

УДК 538.945.9

DOI: 10.21779/2542-0321-2020-35-4-79–89

С.Х. Гаджимагомедов¹, Д.К. Палчаев¹, Ж.Х. Мурлиева¹, Г.Ш. Шапиев¹, Р.М. Эмиров¹, Н.М.-Р. Алиханов¹, Ф.Ф. Оруджев¹, М.Х. Гаджиев², П.М. Сайпулаев¹, А.Э. Рабаданова¹

Структура и свойства сверхпроводящей пленки состава YBCO/SiO₂/Si

¹Дагестанский государственный университет; Россия, 367000, г. Махачкала, ул. М. Гаджиева, 43а; darkusch@mail.ru

²Объединенный институт высоких температур; Россия, 125412, г. Москва, ул. Ижорская, 13, стр. 2

Сверхпроводящие пленки YBa₂Cu₃O_{7-δ} (YBCO) выращены на подложках из монокристаллического кремния с аморфным оксидным слоем методом магнетронного распыления наноструктурированной мишени без предварительного нанесения дополнительных согласующих слоев.

Приведены результаты исследования структуры и свойств пленки YBCO/SiO₂/Si. Показано, что у пленки металлический характер проводимости, температура начала ее перехода в сверхпроводящее состояние составляет ~ 78 К, ширина перехода ~ 8.4 К, количество основных фаз – три, у которых индекс по кислороду выше ~ 6.70.

Показана возможность получения сверхпроводящих пленок состава YBCO на подложках из аморфного кварца (YBCO/SiO₂/Si) методом магнетронного распыления наноструктурированных мишеней без нанесения дополнительных согласующих слоев, а также проведены исследования морфологии и электрических свойств пленки.

Ключевые слова: *сверхпроводимость, YBa₂Cu₃O_{7-δ} магнетронное распыление, пленки на диэлектрических подложках, структура, электрические свойства.*

Введение

В течение последних лет предпринимаются попытки повышения сверхпроводящих характеристик (температуры сверхпроводящего перехода T_c и плотности критического тока j_c) керамик на основе YBCO путем замещения материнских элементов [1, 2] и введения наноструктурированных несверхпроводящих добавок на основе перовскитов [3–9] в качестве искусственных центров пиннинга. Хрупкая керамическая структура таких сверхпроводников, помимо потерь мощности из-за движения вихрей [10], ограничивает их использование [11] в двигателях, генераторах, кабелях или катушках. В этой связи актуально изготовление сверхпроводников в виде тонких пленок на длинных гибких металлических подложках-лентах, из которых в последующем создаются сверхпроводящие кабели. Сверхпроводящие слои на подложки наносятся эпитаксиально физическими или химическими методами осаждения. Наиболее часто для этого используются методы магнетронного распыления [12–14], химического осаждения металлоорганических соединений из газовой фазы [15–18], импульсного лазерного осаждения [3, 19], осаждения из химического раствора [20] и др.

Для обеспечения структурного совершенства самой пленки YBCO необходимо, чтобы буферные слои были текстурированы. Особую значимость приобретает и опти-

мизация толщины сверхпроводящего слоя: с ростом ее толщины возможно повышение шероховатости поверхности (из-за большой объемной доли пор) и в последующем разориентирование зерен YBCO, приводящее к снижению плотности [4].

Помимо возможности внедрения искусственных центров пиннинга в последнее время исследуются методы [21], позволяющие модифицировать поверхность подложек путем создания нановключений перед осаждением пленки YBCO. Такие включения нужны для образования областей повышенного напряжения структуры (в частности, в виде наностержней) во время роста пленки. При этом внедряемые добавки из частиц с размерами, соответствующими длине когерентности, должны быть инертными к сверхпроводящей матрице и способными к эффективному [22] пиннингу – «фиксированию» вихрей.

Несмотря на некоторые успехи в плане повышения значений критической плотности тока до $\sim 10^6$ А/см², что на три порядка ниже теоретического значения, все еще не решена проблема высоких резистивных потерь на переменном токе, особенно во внешнем магнитном поле [23]. В частности, потери за счет собственного магнитного поля устраняются при использовании немагнитных подложек на основе оксидных волокон (из сапфира или кварца).

Авторами [24] получены пленки YBCO на сапфировой фасетированной нитке с буферным слоем диоксида церия. Сверхпроводящие пленки на подложке из аморфного кварца, включающей три слоя (кварц, диоксид циркония со стабилизированным иттрием и диоксид церия), были изготовлены [25] при сочетании методов магнетронного распыления и импульсного лазерного осаждения.

Возможность изготовления ВТСП проводников третьего поколения была показана ранее в работе [26]. Причем критическая плотность тока ($\sim 7 \cdot 10^4$ А/см²) для них [19] оказалась ниже, чем для лент второго поколения. Для таких проводников остаются нерешенными проблемы повышения значений критического тока и согласования наносимых слоев из-за большой разницы в значениях коэффициента теплового расширения. Например, для YBCO этот коэффициент на порядок выше, чем для аморфного кварца, что приводит к растрескиванию пленок.

