

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В. ЛОМОНОСОВА
ФАКУЛЬТЕТ НАУК о МАТЕРИАЛАХ

На правах рукописи



Чепиков Всеволод Николаевич

**Длинномерные тонкопленочные нанокompозиты
REBa₂Cu₃O_{7-x} (RE=Y, Gd) с искусственными центрами пиннинга
BaMO₃ (M=Sn, Zr): синтез, структура, токонесущие свойства**

02.00.21 – химия твердого тела

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва – 2017

Работа выполнена на кафедре неорганической химии Химического факультета МГУ имени М.В.Ломоносова и на Факультете наук о материалах МГУ имени М.В.Ломоносова.

**Научный
руководитель**

Кауль Андрей Рафаилович, доктор химических наук профессор

**Официальные
оппоненты**

Михайлова Галина Николаевна, доктор физико-математических наук, профессор, Института общей физики РАН им. А.М. Прохорова, ведущий научный сотрудник

Гусаров Виктор Владимирович, доктор химических наук, профессор, член-корреспондент РАН, Санкт-Петербургский государственный технологический университет, зав. кафедрой физической химии

Черных Игорь Анатольевич, кандидат физико-математических наук, Курчатовский комплекс НБИКС-технологий НИЦ "Курчатовский институт", начальник лаборатории твердотельных структур

Защита диссертации состоится «01» декабря 2017 г. в 16 часов 00 минут на заседании диссертационного совета МГУ.02.09 Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова по адресу: 119991, Москва, Ленинские Горы, дом 1, МГУ, Лабораторный корпус Б (строение 73), Факультет Наук о Материалах, аудитория 235.

E-mail: eremina@inorg.chem.msu.ru

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертаций научной библиотеки МГУ имени М.В. Ломоносова (Ломоносовский просп., д. 27) и на сайте ИАС «ИСТИНА»: <http://istina.msu.ru/dissertations/80690942>

Автореферат разослан «25» октября 2017 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук



Е.А. Еремина

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы: К настоящему времени высокотемпературные сверхпроводники (ВТСП) находятся на пороге внедрения в различные сферы науки и техники. Наилучшие перспективы имеют т. н. ВТСП-ленты второго поколения, состоящие из тонкопленочных покрытий функциональных оксидов, включая сверхпроводящий слой на основе РЗЭ-бариевых купратов, нанесенных на гибкую металлическую ленту-подложку. Эти сверхпроводящие материалы имеют бесспорные преимущества перед традиционными электротехническими материалами при создании мощных кабелей и токоограничителей. Многие применения ВТСП-лент, такие как сверхпроводящие магниты, электромоторы, генераторы, индуктивные накопители энергии предполагают работу в магнитном поле величиной до нескольких Тесла, сильно снижающем критическую плотность тока сверхпроводников второго рода, к которым относятся все ВТСП. Общий подход к повышению токонесущей способности ВТСП в магнитном поле состоит в разработке различных способов закрепления (пиннинга) магнитных вихрей (вихрей Абрикосова) на искусственно создаваемых дефектах (искусственных центрах пиннинга, ИЦП).

Среди предложенных в мировой практике направлений создания ИЦП выделяется введение несверхпроводящих включений второй фазы в матрицу сверхпроводника в процессе ее роста. В работах этого направления рассматриваются различные составы несверхпроводящих фаз, способы их введения, концентрационные эффекты пиннинга. Показано, в частности, что пиннинг, вызываемый включениями некоторых перовскитов, связан с их способностью в определенных условиях роста образовывать нанокolonны, пронизывающие пленку сверхпроводника перпендикулярно ее поверхности. Эти исследования выполняются преимущественно на модельных объектах – пленках ВТСП с ИЦП, нанесенных на монокристаллические оксидные подложки. Сведения же о получении таких пленочных композитов на реальных ВТСП-лентах второго поколения крайне ограничены, а исследования влияния

состава и способа получения на структуру и токонесущие свойства ВТСП-лент с ИЦП имеют высокую актуальность.

Целью данной работы является исследование взаимосвязей между составом, способами и условиями получения, структурой и магнитополевой устойчивостью критического тока тонкопленочных композитов, состоящих из сверхпроводящей матрицы гадолиний-бариевого купрата (GdBaCuO) и иттрий-бариевого купрата (YBaCuO) с нановключениями перовскитов BaSnO₃ и BaZrO₃, в составе ВТСП-лент второго поколения.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

1) Освоение способов получения ВТСП (YBaCuO методом химического осаждения из газовой фазы с использованием металлоорганических прекурсоров (MOCVD) и GdBaCuO методом импульсного лазерного осаждения (PLD)) в виде длинномерных тонкопленочных образцов на металлических лентах-подложках, покрытых буферными слоями;

2) Синтез пленок YBaCuO (MOCVD) и GdBaCuO (PLD) с включениями BaSnO₃ и BaZrO₃ с варьируемыми содержанием добавок и скоростью роста;

3) Анализ химического и фазового состава полученных композитов, их текстуры, а также морфологии матрицы и получаемых частиц включений;

4) Измерение значений критических токов в различных по величине и направлению относительно поверхности ленты магнитных полях и при различных температурах;

5) Анализ взаимосвязи состава композитов и условий их получения с их структурой и токонесущими свойствами.

Научная новизна может быть сформулирована в виде следующих положений, выносимых на защиту:

1) Для материалов на лентах впервые продемонстрирован полукогерентный рост сверхпроводящей матрицы и перовскитных включений всех рассмотренных составов в обоих методах синтеза (MOCVD и PLD.) Полукогерентный рост обуславливает биаксиальную текстуру включений и их упругую деформацию, проявляющуюся в уменьшении параметров

элементарной ячейки (ЭЯ) включений (а в случае BaZrO_3 также в сокращении длин связей Zr-O по данным XANES), и вызывающую ответную деформацию противоположного знака в сверхпроводящей матрице.

2) Впервые методом PLD получены пленки ВТСП с ИЦП в форме наноколонн при скорости роста 375 нм/мин, такие наноколонны эффективны как центры пиннинга перпендикулярного магнитного поля. Впервые предложен механизм, объясняющий наклон наноколонн относительно решетки ВТСП. При более высокой скорости роста колончатая форма ИЦП сохраняется, однако снижается плотность критического тока. Максимальная скорость роста пленок ВТСП-композитов с эффективными колончатыми ИЦП методом МOCVD значительно ниже (около 100 нм/мин).

