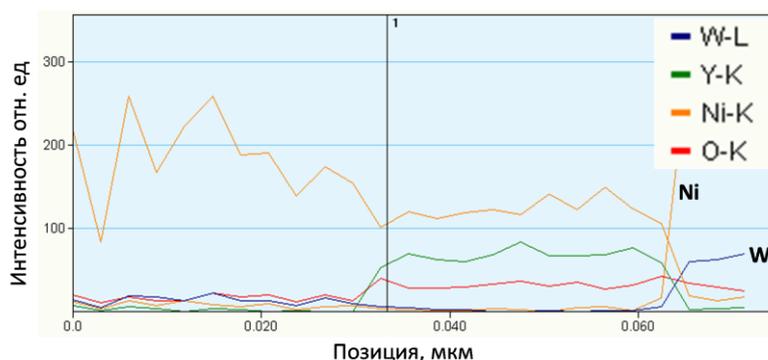


Рисунок 37 а – АСМ-изображение поверхности Ni-W подложки, отожжённая при 760°C, 30 мин, 10 мТорр Н₂., б – профиль АСМ-скана

Вернемся к возможным механизмам образования террасных структур. В нашем случае температура отжига подложек не превышала 760°C, что значительно меньше температуры плавления никеля (1453 °C), поэтому механизм образования террасных структур за счет диффузии атомов по поверхности видится более вероятным. Для подтверждения данного механизма был выполнен элементный рентгеновский анализ поперечных сечений границы пленка-подложка (рис. 38-а, б).



а



б

Рисунок 38 а – ПРЭМ-изображение поперечного сечения границы подложка-пленка Y_2O_3 , отожжённая при $760^\circ C$, 30 мин, 10 мТорр H_2 , б – элементный рентгеновский анализ границы подложка-пленка, направление и область сканирования соответствуют черной стрелке на поперечном сечении.

На рисунке 38-б можно видеть, что профиль концентрации вольфрама (синяя линия) на границе подложки не претерпевает резких изменений, что указывает на отсутствие испарения металлов с поверхности подложки. Также на рисунке 38-б профили распределения элементов по выбранному направлению практически не имеют размытия, что говорит о достоверности полученных результатов. Испарение вещества с поверхности подложки приводило бы к градиенту концентрации вольфрама на ее поверхности, так как скорость испарения никеля и вольфрама была бы разной.

Таким образом, термостимулированная диффузия атомов на поверхности, как и в работе [101] является более предпочтительным механизмом образования террасных структур на поверхности подложек RABiTS.

In situ RHEED-анализ окисления-восстановления поверхности подложки

В обзоре литературных источников было показано, что при росте затравочного слоя довольно часто используется восстанавливающая смесь водорода в инертном газе, обычно в аргоне. Такая среда позволяет не допустить окисления подложки на ранних стадиях роста оксидной пленки.

Для определения восстановительной способности водорода при температурах, характерных для роста затравочных слоев были проведены эксперименты по окислению-восстановлению поверхности подложек с *in-situ* контролем состояния

поверхности с помощью RHEED. Сначала подложка разогревалась, и в камере создавалось давление кислорода $p=1$ мТорр, подложка выдерживалась в такой среде 2 минуты. На рисунке 39-а можно видеть рефлекссы, соответствующие кубической текстуре подложки, так и «кольца», свидетельствующие об образовании поликристаллического оксида никеля на поверхности. Судя по всему, толщина оксида никеля, образовавшегося при таких условиях очень тонкая и не превышает единиц монослоев, что позволяет видеть одновременно рефлекссы от подложки и оксида никеля. Далее окислительная среда менялась на восстановительную – напускалась восстанавливающая смесь состоящая из аргона с добавлением 4% водорода ($\text{Ar}+4\%\text{H}_2$) до давления $p=10$ мТорр, при таких условиях подложка выдерживалась 30 минут. На рисунке 39-б видно, что «поликристаллические» кольца полностью исчезли, т.е. поверхность эффективно восстанавливается при таких условиях. Следует заметить, что длительность процесса восстановления гораздо больше, чем длительность процесса окисления. Таким образом, процесс восстановления подложки при выбранных условиях протекает намного медленнее.

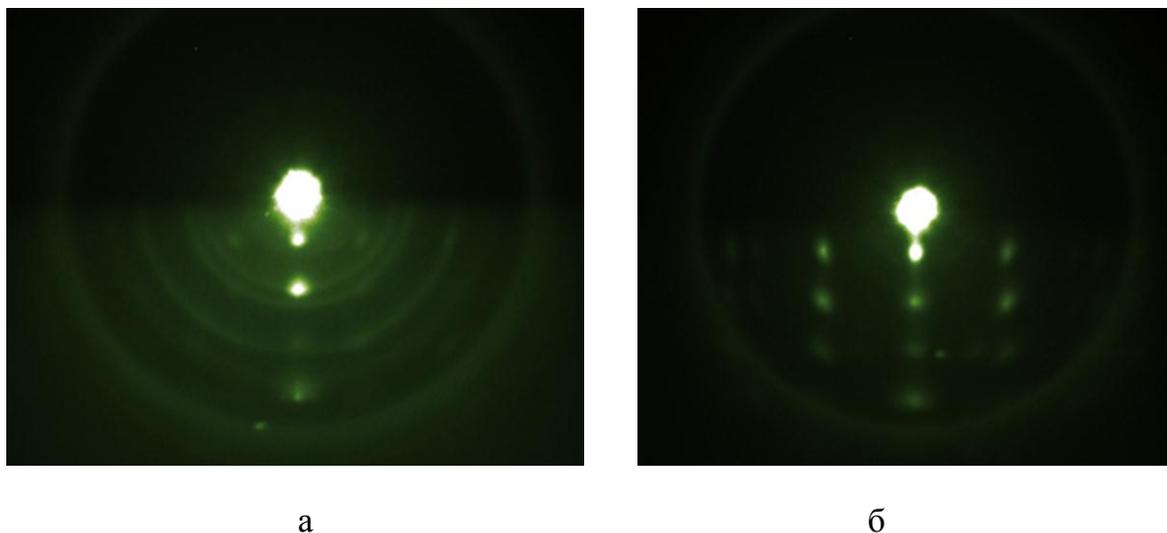


Рисунок 39 Электронограммы поверхности подложки, а – после 2 минут окисления в кислороде при давлении $p=1$ мторр, $T=760^\circ\text{C}$, б – после 30 минут в восстанавливающей среде $\text{Ar}+4\%\text{H}_2$, $p=10$ мТорр, $T=760^\circ$ в течение 30 минут. Азимут съемки $[100]$, $(001)_{\text{подложки}} \parallel \text{поверхности подложки}$.

В разделе 1.3.1 обзора литературы отмечалось, что рост затравочного слоя может проводиться как в условиях высокого вакуума, так и в условиях восстанавливающей среды, что позволяет избежать нежелательного окисления подложки на этапе нуклеации

пленки. Таким образом, дальнейшие эксперименты по росту затравочного слоя проводились как в условиях высокого вакуума, так и в условиях восстанавливающей среды, для выявления особенностей эпитаксиального роста пленок в различных условиях.

Формирование затравочных слоев

Рост затравочного слоя играет ключевую роль в формировании буферной архитектуры для ВТСП слоя. Буферный слой должен унаследовать текстуру подложки и передать ее вышележащим слоям. Однако формирование слоя оксида на металле является проблематичным, т.к. в плазме распыленного вещества мишени присутствуют атомы металла и кислорода. Необходимо не допустить образования оксида никеля на поверхности подложки, который будет препятствовать передаче текстуры от подложки в буферные слои из-за своей поликристалличности. Для этого была поставлена серия экспериментов по росту затравочных слоев в условиях высокого вакуума и восстанавливающей среде водорода. Параметры решёток и коэффициенты температурного расширения материалов, которые наиболее часто используются в качестве буферных слоев приведены в табл. 4.

По результатам обзора литературы в качестве затравочных слоев были выбраны CeO_2 и Y_2O_3 , как наиболее подходящие по параметру решеток и КТР. Рост затравочных слоев производился в вакууме при давлении не выше 10^{-5} Торр, а также в восстанавливающей среде $\text{Ar}+4\%\text{H}_2$ при давлении 10 мТорр, диапазон ростовых температур составлял 550-760 °С. Для наследования текстуры подложки затравочные слои оксидов церия и иттрия должны иметь кристаллическую ориентацию $(001)_{\text{пленки}} \parallel (001)_{\text{подложки}}$, $[110]_{\text{пленки}} \parallel [100]_{\text{подложки}}$ (эпитаксиальный рост «куб-на куб» с поворотом на 45°, именно при такой ориентации происходит оптимальное совпадение параметров решеток для оксида иттрия и оксида церия. Отметим, что несоответствие параметров решеток оксида церия и подложки составляет 7 %, в случае оксида иттрия это несоответствие меньше и составляет 5 %.

Таблица . 4 Параметры решетки и КТР буферных слоев

Материал	Параметр решетки, Å	КТР, °С ⁻¹ .
Ni-5% W	a=3.54	13.55×10^{-6}
YBCO	a=3.887, b=3.822, c=11.68	11×10^{-6}

	$\sqrt{a^2 + b^2} = 5.45$	
CeO ₂	a=5.411 (3.830 [a/2 ^{0.5}])	9.5×10 ⁻⁶
Y ₂ O ₃	a=10.6 (3.750 [a/(2×2 ^{0.5})])	7.7×10 ⁻⁶

Влияние ростовой среды и температуры на рост затравочных слоев

По данным рентгеновских исследований в режиме Θ -2 Θ в пленках оксида церия во всем диапазоне ростовых температур присутствует нежелательная ориентация (111). При этом для оксида иттрия заметна тенденция к переходу от ориентации (111) к (100) с повышением температуры роста (Рисунок 40). Причем в атмосфере водорода температура перехода к росту (111) ориентированных кристаллитов снижается. Это связано с тем, что при добавлении водорода в ростовую камеру равновесие между окислением подложки и ростом оксидного буферного слоя сдвигается за счет введения восстанавливающей среды. Это позволяет осуществлять рост оксида иттрия с необходимой кристаллической ориентацией в более широком диапазоне температур. Также можно заметить, что при росте в вакууме начиная с температуры 680 °С интенсивность пика (400) растет с ростом температуры при неизменной толщине пленки, что говорит об улучшении кристаллического совершенства пленки. При росте в водороде интенсивность пика (400) в диапазоне 680-760 °С постоянна, значит кристаллическое совершенство пленки не улучшается с ростом температуры в атмосфере водорода.

Таким образом, по данным рентгеновской дифракции оптимальным затравочным слоем является оксид иттрия, диапазон температур роста 680-760 °С позволяет формировать пленки необходимой кристаллической ориентации. Создание восстанавливающей атмосферы в ростовой камере позволяет расширить температурный

диапазон, при котором пленки демонстрируют кристаллическую ориентацию (100).

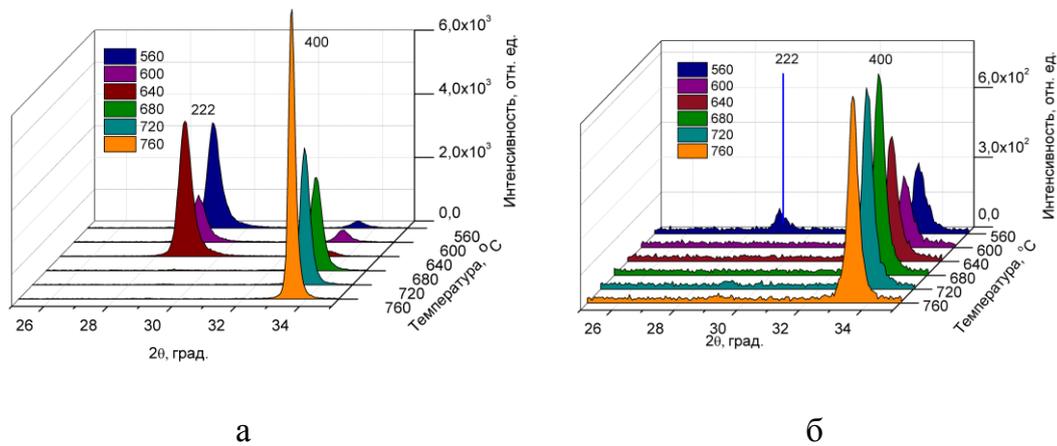
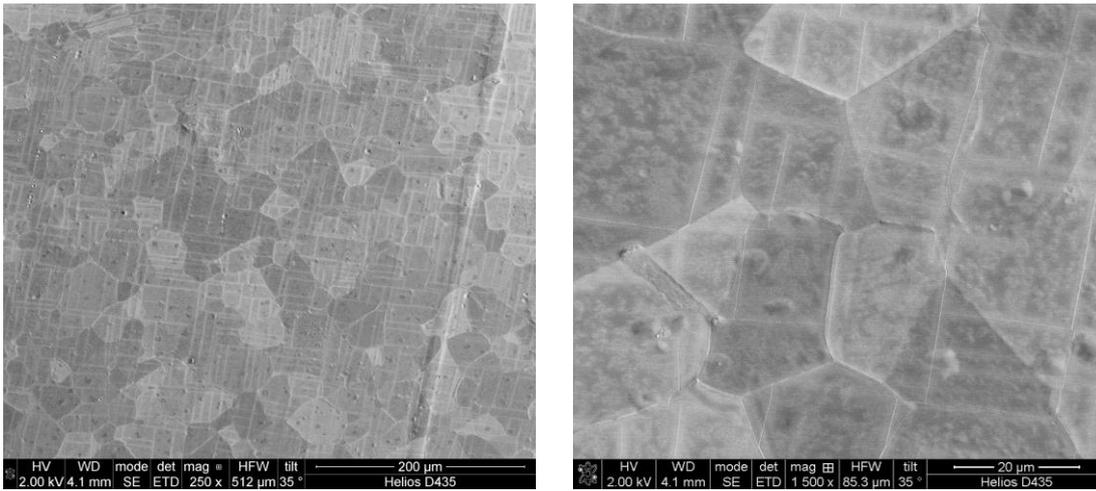


Рисунок 40 Дифрактограммы оксида иттрия, а - напыление Y_2O_3 в вакууме, б – в смеси $Ag+4\% H_2$ при давлении в ростовой камере $p=1$ мТорр

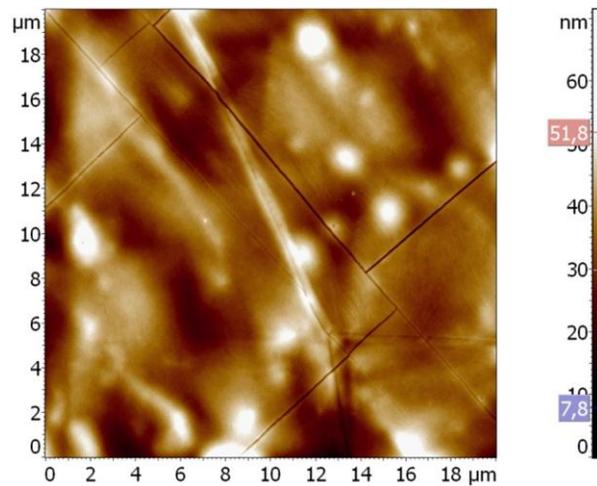
Поверхность затравочных слоев

Методом рентгеновской дифракции были исследованы пленки оксидов церия и иттрия при всех температурах роста. В пленках оксида церия видны трещины, которыми покрыта вся пленка (Рисунок 41). Образование трещин, по всей видимости, происходит при охлаждении образца после роста из-за большой разности параметров решеток и КТР подложки и пленки оксида церия. Этот факт подтверждается также отсутствием трещин на образцах, сформированных при более низких температурах роста.



а

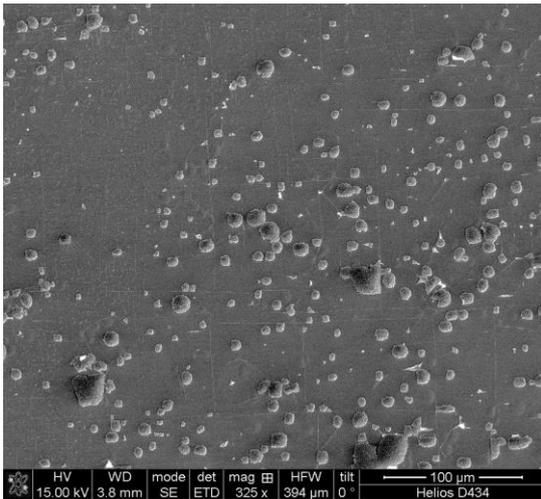
б



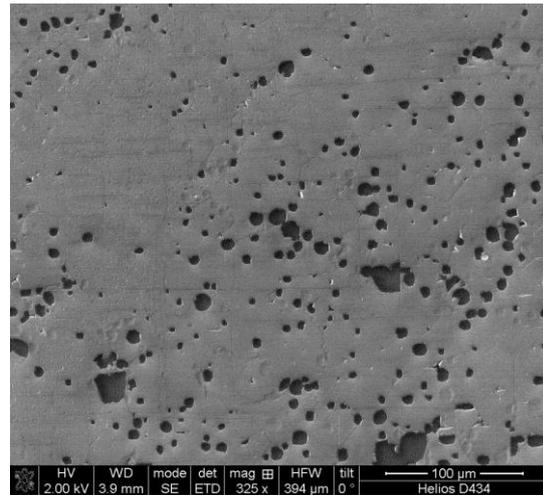
в

Рисунок 41 а, б – РЭМ-изображения поверхности пленки оксида церия, в – АСМ-изображение

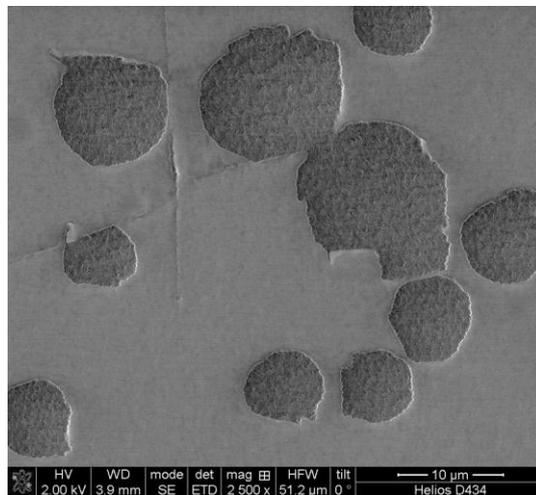
Рассмотрим, что будет происходить с буферными слоями при росте их на оксиде церия. При дальнейшем росте слоя YSZ на затравочном слое оксида церия происходит разрушение целых областей и отслаивание. На поверхности образца (Рисунок 42) кроме трещин видны также области, на которых пленка отслоилась. Данные артефакты часто ошибочно трактуются как наличие частиц на поверхности пленки. На рисунке приведены две одинаковые области, снятые с разным ускоряющим напряжением (рис. 42 а, б). На рисунке с большим ускоряющим напряжением отслоившиеся области выглядят, как частицы, а на рисунке с меньшим – как отслоившиеся области. На рисунке 42 (в) приведено увеличенное изображение, на котором отчетливо видно отслаивание пленки.



а



б



в

Рисунок 42 а, б, в – РЭМ-изображения поверхности структуры $\text{CeO}_2 + \text{YSZ}$

Это связано с тем, что при использовании больших ускоряющих напряжений при анализе тонких пленок, электроны проникают на глубину 500 нм и более, и особенности на поверхности пленки остаются не видны. YSZ растет при давлении кислорода 1 мТорр, и происходит окисление подложки через трещины. Отслоение целых областей пленки происходит из-за окисления подложки. По этим трещинам легко происходит диффузия кислорода во время роста второго слоя в кислородной среде.

Пленки оксида иттрия во всем температурном диапазоне являются сплошными и гладкими (рис. 43).

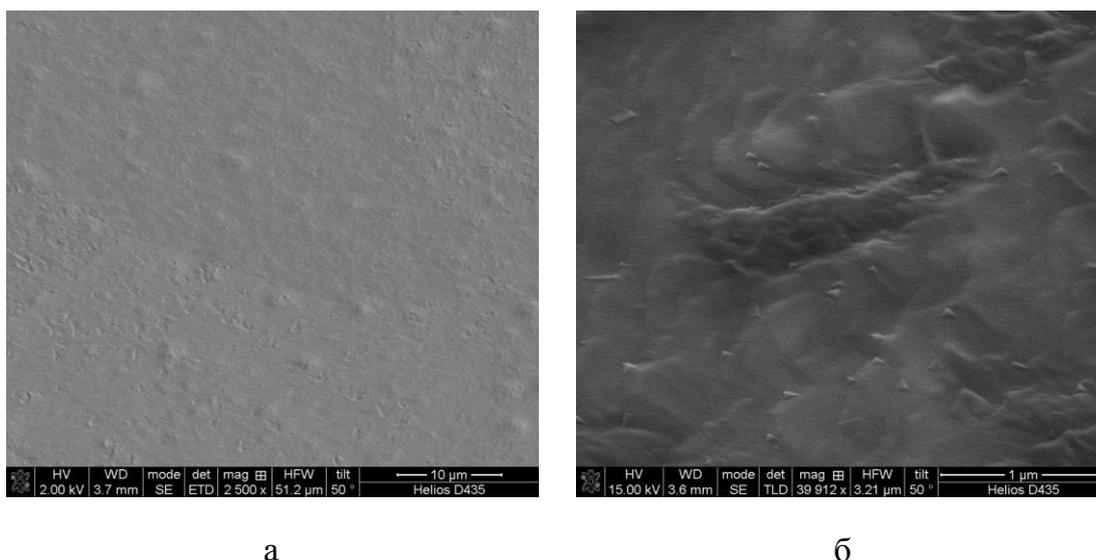


Рисунок 43-а, б – РЭМ-изображения поверхности пленки оксида иттрия сформированной при температуре 760°C

Таким образом, затравочный слой оксида иттрия формируется на подложке без образования трещин, демонстрирует ориентацию (100) как в условиях высокого вакуума, так и в восстанавливающей среде Ar+4%Н₂. В дальнейших экспериментах в качестве материала затравочного слоя использовался оксид иттрия. Применение восстанавливающей среды позволяет расширить диапазон роста (100)-ориентированной пленки от 600 до 760 °С. Причем в данном диапазоне температур, как нами было показано ранее, поверхность подложки может быть существенно различной – от гладкой до образования террасных структур с вицинальными поверхностями, наклон которых определяется углом разориентации отдельных зерен.

