

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
имени М.В. ЛОМОНОСОВА

*На правах рукописи*



**Щукин Александр Евгеньевич**

**Синтез, структура и сверхпроводящие свойства тонкопленочных  
слоистых композитов  $\text{YBaCuO} / \text{Y}_2\text{O}_3$   
как компонентов ВТСП-лент второго поколения**

02.00.21 – химия твердого тела

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Москва – 2022

Работа выполнена на кафедре неорганической химии химического факультета МГУ имени М. В. Ломоносова.

Научный руководитель: **Кауль Андрей Рафаилович**  
доктор химических наук, профессор

Официальные оппоненты: **Иевлев Валентин Михайлович**  
доктор физико-математических наук, академик РАН, профессор, Факультет наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова, зав. кафедрой междисциплинарного материаловедения

**Волкова Ольга Сергеевна**  
доктор физико-математических наук, профессор, кафедра низких температур физического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова

**Косинова Марина Леонидовна**  
кандидат химических наук, доцент, ведущий научный сотрудник, Институт неорганической химии им. А.В.Николаева СО РАН, заведующая лабораторией функциональных пленок и покрытий,

Защита диссертации состоится «8» апреля 2022 г. в 17 часов 00 минут на заседании диссертационного совета МГУ.02.09 Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова по адресу: 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3, МГУ, Химический факультет, в аудитории 337.

E-mail: [aleksandr.shukin@mail.ru](mailto:aleksandr.shukin@mail.ru) (Шукин А.Е, соискатель).  
[dissovetinorg@gmail.com](mailto:dissovetinorg@gmail.com) (Еремина Е.А., ученый секретарь диссертационного совета МГУ.02.09)

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертаций научной библиотеки МГУ имени М.В. Ломоносова (Ломоносовский просп., д. 27) и на сайте ИАС «ИСТИНА»: <https://istina.msu.ru/dissertations/435808880/>  
Автореферат разослан «5» марта 2022 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета,  
кандидат химических наук



Е.А. Еремина

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность темы.

В области прикладной сверхпроводимости активно развиваются технологии производства длинномерных проводов, в которых токнесущим слоем является тонкая пленка высокотемпературного сверхпроводника  $R\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  (RBCO, R= PЗЭ, Y), выращенная эпитаксиально на оксидных буферных слоях, покрывающих металлическую ленту-основу. Такие материалы, получившие название ВТСП-проводов второго поколения, уже доказали свою эффективность в электроэнергетике при передаче электроэнергии по сверхпроводящим кабелям, при создании моторов, генераторов, токоограничителей, трансформаторов и другого электротехнического оборудования с рекордными мощностными и массогабаритными показателями. С применением ВТСП-проводов второго поколения ведутся разработки магнитов для ускорителей и термоядерных реакторов, ветрогенераторов мощностью 10 МВт, сверхпроводящих накопителей энергии, левитационных подшипников, медицинских томографов высокого разрешения и многих других принципиально новых устройств для самых разных областей техники, начиная с добывающих отраслей и заканчивая авиакосмической промышленностью.

Эффективность сверхпроводящих материалов напрямую зависит от характеризующей их плотности критического тока ( $j_c$ ). В настоящее время большой интерес представляют ВТСП-ленты с высокими значениями критического тока при высокой величине  $j_c$ . Однако, при попытках увеличения тока за счет наращивания толщины ВТСП-слоя, возникает эффект значительного снижения плотности критического тока за счет возникновения различных дефектов, среди которых самыми распространенными и «вредными» являются кристаллиты побочной а-ориентации. Существующие подходы к снижению количества а-ориентированных кристаллитов на поверхности растущей пленки имеют ограниченное действие и перестают работать при толщине пленки ВТСП порядка 1,5 мкм. В основу настоящей работы положено предположение, что увеличение критического тока ВТСП-лент второго поколения возможно с помощью создания композитных гетероструктур слоев  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ , имеющих избыточное содержание  $\text{Y}_2\text{O}_3$  и  $\text{CuO}$  (такие слои называются

«YBaCuO») и прослоек оксида иттрия ( $Y_2O_3$ ), которые могут препятствовать росту а- ориентированных кристаллитов.

Объектами, в которых реализовывалась эта концепция, были образцы лент с различной архитектурой буферных слоев, нанесенных на поверхность металлических лент. ВТСП-слои, включая композитные гетероструктуры YBaCuO/ $Y_2O_3$ , были получены методом химического осаждения из газовой фазы металлоорганических прекурсоров (MOCVD) на движущуюся ленту-подложку в режиме лентопротяжки.

Актуальность работы обусловлена имеющимися ограничениями уровня критического тока в ВТСП-лентах и отсутствием подходов с доказанной эффективностью, которые позволяли бы сохранять плотность критического тока при увеличении толщины слоя ВТСП. Развитие метода MOCVD для получения пленок на длинномерных подложках также представляется актуальным, поскольку этот метод принципиально позволяет снизить стоимость производства ВТСП-лент при дальнейшем масштабировании.

## Цели и задачи работы

*Цель данной работы* состоит в реализации и выявлении эффективности нового подхода к повышению токонесущей способности ВТСП-лент второго поколения путем создания композитных гетероструктур сверхпроводника YBaCuO с эпитаксиальными прослойками оксида иттрия ( $Y_2O_3$ ).

Для достижения поставленной цели решались следующие *задачи*:

- 1) Синтез прекурсоров Y, Ba, Cu для метода MOCVD.
- 2) Оптимизация состава смеси прекурсоров в стационарной установке MOCVD по критерию величины критического тока.
- 3) Тестирование лент-подложек с биаксиальной текстурой в лентопротяжной установке MOCVD, выбор наилучших подложек по критерию величины достигнутого критического тока.
- 4) Оптимизация  $pO_2$ -Т условий и скорости осаждения в лентопротяжной установке MOCVD.
- 5) Создание гетероструктур YBaCuO с прослойками  $Y_2O_3$  в лентопротяжной установке MOCVD.
- 6) Разработка методики количественного анализа концентрации а-ориентированных кристаллитов на поверхности ВТСП-пленок.

- 7) Анализ химического, фазового состава и морфологии поверхности полученных пленок  $\text{YBaCuO}$  и гетероструктур ( $\text{YBaCuO} / \text{Y}_2\text{O}_3$ )\*п.
- 8) Измерение критического тока методами Superscan и четырех-контактным методом ВАХ.
- 9) Анализ полученных гетероструктур методами ПЭМ и РЭМ,
- 10) Измерение зависимостей критического тока синтезированных образцов от индукции магнитного поля при различных температурах и направлениях поля.

### **Научная новизна работы**

1. Впервые доказано, что внедрение эпитаксиальных прослоек оксида иттрия в матрицу  $\text{YBaCuO}$  препятствует росту а-ориентированных кристаллитов фазы  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  и способствует увеличению критического тока ВТСП-пленок при наращивании их толщины. Разработана методика количественного определения а-ориентированных кристаллитов на поверхности  $\text{YBaCuO}$  по данным СЭМ, позволяющая объективно оценить целесообразность дальнейшего утолщения пленок.
2. Обнаружено образование нанопор в ВТСП-пленках с толщиной, превышающей 2-3 мкм. Впервые дано объяснение их появления через неконформное диффузионное заполнение участков с большим аспектным отношением, образующихся между соседними а-ориентированными кристаллитами.