3) Впервые показано, что в нанокompозитах с матрицей GdBaCuO выше 50 К в качестве ИЦП BaSnO_3 более эффективен, чем BaZrO_3 , тогда как ниже этой температуры наблюдается обратное соотношение.

4) Впервые синтезированы методом МOCVD и изучены пленки YBaCuO , содержащие нановключения BaSnO_3 . Обнаружено, что вне зависимости от метода синтеза BaSnO_3 склонен формировать в композитах бóльшие по диаметру наноколонны (≈ 8 нм), чем BaZrO_3 (≈ 5 нм).

5) Впервые показано, что введение BaZrO_3 в YBaCuO и GdBaCuO влечет за собой снижение тенденции к кристаллизации ВТСП с нежелательной a -ориентацией, это открывает возможность получения более толстых пленок нанокompозитов без снижения критической плотности тока.

Практическая значимость данной работы заключается в нахождении способа повышения критической плотности тока для образцов ВТСП, предназначенных для работы в условиях внешнего магнитного поля. При этом уточнены способы синтеза, в частности, произведен выбор прекурсора для МOCVD оловосодержащих соединений, а также выбраны оптимальные скорости роста нанокompозитов на основе YBaCuO . В части работы, посвященной импульсному лазерному осаждению GdBaCuO , выявлены условия получения сверхпроводящих лент с повышенной устойчивостью криттока к

магнитному полю (превышение критического тока легированного образца над нелегированным при 20 К и 1-5 Тл составляет около 50%) в полупромышленном масштабе.

Личный вклад автора. Автором выполнен синтез образцов – пленок ВТСП (YBaCuO, GdBaCuO) и нанокompозитов на их основе с BaZrO₃ и BaSnO₃ методами MOCVD и PLD в режимах лентопротяжки, а также буферных слоев на металлических лентах, впоследствии использованных для получения тонкопленочных ВТСП-композитов, нанесение защитных слоев серебра и окислительный отжиг образцов. Автор активно участвовал в модернизации MOCVD-установки для осаждения тонкопленочных ВТСП-композитов, позволившей гибко варьировать соотношение между прекурсорами ВТСП и перовскита непосредственно в ходе эксперимента.

Автор самостоятельно проводил съемку части рентгеновских дифрактограмм, анализ всех дифрактограмм, обработку и анализ результатов РЭМ и РСМА. Автор участвовал в обработке результатов ПЭМ и в съемке спектров EXAFS и XANES на синхротроне ESRF (Гренобль, Франция).

Самостоятельно выполнено измерение критической плотности тока по захвату (установка «Суперскан») и экранированию (установка «TapeStar») магнитного потока, а также части вольтамперных характеристик при определении критической плотности тока 4-контактным методом (в т.ч. в магнитных полях).

Публикация и апробация работы. Материалы диссертации представлены в 3 статьях в реферируемых зарубежных научных журналах, индексируемых в системах Scopus и Web of Science, и 8 тезисах докладов на российских и международных конференциях.

Объем и структура работы. Диссертационная работа изложена на 124 страницах машинописного текста, иллюстрирована 59 рисунками и 6 таблицами. Список цитируемой литературы содержит 104 наименования. Работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, результатов и их обсуждения, 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 способах получения пленок сверхпроводников в составе ВТСП-лент 2-го поколения. Изложены необходимые сведения по физике сверхпроводников второго рода и описано влияние внешнего магнитного поля на их токонесущие свойства при возникновении и движении вихрей Абрикосова. Описано усиление пиннинга за счет радиационных дефектов, декорирования поверхности подложки и введения добавок несверхпроводящей фазы. Наиболее детально рассмотрено современное состояние исследований пленок ВТСП с включениями различных перовскитов, в том числе сведения о влиянии морфологии ИЦП на эффективность пиннинга.

Экспериментальная часть

В работе использованы два метода синтеза пленок: PLD применительно к $GdBaCuO$ и MOCVD применительно к $YBaCuO$. Поскольку ВТСП-ленты в высоких магнитных полях часто используются ниже температуры кипения жидкого азота, в данной работе свойства полученных образцов изучены при $T=4, 20, 50$ и 65 К, а не только 77 К.

PLD пленок $GdBaCuO$ с включениями $BaSnO_3$ и $BaZrO_3$.

Пленки $GdBaCuO$ получали на полупромышленной установке PLD с эксимерным лазером Coherent Leep 130C (Xe-Cl, 308 нм, $f=100-200$ Гц, энергия импульса 695-730 мДж). Осаждение осуществляли на движущуюся ленту-подложку (шириной 12 мм) из сплава хастеллой С276, покрытую буферными слоями $CeO_2/LaMnO_3/MgO/a-Y_2O_3/a-Al_2O_3/хастеллой$. Двуосная текстура формировалась в слое MgO в процессе его магнетронного осаждения, сопровождаемого облучением пучком ионов Ar^+ (технология IBAD).

Скорость движения ленты составляла 30-60 м/ч, при каждом проходе через установку лента 5-кратно попадала в зону осаждения. При этом толщина полученной пленки регулировалась числом проходов (3 или 5) и составляла 1-1,5 мкм. Осаждение проводили при 1070°C на нагревателе ленты и давлении чистого кислорода 50-70 Па. Мишень представляла собой диск диаметром 300 мм из смеси оксидов гадолиния, меди и бария с 10% недостатком бария относительно состава $GdBa_2Cu_3O_7$. При напылении нанокмполитов мишень также содержала равномерно распределенные добавки $BaZrO_3$ или $BaSnO_3$.

После осаждения слоя ВТСП на ленту наносили магнетронным способом защитный слой серебра (2 мкм), после чего проводили окислительный отжиг для перевода $GdBaCuO$ из тетрагональной фазы в орторомбическую.

МОСVD пленок $YBaCuO$ с включениями $BaSnO_3$ и $BaZrO_3$.

Синтез проводили в лентопротяжной МОСVD-установке лабораторного масштаба. Скорость лентопротяжки изменяли в интервале 3,6-14,4 м/ч, а число проходов от 3 до 5 для получения пленок толщиной 1-1,5 мкм. В установке поддерживалось давление 3,5 мбар (1 мбар O_2 и 2,5 мбар Ar). Лента-подложка нагревалась в зоне осаждения при контакте с горячим столиком, разогретым до 930-1000°C. Исходными веществами (летучими прекурсорами) были дипивалоилметанаты: $Y(thd)_3$, $Cu(thd)_2$, $Ba(thd)_2 \cdot diglyme$, $Zr(thd)_4$ и $Sn(CH_3COO)_2$, значительно проще синтезируемый, чем дипивалоилметанат олова. Все компоненты смешивали в виде порошков и прессовали в таблетку, которую помещали в дозирующее устройство, стачивающее порошок прекурсоров в испаритель, нагретый до 350°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.