Исследование параметров текстуры затравочного слоя

На полюсных фигурах при снятии текстуры от плоскостей (111) Y₂O₃ при понижении температуры роста появляются дополнительные пики (рис. 44, 45), причем они соответствуют только развороту зерен в плоскости ленты

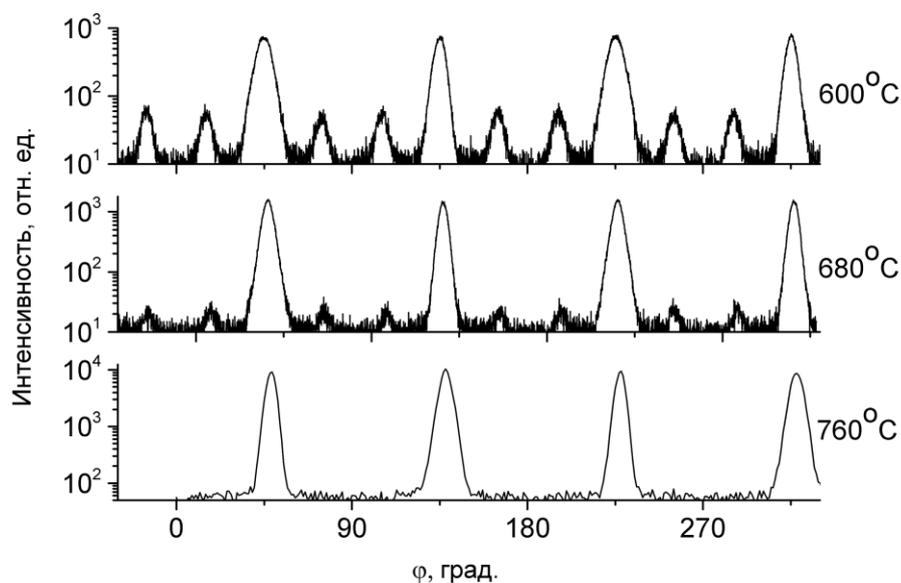


Рисунок 44 Профили полюсных фигур оксида иттрия от плоскостей (111) при различных $T_{\text{роста}}$, рост производился в вакууме при давлении не выше $1 \cdot 10^{-5}$ Торр.

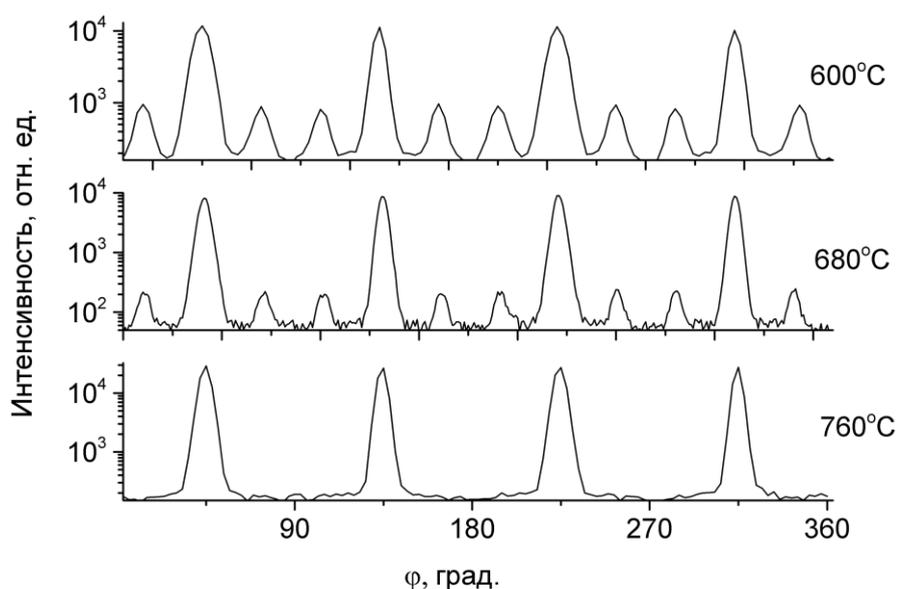


Рисунок 45 Профили полюсных фигур оксида иттрия от плоскостей (111) при различных $T_{\text{роста}}$, рост в восстанавливающей среде при давлении 10

Дополнительные пики соответствуют кристаллическим зернам развернутым в плоскости на 30 и 60 градусов относительно направления прокатки ленты – назовем эти зерна «паразитными». С понижением температуры интенсивность паразитных пиков увеличивается. Ранее мы показали, что использование восстанавливающей среды во

время роста затравочного слоя позволяет избавиться от ориентации (111) во всем диапазоне температур. Здесь мы столкнулись с другим случаем – этот эффект не связан с окислением и наблюдается в обоих случаях (как в вакууме, так и в восстанавливающей среде), по всей видимости, этот эффект является особенностью эпитаксиального роста. Нами была определена доля паразитных зерен (Рисунок 46), при понижении $T_{\text{роста}}$ до 680° это значение составило 8%, а при дальнейшем понижении $T_{\text{роста}}$ до 600°C доля паразитных зерен превысила 15%.

Несколько похожий эффект ранее был обнаружен в работе [103]. Авторы получили аналогичные профили полюсных фигур, однако, это было связано с наличием в пленке как (100) так и (111) ориентированных кристаллитов. В нашем случае ситуация иная – в пленках имеющих 100% ориентацию $(100)_{\text{пленки}} \parallel (100)_{\text{подложки}}$ появляются кристаллические области развернутые в плоскости подложки на 30° и 60° относительно направления прокатки ленты. Анализ поверхности пленки с помощью дифракции обратно рассеянных электронов, не помог их обнаружить, по всей видимости, из-за их малого размера.

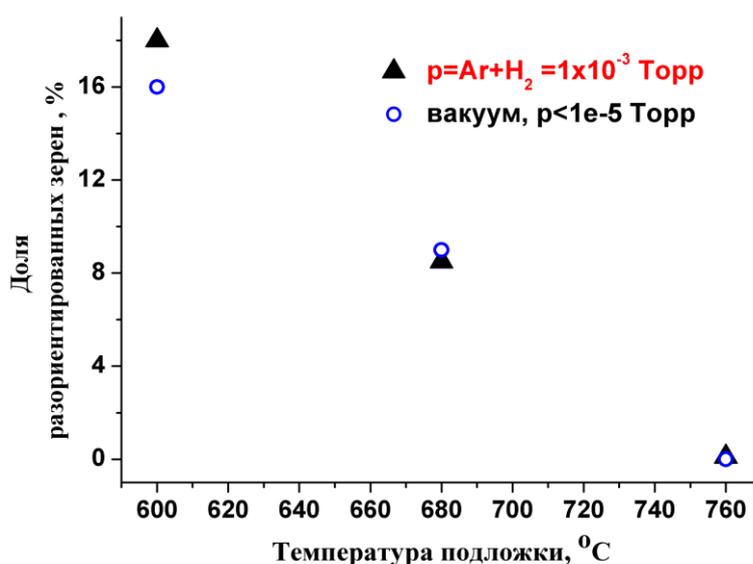
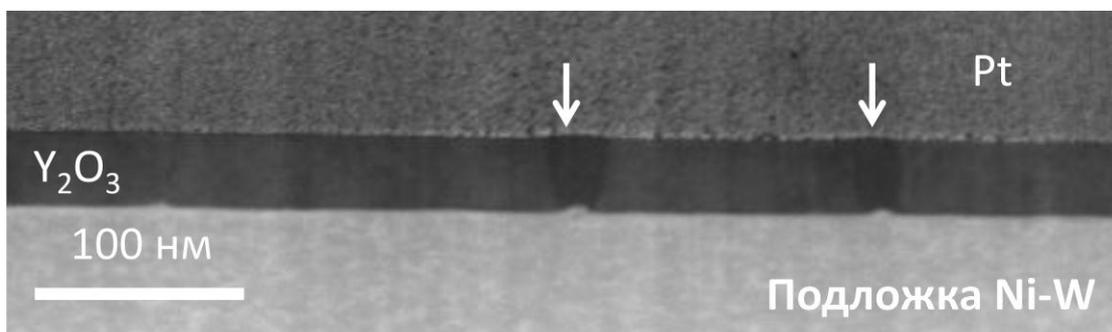


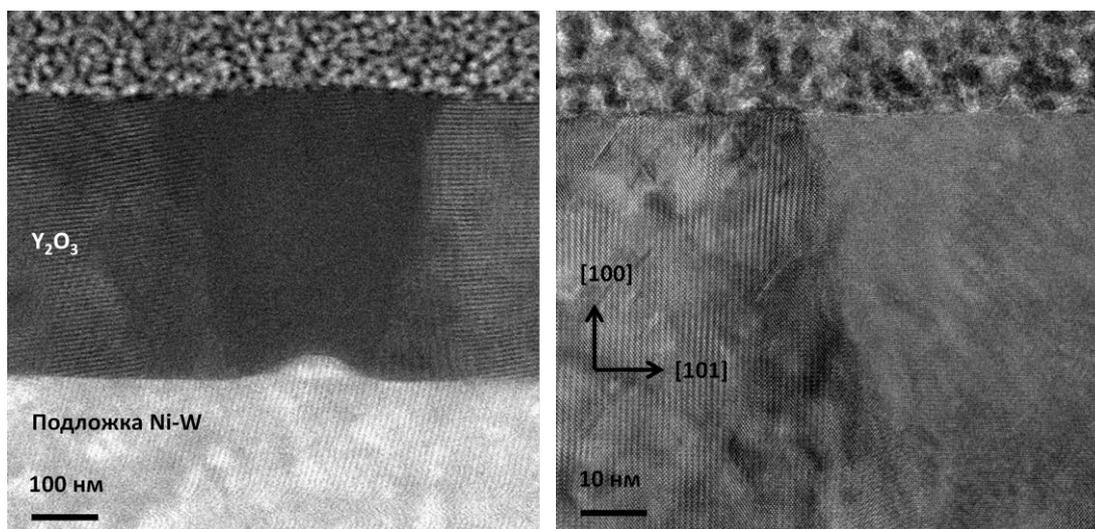
Рисунок 46 Зависимость доли разориентированных зерен от температуры роста затравочного слоя в вакууме и восстанавливающей среде

Для нахождения разориентированных зерен в плоскости нами были сделаны поперечные срезы образцов затравочного слоя при различных температурах роста и проведен анализ с помощью просвечивающей электронной микроскопии. На рисунке 47-а приведено темнопольное ПРЭМ-изображение поперечного среза образца (пленка

оксида иттрия), сформированного при температуре роста $T=600\text{ }^{\circ}\text{C}$. На изображении видно, что в пленке присутствуют зерна, которые распространяются на всю её толщину. Дифракционный контраст от зёрен значительно отличается от остальной части пленки. Было установлено, что такие зерна имеют ориентацию $(100)_{\text{пленки}} \parallel (100)_{\text{подложки}}$. Как видно из рисунков 47-а, б, эти зерна образованы на неровностях поверхности подложки.



а



б

в

Рисунок 47 а-б – Темнопольные ПРЭМ-изображения, полученные с помощью высокоуглового кольцевого детектора, поперечного среза затравочного слоя (пленка оксида иттрия) (белыми стрелками показаны развернутые на 30 градусов зёрна); в – Светлопольное ВР ПРЭМ-изображение поперечного среза пленки Y_2O_3 .

Светлопольное ПРЭМ-изображение, полученное с высоким разрешением (ВР ПРЭМ) (рисунок 47,в) и элементный рентгеновский микроанализ однозначно показали, что состав неровностей поверхности и их кристаллическая структура не отличается от остальной подложки, т.е. разориентация зерен в плоскости вызвана только наличием неровностей подложки. Кристаллографическая ориентация ровных участков подложки и

неровностей одинакова: направление $[100]_{Ni}$ плоской части подложки и подложки в области неровности совпадают (рис. 47,б).

Таким образом, зерна в пленке в области неровностей подложки относительно нормали к подложке ориентированы одинаково.

На рисунке 48 представлены одинаковые области пленки, содержащие разориентированное зерно. При этом на рисунке 48,а подложка и пленка находятся в отражающем положении, а на рисунке 48,б разориентированное зерно находится в отражающем положении. Разворот образца вокруг своей оси составляет 30° , что свидетельствует о том, что зерно развернуто на 30° по сравнению с остальной областью пленки.

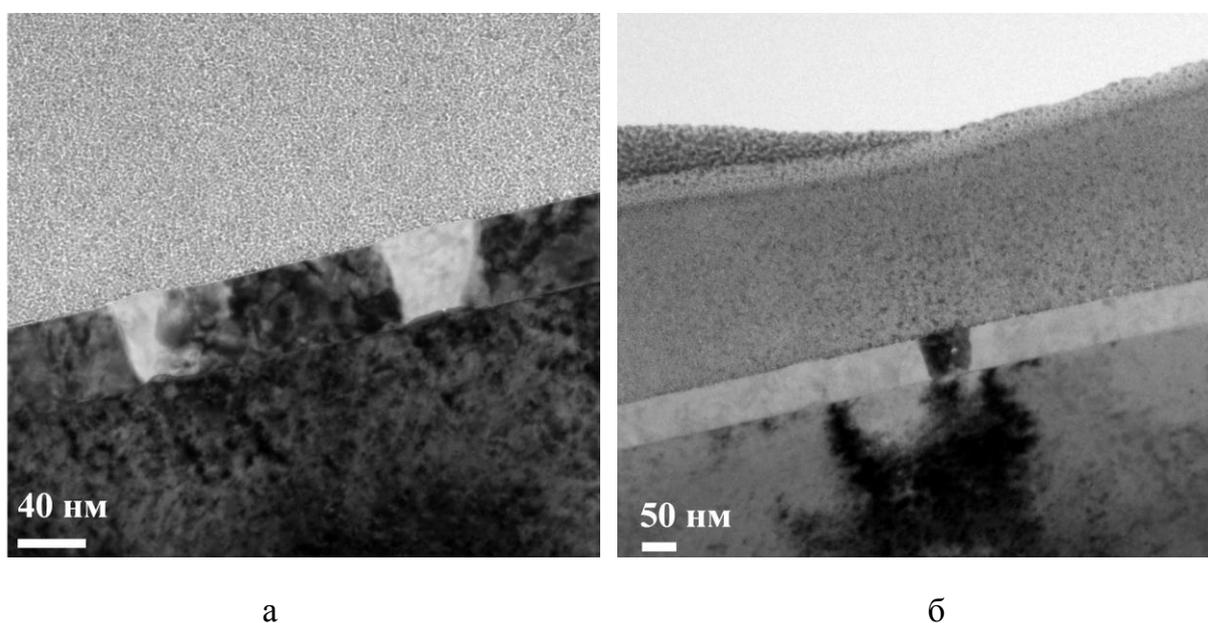


Рисунок 48 ПЭМ-изображения поперечного среза образца (разориентированная область в пленке): а – пленка и подложка в отражающем положении, б – зерно пленки в отражающем положении

Также нами был проанализирован поперечный срез затравочного слоя оксида иттрия, сформированного при температуре 760°C (рис. 49). В данном случае разориентированные зерна в пленке обнаружены не были, что совпадает с результатами рентгеновских исследований в режиме снятия полюсных фигур. Также на поверхности подложки отсутствуют неровности, на которых и были обнаружены разориентированные зерна.

Таким образом, можно сделать вывод, что при высоких температурах активная поверхностная диффузия, которая приводит к образованию террасно-ступенчатых

структур на подложке, приводит, в свою очередь, к исчезновению неровностей на подложке, которые являются зародышами для разориентированных зерен.

Анализ эпитаксиальных слоев с помощью метода дифракции обратно рассеянных электронов (EBSD) позволяет получить данные о текстуре поверхностного слоя (не более 30 нм), в то время как рентгеновский анализ дает усредненное значение остроты текстуры по глубине.

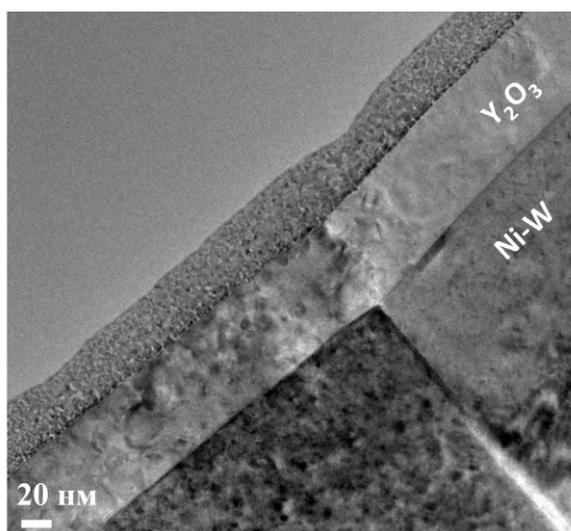
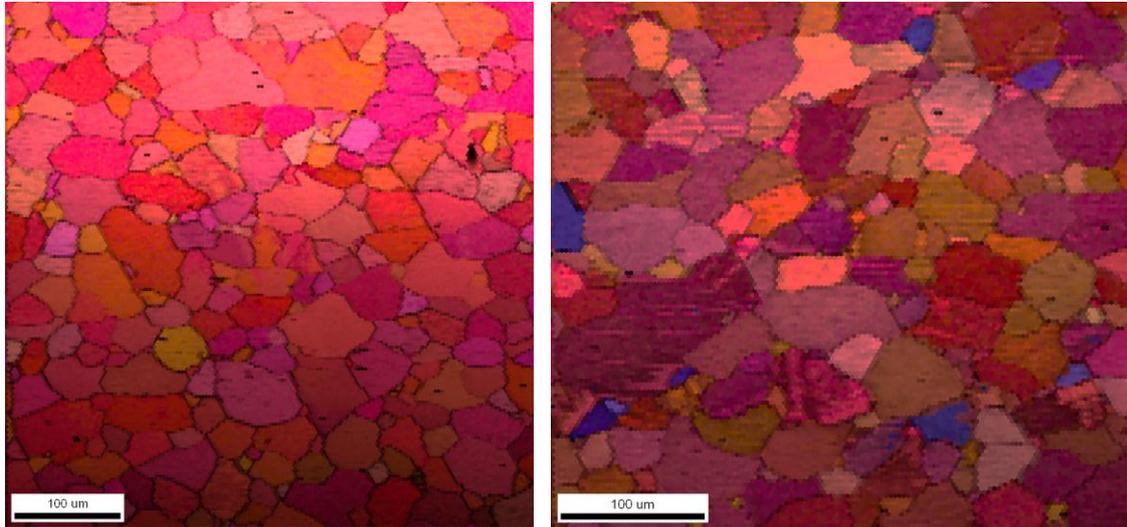


Рисунок 49 ПРЭМ-изображения разориентированной области в пленке, а – пленка и подложка в отражающем положении, б – зерно пленки в отражающем положении

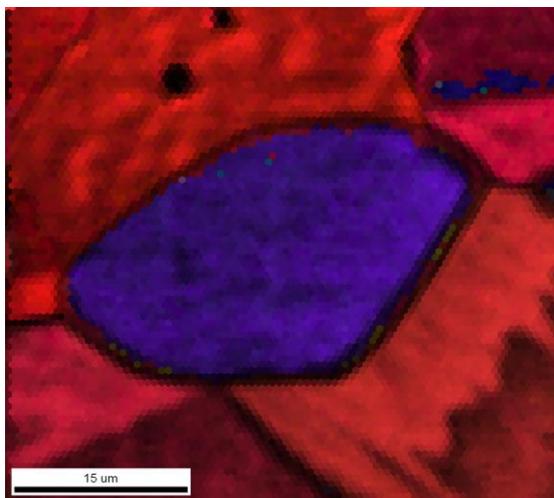
Так как эпитаксиальный рост происходит именно на поверхности, то состояние поверхностного слоя имеет ключевое значение. Из данных EBSD можно извлечь остроту текстуры подложки, при этом область снятия сигнала в данном методе ограничена областью видимости электронного микроскопа, что значительно меньше, чем в случае рентгеновского анализа. Также преимуществом EBSD методики является его высокая, по сравнению с рентгеноструктурным анализом, разрешающая способность, таким образом, данный метод позволяет анализировать кристаллическую ориентацию различных зерен. На Рисунок 50, а, б, в, приведены карты разориентаций отдельных зерен затравочного слоя оксида иттрия, сформированного при различных температурах в восстанавливающей среде. На Рисунок 50, г приведена обратная полюсная фигура, по которой можно судить о кристаллической ориентации зерен. При высокой $T_{\text{роста}}=760\text{ }^{\circ}\text{C}$ все зерна обладают ориентацией (100). При понижении температуры роста до $560\text{ }^{\circ}\text{C}$ на рисунке появляются области, окрашенные в другой цвет – нежелательная ориентация (111). На увеличенном изображении (Рисунок 50, в)

показано отдельное кристаллическое зерно ориентации (111). Следует отметить, что зерна с кристаллической ориентацией (111) не являются поликристаллическими, а также являются эпитаксиальными. Также отметим, что переход от кристаллической ориентации (100) к (111) осуществляется преимущественно на отдельных зернах подложки.