### **Практическая значимость**

В результате работы разработан подход к повышению критического тока ВТСП-лент второго поколения путем введения прослоек  $\text{Y}_2\text{O}_3$  в матрицу сверхпроводящего слоя  $\text{YBaCuO}$ . Этот подход апробирован в методе МOCVD, однако может быть использован также и в других методах нанесения слоя ВТСП (PLD, растворных методах). Разработанная методика количественной оценки а-ориентированных кристаллитов может также использоваться для анализа других дефектов и частиц на поверхности пленок. Результаты работы используются в лекциях спецкурсов для студентов 6-го курса кафедры неорганической химии химического факультета МГУ «Функциональные материалы» и «Химические методы получения неорганических пленок и покрытий», а также вошли в отчеты по проекту РФФИ 17-03-01298.

## **Положения, выносимые на защиту**

Послойное осаждение толсто пленочных гетероэпитаксиальных композитов  $(\text{YBaCuO}/\text{Y}_2\text{O}_3)^*n$  препятствует росту а-ориентированных кристаллитов фазы  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  и тем самым способствует увеличению критического тока ВТСП-пленок при наращивании их толщины.

## **Личный вклад соискателя**

Автором выполнен синтез, очистка и анализ всех прекурсоров использованных в методе МOCVD. Автор активно участвовал в создании, автоматизации и настройке оригинальной лентопротяжной установки МOCVD. Лично автором выполнены все эксперименты по получению пленок и гетероструктур, обработка и анализ результатов РФА, РЭМ и РСМА, количественный анализ а-ориентированных кристаллитов на поверхности. Автор самостоятельно проводил измерения критического тока методом Superscan и четырехконтактным методом. Измерения критических токов в магнитных полях выполнены сотрудниками МИФИ И. А. Рудневым его коллегами, автор принимал участие в обработке и обсуждении результатов.

## **Публикации и апробация работы**

Материалы диссертации представлены в 3 статьях в реферируемых российских и зарубежных научных журналах, индексируемых в системах Scopus и Web of Science, а также 13 тезисах докладов на российских и международных конференциях.

## **Объем и структура работы**

Диссертационная работа изложена на 144 страницах машинописного текста, иллюстрирована 86 рисунками и 11 таблицами. Список цитируемой литературы содержит 166 наименований. Работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, результатов и их обсуждения, заключения, выводов и списка цитируемой литературы.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

### Введение.

Во введении обоснована актуальность темы представленной работы, сформулирована цель исследования, показана научная новизна и практическая значимость работы.

### Обзор литературы.

В обзоре литературы приведены базовые сведения о свойствах сверхпроводников, способах получения пленок сверхпроводников в составе ВТСП-лент 2-го поколения. Изложены сведения о влиянии различных условий на получение ориентированных пленок ВТСП 2-го поколения. Наиболее детально рассмотрено современное состояние исследований по механизмам влияния различных факторов на ориентацию пленок  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ .

### Экспериментальная часть

*МОСVD пленок  $YBaCuO$*  осуществляли в двух режимах: стационарном и динамическом (в режиме лентопротяжки).

В стационарном режиме пленки осаждали на подложки размером  $1\text{ см}^2$ , закрепленные на подложкодержателе, вращающемся для достижения большей равномерности пленки вокруг своей оси. Целью этих экспериментов была оптимизация состава пленок по критерию величины критического тока ( $I_c$ , 77К, SF) путем изменения соотношения прекурсоров. Также в этом варианте были опробованы все типы подложек и выбраны наиболее стойкие в условиях МОСVD. Температуры осаждения варьировались от 750 до 880°C, при общем давлении ~10 мБар. Температура осаждения принималась равной температуре горячих стенок кварцевого реактора, измеренной термопарой хромель-алюмель.

Синтез в режиме лентопротяжки проводили на лентах длиной от 15 см до 20 м с биаксиальной текстурой буферных слоев, нанесенных на металлическую ленту-основу, для этого использовалась МОСVD-установка лабораторного масштаба. Скорость лентопротяжки составляла 2 мм/с, а число проходов от 1 до 10. В установке поддерживалось давление 3,5 мбар (1,6 мбар  $O_2$  и 1,9 мбар Ar). Скорость подачи прекурсора - 9,6 г/час. Лента-подложка нагревалась в зоне осаждения при контакте с горячим столиком, разогретым до 950-1100°C. Для образцов с промежуточными слоями  $Y_2O_3$

осаждение последних проводили при температуре 800°C, скорости перемотки ленты -10 мм/с и скорости подачи прекурсора  $Y(thd)_3$  - 3,2 г/час.

Исходными веществами (летучими прекурсорами) были диваллоилметанаты:  $Y(thd)_3$ ,  $Cu(thd)_2$ ,  $Ba(thd)_2tetraglyme$ . Все компоненты смешивали в виде порошков и прессовали в таблетку, которую помещали в дозирующее устройство, стачивающее порошок прекурсоров в испаритель, нагретый до 335°C. Пары прекурсоров из испарителя поступали по нагретым линиям в зону осаждения. Поверх ВТСП-слоя магнетронным методом наносили защитный слой серебра, после чего проводили окислительный отжиг образцов при 450°C и атмосферном давлении с дополнительной подачей кислорода в течение 2 часов и последующим медленным охлаждением.

### ***Методы анализа.***

**Рентгеновская дифракция** Определение фазового состава и текстурные исследования пленок проводили на дифрактометрах Rigaku D/MAX 2500 и Rigaku SmartLab с монохроматором Ge (220)×2 на первичном пучке с использованием Cu-K $\alpha$  излучения. Съемка дифрактограмм проводилась в геометрии Брэгга-Брентано (Rigaku D/MAX), либо параллельного пучка (Rigaku SmartLab). Съемку в режиме  $\theta$ -2 $\theta$  сканирования проводили с шагом 0,02°.

**СЭМ и РСМА.** Сканирующую электронную микроскопия (СЭМ) осуществляли на приборах JEOL и LEO Supra 50 VP (LEO, Германия) с увеличением до 200000 и возможностью рентгеноспектрального микроанализа (РСМА). Количественные данные о содержании элементов в образцах были получены посредством обсчета полученных спектров по процедуре ZAF-коррекции.

**АСМ.** Изучение морфологии и шероховатости пленок проводили методом атомно-силовой микроскопии на сканирующем зондовом микроскопе NT-MDT NTEGRA Aura (NT-MDT, Россия) в полуконтактном режиме на воздухе при комнатной температуре. Использовались кремниевые зонды производства MikroMasch.