Характеристика и методика получения образцов

Для изготовления наноструктурированной мишени нанопорошок YBCO, термообработанный в течение 20 часов при 910 °С, прессовался (с добавлением бутилового спирта) под давлением ~ 100 МПа и спекался при 920 °С в течение 1 часа [27]. Плотность наноструктурированной мишени, полученной за один этап спекания, порядка ~ 6.0 г/см³ (теоретическое значение ~ 6.3 г/см³). Доля сверхпроводящей фазы керамической мишени с индексом кислородной стехиометрии ~ 6.90 составляла не менее 90 %, а температура начала перехода ($T_{с, нач.}$) ~ 92 К. Сопротивление этой керамики при 300 К ($\rho_{300 К}$) порядка $\sim 9.8 \cdot 10^{-3}$ Ом·см. Размеры распыляемой мишени: толщина 2–6 мм, диаметр 30–40 мм.

Сверхпроводящая пленка YBCO/SiO₂/Si изготавливалась при следующих технологических параметрах магнетронного распыления [14]: давление ~ 4 Па; конфигурация – «off-axis»; подложка расположена под углом $\alpha \sim 35^\circ$ к плоскости мишени; температура подложки ~ 700 °С; ток разряда ~ 200 мА; среда – смесь Ar + O₂ в соотношении 1:2; время – 60 мин. При выбранном режиме распыления скорость роста пленки составляла ~ 0.6 мкм/ч.

Исследования морфологии скола пленки проводились на просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) «Titan 80-300» в Национальном исследовательском центре «Курчатовский институт». Фурье-преобразования осуществляли с помощью программного комплекса Digital Micrograph. Удельное электросопротивление образцов измерялось четырехзондовым методом на автоматизированной (среда программирования LabView) установке на базе приборов Keithley.

Результаты и обсуждение

Морфология (ПЭМ изображения) скола пленки YBCO/SiO₂/Si показана на рис. 1. Для выделенных (рис. 1б) областей № 1–6 проведен Фурье-анализ. На рис. 2–7 представлены Фурье-образы этих областей и соответствующие профили выделенных на них участков. Как видно из рис. 2, в области № 1 просматривается упорядоченная структура монокристаллической кремниевой подложки. В области № 2 (рис. 3) наблюдается плавный переход от кристаллической подложки к аморфному слою из оксида кремния: обнаруживаются области с высоким искажением, в основном сжатием. Межплоскостное расстояние уменьшается примерно в 1.3 раза (рис. 3, профиль).

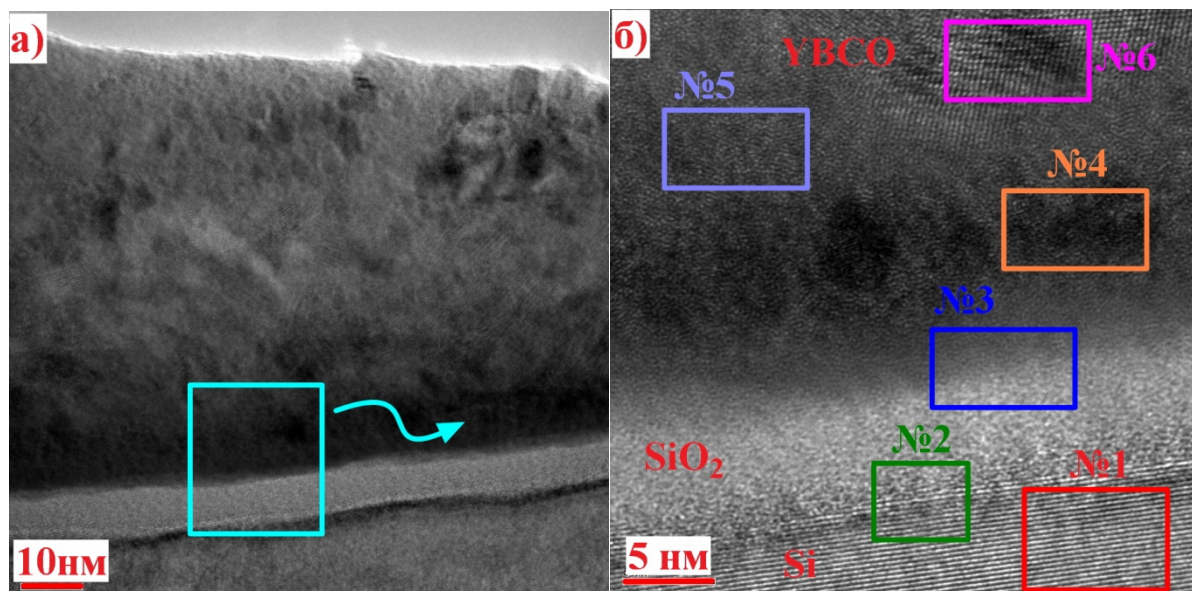


Рис. 1. Результаты исследования ПЭМ изображения скола структуры Si/SiO₂/YBCO при различных увеличениях. Области, где проводили Фурье-преобразования, обозначены № 1–6