Методы анализа

Рентгеновская дифракция. Фазовый анализ и текстурные исследования проводили с использованием 5-кружного дифрактометра Rigaku SmartLab в геометрии параллельного пучка и германиевого монохроматора (излучение

CuK α 1). Применялись режимы $2\Theta/\omega$ -, ω -, ϕ -сканирования и геометрии скользящего пучка.

РЭМ и РСМА. Растровая электронная микроскопия осуществлялась на микроскопе Carl Zeiss Evo 50 с приставкой для энергодисперсионного рентгено-локального элементного анализа фирмы IXRF-systems.

Масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой применялась для градуировки метода РСМА и осуществлялась на масс-спектрометре Perkin-Elmer ELAN DRC-II. Пробоподготовка включала растворение ВТСП-слоя образцов в азотной кислоте и разбавление растворов до адекватно воспринимаемых прибором концентраций.

Просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения проводилась на микроскопе Titan с полевой эмиссией и ускоряющим напряжением 300 кВ. Для подготовки образцов к исследованию применяли стандартную методику поперечной резки пленок сфокусированным ионным пучком на дуолучевом микроскопе Helios Nano Lab 600.

Спектроскопия EXAFS и XANES. Исследование тонкой структуры спектров рентгеновского поглощения проводили около краев поглощения меди, циркония и олова, регистрируя флуоресценцию образцов при помощи детектора CANBERRA. Обработку спектров, включая их Фурье-преобразование, осуществляли с помощью специализированного ПО Viper. Исследования проводились на линии BM-23 в Европейском центре синхротронного излучения (Гренобль, Франция).

Измерение критических токов (I_c). Выбор репрезентативных участков осуществлялся путем анализа распределения I_c по длине ленты на основе данных о захвате магнитного потока (установка “Суперскан”) и данных об экранировании магнитного поля (установка Tapestar). Транспортные измерения I_c при 77 и 65 К в полях 0-8 Тл проводились 4-контактным методом с использованием критерия 1 мкВ/см. Для припаивания контактов и лучшей стабилизации на образцы поверх слоя серебра гальванически осаждали слой меди толщиной 20 мкм. При 4-77 К критические токи в полях 0-14 Тл

определяли путем анализа петель гистерезиса намагниченности (полученных при помощи вибрационного магнетометра), используя модель Бина.

Результаты и их обсуждение

Синтез и элементный состав нанокomпозитов REBCO-BaMO₃ (RE=Y, Gd, M=Zr, Sn)

Композиты GdBaCuO-BaSnO₃/BaZrO₃ синтезировали методом PLD, используя мишени, содержащие 2% масс. (5% мол.) BaZrO₃ или 3, 5 или 7% масс. (6.7, 10.8, 14.8% мол.) BaSnO₃. При этом, по данным PCMA, в состав пленок входило 6% мольных BaZrO₃ или 6, 12 или 18% мол. BaSnO₃

Композиты YBaCuO-BaSnO₃/BaZrO₃ были синтезированы методом MOCVD. Исходное соотношение между летучими прекурсорами учитывало инконгруэнтность процесса и необходимость некоторого смещения состава ВТСП-слоя в сторону недостатка Ba относительно катионной стехиометрии 1:2:3.

Введение BaZrO₃ успешно осуществлялось двумя способами: 1) к таблетке смеси прекурсоров добавлялось требуемое количество Zr(thd)₄ и эквимольное ему дополнительное количество Ba(thd)₂*tetraglyme; 2) использовались 2 таблетки прекурсоров: стандартного состава для ВТСП и для вводимой добавки Ba(thd)₂*tetraglyme и Zr(thd)₄ в соотношении 1:1. При синтезе по второму способу соотношение между матрицей ВТСП и перовскитным включением варьировали, регулируя скорости подачи материала двух разных таблеток в испаритель.

При введении BaSnO₃ предпринимались попытки использовать оба этих подхода, аналогично введению циркония. Однако, олово обнаруживалось в полученной пленке только при использовании единой таблетки, включающей все прекурсоры. Мы связываем это с невысокой летучестью ацетата олова (2+) и обменно-лигандным взаимодействием прекурсоров при сублимации. Вполне возможно, что при смешении и совместном испарении прекурсоров образуется дипивалоилметанат олова или смешанно-лигандный комплекс, обладающий

большой летучестью, чем ацетат, либо большей устойчивостью в процессе испарения и транспортировки по горячим линиям.

Анализ текстуры нанокompозитов $REBaCuO-BaMO_3$ ($RE=Y, Gd, M=Zr, Sn$). Влияние перовскитной добавки на содержание a -ориентированных зерен матрицы

Было показано, что введение до 18% мольных $BaSnO_3$ не мешает ВТСП сохранять двуосную текстуру (Рис. 1), то же самое относится к введению $BaZrO_3$ в количестве 6% мольных. Также было выявлено, что сами нановключения растут в двуосно-текстурированном состоянии, будучи эпитаксиально связанными с ВТСП: $(001)BaSn(Zr)O_3||[(001)GdBa_2Cu_3O_7; [100]BaSn(Zr)O_3]||[100]GdBa_2Cu_3O_7$ (Рис. 1). При этом текстура $BaSnO_3$ и $BaZrO_3$ в обоих направлениях отличается меньшей остротой в сравнении с текстурой ВТСП: при ϕ -сканировании рефлекса $(101) BaMO_3$ ПШПВ составляет 4.5° вместо $2^\circ-3^\circ$ для $(103) GdBaCuO$ и $2^\circ-2.5^\circ$ для ω -сканирования $(002) BaMO_3$ вместо $1^\circ-1.5^\circ$ для $(005) GdBaCuO$. Композиты на основе $YBaCuO$, содержащие до 20% $BaZrO_3$ и до 10% мол. $BaSnO_3$ ведут себя аналогично.