**ПЭМ и ПРЭМ.** Приготовление поперечных срезов пленок и гетероструктур проводили с помощью фокусированного ионного пучка (ФИП) Ga $^+$  в электронно-ионном микроскопе HeliosNanoLab™ 600i (FEI, США). Для предотвращения повреждений поверхности образца

перед началом стандартной пробоподготовки на поверхность пленки напыляли защитный слой платины толщиной около 1.5 мкм. Затем фокусированным ионным пучком с энергией  $\text{Ga}^+ E = 30 \text{ кэВ}$  и током  $I = 6.5 \text{ нА}$  был вырезан тонкий образец, который с помощью манипулятора Omniprobe 200 (Omniprobe, США) непосредственно в камере микроскопа был перенесен и приварен осаждением вольфрама на специальную медную сетку. На последней стадии образцы были последовательно утонены с помощью ФИП при изменении параметров ионного пучка до  $E = 2 \text{ кэВ}$ ,  $I = 28 \text{ пА}$ .

Исследования проводились в ПЭМ/ПРЭМ TITAN 80-300 TEM/STEM (FEI, США) с ускоряющим напряжением 300 кВ, оборудованным корректором сферической аберрации, высокоугловым кольцевым темнопольным детектором (ВУКТПД) (Fischione, США), анализатором характеристических потерь энергии электронов (GIF, Gatan, США) и энергодисперсионным рентгеновским спектрометром (EDAX, США).

#### **Методика определения количества $a$ -ориентированных зерен.**

Для определения поверхностной концентрации  $a$ -ориентированных кристаллитов данные СЭМ обрабатывали с помощью программного обеспечения ImageJ, позволяющего различить зоны с различной яркостью серого цвета после трансформирования исходного изображения в изображение с сочетанием двух контрастных цветов. Используя программу ImageJ, можно выделить участки, занятые  $a$ -ориентированными кристаллитами и определить долю площади поверхности, занятую ими.

#### **Измерение сверхпроводящих свойств индуктивным методом.**

Критическая плотность тока образцов, полученных в стационарной установке, были определены индукционным методом по температурной зависимости магнитной восприимчивости ( $\chi$ ) пленок в интервале 77-100К. Значение температуры сверхпроводящего перехода ( $T_c$ ) принималось равным температуре, при которой начиналось скачкообразное изменение действительной ( $\chi'$ ) и мнимой ( $\chi''$ ) частей магнитной восприимчивости. Плотность критического тока рассчитывалась в приближении модели Бина.

Построение кривой магнитной восприимчивости образцов проводили с использованием вибрационного магнитометра LakeShore

7400 с чувствительностью до 0,1 Э и амплитудой магнитного поля до 3,2-6,4 кЭ.

### **Измерения $j_c$ для различной ориентации магнитного поля.**

Измерение критической плотности тока для различной ориентации магнитного поля относительно плёнки ВТСП проводилось индукционным методом. В отличие от стандартного измерения магнитной восприимчивости, в качестве прямого и компенсирующего датчика поля применялись датчики Холла. Образец, охлаждаемый жидким азотом, помещался в переменное магнитное поле. Ориентация линий магнитного поля относительно образца определялась поворотом внешнего электромагнита. Измерялись зависимости магнитного отклика от амплитуды поля в интервале  $\mu_0 H = 0-1$  Тл при постоянной температуре и частоте. Были измерены зависимости в параллельном и перпендикулярном поле. Критическая плотность тока рассчитывалась с учётом измерений стандартных образцов с известными критическими характеристиками.

### **Измерение сверхпроводящих свойств индукционным методом.**

Для образцов, полученных в стационарной установке были измерены температура перехода в сверхпроводящее состояние и критическая плотность тока индукционным методом. Построение кривой магнитной восприимчивости образцов проводили с использованием вибрационного магнитометра LakeShore 7400 с чувствительностью до 0,1 Э и амплитудой магнитного поля до 3,2-6,4 кЭ. Измерения проводились в интервале температур 77,8 – 95К с использованием криостата с жидким азотом. Для расчета критической температуры и критической плотности тока использовались температурные зависимости мнимой магнитной восприимчивости.

**Измерение критического тока.** В работе были использованы два метода определения критического тока: бесконтактная техника Superscan и 4-контактный метод измерения вольтамперных характеристик.

## Результаты и их обсуждение

### *Оптимизация состава смеси прекурсоров для осаждения пленок YBaCuO методом MOCVD.*

При температуре осаждения в стационарной установке 810°C проводились осаждения пленок на подложки (001)SrTiO<sub>3</sub> из смеси прекурсоров Y(thd)<sub>3</sub>, Ba(thd)<sub>2</sub>tetraglyme, Cu(thd)<sub>2</sub>. Поэтапно варьировалось содержание прекурсоров в смеси и определялась критическая плотность тока для каждого образца (Рис 1).

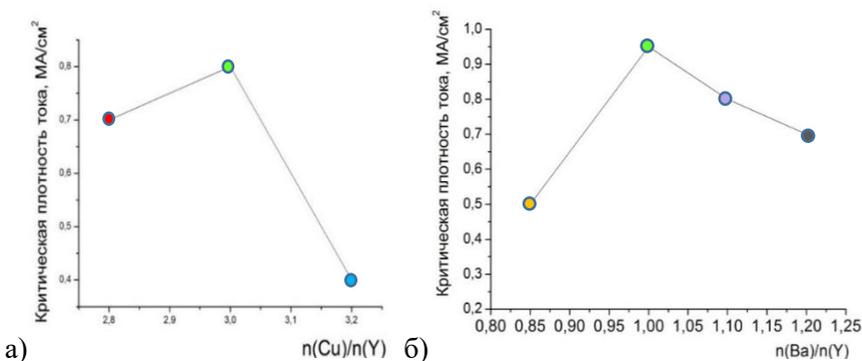


Рис. 1. Критическая плотность тока в пленочных образцах YBaCuO, полученных из смесей прекурсоров с разным содержанием катионных компонентов а) различное соотношение Cu/Y, б) различное соотношение Ba/Y; осаждение на (001)SrTiO<sub>3</sub>.

На монокристаллических подложках (001)SrTiO<sub>3</sub> получены пленки (рис. 1), обладающие высокими характеристиками ( $J_c \approx 1 \text{ MA/cm}^2$ ). Оптимальному составу пленки 1Y - 1Ba - 3Cu соответствовал молярное соотношение прекурсоров в смеси 1Y - 1.18Ba - 1.56 Cu. В дальнейшем использовался именно этот состав смеси прекурсора.

### *Нанесение пленок YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> на подложки с металлической основой в стационарной установке MOCVD.*

MOCVD пленок YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> в стационарных условиях проводили на монокристаллических подложках, имея цель оптимизации состава смеси прекурсоров и рO<sub>2</sub>-Т условий осаждения. При попытках осаждения пленок на подложки с биаксиально-текстурированным завершающим слоем и металлической основой

была апробирована подложка состава 20 нм  $\text{LaMnO}_3$ /30 нм homo-epi  $\text{MgO}$ / 10 нм  $\text{IBAD-MgO}$ /7 нм  $\text{Y}_2\text{O}_3$ /40 нм  $\text{Al}_2\text{O}_3$ /60 мкм хастеллой С276, осаждение проводили, варьируя температуру осаждения.