Выше аморфного слоя толщиной ~ 10 нм наряду с тетраэдрическими элементами (характерными для SiO₂) размером ~ 0.5 нм наблюдается (рис. 4) несколько областей с некоторым упорядочением. Далее следует (рис. 5 и 6) плавный переход к нанокристаллическому состоянию пленки. Образуется наноразмерная блочная структура осаждаемой пленки на поздних стадиях роста, ориентированная различным образом. Заметим, что в отличие от микрокристаллической мишени при распылении наноструктурированной мишени на подложке вырастает согласующий слой толщиной примерно 15 нм за счет самоорганизации наночастиц. Межплоскостное расстояние (рис. 5 и 6, профили) в среднем составляет примерно 0.18 нм и 0.23 нм соответственно.

После этого формируется (рис. 7) поликристаллическая структура из зерен сверхпроводника YBCO с межплоскостным расстоянием в зерне в среднем ~ 0.3 нм. Толщина такой пленки порядка 1 мкм.

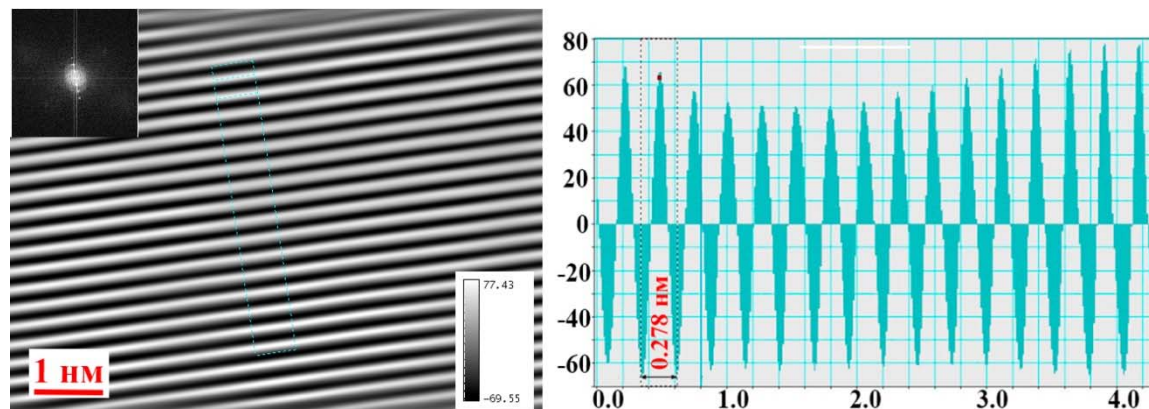


Рис. 2. Результаты исследования Фурье-анализа области № 1 и соответствующий профиль выделенного участка

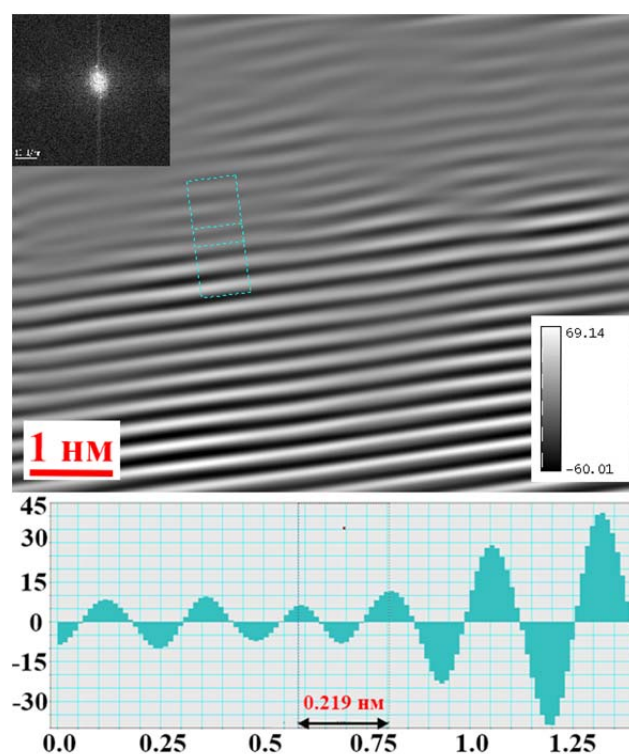


Рис. 3. Результаты исследования Фурье-анализа области № 2 и соответствующий профиль выделенного участка