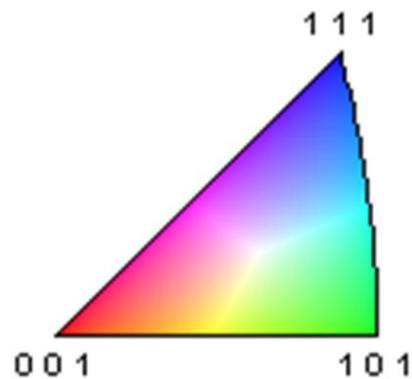


а

б



в



г

Рисунок 50 а, б, в – EBSD карты разориентации отдельных зерен пленки оксида иттрия, г – обратная полюсная фигура. а – $T_{\text{роста}}=760^{\circ}\text{C}$, б – $T_{\text{роста}}=560^{\circ}\text{C}$

Данные, полученные с помощью EBSD методики хорошо согласуются с данными рентгеновской дифракции в режиме θ - 2θ , при понижении температуры роста затравочного слоя происходит переход от ориентации (100) к (111), рис. 40, а. Однако

рост (111) ориентированной пленки на отдельных зернах, по всей видимости, не связан с эффектом окисления подложки на ранних этапах формирования пленки. Здесь может иметь место другой механизм образования (111) ориентированных зерен, чем в случае более высоких температур, когда применение восстанавливающей среды позволяет избавиться от нежелательной ориентации в пленке. Ранее мы заметили, что переход от ориентации (100) к (111) происходит преимущественно на отдельных зернах подложки. Однако нам удалось обнаружить зерна, на которых одновременно присутствуют обе ориентации пленки $(100)_{\text{пленки}} \parallel (100)_{\text{подложки}}$, а также $(111)_{\text{пленки}} \parallel (100)_{\text{подложки}}$ (рис. 50). К сожалению, мы не можем однозначно определить отклонение оси зерен подложки от нормали, т.к. на ней уже сформирована пленка оксида иттрия.

В данном случае можно проследить отклонение оси кристалла оксида иттрия от нормали и здесь присутствует явная закономерность. Если зерна, унаследовавшие кубическую текстуру подложки слабо отклонены от нормали и их отклонение, как правило укладывается в 5° , то зерна пленки, где обнаружены области пленки с ориентацией $(111)_{\text{пленки}} \parallel (100)_{\text{подложки}}$ больше отклонены от нормали, причем отклонение идет одновременно по двум направлениям $[100]$ и $[010]$ (рис. 51), здесь отклонение от нормали достигает 9° .

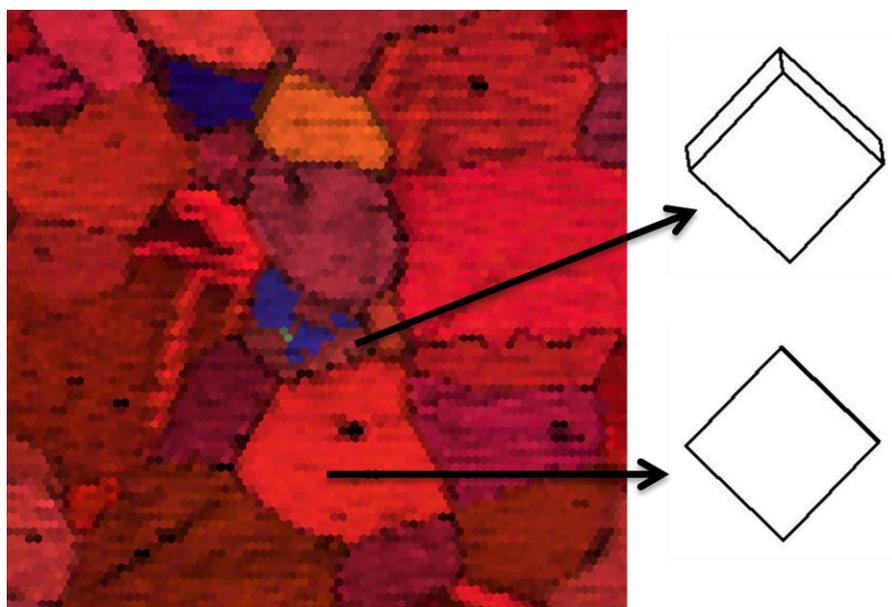


Рисунок 51 EBSD карты разориентации отдельных зерен пленки оксида иттрия, сформированной при температуре роста 600°C , взаимосвязь появления кристаллической ориентации (111) с отклонением направления $[001]$ от нормали

То есть на зернах, которые сильно отклонены от направления текстуры вне плоскости подложки более предпочтителен рост (111) ориентированных зерен при понижении температуры роста, когда закос кристаллических зерен еще не был скомпенсирован за счет образования вицинальных поверхностей и рост происходит на полированной поверхности сильно разориентированных зерен.

В то время как на кристаллических зернах, соответствующих наилучшей текстуре вне плоскости ленты (т.е. наиболее близких к нормали), даже при понижении температуры роста наблюдается наследование кубической текстуры – $(100)_{\text{пленки}} \parallel (100)_{\text{подложки}}$ а направление [110] параллельно направлению прокатки ленты-подложки.

При формировании затравочного слоя нами были обнаружены два эффекта ухудшения текстуры затравочного слоя:

1. Переход к (111)-ориентированному росту пленки оксида иттрия. Данный эффект происходит преимущественно на отдельных кристаллических зернах подложки, которые наиболее сильно отклонены от нормали к подложке, т.е. с плохой текстурой вне плоскости подложки. Также было показано, что переход к (111) ориентированному росту происходит на зернах, которые отклонены от нормали как по направлению прокатки, так и в перпендикулярном направлении, т.е. в направлении [110]. Переход к (111) ориентированному росту имеет температурную зависимость – при понижении температуры доля (111) ориентированных зерен увеличивается.
2. Появление разориентированных областей в плоскости подложки. Данный эффект имеет явную температурную зависимость, причем увеличение доли разориентированных зерен растет при уменьшении температуры роста как в условиях высокого вакуума, так и в условиях восстанавливающей среды. Неровности подложки, на которых формируются такие зерна могут служить зародышами для их роста. За счет увеличения температуры роста удастся активировать поверхностную диффузию атомов на подложке, которая проявляется в образовании террасно-ступенчатых структур и приводит к исчезновению как неровностей на подложке, так и разориентированных областей.

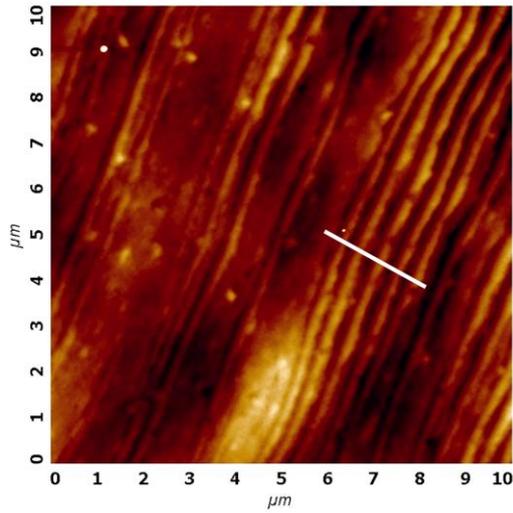
Подытожим влияние эффекта образования террасных структур на поверхности подложки на текстуру затравочных слоев:

- Рост при нагреве подложек до $760\text{ }^{\circ}\text{C}$ происходит с образованием террасных структур на поверхности, что позволяет скомпенсировать существенную разориентацию отдельных монокристаллических зерен подложки за счет образования вицинальных поверхностей. Угол наклона поверхности террас совпадает с углом разориентации зерен. Эпитаксиальный рост на террасных структурах происходит с ориентацией $(001)_{\text{пленки}} \parallel (001)_{\text{подложки}}$, $[110]_{\text{пленки}} \parallel [100]_{\text{подложки}}$.
- При нагреве до высоких температур за счет активации процесса поверхностной диффузии удается устранить неровности поверхности, которые служат зародышами для разориентированных зерен только при температуре роста $760\text{ }^{\circ}\text{C}$ как в вакууме, так и в восстанавливающей среде, затравочные слои оксида иттрия полностью наследуют текстуру подложки.

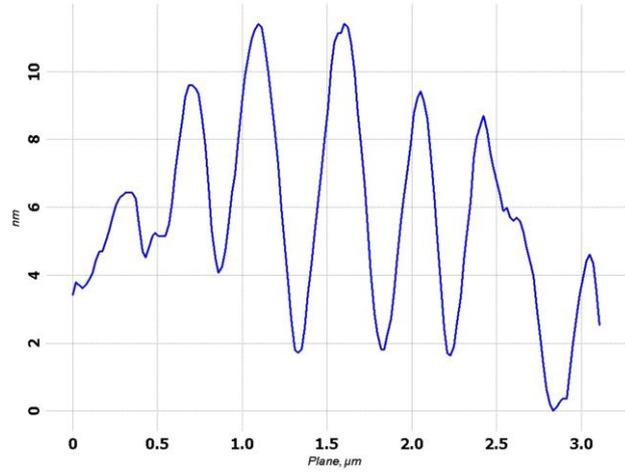
Таким образом, формирование террасных структур на поверхности подложек является благоприятным эффектом для эпитаксиального роста текстурированных слоев затравочного слоя и целесообразно проводить рост при высоких температурах подложки ($760\text{ }^{\circ}\text{C}$) – при такой температуре затравочный слой полностью наследует текстуру подложки как при росте в восстанавливающей среде, так и в условиях высокого вакуума.

Наследование рельефа подложки буферными слоями

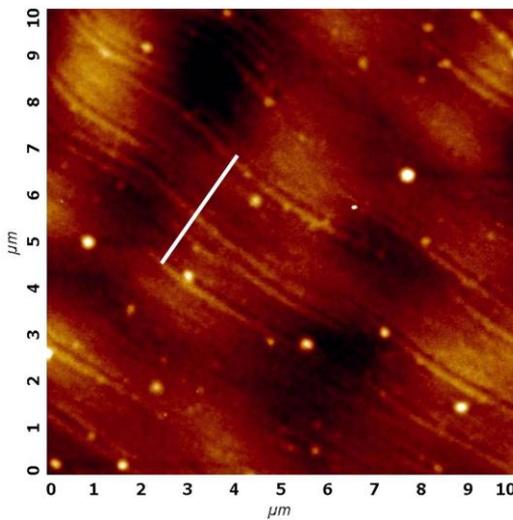
Для изучения эффекта наследования рельефа поверхности подложки буферными слоями была проведена серия экспериментов по предварительному отжигу подложек для формирования ступенек на поверхности и последующему росту стандартной 3-х слойной буферной архитектуры, толщины отдельных слоев составляли 200, 150 и 70 нм соответственно для Y_2O_3 , YSZ и CeO_2 . Рельеф верхнего буферного слоя оксида церия исследовался с помощью АСМ методики (Рисунок 52).



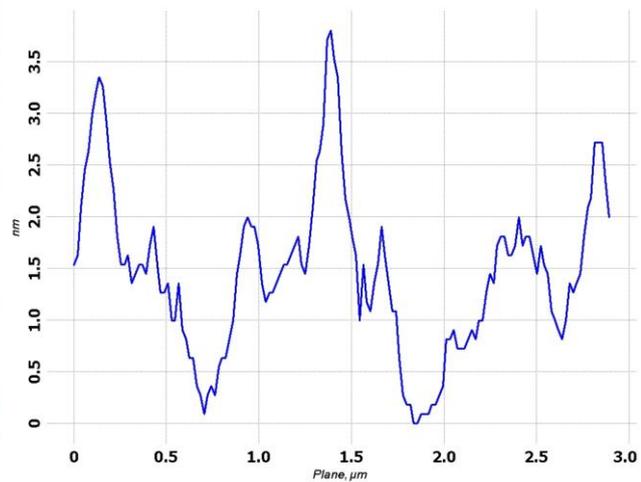
а



б



в



г

Рисунок 52 АСМ-изображения (а,в) и профили (б, г) верхнего буферного буферных слоя с различными условиями отжига подложки, а,б – отжиг образца при температуре 760°C в течение 30 мин., в, г – без отжига подложки

На рисунках показано, что при отжиге в течение 30 мин рельеф более развит: $\text{RMS}=3.5$ нм (рис. 52, а) против 1.7 нм (рис. 52, в) для образца без предварительного отжига подложки. На профиле АСМ-изображения (рис. 52, б) видно образование характерных ступенек высотой до 10 нм при отжиге подложки в течение 30 мин. Высота ступенек на образце без предварительного отжига не превышает 2 нм, концентрация их гораздо меньше. Полученные данные хорошо соответствуют поверхности подложки. Таким образом, показано, что рельеф подложки передается во все буферные слои.

Формирование затравочного слоя из оксида церия нецелесообразно, т.к. пленки CeO_2 не демонстрируют 100% роста с кристаллической ориентацией (100) во всем диапазоне ростовых температур. Также в пленках CeO_2 появляются трещины, связанные с разностью коэффициентов термического расширения.

В пленках Y_2O_3 при увеличении температуры роста наблюдается переход от (111) ориентированного роста к (100), кристаллическое совершенство пленок, сформированных в вакууме, улучшается с увеличением температуры, поверхность пленок гладкая, трещины отсутствуют во всем рассмотренном температурном диапазоне. Рост в восстанавливающей среде водорода позволяет понизить температуру роста затравочного слоя при сохранении ориентации (100). Однако, при росте как в условиях высокого вакуума, так и в восстанавливающей среде при понижении температуры роста наблюдается ухудшение текстуры пленок в плоскости подложки.

Наследование текстуры в трехслойной буферной архитектуре

Основной задачей при формировании многослойных архитектур буферных слоев является оптимальный подбор толщин этих слоев. Так, толщина слоя YSZ может варьироваться в диапазоне от 50 до 300 нм. В нашей работе было показано, что при увеличении толщины слоя YSZ больше 300 нм, напряжения, возникающие в пленке, приводят к изгибу подложки из-за разности коэффициентов термического расширения подложки и слоя YSZ. Толщина оксида церия должна быть минимальной, так как данный слой не несет барьерных функций, а служит как подготовительный для последующего роста ВТСП слоя ввиду наилучшего соотношения параметров решеток. Однако здесь необходимо учитывать тот факт, что шероховатость слоя YSZ составляет около 10 нм, а слой оксида церия должен быть сплошным. Поэтому толщина оксида церия была выбрана 70 нм. Самым важным параметром является текстура буферных слоев, т.е. каждый слой должен наследовать текстуру предыдущего. В отличие от метода IBAD, где эффект латерального разрастания зерен приводит к улучшению текстуры слоев [104], на подложках RABiTS не происходит значительного улучшения параметров текстуры, т.к. кристаллические зерна подложки имеют довольно большой размер (30-50 мкм). На Рисунок 53 показаны полюсные фигуры подложки и верхнего буферного слоя оксида церия, показано наследование текстуры. Необходимо отметить, что как в подложке, так и в пленке, присутствуют зерна не соответствующие кубической

текстуре – они развернуты на 30 градусов. Доля таких зерен не превышает долей процента и является особенностью изготовления подложек – не удается достичь 100% кубической текстуры. Буферный слой наследует текстуру и этих зерен.

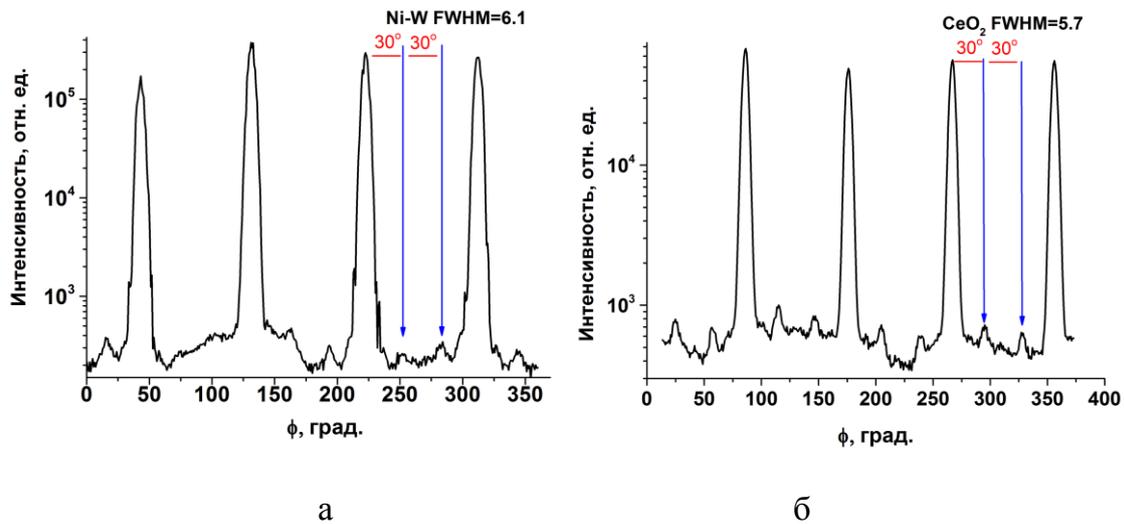


Рисунок 53 Профили полюсных фигур для отражений от плоскостей (111): а - подложки, б - верхнего буферного слоя CeO₂

Исследование токонесущей способности пленок YBCO при различных температурах роста затравочного слоя

Итак, выполнив комплексное исследование особенностей роста затравочных оксидных слоев на металлических подложках RABiTS, мы обнаружили следующие эффекты:

1. Перестройка поверхности подложки при высоких температурах отжига подложки с образованием террасных структур на поверхности подложки.
2. Деградация текстуры в плоскости подложки при понижении температуры роста затравочного слоя. Было обнаружено, что разориентированные зерна образуются на неровностях поверхности подложки.
3. Появление (111) ориентированных зерен в затравочном слое при понижении температуры, переход к ориентации (111) происходит преимущественно на отдельных зернах подложки, которые имеют сильную разориентацию (8-9°).

Теперь осталось определить влияние данных факторов на токонесущую способность пленок YBCO. Были сформированы пленки YBCO при одинаковых режимах роста, отличие заключалось в температуре роста затравочного слоя оксида

иттрия. Результаты показали, что уменьшение $T_{\text{роста}}$ затравочного слоя ведет к уменьшению критического тока пленок YBCO (Рисунок 54).

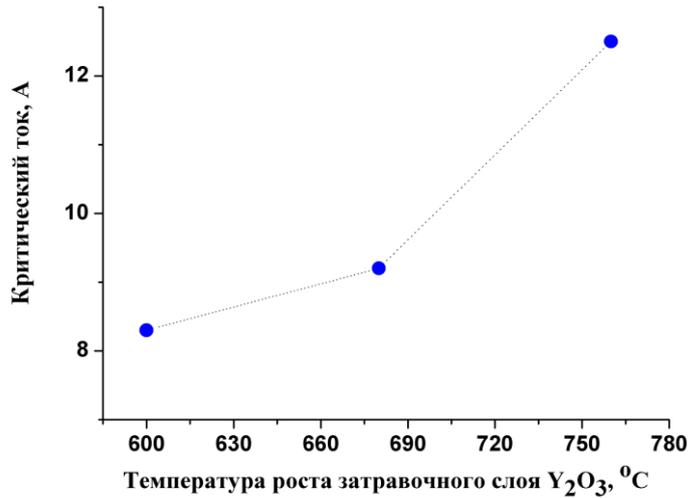


Рисунок 54 Зависимость критического тока от температуры роста затравочного слоя

Заключение к разделу 3.1

При исследовании особенностей роста затравочных слоев на подложках RABiTS был обнаружен эффект перестройки поверхности подложки RABiTS при температурах, характерных для роста буферных слоев. Показано существенное увеличение шероховатости подложек, а также увеличение глубины межзеренных границ. Продемонстрирован эффект наследования рельефа подложки буферными слоями.

Обнаружено два эффекта ухудшения текстуры затравочного слоя: ухудшение текстуры в плоскости по данным профилей полюсных фигур и рост (111)-ориентированных зерен по данным Θ - 2Θ сканирования. Было показано, что увеличение температуры роста затравочного слоя, сопровождающееся образованием террасных структур на поверхности подложки за счет механизма диффузии атомов на поверхности, позволяет избавиться от обоих эффектов ухудшения текстуры, которые негативно влияют на токонесущую способность пленок сверхпроводника. Для полного наследования текстуры подложки затравочным слоем оксида иттрия необходимо проводить рост при температуре 760°C как в вакууме, так и в восстанавливающей среде.

3.2. Исследование пленок $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ с различной толщиной

Для разработки устройств на основе ВТСП лент второго поколения необходимо создание эпитаксиальных пленок сверхпроводников с максимальной токонесущей способностью. Как правило, увеличение токонесущей способности достигается за счет увеличения толщины ВТСП пленок. В разделе 1.4 были приведены исследования, в которых экспериментально показано падение плотности критического тока при увеличении толщины пленок сверхпроводника. Поведение данной зависимости может несколько отличаться на различных типах подложек, а также при использовании различных методов роста ВТСП пленки, но общий ход зависимости не меняется. Таким образом, эффективное увеличение токонесущей способности ВТСП пленок возможно лишь в ограниченном диапазоне толщин, обычно до 1-2 мкм. Дальнейшее увеличение толщины приводит к существенной деградации плотности критического тока. Таким образом, получение зависимости плотности тока от толщины пленки сверхпроводника является важным этапом для понимания причины такого явления, а также для разработки возможных подходов к увеличению токонесущей способности ВТСП пленок.

Оптимизация температуры роста YBCO пленок

Рост пленок YBCO методом PLD известен давно и влияние ростовых параметров (давления кислорода, плотности мощности лазерного излучения, температуры подложки и др.) на критические характеристики пленок хорошо изучены. В разных работах используется различный способ нагрева подложки и способ ее контроля, поэтому реальная температура на поверхности подложки может отличаться. В нашей работе использовался резистивный нагревательный элемент со встроенной термопарой. Как правило, длинные ленты приводятся в контакт с нагревательным элементом за счет натяжения. В нашей работе использовались подложки малых размеров и создать такой контакт было невозможно. Таким образом, нагрев был радиационным, а температура подложки контролировалась ИК-пирометром. Разница температур между нагревательным элементом и показаниями пирометра достигала 150-200 градусов. Принимая во внимание особенности нагрева, была необходима оптимизация температуры роста пленок YBCO. Были сформированы образцы пленок YBCO на

подложках RABiTS со стандартной 3-х слойной буферной архитектурой, толщина ВТСП пленок составляла 500 нм. Согласно проведенному исследованию, для формирования образцов с максимальной токонесущей способностью, необходимо проводить рост в температурном диапазоне 725-750 °С, при данных температурах I_k находится в диапазоне 10-10.6 А, а J_k превышает 2 МА/см² (Рис. 59). Изменение температуры подложки в этом диапазоне не приводит к падению критической плотности тока более чем на 5%. По данным рентгеновской дифракции было обнаружено наличие а-ориентированных кристаллитов на образце сформированном при $T_{\text{роста}}=725$ °С. Таким образом, предпочтительной температурой является $T_{\text{роста}}=750$ °С.