В ряде экспериментов, при одинаковой температуре осаждения, были получены сильно различающиеся значения критического тока. Микроскопия образцов с низкими значениями тока отчетливо выявила разделение пленки на зерна, разделенные резкими границами (рис. 2б). На снимках АСМ (рис. 2а) металлической подложки, отожженной в условиях, идентичных условиям нанесения пленки, выявляется огрубление границ зерен, говорящее о том, что в сплаве «хастеллой С276» при температуре осаждения пленки происходят зернограницные выделения, что приводит к короблению пленки сверхпроводника и потере сверхпроводящих свойств. В дальнейшем было установлено, что частицы, выделяющиеся на границах зерен сплава принадлежат карбидным фазам, которые формируются в ГЦК-твердом растворе  $\text{Ni}(\text{Mo}, \text{Cr}, \text{W})$ , содержащем углерод ( $\sim 0,01\%$ ), при температуре, отвечающей области пересыщения.

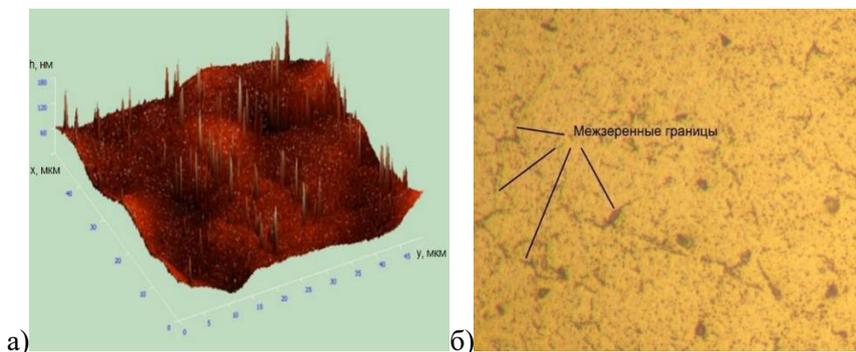


Рис. 2. а) Снимок АСМ подложки, отожженной в условиях осаждения ВТСП при  $820^\circ\text{C}$ . б) Микрофотография поверхности одного из образцов с отсутствием сверхпроводящих свойств.

Поскольку образование карбидов – диффузионный процесс, развивающийся во времени и зависящий от степени переохлаждения, то для сведения к минимуму его проявлений, осаждение пленок следует проводить в как можно более короткое время (т.е. с более высокой скоростью осаждения) и при более высокой температуре. Поэтому последующие осаждения на подложки с металлической основой проводили в лентопротяжной установке, где можно

реализовать малое время экспозиции подложки при высоких температурах (вплоть до 990°C.)

### ***Выбор оптимальной подложки.***

В лентопротяжной установке при температурах 870-930°C были проведены осаждения слоя YBaCuO на 8 различных лент-подложек с острой биаксиальной текстурой завершающего буферного слоя (LaMnO<sub>3</sub> или CeO<sub>2</sub>(Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)) и металлической основой (Ni-суперсплав хастеллой C276 или нержавеющая сталь). Подложки отличались как архитектурой слоев, так и методами, использованными при их получении. Три подложки имели планаризирующий слой Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, полученный методом осаждения из раствора (SDP). Остальные подложки имели планаризирующие слои, полученные по технологии магнетронного напыления.

Выбор оптимальных подложек происходил по критерию величины критического тока нанесенных на них пленок YBaCuO.

На подложках со слоями SDP получены малые значения критического тока, что может быть связано с нанокристаллическим состоянием слоя SDP-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и достаточно большой его толщиной (до 380 нм). Оба этих фактора способствуют снижению теплопроводности подложки в поперечно-слоевом направлении и понижению реальной температуры поверхности по сравнению с другими подложками. В этих экспериментах установлено, что для получения приемлемых значений критического тока температура осаждения на все перечисленные подложки должна быть выше 910°C. Наилучшие значения критического тока были получены на следующих подложках:

тип D) 20 нм LaMnO<sub>3</sub>/30 нм homo-epi MgO/ 10 нм IBAD-MgO/ 7 нм Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/40 нм Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ 100 мкм Нержавеющая сталь,

тип G) 200 нм CeO<sub>2</sub>(Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)/30-50 нм LaMnO<sub>3</sub>/5-7 нм IBAD-MgO/30-50 нм LaMnO<sub>3</sub>/50 нм Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/60 мкм хастеллой,  
которые и были использованы во всех последующих экспериментах.

### ***Оптимизация pO<sub>2</sub>-T условий осаждения в лентопротяжной установке MOCVD.***

Для оптимизации pO<sub>2</sub>-T условий осаждения была проведена серия осадений пленок YBaCuO на подложки D и G. Для подложек типа G использовались температуры осаждения 950, 960 и 990°C, а давление кислорода 0,5, 0,8 и 1,3 мбар. Поверхность пленок,

полученных при всех сочетаниях этих  $pO_2$ - $T$  условий, была изучена методом СЭМ с последующим вычислением доли поверхности, занятой  $a$ -ориентированными кристаллитами. Оптимальная морфология поверхности с минимумом  $a$ -ориентированных кристаллитов наблюдается при  $pO_2 = 0.5$  мбар и  $T=990^\circ\text{C}$ .

Серия более толстых пленок  $YBaCuO$  (1,8 мкм) была получена на подложках D-типа с завершающим слоем  $LaMnO_3$  при температурах осаждения  $945^\circ\text{C}$ ,  $960^\circ\text{C}$  и  $970^\circ\text{C}$ . Для всех этих образцов с использованием СЭМ-изображений и программного пакета ImageJ была определена доля поверхности, занятая  $a$ -ориентированными зернами (рис.3).

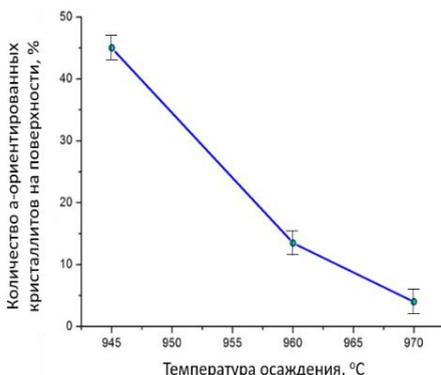


Рис.3. Температурная зависимость доли поверхности, занятой  $a$ -ориентированными зернами.

При увеличении температуры осаждения до  $970^\circ\text{C}$  постепенно улучшается качество пленок  $YBaCuO$ : доля поверхности, занятой  $a$ -ориентированными зернами, уменьшается с 45% до 4,5% (рис.3) и, как показывают измерения методом Superscan, критический ток при этом увеличивается с 225 до 350 А (при ширине лент 12 мм).

### **Осаждение толстых пленок $YBaCuO$ .**

На подложках G проводилось наращивание толщины пленок  $YBaCuO$  путем увеличения числа последовательных циклов нанесения, после чего были измерены критические токи и исследована микроструктура поверхности этих образцов (рис. 4). Видно, что при толщине пленки порядка 1900 нм наклон зависимости  $I_c$  от толщины резко меняется и при дальнейшем утолщении ВТСП-слоя его критический ток прирастает незначительно (рис. 4а), что является

прямым следствием того, что при толщине 1900 нм поверхность пленки практически полностью закрыта а-ориентированными кристаллитами (рис. 4г).