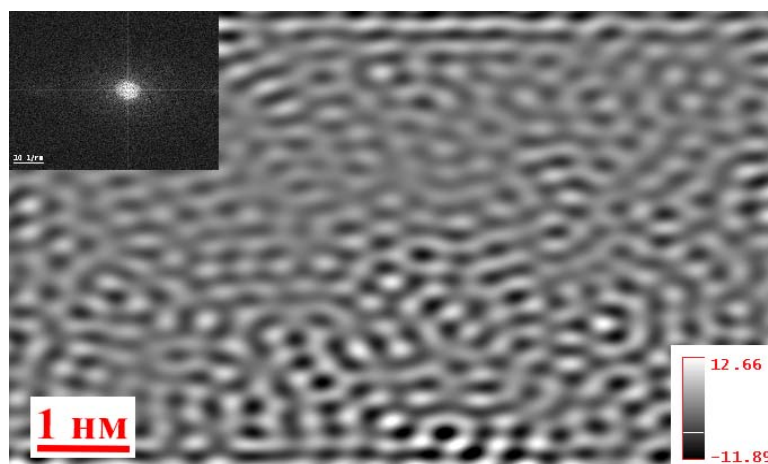


Рис. 4. Результаты исследования Фурье-анализа области № 3

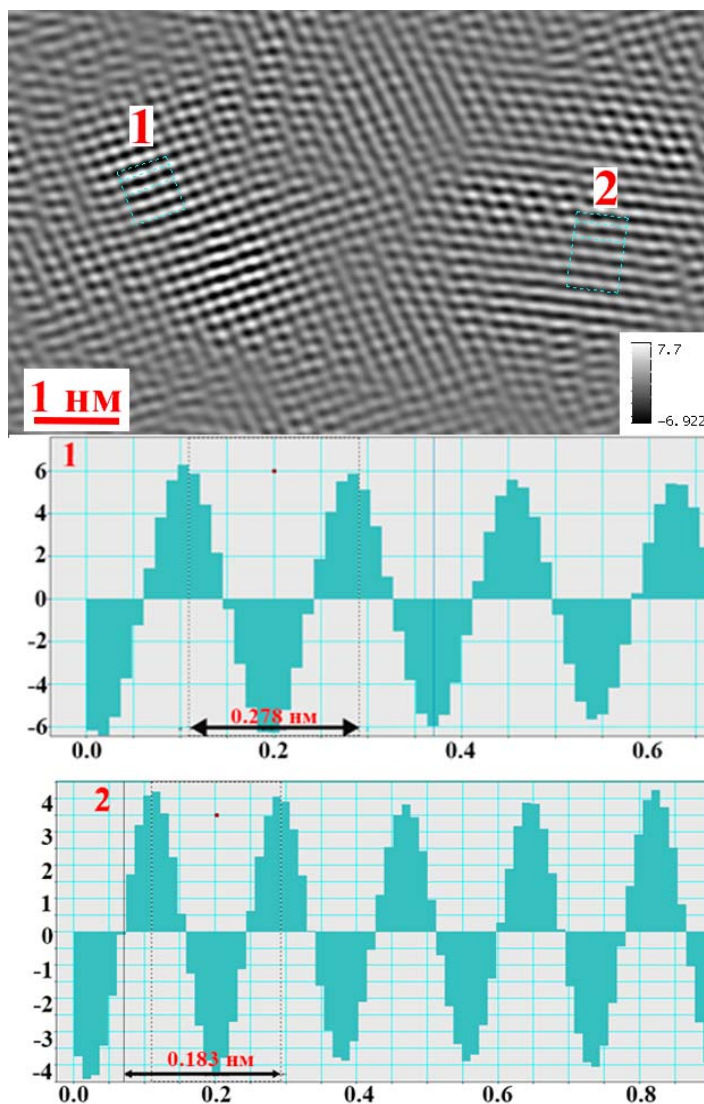


Рис. 5. Результаты исследования Фурье-анализа области № 4 и соответствующий профиль выделенного участка

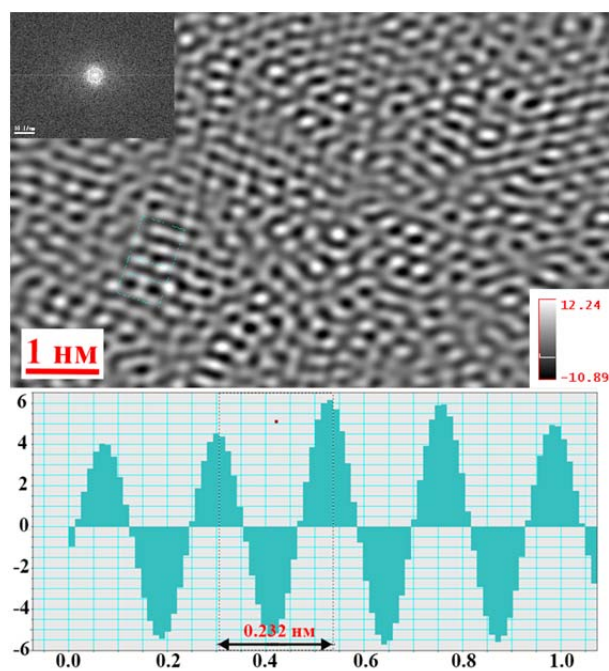


Рис. 6. Результаты исследования Фурье-анализа области № 5 и соответствующий профиль выделенного участка