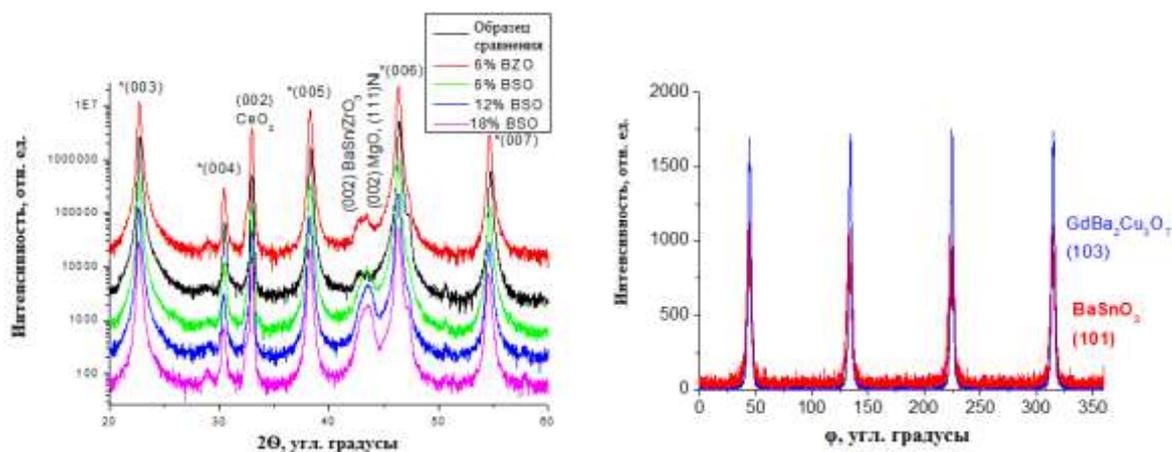


Рис. 1. РФА пленок $GdBaCuO$, содержащих разное количество $BaSnO_3$ (слева), результаты ϕ -сканирования для рефлексов $(103) GdBaCuO$ и $(101) BaSnO_3$ (справа)

Мы обнаружили снижение тенденции к росту a -ориентированных зерен матриц как $GdBaCuO$, так и $YBaCuO$ при добавлении $BaZrO_3$, что видно из рис. 2. Хотя механизм влияния $BaZrO_3$ на рост a -зерен ВТСП в точности не

установлен, мы полагаем, что этот результат обусловлен влиянием механических напряжений, возникающих в *c*-ориентированной матрице нанокompозита вокруг включений, поскольку сам *c*-ориентированный слой REBaCuO является наилучшим темплейтом для роста *a*-ориентированных зерен. Отсутствие аналогичного явления в случае BaSnO₃ объясняется меньшим рассогласованием параметров решетки BaSnO₃ с ВТСП, приводящим к меньшей деформации решетки ВТСП.

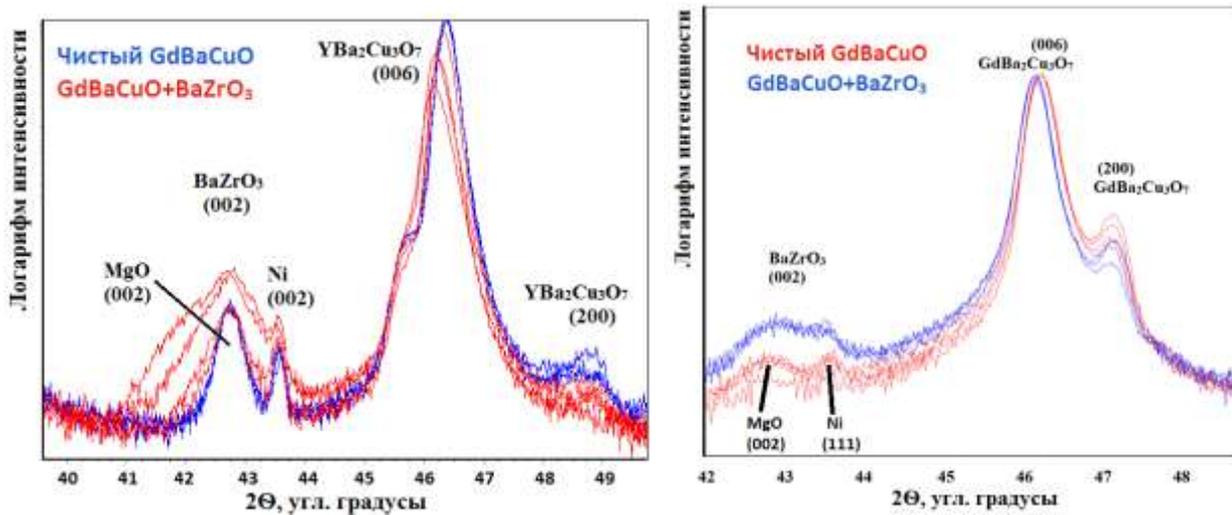


Рис. 2. РФА пленок YBaCuO и YBaCuO-BaZrO₃ (слева), а также GdBaCuO и GdBaCuO-BaZrO₃ (справа)

Анализ микроструктуры нанокompозитов REBaCuO-BaMO₃ (RE=Y, Gd, M=Zr, Sn)

Согласно ПЭМ высокого разрешения, в полученных методом PLD нанокompозитах GdBaCuO/BaSnO₃(BaZrO₃) включения образуют наноколонны, вытянутые вдоль оси *c* GdBaCuO (рис.3). Их длина составляет, как минимум, десятки нм, однако их извилистость, приводит к выходу из анализируемой плоскости сечения образца и не позволяет достоверно установить, являются ли они непрерывными по всей толщине пленки от подложки до поверхности образца. Диаметр наноколонн составляет около 5 нм для BaZrO₃ и около 8 нм для BaSnO₃, близкое соотношение между диаметрами наноколонн из этих составов наблюдалось в [1]. При этом контраст, наблюдающийся на снимке близлежащей к границе с включением области сверхпроводника диаметром

около 20 нм, говорит о деформации этих областей под действием топоаксиальных напряжений.