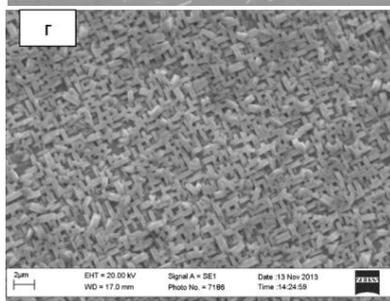
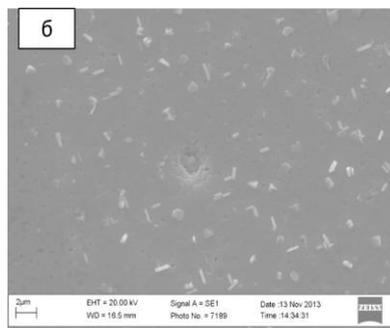
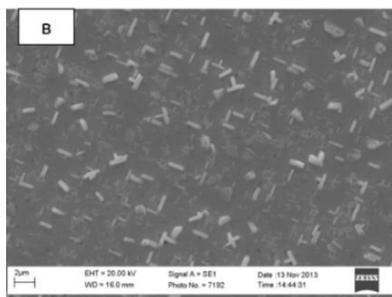
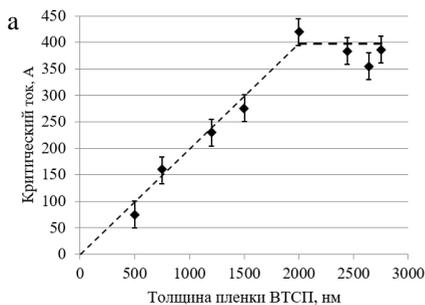


Рис.4. а) Зависимость критического тока от толщины ВТСП-слоя, полученного в 6-ти последовательных циклах МOCVD; б-г - эволюция поверхности ВТСП-слоя при увеличении его толщины (1000, 1500 и 1900 нм, соответственно).

По нашим и литературным данным разрастание поверхностных а-кристаллитов связано с замедлением поверхностной диффузии в растущем слое при понижении температуры поверхности. Можно было бы предположить, что температура поверхности понижается вследствие уменьшения теплопроводности пленки по мере роста ее толщины. Однако, как показывают расчетные и экспериментальные данные [1], поперечная теплопроводность пленок с толщиной не падает, а увеличивается. Причину снижения температуры поверхности с ростом толщины мы видим в повышении ее излучательной способности, резко возрастающей при увеличении шероховатости осаждаемой пленки [2], причем главную роль в повышении шероховатости играют вырастающие перпендикулярно поверхности а-кристаллиты. Т.о. с увеличением толщины процесс развивается

«автокаталитически»: а-кристаллиты увеличивают шероховатость, шероховатость увеличивает излучение подложки, увеличение излучения понижает  $T_{\text{пов}}$  и снижает поверхностную диффузию, что резко усиливает рост а-кристаллитов.

### **Влияние введения слоев $Y_2O_3$ в матрицу $YBaCuO$ .**

При нанесении прослоек оксида иттрия между слоями  $YBaCuO$  стало понятно, что для того, чтобы слой получался достаточно сплошным, необходимо, чтобы толщина  $Y_2O_3$  была не меньше 30 нм. Мы провели послойное осаждение  $YBaCuO$  и прослоек оксида иттрия с такой толщиной на подложке G (терминирующий буферный слой  $CeO_2(Gd_2O_3)$ ) в лентопротяжной установке МOCVD. Сравнение образцов с разным количеством слоев  $YBaCuO / Y_2O_3$  с образцами  $YBaCuO$  без прослоек (на рис. 5) показало, что введение прослоек позволяет в разы снизить количество а-ориентированных кристаллитов с ростом толщины слоя ВТСП (по данным СЭМ и методики анализа изображений по программе ImageJ). По данным РФА этот эффект прослоек также весьма существенный, однако не столь резкий, как по данным СЭМ, поскольку РФА дает представление о доле а-кристаллитов, во всем объеме пленки, тогда как основное негативное влияние а-кристаллиты оказывают именно на поверхности роста пленки.

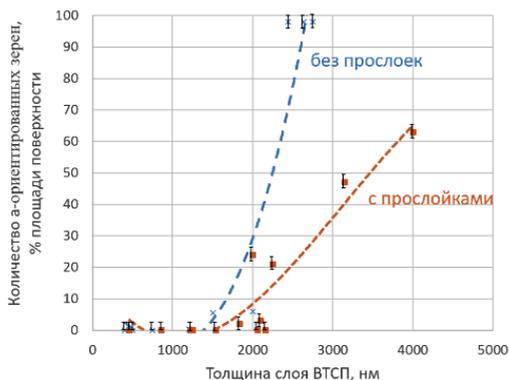
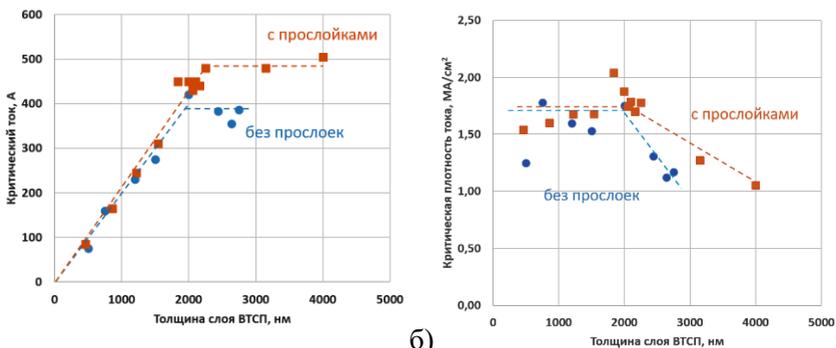


Рис.5. Сравнение доли поверхности, занятой а-ориентированными зернами, в образцах  $YBaCuO$  разной толщины из данных СЭМ. Графики для образцов без прослоек (синим) и с прослойками  $Y_2O_3$  (оранжевым).

Заметное снижение доли а-ориентированных кристаллитов позволило улучшить токнесущую способность данных ВТСП-лент (рис. 6).



а)

б)

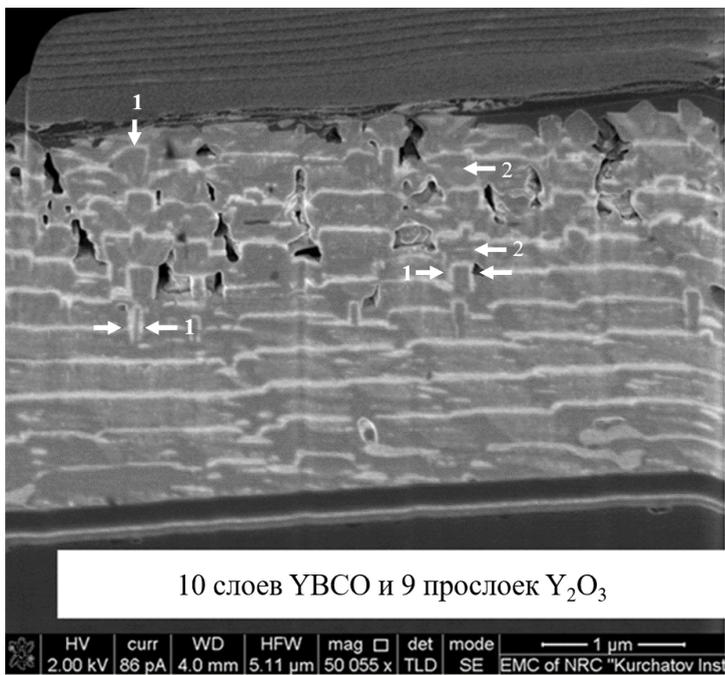
Рис.6. Графики для образцов  $YBaCuO$  (синим) и композитов « $YBaCuO / Y_2O_3$ » (оранжевым). Зависимости от толщины образцов: а) критического тока (в  $A/12$  мм ширины, 77 К,  $SF$ ) и б) плотности критического тока (77 К, собственное поле).