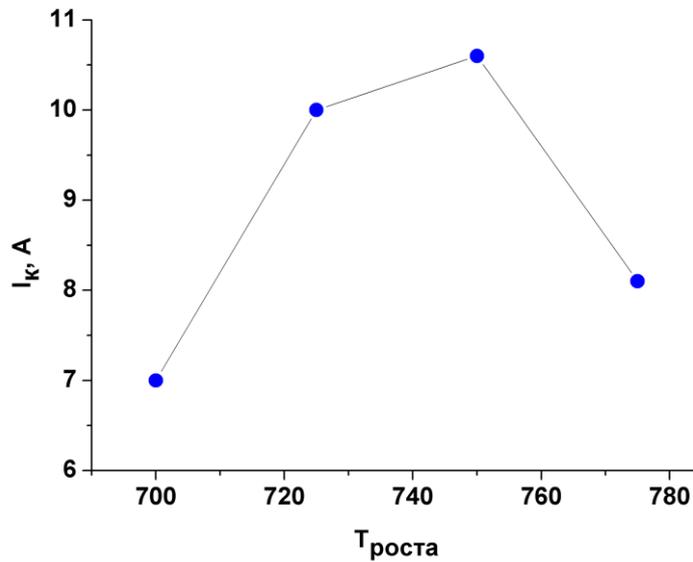


Рисунок 55 Зависимость значения I_k от температуры роста YBCO

Исследование токонесущей способности пленок YBCO с различной толщиной

Для изучения зависимости J_k от толщины пленок YBCO была поставлена серия ростовых экспериментов. Были сформированы образцы с толщинами от 100 нм до 2 мкм. На рис. 56 приведены вольт-амперные характеристики пленок YBCO с различной толщиной.

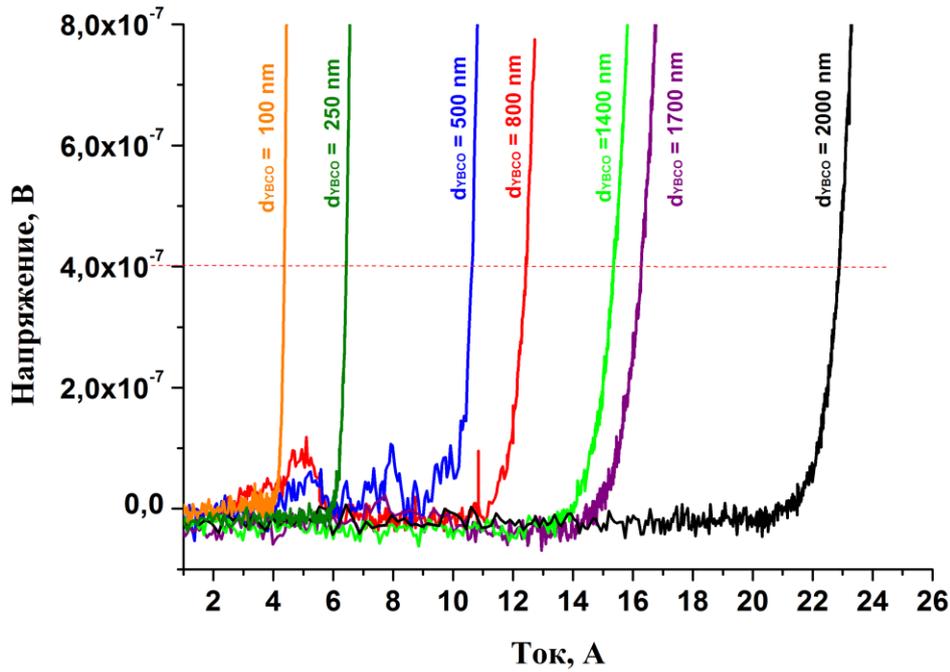


Рисунок 56 ВАХ пленок YBCO с различной толщиной

Максимальная плотность тока была достигнута на толщинах ВТСП пленок 100 нм и составляет 4.2 MA/cm^2 (рис. 57), что является высоким результатом для подложек RABiTS.

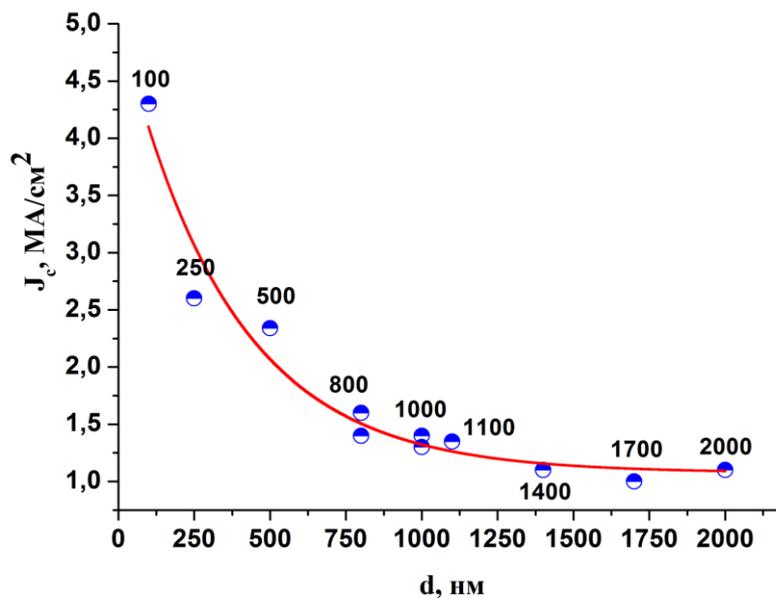


Рисунок 57 Зависимость критической плотности тока от толщины ВТСП пленки

При увеличении толщины плотность тока снижается. При толщинах пленок YBCO выше 1 мкм значение J_c находится на уровне $1-1.2 \text{ MA/cm}^2$ и практически не

меняется. Значительное изменение параметра J_k происходит уже на 250 нм, когда значение уменьшается в два раза. Таким образом, при увеличении толщины ВТСП пленок с 100 до 2000 нм значение плотности тока падает в 4 раза (рис. 58). Результаты данного раздела работы хорошо согласуются с мировыми значениями для текстурированных подложек, однако абсолютные значения даже несколько превосходят результаты зарубежных исследователей (см. Главу 1.4).

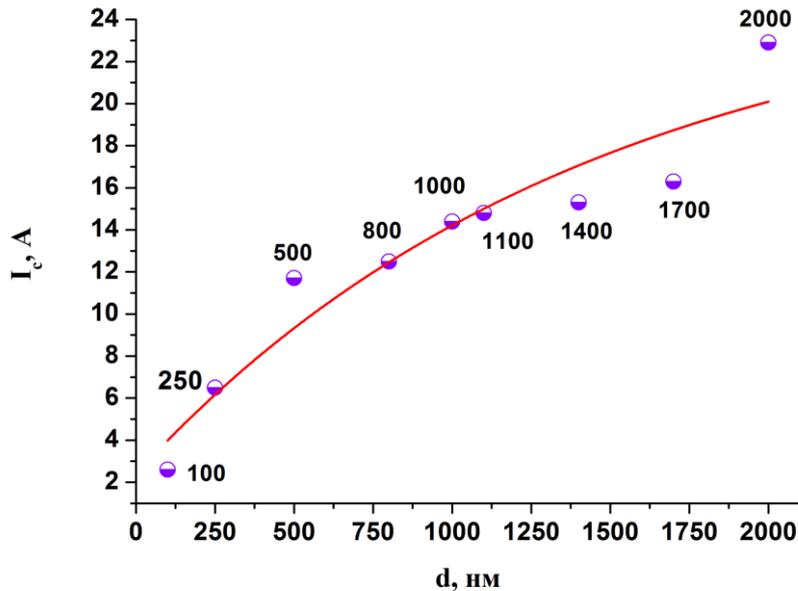


Рисунок 58 Зависимость критического тока от толщины ВТСП пленки

Заключение к разделу 3.2

Экспериментально получена зависимость плотности критического тока от толщины пленок $YBa_2Cu_3O_x$. В разделе 1.5 были рассмотрены теоретические модели, описывающие поведение плотности критического тока при увеличении толщины и соответствующие различным механизмам пиннинга вихрей в пленке сверхпроводника. В следующем разделе будет выполнено сопоставление экспериментальной зависимости с теоретическими моделями.

3.3. Сопоставление экспериментальных результатов с модельными представлениями

В разделе 1.5 настоящей работы были рассмотрены механизмы пиннинга вихрей, используемые для описания поведения значения J_k при увеличении толщины пленок YBCO. Механизмы пиннинга в пленках сверхпроводника определяют ход зависимости $J_k(d)$, а соответственно дают разные абсолютные значения для плотности тока в пленках сверхпроводника. Проведем попытку описания экспериментальной зависимости $J_k(d)$ с использованием различных теоретических моделей.

Модель поверхностного пиннинга:

В случае использования модели поверхностного пиннинга вихрей (выражение (1), раздел 1.5) мы получаем существенное расхождение с экспериментальными результатами (рис. 59).

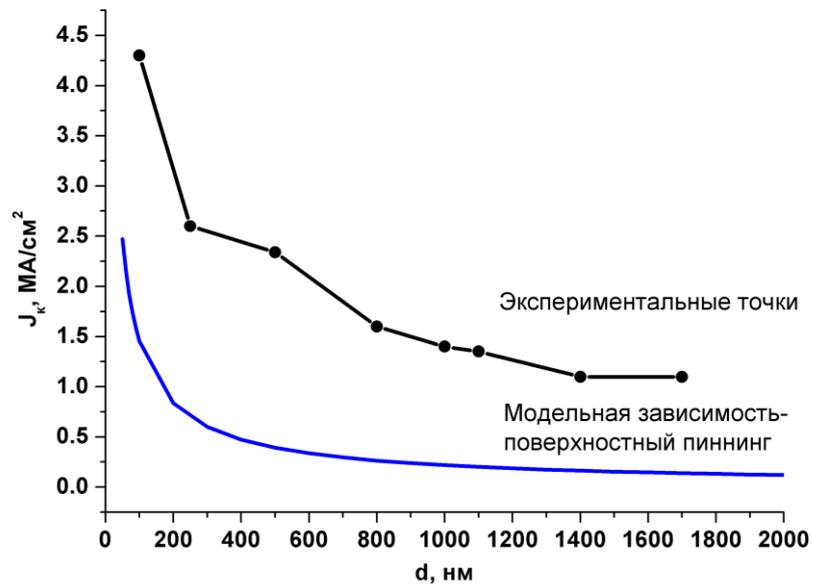


Рисунок 59 Сопоставление зависимости J_k в случае поверхностного пиннинга с экспериментальными точками

Зависимость, описываемая выражением (1), испытывает сильное снижение при толщинах ~ 10 -200 нм. Даже при малых толщинах (100-200 нм) расхождение с экспериментальными данными составляет 2-3 раза. Таким образом, даже в диапазоне толщин 10-200 нм «поверхностный пиннинг» не может являться единственным механизмом закрепления вихрей в пленке. В диапазоне 200-1700 нм модель дает

расхождение с экспериментом в 10 раз. Следовательно, закрепления вихрей только на поверхностях пленки сверхпроводника недостаточно для достижения высоких значений плотности тока ($J_k \sim 1 \text{ MA/cm}^2$) в пленках толщиной $d \sim 1 \text{ мкм}$. Соответственно, модель поверхностного пиннинга не описывает реальное поведение критической плотности тока при увеличении толщины пленки.

Модель 2D слабого коллективного пиннинга

Аппроксимируем экспериментальные точки обратной корневой зависимостью зависимостью J_k от толщины (выражение (2), раздел 1.5), характерной для модели 2D слабого коллективного пиннинга (рис. 60, а). Наилучшая аппроксимация выполняется при значении расстояния между дефектами $d=10 \text{ нм}$, что хорошо коррелирует со значением, рассчитанным в работе [76], где d достигало $\sim 50 \text{ \AA}$. Построим дополнительно зависимость I_k от \sqrt{d} (т.к. $J_k \sim \frac{1}{\sqrt{d}}$, то $I_k \sim \sqrt{d}$), в случае 2D пиннинга экспериментальные точки должны хорошо аппроксимироваться линейной зависимостью, как мы и видим на рисунке 60, б.

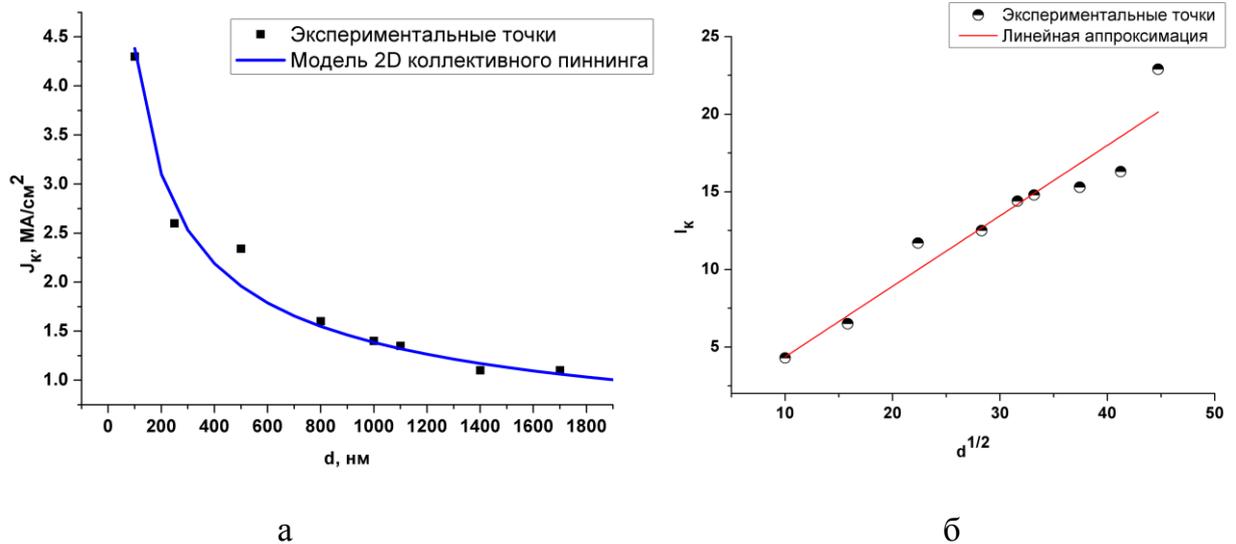


Рисунок 60 а – аппроксимация экспериментальных точек зависимостью для слабого коллективного пиннинга, б – аппроксимация экспериментальных значений для критического тока линейной зависимостью.

Модель 3D пиннинга

Поведение J_k в случае модели 3D пиннинга предложенной в работе [77], описывается выражением:

$$J_k = J_{k0}(1 + d_{кр}/d)^{1/2}, \quad (3)$$

здесь $d_{кр}$ – толщина выше которой в пленке начинает превалировать механизм пиннинга на искусственно введенных примесных дефектах и значение плотности критического тока выходит на постоянное значение.

Попробуем определить толщину пленки, при которой для нее будет действовать механизм 3D пиннинга ($d_{кроссовера}$). Из формулы для 3D пиннинга можно определить толщину кроссовера, при этом она не дает значение j_{k0} . В большинстве экспериментальных зависимостей $j_k(d)$ при увеличении толщины значение выходит на уровень $\sim 1 \text{ MA/cm}^2$, падение j_k при дальнейшем увеличении толщины существенно замедляется. Однако поведение плотности тока при толщинах пленок YBCO выше 5 мкм неизвестно. Можно предположить, что при дальнейшем увеличении толщины пленка будет приближаться к объемному монокристаллу, рекордные значения критической плотности тока для которых находятся на уровне $\sim 10^5 \text{ A/cm}^2$ [105]. Аппроксимируем наши экспериментальные данные зависимостью для 3D пиннинга для определения характерных значений толщины кроссовера, взяв значения $j_0=0.1, 0.5$ и 1 MA/cm^2 соответственно. Для значений $j_{k0}=0.1-0.5 \text{ MA/cm}^2$ зависимость для 3D пиннинга хорошо аппроксимирует экспериментальные точки, однако, мы получаем значения $d_{кр}>7$ мкм при толщине пленки 2 мкм (рис. 61).

Т.е. переход к механизму 3D пиннинга осуществляется при толщинах больших, чем толщина пленки. При подстановке значения $j_{k0}=1 \text{ MA/cm}^2$ зависимость расходитя с экспериментальными данными при толщине пленки более 500 нм. Таким образом, аппроксимация кривой для 3D пиннинга не дает хорошего соответствия с нашими экспериментальными данными.

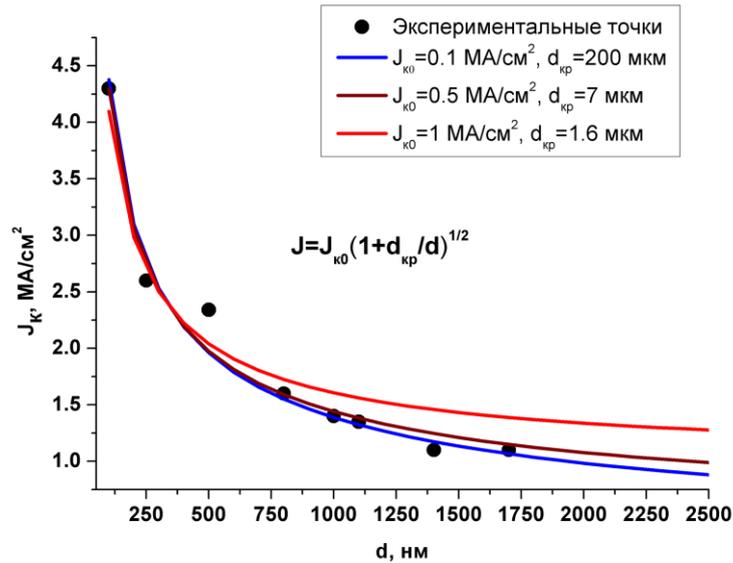


Рисунок 61 Аппроксимация экспериментальных значений для j_k зависимостью для 3D пиннинга при различных значениях J_{k0} и d_{kp}

Для наглядности сопоставим характерные особенности рассмотренных выше моделей в табл. 5.

Таблица. 5 Сопоставление модельных представлений

Факторы сравнения	Модель поверхностного пиннинга	Модель 2D слабого коллективного пиннинга	Модель 3D пиннинга
Механизм закрепления вихрей	Закрепление вихрей только на поверхностях пленки	Вихрь находится в потенциале слабых (точечных) центров пиннинга, изгибом вихря пренебрегается	Сильные центры пиннинга разбивают вихрь на отдельные сегменты, вихри сильно изгибаются
Характер зависимости	$\sim \ln(d)/d$	$\sim 1/d^{0.5}$	$\sim (1 + d_{kp}/d)^{1/2}$, при $d < d_{kp}$, Const при $d \gg d_{kp}$
Сравнение с экспериментальными данными	В рамках данной модели характерные экспериментальные значения $J_k \sim 1 \text{ MA/cm}^2$ не достижимы при толщинах 100 нм-2000 нм.	Хорошо описывает поведение экспериментальных данных J_k . Полученное значение d хорошо коррелирует	Не дает хорошего соответствия с экспериментальными данными, применима для пленок с искусственными центрами

			пиннинга
Недостатки моделей	Не описывает реальное поведение J_k	Стремление к нулю при увеличении толщины пленки; L_c должна достигать значений ~ 1 мкм для применения к реальным образцам	Неизвестно значение плотности тока при бесконечных толщинах, определяется экспериментально

Заключение к разделу 3.3

Модель 2D слабого коллективного пиннинга наиболее хорошо аппроксимирует экспериментальные данные для критической плотности тока. Данный результат хорошо совпадает с результатами работ полученных для пленок сверхпроводника без добавления примесных включений (раздел 1.4). Несмотря на это имеется ряд вопросов о справедливости использования для описания J_k в ВТСП пленках толщиной ~ 1 мкм без доработки и модификации. Во-первых, в рамках данной модели считается, что дефектность пленки сверхпроводника не меняется с изменением толщины пленки. Также не ясным остается вопрос о порядке величины длины корреляции. Анизотропия YBCO приводит к тому, что L_c принимает очень маленькие значения (несколько нанометров) при температурах кипения жидкого азота [73]. Самым простым вариантом на данный момент является изменение так называемого модифицированного значения L_c и ряд исследователей сходится во мнении, что длина корреляции L_c в пленках YBCO должна достигать значений ~ 1 мкм [77; 78]. Однако данный подход не имеет под собой серьезных физических обоснований. Таким образом, модель 2D коллективного пиннинга хотя и хорошо описывает поведение J_k , но вряд ли соответствует реальному механизму пиннинга вихрей в пленке YBCO. Существующие модельные представления, либо не дают полного понимания механизмов деградации J_k , либо не описывают реальные экспериментальные данные.

Если учитывать, что значение L_c может достигать значений ~ 1 мкм, то модель слабого коллективного пиннинга вполне применима для описания поведения $J_k(d)$ в пленках YBCO субмикронного и микронного диапазона толщин, а также для решения

проблемы деградации J_k с толщиной. В рамках данной модели высокая критическая плотность тока достижима только на малых толщинах (из-за зависимости $\frac{1}{\sqrt{d}}$), т.е. если в слоях ВТСП пленки ток будет протекать независимо, то сохранится высокая плотность тока.

Создание структуры, состоящей из тонких ВТСП слоев, разделенных слоями другого материала может позволить снять корреляцию между отдельными ВТСП слоями, сохранить характерную зависимость ($\frac{1}{\sqrt{d}}$) с высоким значением J_k в каждом из слоев, и интегральная токонесящая способность многослойной структуры будет кратна количеству слоев сверхпроводника.