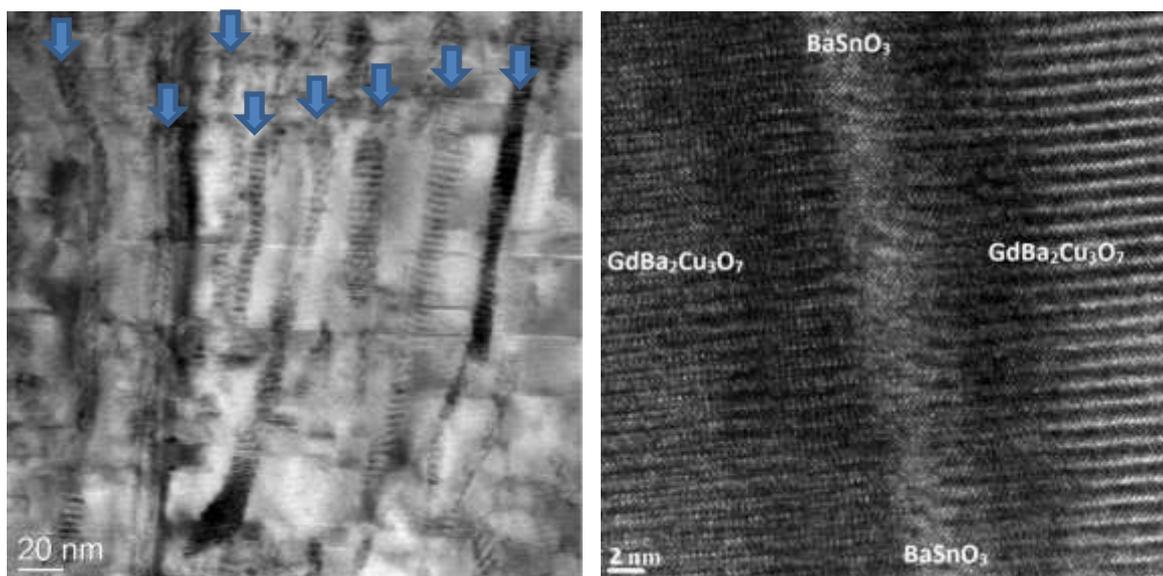


Рис. 3. ПЭМ ВР $GdBaCuO + 6\%$ мол $BaSnO_3$, стрелками отмечены нанокolonны $BaSnO_3$

Анализ результатов ПЭМ большой серии образцов показал, что диаметр и форма нанокolonн от содержания $BaSnO_3$ в образце не зависят, а их концентрация в площади поперечного среза образца нарастает по мере увеличения содержания $BaSnO_3$ (Табл. 1), что соответствует наблюдениям [2].

Таблица 1. Влияние состава образцов $GdBaCuO/BaSnO_3(BaZrO_3)$ на концентрацию нанокolonн, T_c и I_c .

Состав	Кол-во включений на 1 мкм^2	T_c , К	I_c , А (77К, 0 Тл)
0% добавок	0	93 ± 1	360
6% $BaZrO_3$	500 ± 100	91 ± 1	120
6% $BaSnO_3$	400 ± 100	92 ± 1	140
12% $BaSnO_3$	700 ± 200	91 ± 1	83
18% $BaSnO_3$	1100 ± 300	88.5 ± 1.5	50

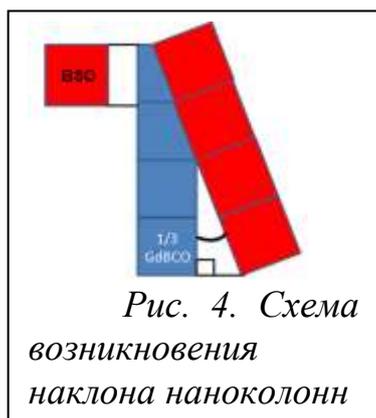


Рис. 4. Схема возникновения наклона нанокolonн

Скорость роста нанокomпозита не оказывает влияния на форму включений в диапазоне опробованных скоростей от 375 нм/мин до 750 нм/мин.

На ПЭМ ВР наблюдается наклон нанокolonн около 7° относительно c -оси $GdBaCuO$, это мы объясняем тем, что энергетически выгодный когерентный рост

включений в матрице для продолжения кристаллографических плоскостей по обе стороны границы раздела требует разворота друг относительно друга ЭЯ включения и матрицы, отличающихся по параметру (Рис. 4)

В случае нанокompозитов $YBaCuO-BaMO_3$ ($M=Zr, Sn$), полученных методом МOCVD, форма включений $BaSnO_3(BaZrO_3)$ определялась скоростью роста пленок. При 50-100 нм/мин оба материала включений формировали вытянутые в вертикальном направлении нанокolonны. При большей скорости роста (200 нм/мин) включения не имели вытянутости в направлении перпендикулярном пленке. Аналогичное влияние скорости роста на морфологию включений перовскитов описано в [3,4].

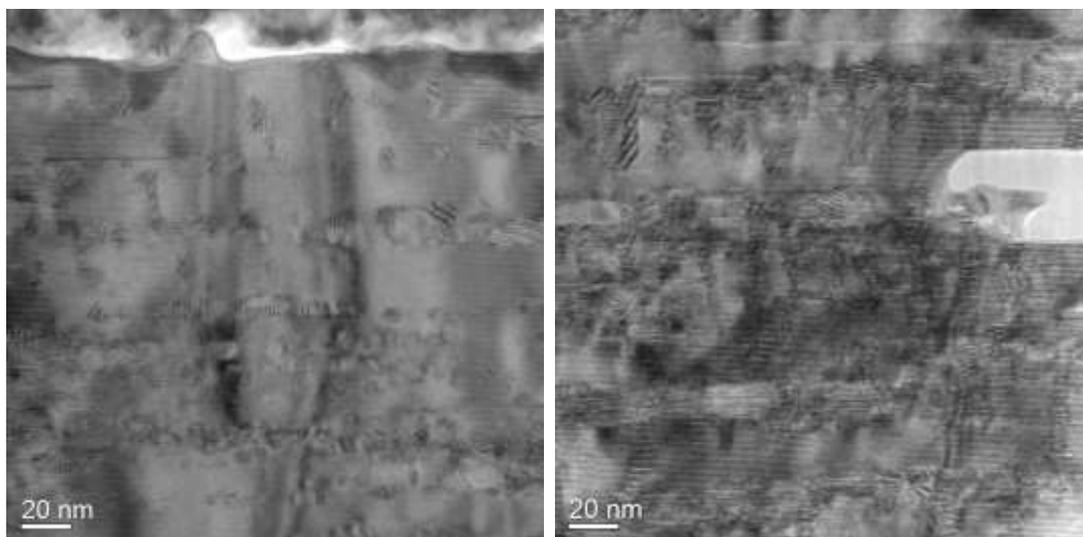


Рис.5. ПЭМ ВР нанокompозитов $YBaCuO-BaZrO_3$, полученных методом МOCVD со скоростью роста 200 нм/мин (слева) и 50 нм/мин (справа).