За счет введения прослоек  $Y_2O_3$  достигается увеличение критического тока в пленках на ~25% (при 77 К и собственном поле), а плотность критического тока с прослойками достигла  $2 \text{ MA/cm}^2$  и остается выше  $1 \text{ MA/cm}^2$  (технически важный рубеж) даже при толщине пленки 4 мкм.

### Анализ структуры композитных образцов методом ПЭМ.

Для оценки результативности развиваемого подхода при больших толщинах ВТСП-слоя нами был впервые получен образец гетероструктуры из 10 слоев  $YBaCuO$  и 9 прослоек  $Y_2O_3$  с суммарной толщиной около 4 мкм. Данные ПЭМ поперечного среза показали, что а-ориентированные кристаллиты начинают появляться после толщины 1,5 мкм, а также сами прослойки оксида иттрия получают однородными по толщине и покрывают полностью поверхность пленки (рис.7).

В матрице  $YBaCuO$  хорошо различимы множественные вкрапления наночастиц  $Y_2O_3$ , имеющих преимущественно форму плоских чешуек, вытянутых вдоль плоскости подложки. Эти частицы образуются в результате того, что состав  $YBaCuO$  умышленно обогащен иттриевым компонентом по сравнению со стехиометрией 1:2:3, они должны играть роль центров пиннинга, повышающих устойчивость критического тока сверхпроводника в магнитном поле.



*Рис.7. РЭМ изображение поперечного среза 10-слойного образца  $YBaCuO$  с 9 прослойками  $Y_2O_3$  (светлые полосы). Видны неровности слоев  $Y_2O_3$ , связанные с а - ориентированными кристаллитами (1) и плоские частицы  $Y_2O_3$ , расположенные параллельно поверхности подложки (2).*

На рис.7 и 8а видно, что прослойки оксида иттрия полностью покрывают верхние торцы а-ориентированных кристаллитов и останавливают их рост в направлении перпендикулярном подложке. В то же время следующий слой  $YBaCuO$  растет на поверхности прослойки  $Y_2O_3$  в с-ориентированном состоянии. Схематически эти ориентационные отношения показаны на рис. 8б, поясняющем развиваемый нами подход введения прослоек оксида иттрия для подавления роста а-ориентированных кристаллитов. Отметим, что прямые наблюдения методом ПЭМ, доказывающие эффективность нашего подхода, сделаны впервые.

Начиная с толщины  $\sim 1,5$  мкм в слое композита начинают образовываться поры нанометрового размера, хорошо заметные на рис. 7 и укрупненно выделенные на рис.8в.

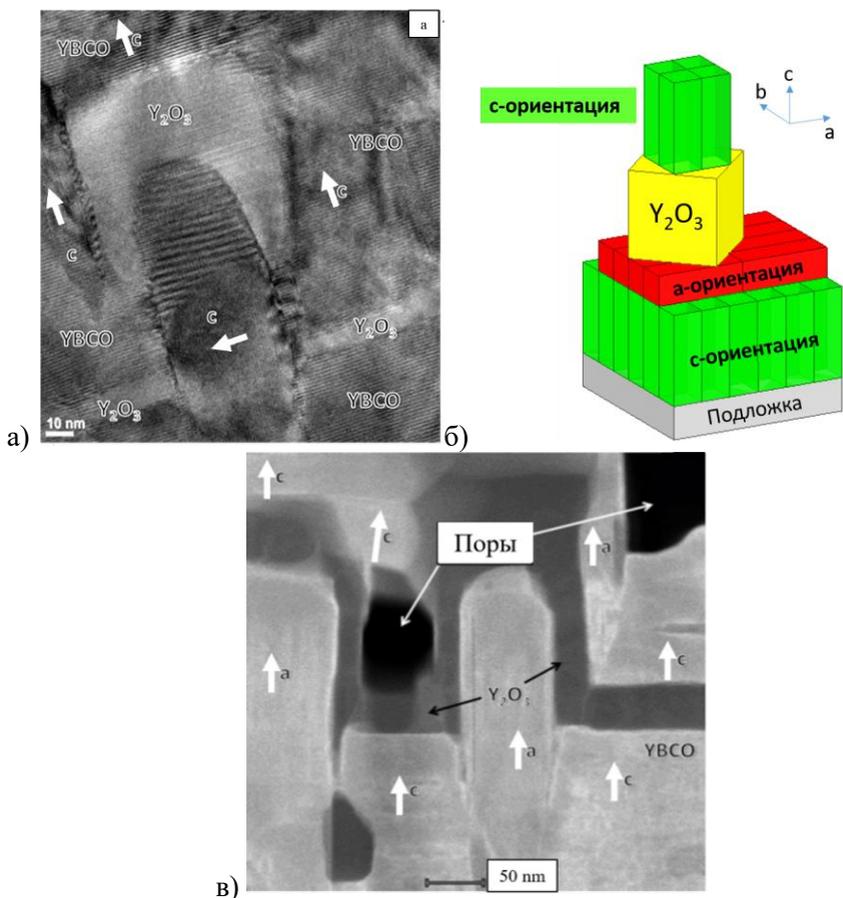


Рис.8. ПЭМ изображения областей с *a*-ориентированными кристаллитами  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  покрытыми слоем  $Y_2O_3$ : показан рост *c*-ориентированной пленки на *a*-ориентированном зерне (*a*); Схема роста *c*-ориентированных кристаллитов на прослойках  $Y_2O_3$  (*б*); Образование пор вблизи *a*-ориентированных кристаллитов (*в*).