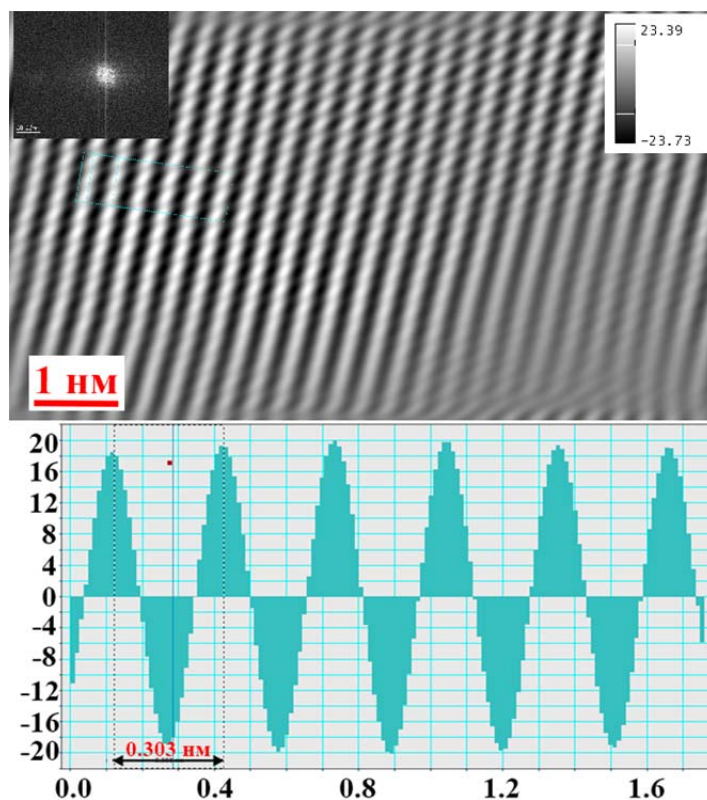


Рис. 7. Результаты исследования Фурье-анализа области № 6 и соответствующий профиль выделенного участка

На рис. 8 приведена температурная зависимость электросопротивления сверхпроводящей пленки состава YBCO/SiO₂/Si, полученной магнетронным распылением наноструктурированной керамической мишени.

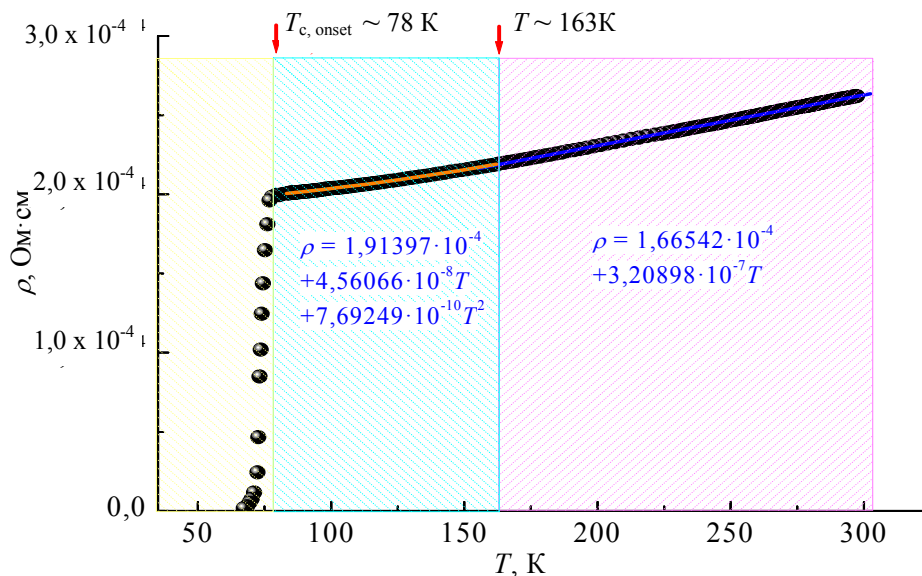


Рис. 8. Температурная зависимость ρ пленки YBa₂Cu₃O_{7- δ}

Зависимость $\rho = f(T)$ имеет металлический характер, значение ρ при 300 К ($\rho_{300\text{ К}}$) составляет $\sim 2.62 \cdot 10^{-4}$ Ом·см. Температура псевдощелевого состояния T^* порядка ~ 163 К. До этого значения зависимость ρ от температуры описывается (рис. 8) линейным полиномом:

$$\rho = 1.665 \cdot 10^{-4} + 3.208 \cdot 10^{-7} \cdot T, \quad (1)$$

а ниже до перехода зависимость параболическая:

$$\rho = 1.913 \cdot 10^{-4} + 4.560 \cdot 10^{-8} \cdot T + 7.692 \cdot 10^{-10} \cdot T^2. \quad (2)$$