Анализ напряженно-деформированного состояния нанокompозитов $REBaCuO-BaMO_3$ ($RE=Y, Gd, M=Zr, Sn$)

По мере увеличения содержания добавок, происходит сдвиг пиков (001) ВТСП на РФА в сторону меньших углов, то есть увеличение c -параметра сверхпроводника из-за когерентного сращивания его с перовскитом, утроенная длина ребра элементарной ячейки которого превышает длину ребра ячейки ВТСП вдоль направления c .

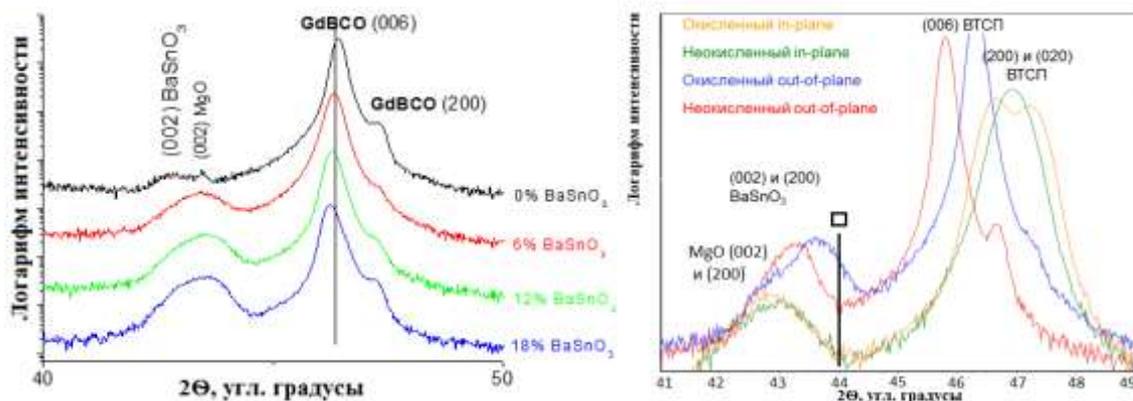


Рис. 6. РФА для образцов $GdBaCuO$ с различным содержанием $BaSnO_3$ (слева) и РФА для окисленного и неокисленного образца $GdBaCuO-6\%BaSnO_3$: съемка для систем вертикальных и горизонтальных плоскостей (справа), □-положение пика (002) $BaSnO_3$, согласно JCPDS 15-0780

Деформация ВТСП-матрицы вблизи включений и деформация включений противоположного знака возникают в процессе осаждения нанокompозитов. Во время окислительного отжига при более низкой температуре c -параметр ВТСП-матрицы сильно уменьшается, тогда как параметр ЭЯ включений $BaSnO_3(BaZrO_3)$ сам по себе не должен изменяться, это приводит к еще большей взаимной деформации на границе фаз. В результате окисленные образцы нанокompозита ВТСП-ИЦП содержат сжатые в вертикальном направлении частицы перовскита, окруженные ВТСП-матрицей, подвергающейся в области контакта деформации растяжения (рис. 6). Аналогичная картина наблюдалась ранее [5,6] на образцах нанокompозитов $YBaCuO-BaZrO_3/VaCeO_3$, полученных на поверхности монокристалла $SrTiO_3$. При этом как в нашей работе, так и в [5,6], заметных деформаций матрицы и включений вдоль подложки, следующих из модели упругого поведения вещества, достоверно обнаружено не было.

При детальном измерении параметров ЭЯ нами обнаружено, что ячейка $BaSnO_3$ по всем направлениям оказывается увеличенной относительно размеров из порошковой базы данных, в то время как полукогерентное сращивание с ВТСП должно приводить к ее уменьшению. Для $BaZrO_3$ такого явления не наблюдается. Мы объясняем это возникновением кислородных вакансий в $BaSnO_3$ и переходом части олова в $Sn(+2)$, что невозможно в

BaZrO₃. Альтернативным механизмом, обеспечивающим образование кислородных вакансий, может служить замещение Sn⁴⁺ на ион меньшего заряда (Y³⁺, Gd³⁺ или, что менее вероятно, Cu²⁺ или Cu³⁺).

Дополнительно для исследования напряженно-деформированного состояния включений в составе нанокompозита YBaCuO-BaZrO₃ использовался метод XANES края поглощения циркония. Мы обнаружили отличия полученного спектра от спектра порошкового BaZrO₃: положение максимумов на Фурье-преобразовании спектра смещено влево (рис. 7), что показывает уменьшение длины связей между атомами циркония и его ближайшими соседями первого, второго и третьего порядков. Такое уменьшение связано с деформацией сжатия BaZrO₃ под действием эпитаксиальных напряжений от ВТСП. Наиболее заметно укорочение связей Zr-O, что говорит о деформации сжатия октаэдров ZrO₆.

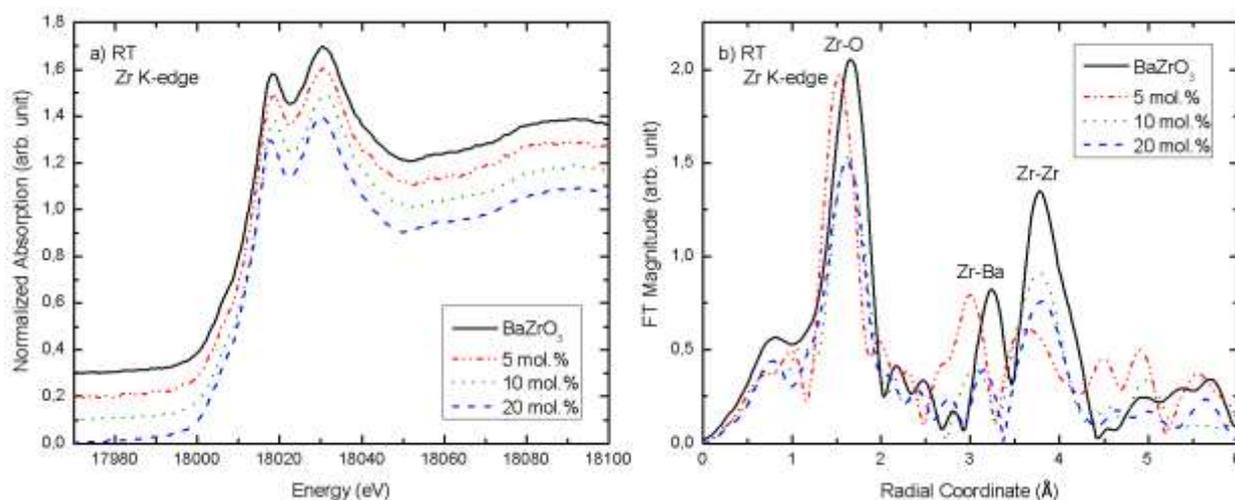


Рис. 7. XANES: тонкая структура края поглощения циркония (слева) и ее Фурье-преобразование (справа).