Результаты ПЭМ позволяют нам предложить следующий сценарий возникновения нанопор. Заселение поверхности роста *a*-ориентированными кристаллитами заметно меняет как доступность этой поверхности для частиц, находящихся в паре, так и условия поверхностной диффузии. Между стенками соседних *a*-кристаллитов образуются «колодцы» с аспектным отношением  $\geq 2$  (рис. 8в), конформное заполнение которых *c*-ориентированным слоем YBCO

становится затруднительным. Из основ газодинамики и массопереноса известно, что над поверхностью роста пленки образуется диффузионный слой – барьер, который должны преодолеть частицы из газовой фазы, чтобы достичь поверхности. Толщина этого слоя возрастает с уменьшением скорости газового потока и очевидно, что в «колодцах», где скорость потока мала, диффузионный слой имеет наибольшую толщину и оказывает наибольшее сопротивление проникновению компонентов YBCO к поверхности роста. Примечательно, что внутренняя поверхность нанопор в полученных композитах конформно покрыта слоем  $Y_2O_3$ , а в работе [3] на ПЭМ-изображениях наблюдали плотное заполнение пространств между соседними *a*- кристаллитами YBCO оксидом меди, т.е. доставка Y- и Cu- компонентов из пара вполне обеспечивает заполнение нанопор. Можно утверждать с большой определенностью, что недостаток именно барьерного компонента препятствует образованию ВТСП-фазы между соседними *a*- кристаллитами, что можно связать с большой молекулярной массой частиц, поставляющих барьерный компонент, хотя их истинный состав и неизвестен. Таким образом, можно утверждать, что поверхностные *a* - кристаллиты осложняют обе последовательные стадии газофазной эпитаксии YBCO – и поставку питающих веществ к поверхности роста, и поверхностную диффузию вдоль нее, в результате при близком расположении соседних *a* - кристаллитов между ними возникают места, незаполненные фазой YBCO, т.е. нанопоры, понижающие критическую плотность тока сверхпроводящих слоев большой толщины.

### ***Измерения $J_c$ композитных образцов в магнитных полях и при различных температурах.***

Измерения  $J_c$  в магнитных полях проведены для образцов с одинаковой толщиной ВТСП-слоя и различным количеством прослоек оксида иттрия (0, 2, 5) при 77К. Обнаружилось явное увеличение в 1,5-2 раза критической плотности тока в значительном интервале полей с увеличением количества подслоев (рис. 9).

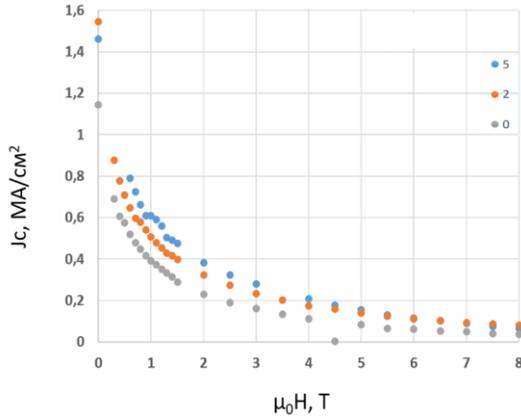


Рис. 9. Полевые зависимости критического тока образцов с разным количеством прослоек  $Y_2O_3$  при направлении поля  $H||ab$  (77 K).

Эти результаты показывают, что пиннинг магнитных вихрей происходит не только на микрочастицах оксида иттрия, образованных в результате избытка этого компонента в пленке, но в большей степени на самих прослойках оксида иттрия. Температурные зависимости критической плотности тока также показали преимущество композитных пленок с прослойками оксида иттрия, нарастающее при понижении температуры (рис.10).

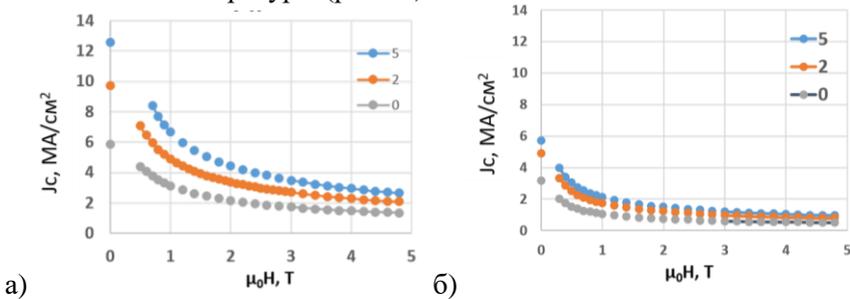


Рис. 10. Зависимость критической плотности тока от величины внешнего магнитного поля ( $H||c$ ) для образцов с различным количеством прослоек (0, 2, 5) при температурах: а) 7K, б) 40K.

## ВЫВОДЫ

1. Впервые доказано, что внедрение эпитаксиальных прослоек оксида иттрия в матрицу  $YBaCuO$  препятствует росту а-ориентированных кристаллитов фазы  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  и способствует увеличению критического тока ВТСП-пленок при наращивании их толщины. Разработана методика количественного определения а-ориентированных кристаллитов на поверхности  $YBaCuO$  по данным СЭМ, позволяющая объективно оценить целесообразность дальнейшего утолщения пленок.
2. Установлены оптимальные (по величине критического тока) условия осаждения гетероструктур  $(YBaCuO/Y_2O_3)_n$  методом МОСVD в режиме лентопротяжки: температура, парциальное давление кислорода, скорость движения ленты, скорость осаждения. В оптимизированных условиях впервые получены слоистые композиты с 10 слоями ВТСП и 9 прослойками оксида иттрия, обладающие критическим током более 400 А/см (77К, SF), что на 25% превышает токнесущую способность аналогичных лент без прослоек  $Y_2O_3$ . Эти показатели достигнуты на длинномерных образцах - лентах с металлической основой длиной до 10 метров, что доказывает возможность применения предложенного подхода в технологии ВТСП-лент второго поколения.
3. Установлено, что введенные прослойки оксида иттрия в сильных магнитных полях и при низких температурах оказывают пиннингующее действие, повышая магнитополевою устойчивость тока сверхпроводимости.
4. Показано, что осаждение ВТСП-слоев на ленты с металлической основой (хастеллой, нержавеющей сталь) следует проводить лишь в режиме лентопротяжки, избегая длительного нагрева, вызывающего зернограничное выделение карбидных фаз в сплавах, сопровождающееся резким снижением критического тока ВТСП-слоя и отпусковой хрупкостью.
5. Обнаружено, что в ВТСП-пленках с толщиной, превышающей 2-3 мкм, ограничивающее влияние на критическую плотность тока оказывают нанопоры, образующиеся в верхних слоях пленок. Впервые возникновение пор объяснено неконформным диффузионным заполнением участков с большим аспектным отношением, образующихся между соседними а-ориентированными кристаллитами.

## СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ

**Научные статьи, опубликованные в журналах Scopus, WoS, RSCI, а также в изданиях, рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности:**

1. Makarevich A.M., **Shchukin A.E.**, Markelov A.V., Samoilenkov S.V., Semyannikov and N P Kuzmina P.P. Low-temperature MOCVD of epitaxial CaF<sub>2</sub> and SrF<sub>2</sub> films. // ECS Transactions , 2009, v. 25, № 8, p. 525-532. Импорт-фактор Scopus – 0.520. (25%)
2. Tsybarenko Dmitry M., Makarevich Artem M., **Shchukin Alexander E.**, Malkerova Irina P., Alikhanyan Andrey S., Kuzmina Natalia P. Structural diversity of volatile mixed ligand complexes of alkaline earth element hexafluoroacetylacetonates with triglyme and related polyglymes. // Polyhedron, 2017, Pergamon Press (United States), v.134, p. 246-256. Импорт-фактор Web of Science – 2.343. (20%)