Зависимость производной от сопротивления по температуре ($d\rho/dT$) в области сверхпроводящего перехода позволяет оценить количество сверхпроводящих фаз в полученной пленке (рис. 9). По содержанию кислорода образец оказался многофазным. Количество основных фаз составляет три с температурами перехода $T_c \sim 75.7$ К, ~ 73.8 К и ~ 72.8 К. Содержание кислорода в этих фазах ($x = 7-\delta$) оценивалось по зависимости $T_c(x)$ из [28] и составляет в среднем примерно 6.73, 6.71 и 6.70. Как видно (рис. 8 и 9), сверхпроводящий переход начинается при температуре ~ 78 К, а ширина перехода составляет ~ 8.4 К.

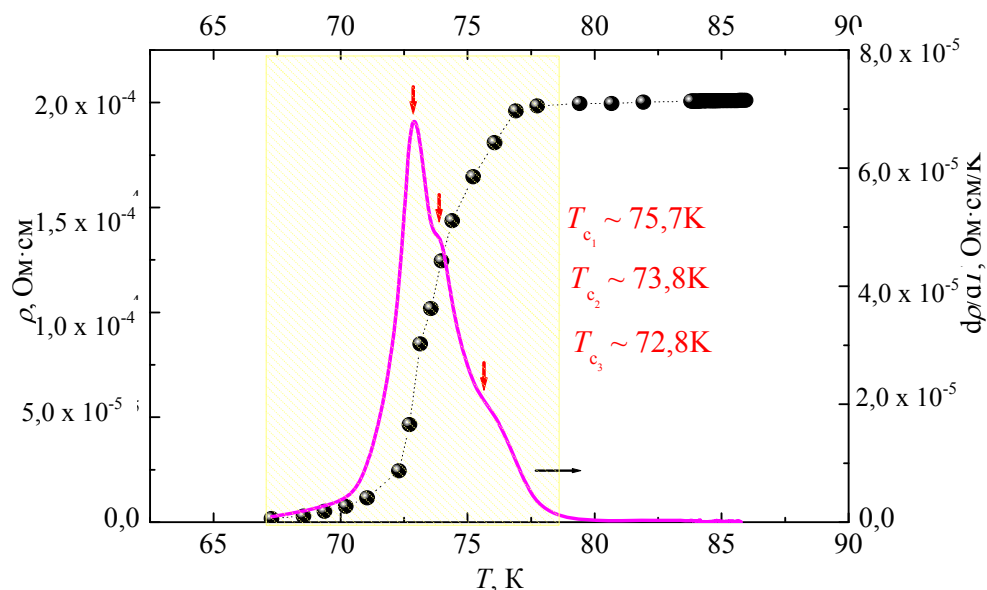


Рис. 9. Зависимости ρ и $d\rho/dT$ от T в области сверхпроводящего перехода пленки YBa₂Cu₃O_{7-δ}

Выводы

Показана принципиальная возможность получения сверхпроводящих пленок YBCO/SiO₂/Si на диэлектрических подложках без нанесения дополнительных согласующих слоев. Сверхпроводящая пленка состава YBa₂Cu₃O_{7-δ} была получена методом магнетронного распыления наноструктурированной мишени с плотностью $\sim 6,0 \text{ г/см}^3$ на подложке монокристаллического кремния с аморфным слоем SiO₂. Наноструктурированность мишени приводит к образованию переходного слоя за счет самоорганизации наночастиц.

Содержание сверхпроводящей фазы в наноструктурированной мишени с индексом кислородной стехиометрии ~ 6.90 не менее 90 %, температура начала перехода в сверхпроводящее состояние $\sim 92 \text{ К}$. Сопротивление керамической мишени при комнатной температуре $\rho_{300 \text{ К}}$ составляло $\sim 9,8 \cdot 10^{-3} \text{ Ом} \cdot \text{см}$.

Сверхпроводящая пленка изготавливалась в течение 60 мин в среде Ag + O₂ при температуре подложки $\sim 700 \text{ }^\circ\text{C}$. Характер проводимости пленки металлический, значение $\rho_{300 \text{ К}}$ составляет $\sim 2,6 \cdot 10^{-4} \text{ Ом} \cdot \text{см}$, а переход в сверхпроводящее состояние начинается при $\sim 78 \text{ К}$. Получение сверхпроводящих пленок состава YBCO возможно на диэлектрических подложках без нанесения дополнительных согласующих слоев, т. е. допустимо изготовление сверхпроводящих проводников третьего поколения.