Кроме модельных представлений при увеличении толщины пленок сверхпроводника в ряде работ раздела 1.4 были обнаружены факторы, сопровождающие увеличение толщины пленок: развитие морфологии, ухудшение текстуры, дефицит кислорода в поверхностных слоях, появление фазовых включений другого состава. Однако модельные представления основаны лишь на различных механизмах пиннинга в пленках и не учитывают возможные структурные и морфологические изменения в пленках сверхпроводников с увеличением их толщины. Поэтому, наряду с анализом модельных представлений, необходимо исследование экспериментально наблюдаемых факторов и выявление ключевых факторов, сопровождающих увеличение толщины ВТСП пленок.

3.4. Анализ экспериментальных факторов, наблюдаемых при увеличении толщины ВТСП пленок

В разделе 1.4 были приведены и проанализированы работы, в которых рассмотрены и изучены факторы, с которыми авторы связывают падение плотности тока в пленках $YBa_2Cu_3O_x$ при увеличении их толщины. Среди них: деградация остроты текстуры, увеличение доли а-ориентированных кристаллитов, появление пор в пленке, образование несверхпроводящих включений, дефицит кислорода в поверхностных слоях. Фактор влияния кислородного коэффициента x распыляемой мишени стоит рассмотреть отдельно от прочих, т.к. его возможное изменение во время ростового процесса может привести к существенному изменению свойств пленок. Стоит отметить,

что этот вопрос остается неизученным до сих пор. Как правило, во всех работах авторы рассматривают ряд факторов, которые, по их мнению, могут вызвать падение J_c . Значение и важность каждого фактора в отдельности при этом не приводится. В данном разделе мы ставим задачу выявить значимость перечисленных факторов и исключить неверные предположения. Понимание причин деградации критических свойств ВТСП пленок с толщиной является необходимым основанием для поиска возможных путей решения проблемы деградации

Изменение морфологии ВТСП пленок с ростом толщины

С увеличением толщины ВТСП пленок происходит существенное развитие рельефа поверхности. На рис. 62 приведены РЭМ-изображения поверхности ВТСП пленок различной толщины. На поверхности пленок YBCO толщиной 250-500 нм отчетливо видны темные области, которые, как правило, соответствуют порам в пленке сверхпроводника, при этом на пленке толщиной 500 нм их гораздо больше, и поры становятся крупнее. При толщине пленок 1000 нм и более на отдельных кристаллических зернах подложки появляются вытянутые столбики, что соответствует развороту оси «с» элементарной ячейки YBCO, т.е. ось «с» ложится в плоскость подложки – так называемые а-ориентированные зерна или а-фаза. РЭМ позволяет качественно проследить увеличение а-ориентированных зерен на поверхности, однако не дает количественной информации. Отметим, что а-фаза заполняет, как правило, отдельные кристаллические зерна подложки, таким образом, рост а-фазы может быть связан с разориентацией отдельных зерен относительно нормали к подложке.

С помощью метода рентгеновской дифракции можно оценить долю а-ориентированных зерен и проследить ее изменение при увеличении толщины YBCO пленок, это будет сделано в следующем разделе работы.

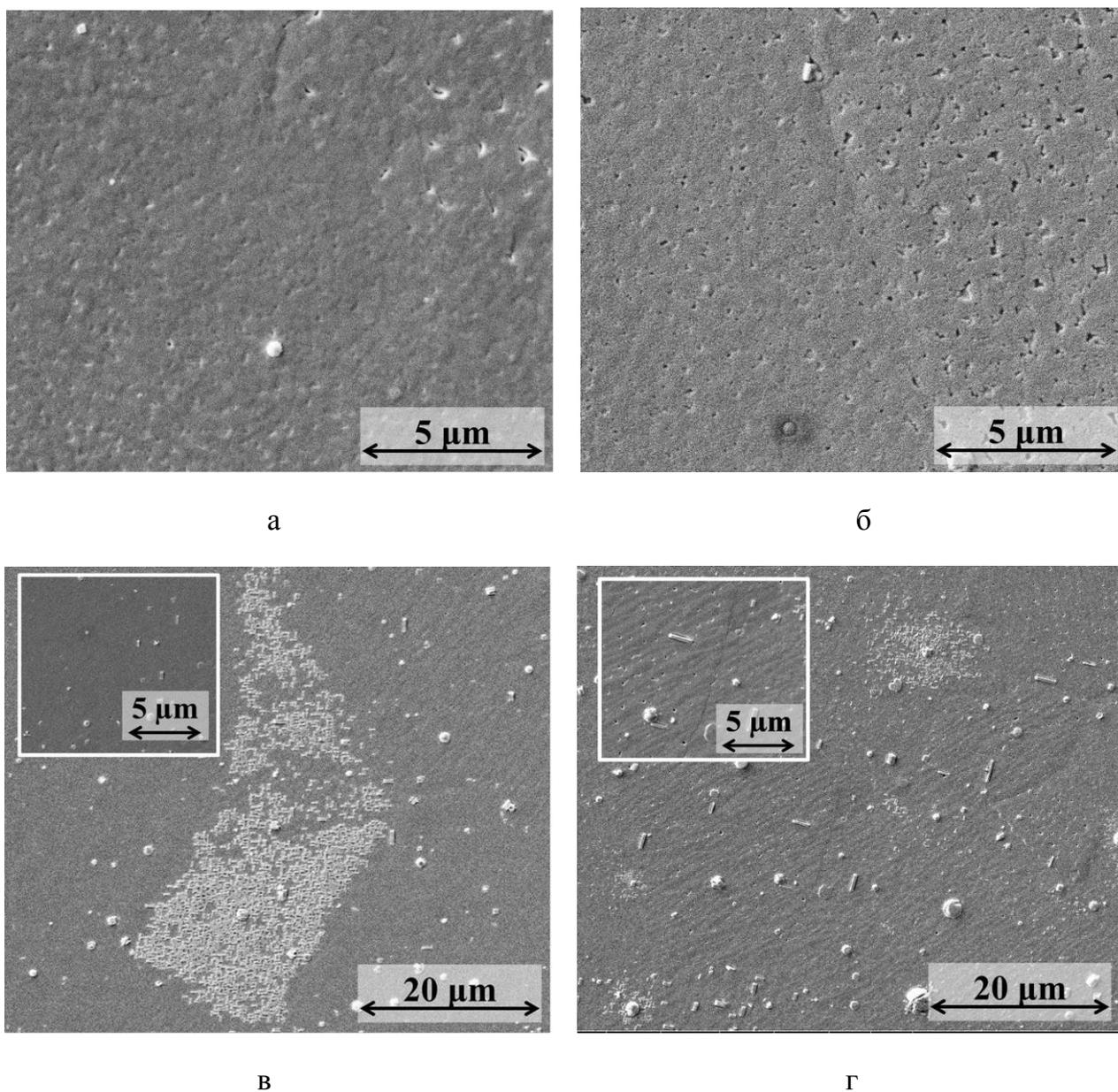


Рисунок 62 РЭМ-изображения поверхности YBCO пленок с различной толщиной, а – 250 нм, б – 500 нм, в – 1000 нм, г – 1400 нм

Отметим, что темные особенности РЭМ-изображений могут также трактоваться как включения другого материала в сверхпроводник. Для снятия неопределенности был выполнен анализ поверхности с помощью метода атомно-силовой микроскопии, и было подтверждено, что темные особенности на РЭМ-изображении действительно соответствуют порам. На рис. 63 приведено АСМ-изображение пленки сверхпроводника толщиной 500 нм, на котором отчетливо видно, что темные особенности соответствуют порам в пленке, которые образуются на границах примыкания отдельных зерен пленки друг к другу.

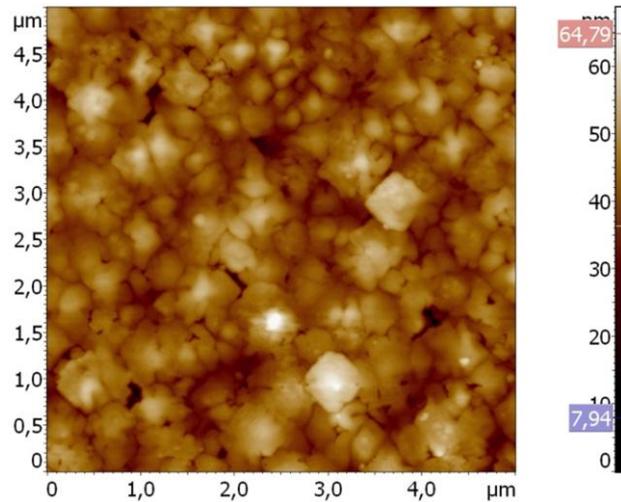


Рисунок 63 АСМ-изображение пленки YBCO толщиной 250 нм. Размер области сканирования 5x5 мкм.

Рентгеновские исследования

По результатам РЭМ-исследований на поверхности пленок YBCO толщиной более 500 нм видны структуры в виде вытянутых столбиков. Данные образования соответствуют а-ориентированным кристаллитам, т.е. ориентации (h00). На рентгеновских дифрактограммах с ростом толщины ВТСП пленок не появляются отражения, соответствующие а-ориентированному росту (рис. 64).

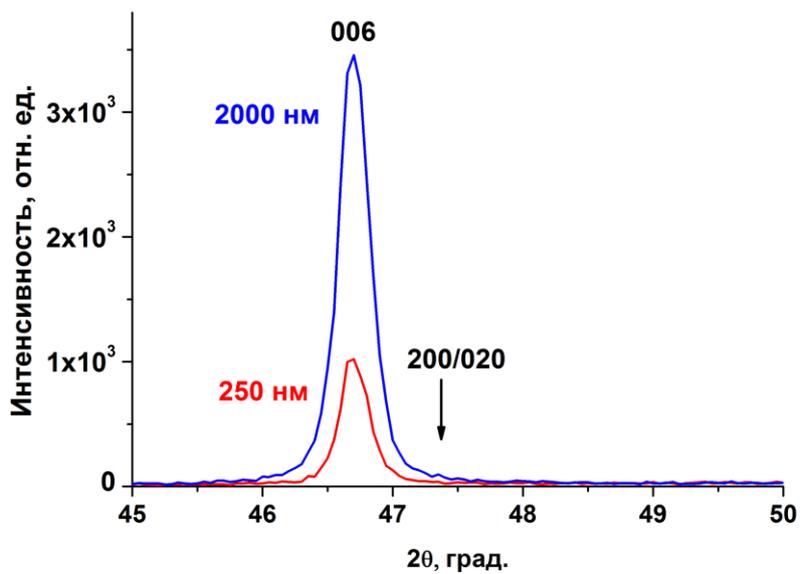


Рисунок 64 Дифрактограммы пленок YBCO с различной толщиной

Данный факт говорит о малой доле а-ориентированных зерен. Несмотря на малую долю а-ориентированных зерен по данным рентгеновских исследований, РЭМ-исследования показали, что доля (100)/(010) ориентированных зерен увеличивается с толщиной и покрывает поверхность пленки, тем самым блокируя возможность дальнейшего роста с-ориентированной пленки. Таким образом, появление а-ориентированных зерен может являться существенным фактором, влияющим на падение плотности критического тока с увеличением толщины пленки сверхпроводника.

Исследование параметров текстуры в плоскости подложки

Также были проведены исследования изменения остроты текстуры в плоскости подложки для пленок YBCO различной толщины (рис. 65).

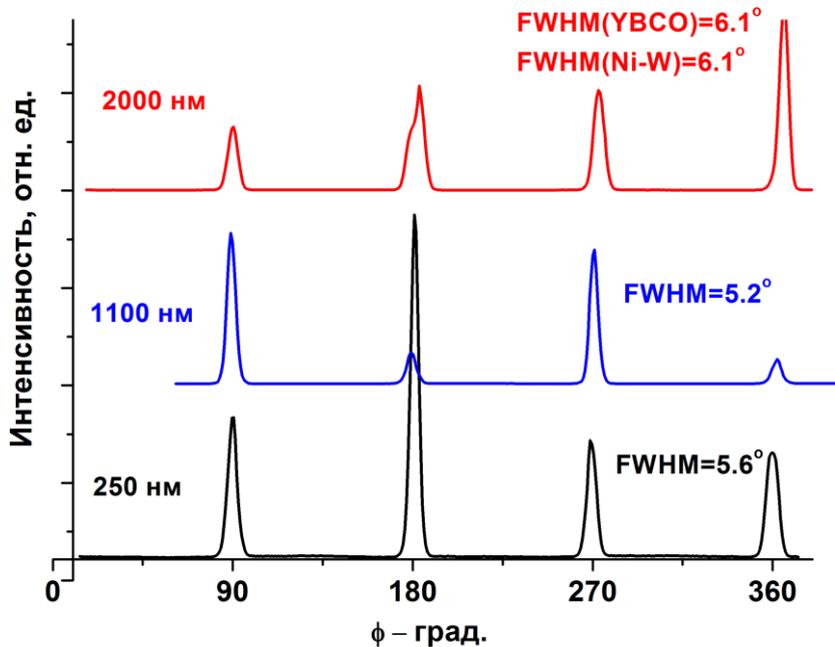


Рисунок 65 Профили полюсных фигуры ВТСП пленок с различной толщиной для отражений от плоскостей (103)

Значение FWHM для отражений от семейства плоскостей (103) остается неизменным при изменении толщины ВТСП пленки. Заметим, что при толщине пленки YBCO 2 мкм значение FWHM превосходит соответствующие значения для более тонких пленок. Данное различие (0.5°) не связано с ухудшением текстуры ВТСП пленки, а вызвано расхождением остроты текстуры исходных подложек в различных областях длинной ленты. В разделе 1.4 обзора литературы были приведены результаты

значительного ухудшения текстуры пленок YBCO при увеличении их толщины – с 8° для пленок толщиной 500 нм до 12° при толщине 2.5 мкм.

Существенное различие пиков в интенсивности связано с геометрией образца, т.к. токонесущий мостик имеет вытянутую форму с шириной всего 1 мм. Таким образом, при вращении образца по углу φ происходит различное перекрытие ВТСП пленки рентгеновским пучком.

Кислородный коэффициент в пленках YBCO разной толщины

Изменение кислорода в массивных ВТСП материалах и ВТСП пленках напрямую связано с параметрами элементарной ячейки. Для массивных материалов авторы работы [57] предложили формулу для пересчета параметра элементарной ячейки «с» в кислородный коэффициент:

$$x = 75.250 - 5.856 \cdot c \quad (5)$$

Часто данную формулу применяют и для расчета кислородного коэффициента эпитаксиальных пленок. В нашей работе не было обнаружено смещения пиков, соответствующих отражениям от плоскостей (001) – рис. 66, таким образом, изменения кислородной стехиометрии с толщиной пленки YBCO не происходит. Расчет кислородного коэффициента по предложенной выше формуле дает значение 7.0. При этом в разделе 1.4. обзора литературы были приведены рентгеновские исследования пленок YBCO различной толщины, где авторы продемонстрировали изменение кислородного коэффициента в пленках YBCO. Таким образом, в настоящей работе показано, что изменения кислородного коэффициента (по данным рентгеновской дифракции) с ростом толщины пленок YBCO не происходит.

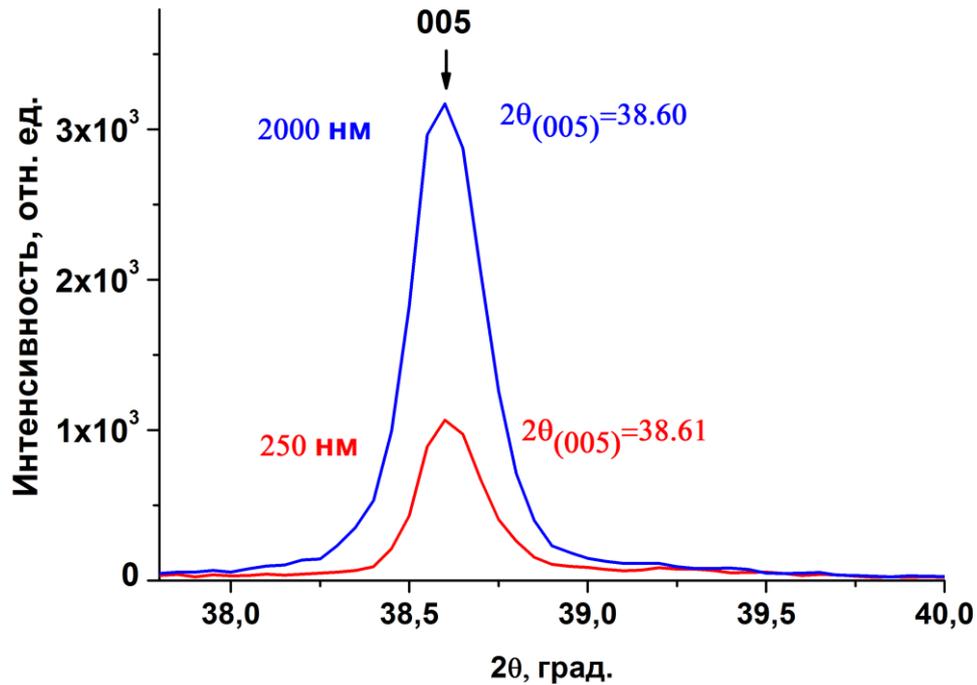


Рисунок 66 Дифрактограмма пика (005) YBCO для различных толщин ВТСП слоя

Влияние кислородного коэффициента распыляемой мишени

Одним из главных свойств, определяющих сверхпроводящее состояние в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$, является величина кислородного коэффициента x . При достижении значения $x=6.9-7$ сверхпроводник демонстрирует наиболее высокий критический ток. При падении значения x в диапазоне $6.9-6.6$ ухудшаются и критические характеристики, а при значении $x=6.5$ и ниже сверхпроводимость в материале YBCO пропадает.

Одним из факторов, приводящих к падению J_c в YBCO пленках, может быть стехиометрический состав распыляемой мишени. В разделе 1.4 приведены работы, в которых проводилось изучение влияния стехиометрического состава мишени на состав эпитаксиальных пленок, сформированных методом ИЛО. Влияние соотношения Y, Ba, Cu в мишенях на состав пленок достаточно хорошо изучено и не нуждается в дополнительном исследовании. Однако влияние кислородного коэффициента в мишенях и его влияние на состав и критические характеристики эпитаксиальных пленок остается на данный момент не изученным.

Рост буферных и YBCO пленок для длинномерных лент может занимать несколько часов и даже суток, при этом распыляемые мишени постоянно подвергаются

воздействию излучения от нагревателя. Как известно, кислородный индекс ВТСП материала может легко варьироваться в диапазоне 6-7 путем высокотемпературных отжигов как в сторону увеличения (отжиг в среде кислорода), так и в сторону уменьшения (отжиг в среде инертного газа или в вакууме). В свою очередь, разогрев мишени за время напыления буферных слоев и YBCO слоя может также приводить к изменению кислородного индекса мишени. Таким образом, стехиометрический состав распыляемой мишени будет меняться за время ростового процесса. Данный эффект может привести к изменению свойств формируемых эпитаксиальных пленок.

Для выяснения данного вопроса в настоящей работе была поставлена серия экспериментов. Для сохранения постоянной стехиометрии по металлам использовалась единственная мишень состава $YBa_2Cu_3O_x$. Кислородный индекс x изменялся при помощи отжигов мишени в различной среде (Табл. 6).

Таблица 6 Изменение кислородного индекса мишени и кристаллической решетки

Этап	Масса ВТСП мишени, г	Отн. изм. массы, %	Кислородный коэффициент (XRD), ± 0.1	Параметры решетки YBCO (a; b; c, Å)
До отжига	8.20867	-	6.60	ромбическая фаза
Отжиг в кислороде	8.25920	+0.6%	6.85	ромбическая фаза
Рост после отжига	8.22737	-	6.60	ромбическая фаза, a= 3.833, b=3.877, c=11.722
Отжиг в вакууме	8.18273	-0.5%	6.12	тетрагональная фаза, a = b= 3.853, c=11.805
Рост после отжига в вакууме	-	-	6.27	тетрагональная фаза, a = b= 3.861, c = 11.780

Как видно из рис. 67, исходная мишень состояла из ромбической фазы с низким кислородным коэффициентом $x=6.6$. После отжига в кислородной среде (рис. 67, б) параметр x увеличился до значения 6.85, (пик 006 смещается в сторону больших углов, что соответствует уменьшению параметра ячейки «с») увеличилась и масса мишени за

счет увеличения доли кислорода. Здесь стоит отметить, что пики 006 и 020 практически накладываются друг на друга, т.к. $c \approx 3a$.