**В том числе по теме диссертации:**

3. Kaul A.R., Samoilenkov S.V., Amelichev V.A., Blednov A.V., Kamenev A.A., Mankevich A.S., Markelov A.V., Makarevich A.M., **Shchukin A.E.**, Kalitka V.S., Adamenkov A.A., Chepikov V.N., Matveev A.T., Burova L.I., Kuchaev A.I., Vavilov A.P. “MOCVD of buffer and superconducting layers on non-magnetic biaxially textured tape for coated conductor fabrication” // IEEE Trans. on Appl. Superconductivity, 2013, V.23, №3, p. 6601404-6601429. Импорт-фактор Scopus – 1.704. (25%)
4. Харченко А.В., Григорьев А.Н., Ильина Е.Г., Чепиков В.Н., Амеличев В.А., **Щукин А.Е.**, Кауль А.Р. Химическое осаждение биаксиально-текстурированных функциональных слоев YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и LZO для ВТСП-лент второго поколения // Вестник Московского университета, 2019, Серия 2: Химия, издательство Издательский дом МГУ (Москва), том 60, № 6, с. 19-24. Импорт-фактор RSCI – 0.713. (25%)
5. **Shchukin, A. E.**, Kaul, A. R., Vasiliev, A. L., & Rudnev, I. A. Synthesis, structure and superconducting properties of laminated thin film composites of YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-d</sub>/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as components of 2G HTS wires. // Kondensirovannye Sredy I Mezhfaznye Granitsy = Condensed Matter and Interphases, 2021, v.23(1), p.122–139. Импорт-фактор RSCI – 0.452. (90%)

**В журналах, входящих в перечень изданий, рекомендованных ВАК при Минобрнауки России:**

**Shchukin, A. E., Kaul, A. R., Vasiliev, A. L., & Rudnev, I. A.** Synthesis, structure and superconducting properties of laminated thin film composites of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-d}/\text{Y}_2\text{O}_3$  as components of 2G HTS wires. // *Kondensirovannye Sredy I Mezhfaznye Granitsy = Condensed Matter and Interphases*, 2021, v.23(1), p.122–139. Импакт-фактор RSCI – 0.452. (90%)

**Иные публикации:**

1. **Шукин А.Е.** Изучение влияния буферных гетероструктур на свойства сверхпроводящего слоя при производстве ВТСП-проводов второго поколения методами химического осаждения из газовой фазы. // Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2012». Москва, Россия.
2. **Шукин А.Е.** Оптимизация условий получения пленок ВТСП методом химического осаждения из газовой фазы. // Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2013». Москва, Россия.
3. **Шукин А.Е.** Введение подслоев  $\text{Y}_2\text{O}_3$  в процессе получения толстых пленок  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  методом МOCVD. // Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2015». Москва, Россия.
4. Kalitka V., Mankevich A., Martynova I., Amelichev V., Blednov A., Markelov A., Kamenev A., Chepikov V., Makarevich A., **Schukin A.**, Molodyk A., Samoilenkov S., Kaul A. 2G HTS tapes for power applications. // International Conference S4E-2014: Superconductivity for Energy. 2014. Paestum, Salerno, Italy.
5. Kharchenko A., **Schukin A.**, Grigoriev A., Vasiliev A., Kaul A. Residual Carbon Influences on Reel-to-Reel CSD Processes of  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  and  $\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$  Textured Films. // 18th International Symposium on the Reactivity of Solids (ISRS-2014). 2014, Saint-Petersburg, Russia.
6. Chepikov V., Kharchenko A., Amelichev V., **Shchukin A.**, Markelov A., Blednov A., Makarevich A., Samoilenkov S., Kaul A. Tuning of Lattice Mismatch at the Buffer Layer/HTS Interface to Promote c-Oriented  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  Growth for High Current Coated Conductors. //

11th European Conference on Applied Superconductivity, EUCAS 2013. 2013, Genova, Italy.

7. Харченко А.В., Чепиков В.Н., **Шукин А.Е.**, Куимов А.Н., Григорьев А.Н. Диэлектрические тонкие пленки  $\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$  И  $\text{HfO}_2$ : Получение из раствора, свойства и применение в составе сверхпроводящих лент второго поколения(Устный). // IV Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии, Москва, Россия, 2014
8. Харченко А.В., Чепиков В.Н., **Шукин А.Е.**, Григорьев А.Н., Кауль А.Р. Применение озона в технологии получения сверхпроводящих лент второго поколения. // 33 Всероссийский семинар по озону. Озон и другие экологически чистые окислители. Наука и технологии, Москва, Россия, 2014
9. Харченко А.В., Чепиков В.Н., **Шукин А.Е.**, Григорьев А.Н., Самойленков С.В., Кауль А.Р. Разработка растворных и газофазных методов получения сверхпроводящих лент второго поколения. // в сборнике XIX Всероссийская конференция студентов физиков и молодых ученых, Архангельск. 2013.
10. **Schukin A.**, Kharchenko A., Chepikov V., Grigoriev A., Kaul A. Solution-Deposited Biaxially Textured Oxide Films  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  and  $\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$  for 2G HTSC tapes (Устный). // XII International Conference on Nanostructured Materials, Москва, Россия, 2014
11. **Шукин А.Е.**, Солдатенко А.В. Оптимизация условий для газофазного осаждения слоев  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  в составе ВТСП-проводов второго поколения. // XIII Конференция молодых ученых "Актуальные проблемы неорганической химии: перспективные магнитные и электропроводящие материалы", Звенигород, Россия, 14-16 ноября 2014.
12. Бикмухаметов И.И., **Шукин А.Е.** Получение пленок  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  с подслоями  $\text{Y}_2\text{O}_3$  методом МОСVD. // XIII Конференция молодых ученых "Актуальные проблемы неорганической химии: перспективные магнитные и электропроводящие материалы", Звенигород, Россия, 14-16 ноября 2014.
13. **Шукин А.Е.**, Кауль А.Р. Многослойные сверхпроводящие гетероструктуры  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}/\text{Y}_2\text{O}_3$ , полученные методом МОСVD. // Сборник тезисов докладов пятого семинара по проблемам химического осаждения из газовой фазы «Кузнецовские чтения -2020», 2020, стр. 79.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Автор считает своим приятным долгом выразить благодарность тем, без кого данная работа бы не состоялась: своему научному руководителю профессору Андрею Рафаиловичу Каулю, коллективу Лаборатории химии координационных соединений, коллективу компании СуперОкс, зав. лабораторией ИК РАН А.Л. Васильеву, сотруднику МИФИ д.ф.м.н. И.А. Рудневу и его коллективу, преподавательскому коллективу Химического факультета, а также своим родным и близким.

## СПИСОК ЦИТИРОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Murakami Y. et al., Measurement of Out-of-Plane Thermal Conductivity of Epitaxial  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  Thin Films in the Temperature Range from 10 K to 300 K by Photothermal Reflectance // Int. J. Thermophys. 2017, v.38, p.160.
2. Агабабов С. Г., Влияние шероховатости поверхности твердого тела на его радиационные свойства и методы их экспериментального определения // Теплофизика высоких температур, 1968, т.6, в.1, с.78–88.
3. Markelov A.V., Samoilenkov S.V., Akbashev A.R., Vasiliev A.L., Kaul A.R. Control of Orientation of  $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  Films on Substrates With Low Lattice Mismatch Via Seed Layer Formation // IEEE Transactions on Applied Superconductivity, 2011, v.21, iss. 3, pp. 3066-3069.