Работа выполнена в рамках проектов «УМНИК» № 14045ГУ/2019 и 14057ГУ/2019, а также частично при поддержке гранта РФФИ № 18-08-00092а и Гос. задания FZNZ-2020-0002.

Литература

1. Hidayah H.N., Yahya S.Y.S., Azhan H. et al. Comparison of K, Ca and Zn Substitution on the Superconducting and Structural Properties of YBa₂Cu_{3-x}M_xO₈ // Advanced Materials Research. – Trans Tech Publications Ltd. – 2014. – V. 895. – P. 79–82.
2. Rudnev I., Menushenkov A., Blednov A. et al. Magnetization and Critical Current of Calcium-doped YBa₂Cu₃O_{7-x} Composite Films // Journal of Superconductivity and Novel Magnetism. – 2015. – V. 29. – P. 645–649.
3. Sieger M., Pahlke P., Lao M. et al. Tailoring microstructure and superconducting properties in thick BaHfO₃ and Ba₂Y(Nb/Ta)O₆ doped YBCO films on technical templates // IEEE Transactions on Applied Superconductivity. – 2016. – V. 27, № 4. – P. 1–7.
4. Pahlke P., Sieger M., Ottolinger R. et al. Influence of artificial pinning centers on structural and superconducting properties of thick YBCO films on ABAD-YSZ templates // Superconductor Science and Technology. – 2018. – V. 31, № 4. – P. 044007.
5. Rivasto E., Khan M. Z., Wu Y. et al. Lattice defect induced nanorod growth in YBCO films deposited on an advanced IBAD-MgO template // Superconductor Science and Technology. – 2020. – V. 33, № 7. – P. 075008.
6. Lepeshev A.A., Patrin G.S., Yurkin G.Yu. et al. Magnetic Properties and Critical Current of Superconducting Nanocomposites (1-x)YBa₂Cu₃O_{7-δ} + xCuO // Journal of Superconductivity and Novel Magnetism. – 2018. – V. 31. – P. 3841–3845.
7. Menushenkov A.P., Ivanov V.G., Chepikov V.N. et al. Correlation of local structure peculiarities and critical current density of 2G MOCVD YBCO tapes with BaZrO₃ nano-inclusions // Superconductor Science and Technology. – 2017. – V. 30, № 4. – P. 045003.
8. Li Guo-Zheng, Wang Shou-Yu, Li Jia-Wei et al. Introducing multi-source pinning centers into Y–Ba–Cu–O superconductor through addition of BiFeO₃ nano-particles // Scripta Materialia. – 2017. – V. 132. – P. 22–24.
9. Frolova A., Pompeo N., Rizzo F. et al. Analysis of transport properties of MOD YBCO films with BaZrO₃ as artificial vortex pinning centers // IEEE Transactions on Applied Superconductivity. – 2016. – V. 26, № 3. – P. 1–5.
10. Foltyn S.R., Civale L., MacManus-Driscoll J.L. et al. Materials science challenges for high-temperature superconducting wire // Nature materials. – 2007. – V. 6, № 9 – P. 631–642.
11. Бондаренко С.И., Коверя В.П., Кревсун А.В. и др. Высокотемпературные сверхпроводники семейства (RE)Ba₂Cu₃O_{7-δ} и их применение (Обзор) // Физика низких температур. – 2017. – Т. 43, № 10.
12. Мастеров Д.В., Павлов С.А., Парафин А.Е. Новый подход к формированию топологии планарных структур на основе высокотемпературного сверхпроводника YBCO // Физика твердого тела. – 2017. – Т. 59, № 11. – С. 2113–2116.
13. Антонов А.В., Елькина А.И., Васильев В.К. и др. Экспериментальное наблюдение s-компоненты сверхпроводящего спаривания в тонких неупорядоченных пленках ВТСП на основе YBCO // Физика твердого тела. – 2020. – Т. 62, № 9.
14. Гамматаев С.Л., Хашафа А.Х.Д., Палчаев Д.К. и др. Получение тонких пленок YBa₂Cu₃O_{7-δ} методом магнетронного распыления // Вестник ДГУ. – 2015. – Вып. 6. – С. 14–20.
15. Харченко А.В., Григорьев А.Н., Ильина Е.Г. и др. Химическое осаждение биаксиально текстурированных функциональных слоев YBCO, Y₂O₃ и LZO для ВТСП-лент второго поколения // Вестник Московского университета. Сер. 2: Химия. – 2019. – Т. 60, № 6. – С. 369–374.