Можно видеть, что наиболее сильное уменьшение длин связей Zr-O (по сравнению с порошком BaZrO₃) наблюдается для образцов, содержащих 5% этой добавки. В образцах с 10 и 20% BaZrO₃ длины связей Zr-O и Zr-Zr снова увеличиваются и приближаются к значениям в порошковом BaZrO₃. Вероятно, по мере увеличения содержания BaZrO₃ механизм деформации этой фазы под сдавливающим влиянием ВТСП-матрицы изменяется на механизм согласованного коллективного наклона и скручивания октаэдров ZrO₆,

известного для искаженных перовскитов с фактором толерантности <1 [7]. При этом деформация решетки матрицы ВТСП-фазы усиливается при увеличении содержания включений вплоть до 20%, что следует из значений c -параметра, рассчитанного по рентгеновским данным.

Сверхпроводящие свойства нанокмозитов GdBaCuO-BaSnO₃(BaZrO₃), полученных методом PLD

Введение как BaSnO₃, так и BaZrO₃ приводит к снижению критической температуры по сравнению с нелегированным образцом GdBaCuO, причем снижение T_c увеличивается по мере роста концентрации добавки. BaZrO₃ дает большее снижение T_c по сравнению с BaSnO₃ той же концентрации. J_c в собственном поле при 77 К ведет себя аналогично T_c .

При этом измерения плотности критического тока j_c во внешних магнитных полях дают более сложную картину. При рассмотрении образцов, полученных в идентичных условиях, все легированные образцы имеют j_c ниже, чем у образца сравнения. Важно, что образец, полученный при сниженной в 2 раза относительно стандартной скорости роста, имеет j_c на 10% больше нелегированного при 1-3 Тл $B||c$, 77К (рис. 8). Значения лифт-факторов ($Lf = I_c^{B \neq 0} / I_c^{SF}$) при $B||c$ оказываются всегда выше для легированных образцов, чем для нелегированных. Для $B||ab$ лифт-факторы не изменяются при легировании. Из этого следует сделать вывод, что, с одной стороны, закрепление магнитных вихрей перпендикулярного поля при введении добавок BaSnO₃ или BaZrO₃ действительно улучшается (что согласуется с морфологией включений – вытянутых вдоль оси c наноколонн), но с другой стороны, эти добавки заметно влияют на свойства матрицы, снижая ее j_c . Последнее обстоятельство связано как со снижением доли сечения, занятого ВТСП-фазой в образце, так и с искажением кристаллической решетки сверхпроводника под действием описанных выше топотаксиальных напряжений.

Снижение скорости роста нанокмозитов значительно повышает критический ток в собственном поле: на 45% при снижении скорости роста с 750 нм/мин до 570 нм/мин и на 79% при снижении скорости до 375 нм/мин;

критические токи во внешних полях также при этом пропорционально возрастают. Так, образец с 6% BaSnO_3 , полученный со скоростью роста 375 нм/мин имеет критическую плотность тока при $B \parallel c$ (77K) выше, чем образец без добавок, а при 1-3 Тл $B \parallel c$ (65K) то же самое относится к образцу, выращенному при 570 нм/мин.

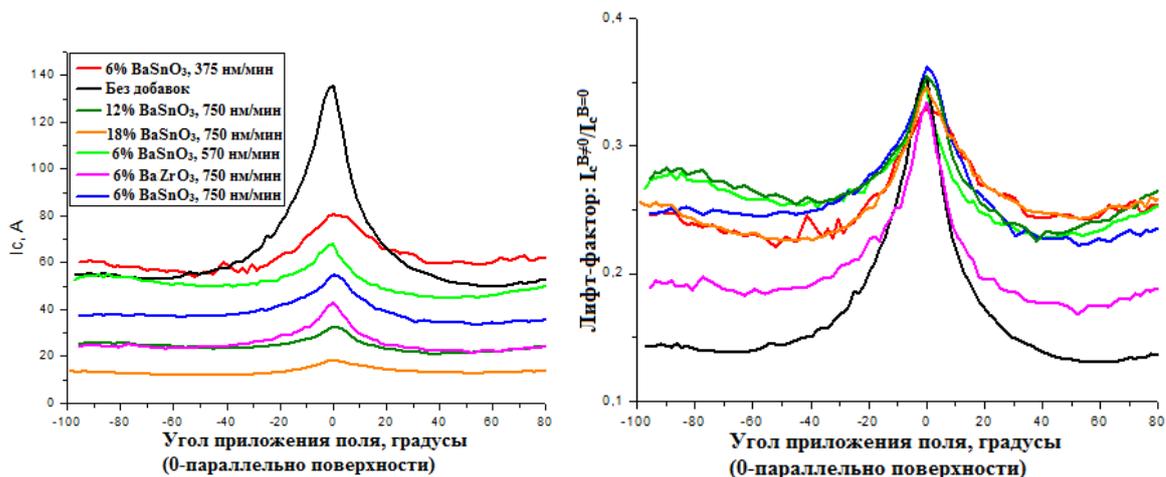


Рис.8. Угловая зависимость критического тока (слева) и лифт-фактора (справа) при $V=1\text{Тл}$, $T=77\text{ К}$ для образцов с различным содержанием BaSnO_3 и BaZrO_3 и различной скоростью роста ВТСП-слоя.

При более низких температурах усиление пиннинга проявляется более заметно и в более широком интервале полей. В частности, при 4,2 К это наблюдается при всех значениях поля от 0 до 8 Тл и эффект достигает 100%

при полях 4-5 Тл в образцах, полученных со скоростью роста вдвое ниже стандартной (рис. 9).