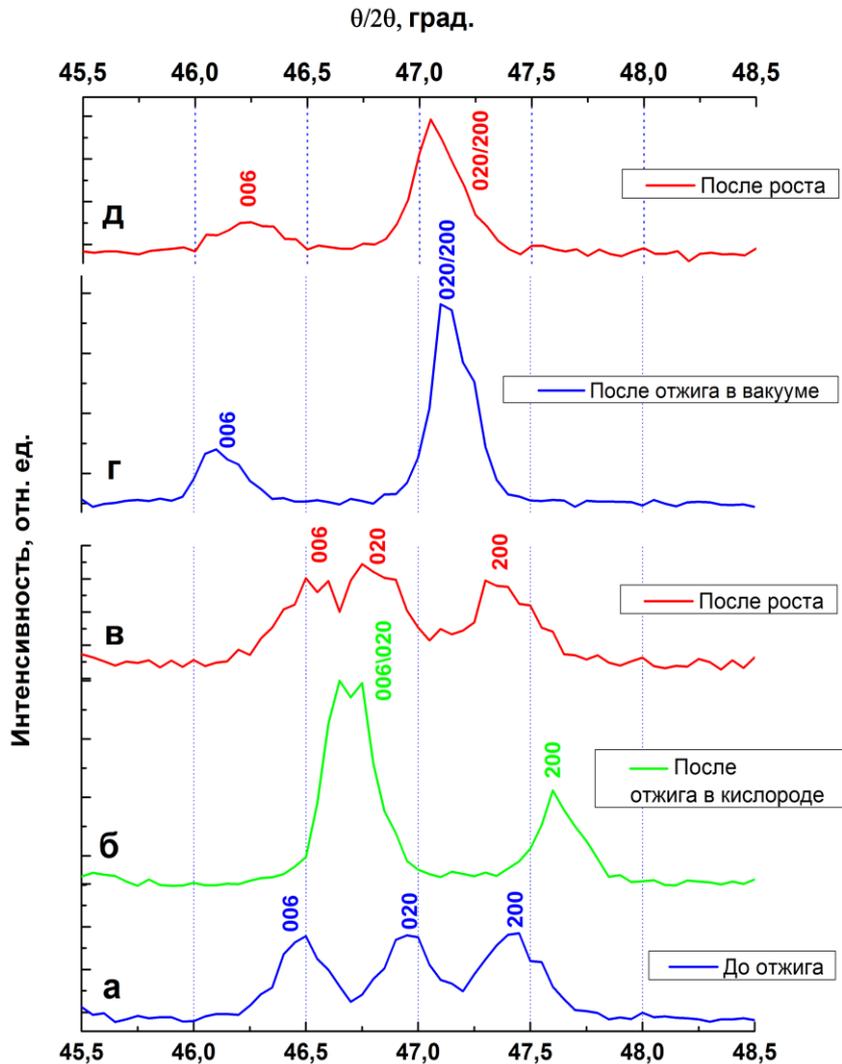


Рисунок 67 Дифрактограммы мишени YBCO а) до отжига, б) после отжига в кислороде, в) после процесса роста 1, г) после отжига в вакууме, д) после процесса роста 2.

После проведения ростового процесса (рис. 67, в) пики снова расходятся, пик 006 сдвигается в сторону меньших углов – происходит выход кислорода из мишени. Отжиг мишени в вакууме приводит к более существенному выходу кислорода из мишени, пик 006 сдвигается еще дальше и пики 020/200 перекрываются – мишень полностью состоит из тетрагональной фазы. После проведения второго ростового процесса мишень немного набирает кислород, однако так же остается тетрагональной (рис. 67, д).

Такую диффузию кислорода в мишень и обратно вызывает ее радиационный нагрев во время ростового процесса, который может занимать несколько часов, а в случае с длинномерными лентами и несколько суток. При этом в ростовом цикле

напыляются как буферные слои, так и ВТСП слой и, следовательно, давление кислорода в камере должно быть различным. Таким образом, возможны как выход кислорода из мишени, так и ее окисление.

На втором этапе для определения влияния кислородного индекса мишени на критические характеристики покрытий было произведено напыление покрытий ВТСП из одной и той же мишени, в которой варьировался кислородный индекс: были взяты крайние точки $x = 6.12$ и $x = 6.85$. На рис. 68 приведены вольт-амперные характеристики ВТСП пленок сформированных из мишени с разным кислородным коэффициентом 6.12 (прогретая в вакууме мишень) и 6.85 соответственно. Таким образом, в первом случае мишень не обладала сверхпроводящими свойствами. Остальные параметры роста оставались неизменными.

Кислородный индекс для обоих образцов сформированных покрытий составил 6.9, критическая температура покрытий 88–89 К, критический ток и критическая плотность тока 9.4 А (3.2 MA/cm^2) и 10.4 А (3.5 MA/cm^2) соответственно.

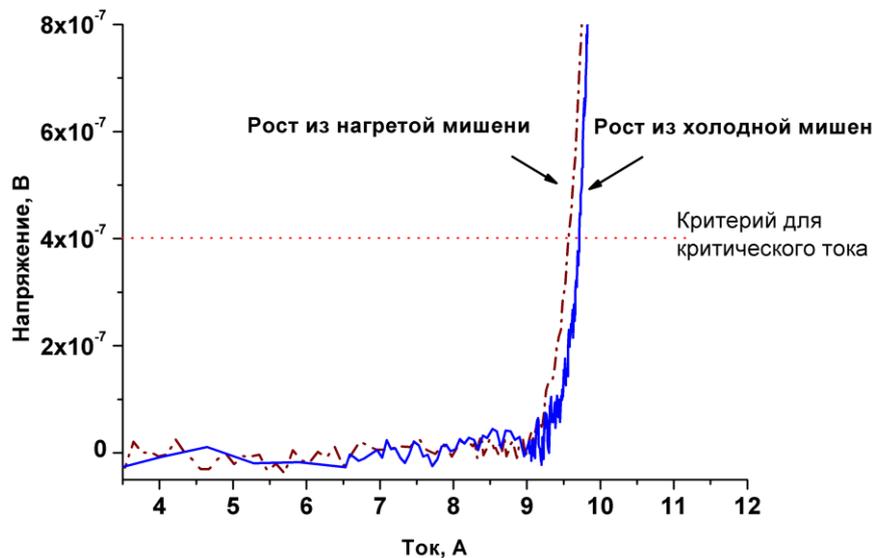


Рисунок 68 ВАХ покрытий, сформированных из мишени с различным кислородным индексом: $x=6.12$ (прогретая мишень) и $x=6.85$ (холодная мишень)

Таким образом, критические характеристики всех образцов являются практически эквивалентными. Отсутствие значительного влияния исходной стехиометрии мишени на состав и критические характеристики эпитаксиальных покрытий ВТСП может быть вызвано 2 причинами: за время напыления в кислородной среде мишень может донасыщаться кислородом; кислородная стехиометрия мишени не является

определяющим фактором для состава и свойств покрытий, необходимая стехиометрия достигается за счет роста в кислородной среде и послеростового отжига. Для проверки обоих предположений после каждого ростового процесса была определена стехиометрия мишени с помощью РСА. Было показано, что кислородный индекс поверхности изменяется не более чем на 0.2 и не может существенно сказываться на характеристиках формируемых покрытий. Таким образом, установлено, что радиационный нагрев мишени в длительных процессах напыления лент ВТСП может приводить к изменению кислородного индекса поверхности мишени в диапазоне 6.85–6.12. Однако изменение стехиометрии мишени в указанном диапазоне при сопутствующем радиационном нагреве не влияет на стехиометрию сформированных эпитаксиальных покрытий ВТСП. Поэтому можно считать, что кислородная стехиометрия мишени в исследуемых условиях не является определяющим фактором для состава и свойств покрытий, необходимая стехиометрия достигается за счет роста в кислородной среде и послеростового отжига.

Заключение к разделу 3.4

Изучены факторы, с которыми, по данным литературных источников, может быть связан эффект деградации J_c с увеличением толщины пленок YBCO. Показано, что такие факторы, как параметры текстуры в плоскости, кислородный коэффициент в пленках не претерпевают изменения при увеличении толщины пленки YBCO. Однако было обнаружено существенное изменение морфологии поверхности и появление а-ориентированных кристаллитов. Данные эффекты приводят к накоплению кристаллических дефектов в ВТСП пленке. Прямое изучение кристаллического совершенства пленок YBCO классическими рентгеновскими методами затруднено из-за особенностей структуры подложек RABiTS – ленты состоят из отдельных зерен, разориентированных на большие углы, которые вносят основной вклад в ширину рентгеновский пиков.

На основе анализа теоретических моделей было сделано предположение, что разбиение толстого слоя сверхпроводника на отдельные тонкие слои может привести к аддитивному увеличению токонесущей способности, т.к. в тонких слоях должна сохраняться высокая плотность тока. Однако теоретические модели не учитывают такие факторы как изменение рельефа и появление а-ориентированных зерен.

Анализ экспериментальных данных указывает на то, что в ВТСП пленке с увеличением толщины происходят изменения (развитие морфологии и появление а-ориентированных зерен). Экспериментальной реализацией решения проблемы деградации J_k может служить остановка роста ВТСП слоев при малых толщинах, формирование слоя с более простой кристаллической структурой (с простой кубической решеткой) и последующее формирование ВТСП слоя. Таким образом, мы можем остановить развитие морфологии и накопление дефектов в пленке, а каждый слой ВТСП сохранит свое высокое значение J_k . Функция интерслоя состоит в остановке деградации морфологии и дефектности пленки сверхпроводника.

3.5. Формирование эпитаксиальных структур ВТСП-интерслои-ВТСП

В предыдущих разделах (3.3 и 3.4) был выполнен анализ экспериментально обнаруженных факторов, сопровождающих деградацию J_k , и сопоставление экспериментальных данных с существующими модельными представлениями. На основе полученных результатов была предложена концепция введения интерслоев для остановки роста кристаллических дефектов в ВТСП пленке. Обзор литературы показывает, что идея внедрения интерслоев хотя и обсуждается в работах, однако информация, содержащаяся в публикациях довольно скудная. Существуют и попытки введения интерслоев для увеличения токонесущей способности ВТСП лент, однако измерений интегральной токонесущей способности на таких структурах проведено не было, что не может говорить об успешной реализации данного подхода. Данный подход может стать решением проблемы деградации критической плотности тока при увеличении толщины пленки. В проанализированных работах приводятся интерслои различных материалов, в основном, диэлектрики (Y_2O_3 , CeO_2 , $SrTiO_3$), а также сверхпроводящие соединения с замещением иттрия на другие металлы (Gd, Sm). Открытым является вопрос выбора толщины интерслоя.

В основе нашего подхода к формированию многослойных систем лежат следующие принципы:

1. Определение оптимальной толщины слоя YBCO, когда плотность тока еще высока, а накопления дефектов не произошло. Таким образом, формирование интерслоя

позволяет начинать рост последующего слоя YBCO на поверхности с неразвитой морфологией и высоким кристаллическим совершенством.

2. Формирование оксидных интерслоев простых кристаллических структур (с кубической решеткой) и стехиометрического состава (к примеру, оксид церия, титанат стронция) должно позволить уменьшить количество дефектов в YBCO слое.

На рис. 69 приведена предложенная схема многослойной структуры, состоящая из сверхпроводящих слоев YBCO, разделенных интерслоями оксида церия или титаната стронция.

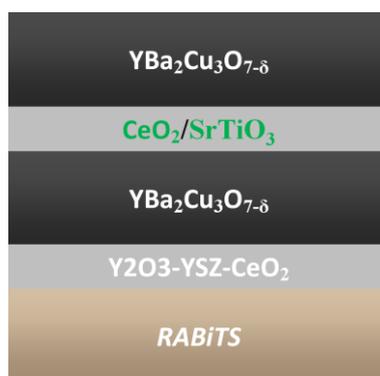


Рисунок 69 Схема многослойной архитектуры YBCO-интерслой-YBCO с различными вариантами материала интерслоя

В качестве интерслоев использовались титанат стронция и оксид церия. На первом этапе были сформированы двухслойные ВТСП структуры с толщиной слоя YBCO 500 нм и толщинами диэлектрических слоев 10 и 50 нм

РЭМ-изображения поверхности соответствующих пленок YBCO толщиной 250 и 500 нм приведены на рис. 70. Следует отметить, что морфология пленок отличается существенно. YBCO пленка толщиной 500 нм обладает большей пористостью. При толщине ВТСП 500 нм значение J_k остается еще высоким $> 2 \text{ MA/cm}^2$ (в случае толщины YBCO 250 нм $J_k=2.5 \text{ MA/cm}^2$), и при условии трансляции тока в верхние ВТСП слои, можно рассчитывать на двукратное увеличение токонесущей способности по сравнению с однослойными пленками. Также использование максимальной толщины ВТСП пленок связано с необходимостью перемотки ленты при нанесении каждого слоя, что в случае производства длинномерных лент является критическим.

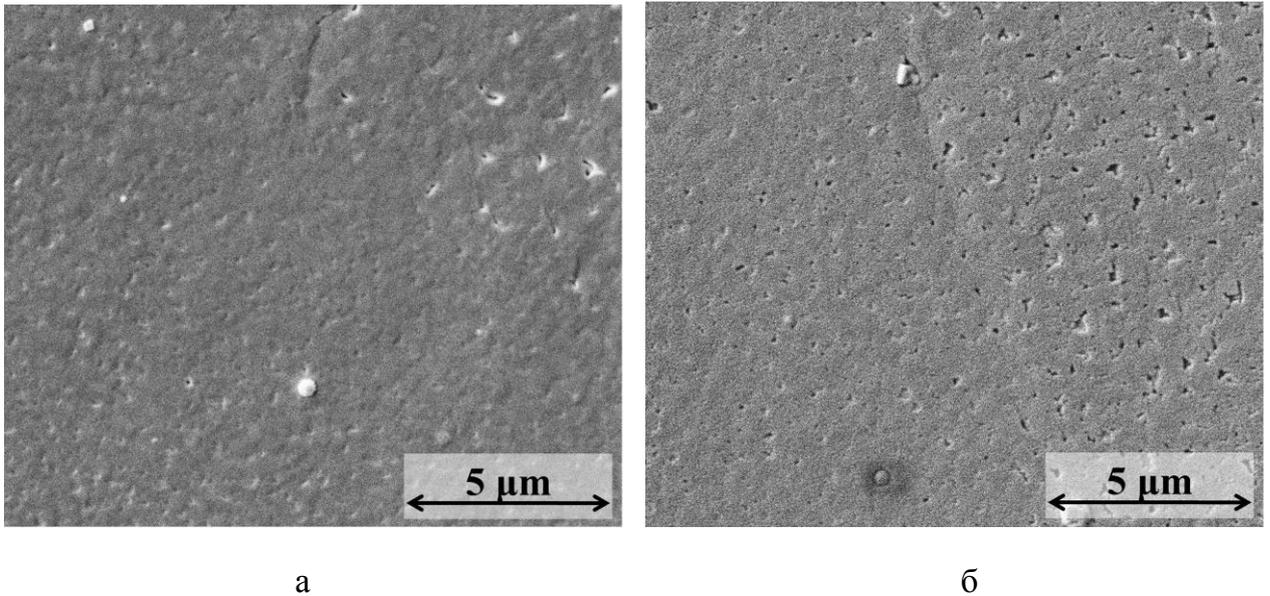


Рисунок 70 РЭМ-изображения поверхности YBCO пленок с различной толщиной, а – 250 нм, б – 500 нм

Результаты измерений токонесущей способности приведены на рис. 71.

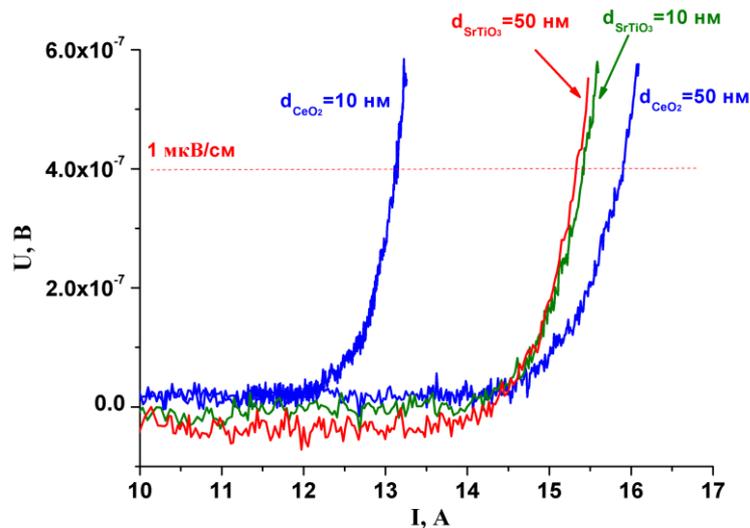


Рисунок 71 ВАХ двухслойных структур YBCO-интерслои-YBCO. Толщина YBCO слоев 500 нм.

Добиться значительного повышения токонесущей способности не удалось, результаты оказались сравнимы с однослойными пленками YBCO толщиной 1 мкм. Такой результат расходится с моделью в 2D слабого коллективного пиннинга, в рамках которой разделение сверхпроводника на отдельные слои должно давать кратное увеличение токонесущей способности вне зависимости от толщины слоев сверхпроводника. Возможно, полученный результат связан с большим количеством кристаллических дефектов в пленках YBCO толщиной 500 нм – формирование

интерслоя не позволяет получить высокого качества вышележащего слоя YBCO. То есть именно экспериментально наблюдаемые факторы имеют ключевое значение. Образец с толщиной оксида церия 10 нм продемонстрировал худшие характеристики. По всей видимости, этот факт связан с взаимодействием интерслоя оксида и нижележащего слоя YBCO с образованием несверхпроводящей фазы BaCeO₃. Таким образом, рост верхнего слоя осуществлялся не на оксиде церия, а частично на оксиде церия, частично на цеарате бария. Различие в токонесущей способности с слоем CeO₂ толщиной 50 нм заключается в лишь частичном взаимодействии интерслоя с YBCO, т.е. рост верхнего слоя YBCO осуществлялся на пленке оксида церия, хотя образование BaCeO₃ можно проследить на дифрактограмме (рис. 72).

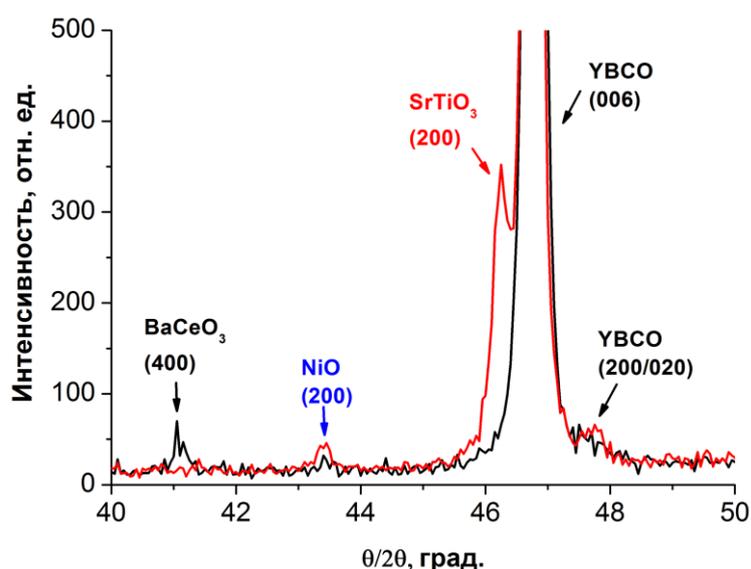


Рисунок 72 Дифрактограммы многослойных архитектур ВТСП-интерслоя-ВТСП, красная – материал интерслоя титанат стронция, черная – оксид церия.

Исходя из полученных результатов, можно сделать предположение, что использование интерслоев различной толщины не приводит к улучшению кристаллического качества пленок YBCO. Также оксид церия вступает в химическое взаимодействие с YBCO пленкой, что приводит к образованию несверхпроводящей фазы церата бария. Несмотря на то, что при использовании слоев ВТСП толщиной 500 нм не удалось добиться значительного улучшения токонесущей способности, однако, данный результат свидетельствует о перетекании тока в нижележащий слой сверхпроводника, механизм данного эффекта будет изучен позднее.

На втором этапе была предпринята попытка формирования многослойных структур с толщиной слоя YBCO 250 нм (рис. 73), общая толщина слоев сверхпроводника составляла 1 мкм. При использовании титаната стронция в качестве интерслоя нам удалось добиться повышения токонесущей способности на 60% по сравнению с однослойной пленкой YBCO такой же толщины (рис. 56, см стр. 96). Также интегральный ток (22 А/мм) практически кратен токонесущей способности отдельного слоя толщиной 250 нм (6 А/мм), таким образом, наблюдается аддитивное увеличение токонесущей способности в многослойной структуре с интерслоями SrTiO₃.

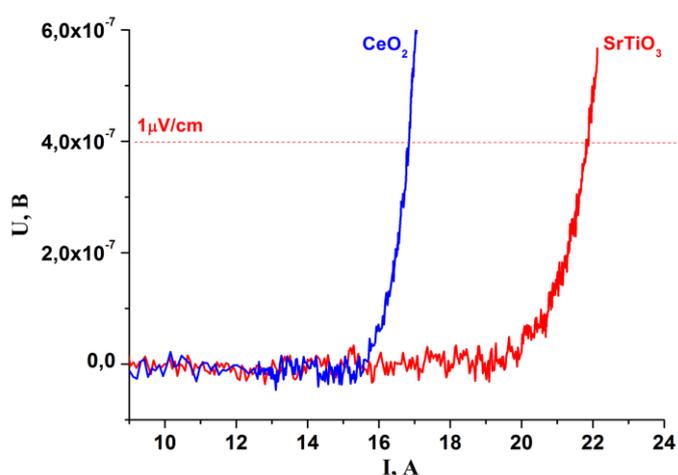


Рисунок 73 ВАХ многослойных структур YBCO-интерслоя-YBCO. Толщина YBCO слоев 250 нм. Количество слоев – 4.

Сравнение морфологии поверхности однослойных и многослойных структур было проведено с помощью РЭМ-исследований (рис. 74, 75). На рисунках видно, что поверхность 4-хслойной структуры с общей толщиной YBCO 1 мкм более гладкая, чем однослойная пленка YBCO 1 мкм.