16. Wang S.S., Zhang Z.L., Wang L. *et al.* High quality uniform YBCO film growth by the metalorganic deposition using trifluoroacetates // *Physica C: Superconductivity and its Applications*. – 2017. – V. 534. – P. 68–72.
17. Zhao Y., Chu J., Qureshi T. *et al.* Structural and superconducting characteristics of YBa₂Cu₃O₇ films grown by fluorine-free metal-organic deposition route // *Acta Materialia*. – 2018. – V. 144. – P. 844–852.
18. Pinto V., Vannozzi A., Armenio A.A. *et al.* Nanodiamond addition to chemical solution deposited YBa₂Cu₃O_{7-δ} film: effect on structural and superconducting properties // *Thin Solid Films*. – 2020. – V. 693. – P. 137696.
19. Блинова Ю.В., Снигирев О.В., Порохов Н.В. и др. Структура и свойства напыленных пленок в композиционных образцах SiO₂/YSZ/CeO₂/YBa₂Cu₃O_y // *Физика твердого тела*. – 2016. – Т. 58, № 8. – С. 1465–1472.
20. Rasi S., Roura-Grabulosa P., Farjas J. Application of thermal analysis and kinetic predictions to YBCO films prepared by chemical solution deposition methods // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. – 2020. – V. 141. – P. 1–10.
21. Piperno L., Armenio A.A., Vannozzi A. *et al.* Nanostructured templates for critical current density enhancement in YBa₂Cu₃O_{7-x} films // *Superconductor Science and Technology*. – 2020. – V. 33, № 9. – P. 094003.
22. Ushakov A.V., Karpov I.V., Lepeshev A.A. *et al.* Enhancing of magnetic flux pinning in YBa₂Cu₃O_{7-x}/CuO granular composites // *Journal of Applied Physics*. – 2015. – V. 118, № 2. – P. 023907.
23. Fetisov S.S., Zubko V.V., Nosov A.A. *et al.* Losses in Power Cables Made of 2G HTS Wires with Different Substrates // *Physics Procedia*. – 2012. – V. 36. – P. 1319–1323.
24. Xu Y., Djeu N., Qian Z. *et al.* YBa₂Cu₃O_{7-δ} films grown on faceted sapphire fiber // *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*. – 2011. – V. 21, № 3. – Part 3. – P. 3281–3284.
25. Порохов Н.В., Хрыкин Д.А., Кленов Н.В. и др. Способ получения высокотемпературной сверхпроводящей пленки на кварцевой подложке. – 2017 (патент RU 2629136 от 24.08.2017).
26. Чухаркин М.Л., Порохов Н.В., Калабухов А.С. и др. Высокотемпературные сверхпроводящие пленки на фасетированных монокристаллических нитях // *Журнал радиоэлектроники*. – 2013. – № 2 – С. 1.
27. Palchaev D.K., Gadzhimagomedov S.Kh., Murlieva Zh.Kh. *et al.* Structure and conductivity of nanostructured YBCO ceramics // *Journal of Physics: Conf. Series*. – 2017. – V. 941. – P. 012076.
28. Božin E.S., Huq A., Shen Bing *et al.* Charge-screening role of c-axis atomic displacements in YBa₂Cu₃O_{6+x} and related superconductors // *Physical Review B*. – 2016. – V. 93. – № 5. – P. 054523.

Поступила в редакцию 20 июля 2020 г.

UDC 538.945.9

DOI: 10.21779/2542-0321-2020-35-4-79–89

Structure and Properties of a Superconducting Film Composition YBCO/SiO₂/Si

***S.Kh. Gadzhimagomedov¹, D.K. Palchaev¹, Zh.Kh. Murlieva¹,
G.Sh. Shapiev¹, R.M. Emirov¹, N.M.-R. Alikhanov¹, F.F. Orudzhev¹,
M.Kh. Gadzhiev², P.M. Saypulaev¹, A.E. Rabadanova¹***

¹*Dagestan State University; Russia, 367000, Makhachkala, M. Gadzhiev st., 43a;
darkusch@mail.ru*

²*Joint Institute for High Temperatures; Russia, 125412, Moscow, Izhorskaya st., 13,
bld. 2*

Superconducting YBa₂Cu₃O_{7-δ} (YBCO) films were grown on single-crystal silicon substrates with an amorphous oxide layer by magnetron sputtering of a nanostructured target without preliminary application of additional matching layers.

The results of studying the structure and properties of the YBCO/SiO₂/Si film are presented. It is shown that the film has a metallic character of conductivity, the temperature of the beginning of its transition to the superconducting state is ~ 78 K, the transition width is ~ 8.4 K, the number of main phases is three, in which the oxygen index is higher than ~ 6.70.

Keywords: *superconductivity, YBa₂Cu₃O_{7-δ} magnetron sputtering, films on dielectric substrates, structure, electrical properties.*

Received 20 July's 2020