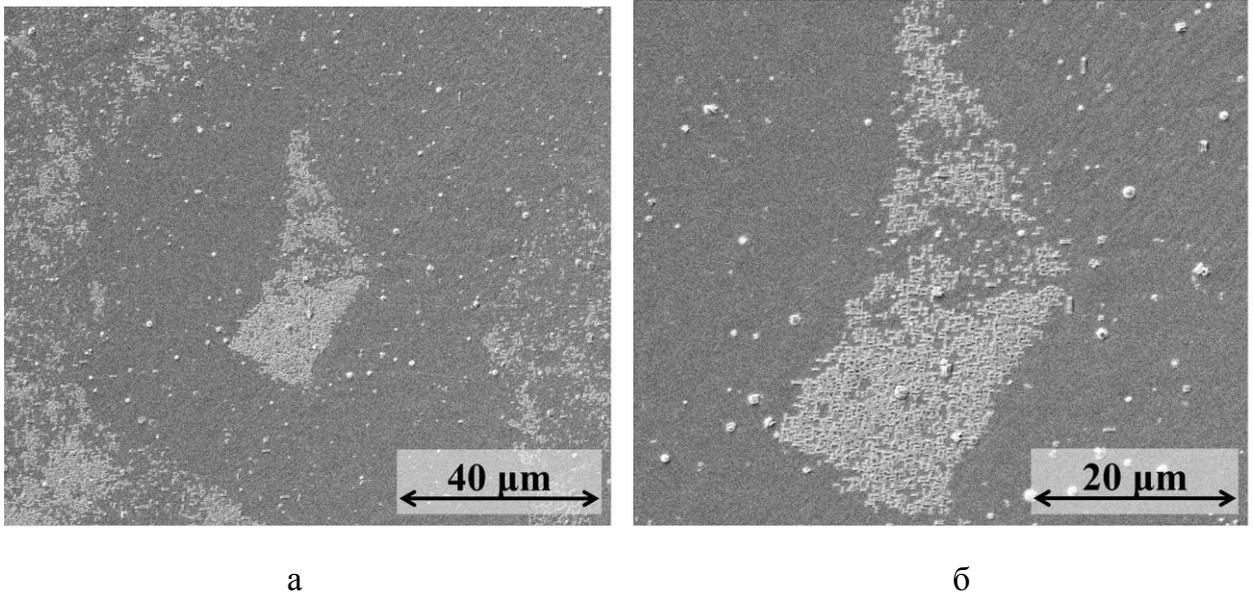


Рисунок 74 РЭМ-изображение поверхности YBCO пленки толщиной 1 мкм

На рисунке 76 приведены зависимости J_k и I_k для однослойных пленок YBCO и многослойных структур. Можно видеть, что применение 4-хслойной структуры позволяет увеличить токонесущую способность практическикратно количеству сверхпроводящих слоев. Отметим, что незначительное уменьшение плотности тока все же происходит, если для однослойной пленки толщиной 250 нм $J_k=2.5-2.6 \text{ MA/cm}^2$, то в случае многослойной структуры $J_k=2.2 \text{ MA/cm}^2$, что существенно превосходит J_k для однослойной пленки с толщиной 1 мкм.

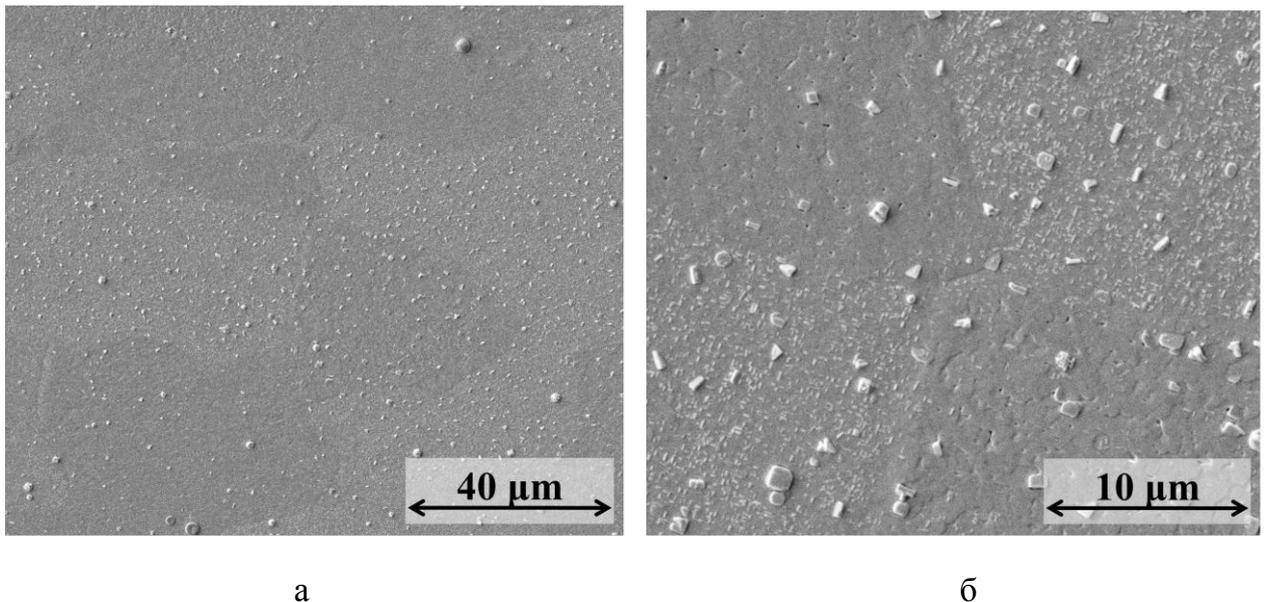


Рисунок 75 РЭМ-изображение поверхности 4-хслойной YBCO пленки общей толщиной 1 мкм, интерслой – титанат стронция.

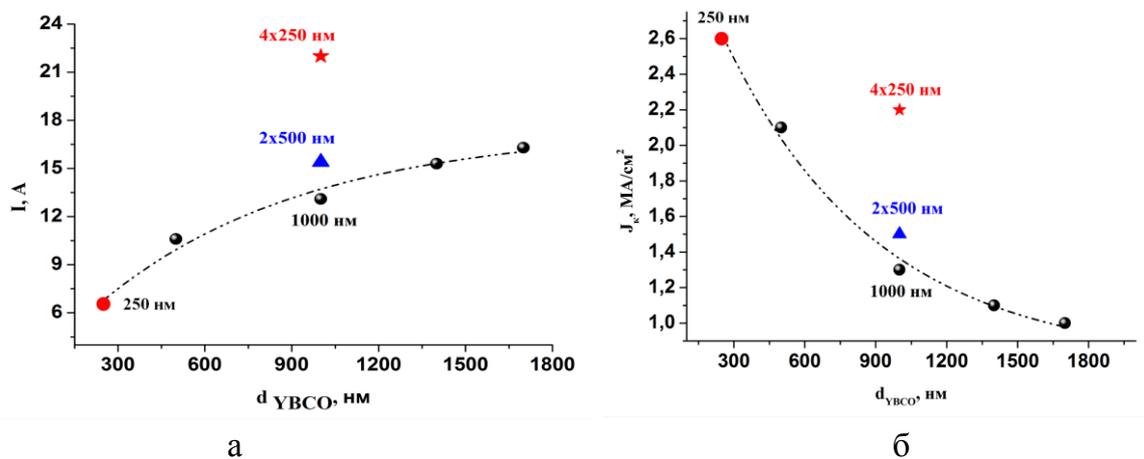


Рисунок 76 Сравнительные графики критического тока (а) и плотности критического тока (б) для однослойных и многослойных пленок YBCO.

Вернемся к изучению механизма перетекания тока через интерслои. Перетекание тока через интерслои может быть связано с несплошностью интерслоев и определяться двумя основными факторами:

1. За счет особенности рельефа подложек RABiTS, в основном, по межзерненным границам, глубина которых может составлять десятки нанометров и препятствует образованию сплошных интерслоев.
2. За счет развитой морфологии пленок YBCO, также препятствующей формированию сплошного интерслоя.

Для проверки влияния этих факторов на эффект перетекания были приготовлены и проанализированы поперечные срезы 4-х слойной структуры с толщиной слоя YBCO 250 нм в различных областях подложки. В первом случае поперечный срез образца был приготовлен в пределах одного кристаллического зерна подложки (рис. 77), анализ с помощью методики просвечивающей электронной микроскопии показал, что интерслои являются сплошными, дефектов в интерслоях, которые могли бы обеспечивать перетекание тока не обнаружено.

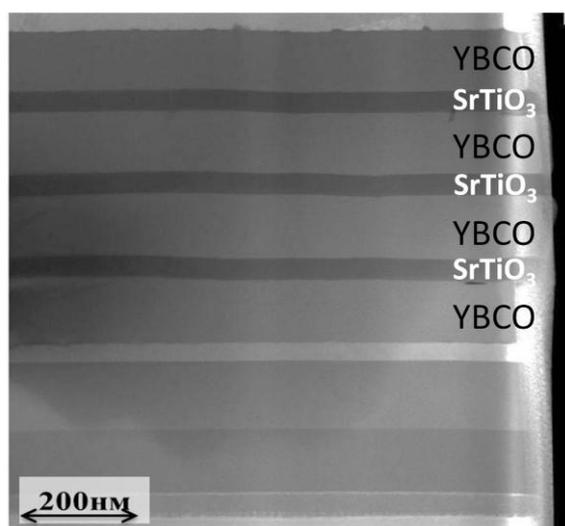


Рисунок 77 ПЭМ-изображение многослойной структуры YBCO-интерслои-YBCO с интерслоями SrTiO_3 , толщина интерслоев 50 нм.

Как отмечалось выше, морфология пленок на разных кристаллических зернах подложки существенно отличается. Это связано с тем, что зерна подложки имеют довольно большой размер (30-50 мкм) и развернуты на углы вне плоскости $5-7^\circ$, поэтому условия роста буферных и ВТСП пленок на разных зернах отличаются. Также сама граница кристаллических зерен является существенным морфологическим дефектом, глубина провала между соседними зернами может достигать 100 нм, как было показано в разделе 3.1. настоящей работы. На рисунке 78, а-б, представлено ПЭМ-изображение поперечного среза многослойной структуры на границе кристаллических зерен подложки, на рисунке видно, что даже интерслои толщиной 50 нм претерпевают разрывы, сравнимые с толщиной интерслоев. Мы предполагаем, что данные области могут служить эффективными каналами для перетекания тока в нижележащие слои сверхпроводника.

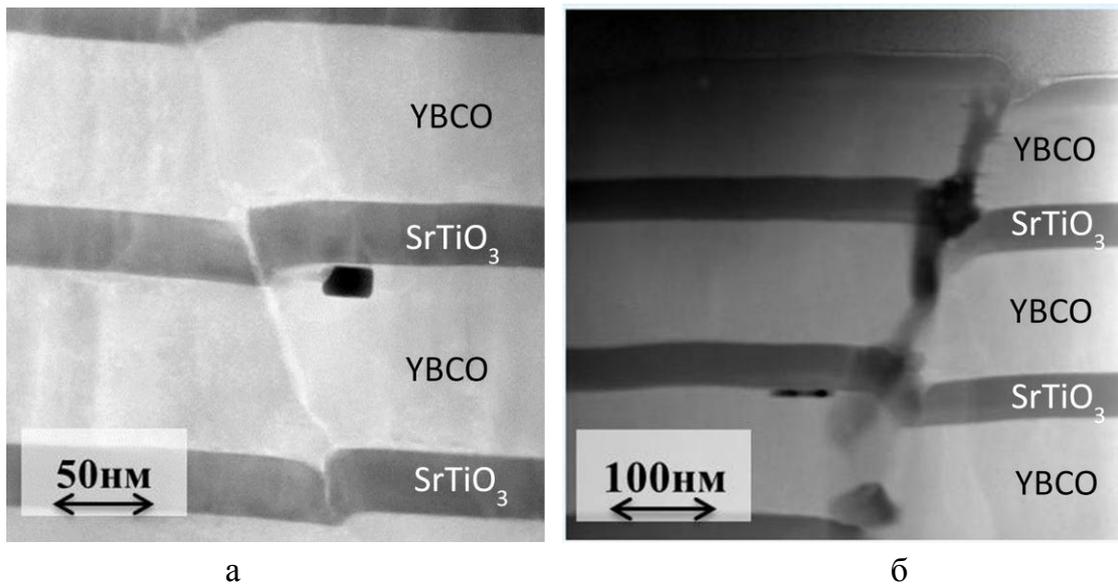


Рисунок 78, а, б. ПЭМ-изображения многослойной структуры YBCO-интерслой-YBCO с интерслоями SrTiO_3 в областях границ кристаллических зерен подложки

Таким образом, анализ поперечных срезов многослойных структур показал, что перетекание тока в нижележащие слои происходит по дефектам, которые передаются через всю многослойную структуру от межзеренных границ подложки RABiTS.

Наилучшее значение токонесущей способности было достигнуто при четырехкратном повторении слоя YBCO толщиной 250 нм, критический ток составил 220 А/см. Были предприняты попытки увеличить токонесущую способность за счет увеличения количества слоев. Увеличение количества слоев с 4-х до 8-ми приводит к значительному боковому подтраву в процессе подготовки образцов и разрушению многослойной структуры. Данный эффект является особенностью подготовки образцов малых размеров к измерениям.

Заключение к разделу 3.5.

Таким образом, реализованный метод введения интерслоев в ВТСП позволил принципиально решить проблему деградации J_k с толщиной пленки YBCO. На двухслойных пленках YBCO с толщиной каждого слоя 500 нм не удалось получить кратного увеличения токонесущей способности. Данный факт свидетельствует о том, что ключевое значение на падение плотности критического тока оказывают именно экспериментально наблюдаемые факторы. Было показано кратное количеству слоев сверхпроводника увеличение токонесущей способности при толщине ВТСП пленки 250

нм. В работе была определена толщина слоев YBCO, составляющая 250 нм и обеспечивающая:

- перетекание сверхпроводящего тока через интерслои;
- аддитивное увеличение токонесущей способности.

Заключение

В ходе выполнения работы проведено комплексное изучение закономерностей роста эпитаксиальных буферных слоев на металлических подложках RABiTS. Исследовано влияние температуры и ростовой среды на параметры текстуры и морфологии пленок буферных слоев. Впервые был обнаружен эффект перестройки поверхности подложек RABiTS при температурах, характерных для роста буферных слоев с образованием террасных структур.

Наряду с эффектом перестройки поверхности, было показано, что уменьшение температуры роста буферных слоев приводит к появлению паразитной текстуры в плоскости подложки и формированию (111) ориентированных зерен. Было показано, что рост затравочного слоя при высоких температурах, сопровождающийся образованием террасных структур на поверхности подложки, позволяет избавиться от эффектов ухудшения текстуры затравочного слоя. Для определения роли влияния эффекта образования террасных структур была изучена токонесущая способность YBCO пленок, сформированных при низких температурах роста затравочного буферного слоя (600-680 °C), когда поверхность подложки еще гладкая. Было показано, что уменьшение температуры роста затравочного слоя приводит к уменьшению критического тока ВТСП пленок. Таким образом, рост затравочного слоя при температуре 760 °C более предпочтителен как для наследования текстуры, так и для увеличения токонесущей способности пленок сверхпроводника.

При исследовании пленок YBCO различной толщины был изучен ряд факторов, с которыми может быть связан эффект деградации критической плотности тока. Было показано, что многие факторы, приводимые в литературе, такие как ухудшение текстуры, дефицит кислорода в поверхностных слоях, не претерпевают существенного изменения с ростом толщины пленок YBCO. Было обнаружено, что на поверхности появляются а-ориентированные кристаллиты, распределение таких зерен по

поверхности подложки неравномерно и может быть связано с разориентацией отдельных зерен подложки. Было выявлено, что увеличение толщины пленок YBCO сопровождается существенным изменением морфологии пленок, которая может быть связана с ухудшением кристаллического совершенства пленок.

Был выполнен анализ существующих теоретических моделей, описывающих поведение критической плотности тока в пленках сверхпроводников. Рассмотренные модельные представления соответствуют различным механизмам пиннинга вихрей в пленке: модель поверхностного пиннинга, модель 2D слабого коллективного пиннинга, модель 3D пиннинга. Сопоставление модельных представлений с экспериментальными результатами для $J_c(d)$ показало, что модель 2D коллективного пиннинга, несмотря на ряд критических замечаний, наилучшим образом аппроксимирует экспериментальную зависимость.

Для решения проблемы деградации критической плотности тока в работе был реализован подход, заключающийся во введении интерслоев простых кубических оксидов (CeO_2 , SrTiO_3) через тонкие слои YBCO (100-500 нм), когда значение J_c еще высоко. Таким образом, мы сохраняем J_c на высоком уровне, останавливаем ухудшение микроструктуры пленки YBCO, выражающееся в развитии морфологии и начинаем рост нового слоя YBCO на гладкой бездефектной поверхности интерслоя. При исследовании токонесущей способности многослойных структур нами был обнаружен эффект перетекания тока для толщин ВТСП слоев более 250 нм через интерслои толщиной 10-50 нм, что избавляет от необходимости заводить ток в каждый слой YBCO по отдельности. Исследование поперечных срезов многослойных структур показало, что на границах монокристаллических зерен, унаследованных от подложки, интерслои претерпевают разрывы. По всей видимости, именно по этим областям и происходит перетекание тока в нижележащие сверхпроводящие слои.

Реализованный в работе подход является перспективным для производства длинномерных лент, т.к. позволяет транслировать высокую токонесущую способность тонких YBCO пленок через интерслои и аддитивно увеличивать токонесущую способность ВТСП лент.

В дальнейшем планируется использовать комплекс приобретенных знаний при разработке технологии длинномерных ВТСП лент второго поколения методом импульсного лазерного осаждения на подложках RABiTS.

Основные результаты и выводы

1. В ходе изучения особенностей эпитаксиального роста затравочных оксидных слоев были обнаружены эффекты ухудшения текстуры Y_2O_3 : в плоскости возникает паразитная текстура, отличная от текстуры подложки, и возникает рост кристаллитов ориентации (111). В первом случае зародышами разориентированных зерен служат неровности подложки, во втором случае переход к (111) ориентированному росту происходит на сильно разориентированных зернах подложки. Впервые был обнаружен эффект образования террасных структур на поверхности текстурированных подложек Ni-W, исследовано изменение рельефа поверхности подложки от температуры нагрева. Показано, что для достижения полного наследования кристаллической ориентации подложки, рост затравочного слоя оксида иттрия необходимо проводить при температуре подложки не менее $760\text{ }^\circ\text{C}$, когда на поверхности формируются террасные структуры, образование которых приводит к устранению неровностей - зародышей разориентированного роста и компенсирует разориентацию отдельных зерен подложки за счет образования вицинальных поверхностей.

2. Показано падение значения J_c при увеличении толщины пленки YBCO от 100 до 2000 нм с 4.3 MA/cm^2 до 1 MA/cm^2 . Проведено сопоставление экспериментальных результатов с модельными представлениями, показано, что модель слабого коллективного пиннинга достаточно точно описывает поведение экспериментальных данных плотности критического тока, что, в свою очередь, указывает на механизм пиннинга на точечных дефектах в пленке сверхпроводника. Выявлены факторы сопровождающие рост толстых пленок, не учтенные в модели слабого коллективного пиннинга: появление а-ориентированных кристаллитов на поверхности пленки сверхпроводника, а также существенное развитие морфологии пленки с увеличением ее толщины. Доказано существенное влияние этих факторов на падение плотности критического тока.

3. Был реализован подход для увеличения токонесущей способности ВТСП слоев, основанный на введении интерслоев CeO_2 и $SrTiO_3$ в слой YBCO с целью увеличения плотности критического тока в отдельных слоях сверхпроводника за счет остановки развития рельефа поверхности пленки и подавления образования а-ориентированных зерен. Токонесущая способность в многослойной структуре, состоящей из 4-х слоев

YBCO толщиной 250 нм каждый, разделенный интерслоями SrTiO₃, кратна количеству слоев сверхпроводника и составляет 220 А на сантиметр ширины подложки. Таким образом, метод с введением интерслоев позволяет принципиально решить проблему деградации j_k с увеличением толщины слоя YBCO.

4. Был обнаружен эффект перетекания тока через интерслои вплоть до толщин интерслоев 50 нм. Показано, что области перетекания тока через интерслои сосредоточены на границах зерен подложки, где сплошность интерслоев нарушена. Эффект перетекания тока существенно упрощает способ заведения тока в многослойные структуры сверхпроводник-интерслой.

Благодарности

Выражаю благодарность своему научному руководителю, начальнику отдела прикладных нанотехнологий Курчатовского НБИКС-Центра Максиму Леонидовичу Занавескину за поддержку при выполнении данной работы. Также хочу поблагодарить моих коллег, сотрудников отдела прикладных нанотехнологий Курчатовского НБИКС-Центра Татьяну Сергеевну Крылову, Марию Яхяевну Гараеву за помощь в проведении ростовых экспериментов и серии измерений, представленных в настоящей работе, сотрудников отдела рентгеновских исследований за помощь в обработке и интерпретации результатов исследований, а также сотрудникам НТК «Сверхпроводимости» за проведение серии измерений критических характеристик и обсуждение результатов, в частности Андрея Анатольевича Никонова, Евгения Павловича Красноперова, Сергея Викторовича Шавкина, Валентина Васильевича Гурьева. Особую благодарность выражаю Александру Константиновичу Шикову за всестороннюю поддержку в проведении исследований.

Список сокращений и условных обозначений

ВТСП – высокотемпературный сверхпроводник;

YBCO – $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$;

RABiTS – rolling assisted biaxially textured tapes, биаксиально текстурированные ленты-подложки, полученные методом прокатки с последующим текстурирующим отжигом;

IBAD – ion beam assisted deposition, осаждение с ионным ассистированием;

ISD – осаждение на наклоненные подложки;

PLD – pulsed laser deposition, импульсное лазерное осаждение;

ИЛО – импульсное лазерное осаждение;

EBSД – electron backscattered diffraction, дифракция обратно рассеянных электронов;

RHEED – reflection high energy electron diffraction, дифракция быстрых электронов на отражение;

STO – SrTiO_3 ;

YSZ – $\text{ZrO}_2 + \text{Y}_2\text{O}_3$, оксид циркония, стабилизированный оксидом иттрия;

RMS – root mean square, среднее квадратичное отклонение высоты.

Список литературных источников:

1. Norton D. Epitaxial YBa₂Cu₃O₇ On biaxially textured nickel (001): an approach to superconducting tapes with high critical current density // *Science*. — 1996. — V.274. — PP. 755-757.
2. Goyal A., Feenstra R., Paranthaman M. Strengthened, Biaxially textured Ni substrate with small alloying additions for coated conductor applications // *Physica C*. — 2002. — V. 382. — PP. 251-262.
3. Eickemeyer J., Sarma V.S. Hühne R. Application of textured highly alloyed Ni–W tapes for preparing coated conductor architectures // *Supercond. Sci. Technol.* — 2010. — V. 23. — PP. 034015-034022.
4. Tomov R. I., Kursumovic A., Majoros M. YBa₂Cu₃O_{7-d} coated conductor deposited onto non-magnetic ternary alloy NiCrW RABiTS tape by in situ pulsed laser deposition // *Physica C*. — 2003. — V. 383. — PP. 323-336.
5. Thompson J, R., Goyal A., Christen D. K. Ni–Cr textured substrates with reduced ferromagnetism for coated conductor applications // *Physica C*. — 2005. —V. 370. — PP. 169-176.
6. Clickner C. C. et al. Mechanical properties of pure Ni and Ni-alloy substrate materials for Y–Ba–Cu–O coated superconductors // *Cryogenics*. — 2006. — V. 46. — PP. 432-438.
7. Vanzozi A et al. Nickel-Copper Alloy Tapes as Textured Substrates for YBCO Coated Conductors // *Journal of Physics: Conference Series*. — 2008. — V. 9. — P. 0120188 (6 pp.).
8. Huhne R. et al. Texture and microstructure analysis of epitaxial oxide layers prepared on textured Ni–12wt%Cr tapes // *J. Phys. D: Appl. Phys.* — 2003. —V. 36. — PP. 1053-1057.
9. Shi D. Q., Dou S. X., Ko R. K. YBCO coated conductor using biaxially textured clad composite Ni–Mn/Ni–Cr substrate // *Supercond. Sci. Technol.* — 2005.— V. 18. — PP. 1405-1409.
10. Досовицкий Г. А и др. Процессы, ведущие к формированию кубической текстуры в сплаве Ni–Cr–W, деформированном холодной прокаткой // *Физика металлов и металловедение*. — 2014. — Т. 115. — №. 1. — С. 32-41.
11. Eickmeyer J. et al. Textured Ni–7.5 at.% W substrate tapes for YBCO-coated conductors // *Supercond. Sci. Technol.* — 2008. —V. 21. — PP. 105012.
12. Dong L., Srolovitz D., Texture development mechanisms in ion beam assisted deposition // *J. App. Phys.* — 1998. — V. 85. — PP. 5261-5269.
13. Bhattacharyya R., Indigenous ion sources for material processing // *Defence Science Journal*. — 2009. — V. 59. — PP. 377-394.
14. Oh S. S. et al. Development of long-length SmBCO coated conductors using a batch-type reactive coevaporation method // *Supercond. Sci. Technol.* — 2008. —V. 21. — P. 034003 (6 pp).

15. Usoskin A. et al. Processing of long-length YBCO coated conductors based on stainless steel tapes // *IEEE Transactions: Applied Superconductivity*. — 2007. — V. 17 —PP. 3235-3238.
16. Ibi A., Izumi T., Miyata S., Surface roughness of MgO thin film and its critical thickness for optimal biaxial texturing by ion-beam-assisted deposition // *J. Appl. Phys.* — 2011.— V. 109. — P. 113992 (6 pp.).
17. Foltyn S. R. et al. A comparison of buffer layer architectures on continuously processed YBCO coated conductors based on the IBAD YSZ process // *IEEE Transactions: Applied Superconductivity*. — 2001. — V. 11. — PP. 3359-3364.
18. Kaneko N. et al. The influence of assisting ion elements on texture improvement of IBAD-Gd₂Zr₂O₇ films // *Physica C: Superconductivity*. — 2005. — V. 426-431.— PP. 899-903.
19. Hanyu S. et al. Long-length IBAD-MgO buffer layers for high performance RE-123 coated conductors by a large ion beam source // *Physica C*. —2010. — V. 470. — P. 1227-1229.
20. Prusseit W. et al. ISD process development for coated conductors // *Physica C*. — 2005. — V. 426-431. — PP. 866-871.
21. Dijkkamp D. et al. Preparation of Y-Ba-Cu oxide superconductor thin films using pulsed laser evaporation from high T_c bulk material // *Appl. Phys. Lett.* — 1987. — V. 51. — PP. 619-621.
22. Koster G et al. Imposed layer-by-layer growth by pulsed laser interval deposition // *Appl. Phys. Lett.* — 1999. — V. 74. — PP. 3729-3731.
23. Ivanov A.A. et al. Smooth homogeneous htsc thin films produced by laser deposition with flux separation // *Physica C* – 1991. – V. 180. – PP. 69-72.
24. Venkatesan T. et al. Observation of two distinct components during pulsed laser deposition of high T_c superconducting films // *Appl. Phys. Lett.* — 1988. —V.52. — PP. 1193-1195.
25. Dam B. et al. Laser ablation threshold of YBa₂Cu₃O_{6+x} // *Appl. Phys. Lett.* — 1994. — V.65. — PP. 1581-1583.
26. Watanabe T. et al. High rate deposition by PLD of YBCO films for coated conductors // *IEEE Transactions: Applied Superconductivity*. — 2005. — V. 15. — PP. 2566-2569.
27. Usoskin A., Freyhardt H. C., YBCO-coated conductors manufactured by high-rate pulsed laser deposition // *MRS Bulletin*. — 2004. — V. 8. — PP. 583-589.
28. Muydinov R. Y. et al. MOCVD of YBCO and buffer layers on textured Ni alloyed tapes // *IEEE Transactions: Applied Superconductivity*. — 2007. — 17. — PP. 3483-3486.
29. Matsuno S., Uchiawa F., Yoshiki K., Y-Ba-Cu-O superconducting films with high J_c values by MOCVD using Ba-addition products // *Jpn. J. Appl. Phys.* — 1990.— V.29. — PP. 947-948.
30. Selvamanickam V., Galinskia G. B., De Franka J., High-current Y–Ba–Cu–O superconducting films by metal organic chemical vapor deposition on flexible metal substrates // *Physica C*. — 2000. —V.333. — PP. 155-162.
31. Zhonga Q., Lia Q. L., Optimization of J_c of YBCO thin films prepared by photo-assisted MOCVD through statistical robust design // *Physica C*. — 1995.— V. 254. — PP. 93-112.

32. Xie Y. Y. et al. Progress in scale-up of second generation high temperature superconductors at SuperPower Inc // *Physica C*. — 2005. — V. 426-431. — PP. 849-857.
33. Lathrop D. K., Russek S. E., Buhrman R. A. Production of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ superconducting thin films in-situ by high-pressure reactive evaporation and rapid thermal annealing // *Appl. Phys. Lett.* — 1987. — V. 51. — PP. 1554-1556.
34. Lee J. W., Yoo S. I., Progress in the co-evaporation technologies developed for high performance $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ films and coated conductors // *Superconductivity and Cryogenics*. — 2012. — V. 14. — PP. 5-11.
35. Matias V. et al. YBCO films grown by reactive co-evaporation on simplified IBAD-MgO coated conductor // *Supercond. Sci. Technol.* — 2010. — V. 23. — PP. 014018-014023.
36. Varesi E., Celentano G., Petrisor T., Pulsed laser deposition of high critical current density $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}/\text{CeO}_2/\text{Ni-W}$ architecture for coated conductors applications // *Supercond. Sci. Technol.* — 2003. — V.16. — PP. 498-505.
37. Shi D. Q., Ko R. K., Song K. J. Deposition of Y_2O_3 film on textured metal substrates for a single buffer layer of a YBCO coated conductor // *Supercond. Sci. Technol.* — 2005. — V.18.— PP. 561-565.
38. Arranz M. A., Holzapfel B., Reger N. An experimental study of the main involved parameters in the epitaxial growth of CeO_2 buffer layers on nickel tapes // *Physica C*. — 2002. — V.366. — PP. 109-116.
39. Zhou Y. X., Zhang X., Fang X. Development of single solution buffer layers on textured Ni substrate for HTS coated conductors // *IEEE Transactions: Applied Superconductivity*. — 2005. — V. 15. — PP. 2711-2714.
40. Caroff T., Morlens S., Abrutis A. $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ single buffer layer for YBCO RABiTS coated conductors // *Supercond. Sci. Technol.* — 2008. — V. 21. — P. 075007 (8 pp.).
41. Huhne R., et al. Preparation of coated conductor architectures on Ni composite tapes // *Supercond. Sci. Technol.* — 2007. — 20. — PP. 709-714.
42. Nakai A., Matsuda J., Sutoh Y. Growth conditions of buffer layers on textured NiW substrates by pulsed-laser deposition // *Physica C*. — 2007. — V. 463. — PP. 615-618.
43. Lim S. M., Kim H. S., Chung K. C. Comparative studies on the growth conditions of CeO_2 and Y_2O_3 buffer layers on NiW tapes // *Supercond. Sci. Technol.* — 2004. — V. 17. — PP. 148-154.
44. Barnes P. N., et al. Pulsed laser deposition of YBCO coated conductor using Y_2O_3 as the seed and cap layer // *Supercond. Sci. Technol.* — 2004, — V. 17 — PP. 957-962.
45. Heiroth S., et al. Microstructure and electrical conductivity of YSZ thin films prepared by pulsed laser deposition // *Applied Physics A*. — 2008, — V. 93. — PP. 639-643.
46. Holesinger T. G., et al. A comparison of buffer layer architectures on continuously processed YBCO coated conductors based on the IBAD YSZ process // *IEEE Transactions: Applied Superconductivity*. — 2001, — V. 11 — PP. 3359-3364.
47. Goyal A. et al. Epitaxial superconductors on rolling-assisted biaxially-textured substrates (RABiTS): a route towards high critical current density wire // *Appl. Supercond.* — 1996. — V. 4. — PP. 403-427.

48. Quing H. et al. Deposition of biaxially-oriented metal and oxide buffer-layer films on textured Ni tapes: new substrates for high-current, high-temperature superconductors // *Physica C: Superconductivity*. — 1997. — V. 275. — PP. 155-161.
49. Paranthaman M., et al. Growth of biaxially textured buffer layers on rolled-Ni substrates by electron beam evaporation // *Physica C: Superconductivity*. — 1997. — V. 275. — PP. 266-272.
50. Shi D. Q. et al. Research on CeO₂ cap layer for YBCO-coated conductor // *Chinese Physics*. — 2007. — V. 7. — PP. 2142-2147.
51. Zeng L. et al. Surface texture and interior residual stress variation induced by thickness of YBa₂Cu₃O_{7-δ} thin films // *J. Appl. Phys.* — 2012. — V. 112. — PP. 053903.
52. Civale L., Maiorov B., Serquis A., Understanding high critical currents in YBa₂Cu₃O₇ thin films and coated conductors // *J. of Low Temp. Physics*. — 2004. — V. 135. — PP. 87-98.
53. Kang B. W., Goyal A., Lee D. F. Comparative study of thickness dependence of critical current density of YBa₂Cu₃O₇ on (100) SrTiO₃ and on rolling-assisted biaxially textured substrates // *J. Mater. Res.* — 2002. — V. 17. — PP. 175-177.
54. Park J. H., Lee S. Y. Orientation transition in a thick laser deposited YBa₂Cu₃O_{7-x} film observed by glancing angle X-ray diffraction // *Physica C*. — 1999. — V. 314. — PP. 112-116.
55. Yijie L. et al. Fast growth process of long-length YBCO coated conductor with high critical current density // *IEEE Transactions: Applied Superconductivity*. — 2005. — V. 15. — PP. 2771-2774.
56. Zhang H. et al. Film thickness dependence of microstructure and superconductive property of PLD prepared YBCO layers // *Physica C*. — 2014. — V. 499. — PP. 54-56.
57. Ohki K., Develos-Bagarinao K., Yamasaki H. Origin of the thickness dependence of critical current densities in YBCO films prepared by pulsed laser deposition // *J. of Physics: Conference Series*. — 2008. — V. 97. — P. 012142 (5 pp.).
58. Benzia P., Bottizzoa E., Rizzia N., Oxygen determination from cell dimensions in YBCO superconductors // *J. of Crystal Growth*. — 2004. — V. 269. — PP. 625-629.
59. Foltyn S. R., Jia Q. X., Arendt P. N., Relationship between film thickness and the critical current of YBa₂Cu₃O_{7-d} coated conductor // *Appl. Phys. Lett.* — 1999. — V. 75. — PP. 3692-3694.
60. Leonard K. J., Goyal A., Kroeger D. M., Thickness dependence of microstructure and critical current density of YBa₂Cu₃O₇ on rolling-assisted biaxially textured substrates // *J. Mater. Res.* — 2003. — V. 18. — PP. 1109-1122.
61. Maher E., Cai C., Chakalova R. I., Effect of film thickness on properties of YBa₂Cu₃O_y coated on single or multi-layer oxide buffered biaxially textured nickel tapes // *Physica C*. — 2002. — V. 372-376. — PP. 786-789.
62. Develos-Bagarinao K., Yamasaki H., Nie J. C., Thickness dependence of J_c for YBCO thin films prepared by large-area pulsed laser deposition on CeO₂-buffered sapphire substrates // *Supercond. Sci. Technol.* — 2005. — V. 18. — PP. 667 - 674.
63. Andreouli C., et al. Influence of irradiated target modification on the quality of pulsed laser deposited YBa₂Cu₃O_{7-x} thin films // *Journal of the Eur. Cer. Soc.* — 2004. — V. 24. — PP. 3623-3634.

64. Usoskin A., et al. Variable-azimuth laser ablation: principles and application for film deposition on long tubes and tapes // *Appl. Phys. A.* — 1999. — V. 69. — PP. S423-S425.
65. Paturi P., Schlesier K., Huntinen H. Effect of target density on YBCO thin films deposited from nanograined targets // *Physica C.* — 2009. — V. 469. — PP. 839-842.
66. Hoon-Kim J., Lee S., Im H. S. The effect of target density and its morphology on TiO₂ thin films grown on Si (100) by PLD // *Appl. Surf. Sci.* — 1999. — V. 151. — PP. 6-16.
67. Develos-Bagarinao K., et al. Relationship between composition and surface morphology in YBCO films deposited by large-area PLD // *Physica C.* — 2004. — V. 412-414. — PP. 1286-1290.
68. Mozhaev P. B., et al. Particle formation on the YBCO thin film surface: effect of stoichiometry and substrate material // *Physica C.* — 2000. — V. 336. — PP. 93-101.
69. Huntinen H., et al. Laser deposition of thin superconducting films from a nanocrystalline YBa₂Cu₃O_{7-x} target // *Supercond. Sci. technol.* — 1999. — V. 12. — P. 81-86.
70. Jorgensen J. D., et al. Oxygen ordering and the orthorhombic-to-tetragonal phase transition in YBa₂Cu₃O_{7-x} // *Phys. Rev. B.* — 1987. — V. 36 — PP. 3608-3616.
71. Tretiachenko C. G., Pan V. M. A phenomenological model for the thickness dependence of the critical current density in high temperature superconducting epitaxial films // *Supercond. Sci. Technol.* — 2009. — V. 22. — P. 045026 (7 pp.).
72. Kim S. I. et al. On the through-thickness critical current density of an YBa₂Cu₃O_{7-x} film containing a high density of insulating, vortex pinning nanoprecipitates // *Appl. Phys. Lett.* — 2007. — V. 90. — P. 252502 (3 pp.).
73. Brandt E. H. Large range of validity of linear elasticity of the vortex lattice in high-T_c superconductors // *Phys. Rev. Lett.* — 1992. — V. 69. — N. 7. PP. — PP. 1105-1108.
74. Larkin A. I., Ovchinnikov Yu. N. Pinning in Type II Superconductors // *J. of Low Temp. Phys.* — 1979. — V. 34. — N. 3-4. PP 409-428.
75. Kim S. I. et al. Mechanisms of weak thickness dependence of the critical current density in strong-pinning ex situ metal-organic-deposition-route YBa₂Cu₃O_{7-x} coated conductors // *Supercond. Sci. Technol.* — 2006. — V. 19. — PP. 968—979.
76. Hylton T. L., Beasley M. R. Flux-pinning mechanisms in thin films of YBa₂Cu₃O₇ // *Phys. Rev. B.* — 1990. — V. 41. — N. 16. PP. 11669 (4 pp.)
77. Gurevich A. Pinning size effects in critical currents of superconducting films // *Supercond. Sci. Technol.* — 2007. — V. 20. — PP S128-S135.
78. Wang X., Wu J. Z. Effect of temperature and magnetic field on the thickness dependence of the critical current // *Phys. Rev. B.* — 2007.— V. 76. — P. 184508 (5 pp.).
79. Nicoletti S. et al. Bi-epitaxial YBCO grain boundary Josephson junctions On SrTiO₃ and sapphire substrates // *Physica C.* — 1996. — V. 269.— PP. 255-267.
80. Li H. Q. et al. A novel multilayer circuit process using YBa₂Cu₃O_x/SrTiO₃ thin films by wet etching and ion milling // *Appl. Phys. Lett.* — 1996. — V. 69. — PP. 2752-2754.
81. Foltyn S. R., et al. Overcoming the barrier to 1000 A/cm width superconducting coatings // *Appl. Phys. Lett.* — 2005. — V. 87 — P. 162505 (3 pp.).
82. Phillips J. M. Substrate selection for high-temperature superconducting thin films // *J. Appl. Phys.* — 1996. — V. 4 — PP. 1829-1848.

83. Hwang T. J. et al. Fabrication of YBCO/STO/YBCO multilayer by PLD // *Physica C*. — 2000. — V. 341-348. — PP. 2347-2348.
84. Petrisor T. et al. Structural and morphological properties of in-situ PLD YBCO/STO/YBCO trilayer // *Superlattices and Microstructures*. — 1997. — V. 3. — PP. 487-491.
85. Lee A. E. et al. LaAlO₃ - YBCO multilayers // *IEEE: Transactions on Magnetics*. — 1991. — V.2. — PP. 1365-1368.
86. Wang S. Z. et al. YBa₂Cu₃O₇/NdGaO₃/YBa₂Cu₃O₇ trilayers by modified off-axis sputtering // *J. Appl. Phys.* — 1993. — V. 11. — P. 7543-7548.
87. Paranthaman M. P. et al. Fabrication of high J_c YBa₂Cu₃O_{7-x} tapes using the newly developed Lanthanum Manganate single buffer layers // *IEEE: Applied Superconductivity*. — 2003. — V. 2. — P. 2481-2483.
88. Wu X. D. et al. Properties of epitaxial SrRuO₃ thin films // *Appl. Phys. Lett.* — 1993. — V. 19. — PP. 2434-2436.
89. Moeckly B. H. Et al. Growth of YBa₂Cu₃O₇ thin films on MgO: The effect of substrate preparation // *Appl. Phys. Lett.* — 1990. — V. 16. — PP. 1687-1689.
90. Berezin A. B., Yuan C. W., de Lozanne A. L. Y₁Ba₂Cu₃O_{7-x} thin films grown on sapphire with epitaxial MgO buffer layers // *Appl. Phys. Lett.* — 1990. — V. 1. — PP. 90-92.
91. Xiong J. et al. Preparation and Characterization of CeO₂/YSZ/CeO₂ Buffer Layers for YBCO Coated Conductors // *J. Mater. Sci. Technol.* — 2007. — V. 4. — PP. 457-460.
92. Yang J. et al. Study on deposition of YBCO for coated conductor using pulsed laser deposition // *Journal of Physics*. — 2010 — V. 234. — P. 022043 (5 pp.).
93. Wu X D et al. Epitaxial CeO₂ films as buffer layers for high temperature superconducting thin films // *Appl. Phys. Lett.* — 1991. — V. 19, — PP. 2165-2167.
94. Leonard K. J. et al. Microstructural characterization of thick YBa₂Cu₃O_{7-x} films on improved rolling-assisted biaxially textured substrates // *J. Mater. Res.* — 2003. — V. 7, — PP. 1723-1732.
95. Jia Q. X. et al. High-temperature superconducting thick films with enhanced supercurrent carrying capability // *Appl. Phys. Lett.* — 2002 — V. 80. — PP. 1601-1603.
96. Wen J. G. et al. A HREM study of the atomic structure and the growth mechanism at the YBa₂Cu₃O₇/YSZ interface // *Physica C*. — 1993. — V.218. — PP. 29-42.
97. Dai J. Y. et al. Electron microscopy study of interfacial structure and reaction of YBa₂Cu₃O₇/Y-ZrO₂ films on LaAlO₃ substrates // *J. Mater. Res.* — 1998. — V. 6. — PP. 1485-1491.
98. Fork D. K. et al. Effects of homoepitaxial surfaces and interface compounds on the in-plane epitaxy of YBCO films on yttria-stabilized zirconia // *J. Mater. Res.* — 1992. — V. 7. — PP. 1641-1651.
99. Ying L. L. et al. Thickness effect of La₂Zr₂O₇ single buffers on metallic substrates using pulsed laser deposition for YBa₂Cu₃O_{7-δ} coated conductors // *Supercond. Sci. Technol.* — 2009. — V. 22. — P. 095005 (5 pp.).
100. Paranthaman M. et al. Strategic buffer layer development for YBCO coated conductors // *IEEE: Applied Superconductivity*. — 2009. — V. 3. — PP. 3303-3306.

101. Буташин А. В. и др. Особенности формирования террасно-ступенчатых наноструктур на (0001) поверхности кристаллов сапфира // Кристаллография. – 2012. – Т. 57. – №. 6. С. 927-933.
102. Михайлов В И. и др. Исследование молекулярно-лучевой эпитаксии теллурида кадмия на сапфире // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2011. – №. 6. – С. 97-102.
103. Cantoni C. et al. Reflection high-energy electron diffraction studies of epitaxial oxide seed-layer growth on rolling-assisted biaxially textured substrate Ni (001): The role of surface structure and chemistry // Applied physics letters. – 2001. – V. 79. – №. 19 – PP. 3077-3079.
104. Muroga T. et al. Continuous deposition and rapid fabrication of self-epitaxial CeO₂ cap layers by PLD method on IBAD buffers // IEEE: Applied Superconductivity. — 2005. — V. 15. — PP. 2695-2698.
105. Nariki S. et al. High critical current density in RE–Ba–Cu–O bulk superconductors with very fine RE₂BaCuO₅ particles // Physica C: Superconductivity. — 2004. —.V. 412. — PP. 557-565.