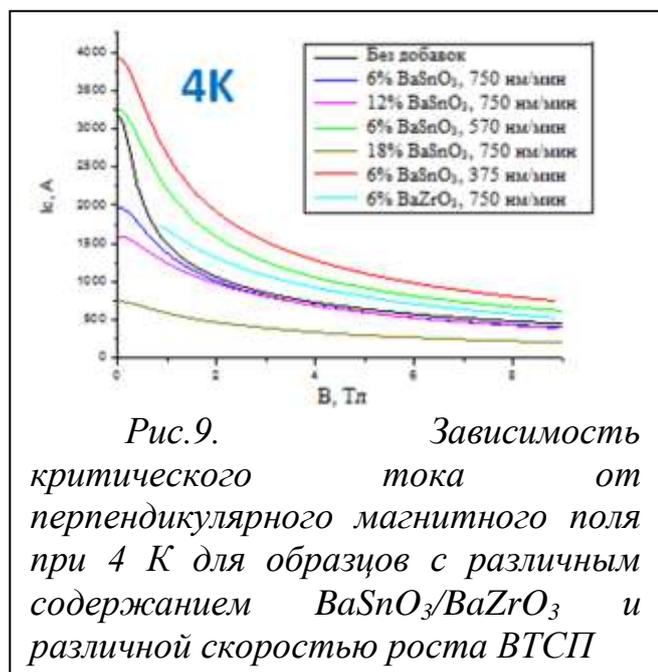


Рис.9. Зависимость критического тока от перпендикулярного магнитного поля при 4 К для образцов с различным содержанием $\text{BaSnO}_3/\text{BaZrO}_3$ и различной скоростью роста ВТСП

Такое влияние температуры на соотношение между критическими плотностями тока для различных образцов объясняется тем, что введение BaSnO_3 снижает критическую температуру, в связи с чем из-за заметного приближения к T_c при

высоких температурах критический ток оказывается снижен. В случае же низких температур удаленность температуры измерений от критической оказывается примерно одинаковой для всех образцов, несмотря на различие их критических температур, и этот эффект не вносит свой вклад в разницу критических токов.

Интересно, что при температурах ниже 50К и $B \parallel c$ в образце с 6% $BaZrO_3$, полученном при скорости роста 750 нм/мин, j_c выше, чем у образца без добавок, в то время как при 77К этот образец имеет j_c ниже, не только чем образец сравнения, но и чем образец с 6% $BaSnO_3$, полученный с той же скоростью роста.

Сверхпроводящие свойства нанокмполитов $YBaCuO-BaSnO_3(BaZrO_3)$, полученных методом МOCVD

Для образцов этой серии в качестве экспресс-теста устойчивости сверхпроводящих свойств во внешнем магнитном поле проводилось измерение 4-контактным методом отношения I_c в перпендикулярном поле 0,5 Тл к I_c в собственном поле. Для образцов без добавок оно составляло 19-23%. В случае введения $BaZrO_3$ при обычной для МOCVD скорости роста (200 нм/мин) соотношение не изменялось вплоть до 20% добавки. При снижении скорости роста в 2-4 раза происходило увеличение этого отношения до 28-35% в образцах, содержащих ~ 10% $BaZrO_3$ или $BaSnO_3$ (Табл. 2). Получение пленок композитов при температуре, заметно превышающей оптимальную для $YBaCuO$, привело к значению лифт-фактора 40%, хотя сами величины I_c при этом сильно уменьшились (Рис. 10). Эти наблюдения соответствуют литературным данным [3,4]: в работе [3] приводится качественное обоснование полезности пониженных скоростей роста и повышенной температуры для создания колончатых ИЦП, эффективно закрепляющих вихри перпендикулярного магнитного поля. Высокая температура, а также меньшая скорость подачи вещества к растущей поверхности уменьшают кинетические затруднения на пути роста более сложной, но более энергетически выгодной (за счет меньшей площади интерфейсов) колончатой структуры. Установленная

нами скорость осаждения (100 нм/мин), при которой ИЦП значительно повышают устойчивость СП свойств образца к перпендикулярному магнитному полю, совпадает с оценкой порогового значения этого фактора, приведенной в работе [4], где композиты YBaCuO–ИЦП также были получены методом МОСVD.

Таблица 2. Лифт-факторы $I_c^{0,5T_l} / I_c^{SF}$ при 77К в зависимости от состава и скорости роста нанокompозитов YBaCuO-BaZrO₃(BaSnO₃).

Состав	Скорость роста, нм/мин	Температура синтеза, °С	Лифт-фактор, %
ИЦП YBaCuO без	200	960	19±0,5
5% BZO	200	960	23±0,5
10% BZO	200	960	24±0,5
15% BZO	200	960	20,5±0,7
20% BZO	200	960	20±0,7
ИЦП YBaCuO без	100	960	23,4±0,8
10% BSO	100	960	34±1,4
10% BZO	100	960	33,3±0,9
10% BZO	50	960	30,7±0,6
10% BZO	100	930	26
10% BZO	100	990	42

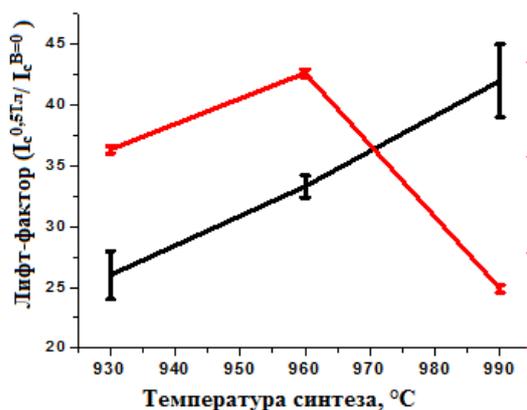


Рис.10. Зависимость лифт-фактора $I_c^{0,5T} / I_c^{SF}$ при 77К и перпендикулярной ориентации магнитного поля от температуры синтеза нанокompозитов YBaCuO-10% BaZrO₃

Для наиболее интересного из образцов с ИЦП, характеризующегося как высокой j_c в собственном поле, так и высоким лифт-фактором (31,5%), были выполнены измерения критического тока в перпендикулярном внешнем магнитном поле до 9 Тл при температурах 77 К, 65 К и 22 К (рис. 11). При 77

К этот образец имеет меньший критический ток по сравнению с образцом без добавок при любых полях, однако при 65 К и $B=0,5 - 3$ Тл его критический ток выше, чем у образца сравнения, а при 22 К его критический ток выше во всем исследуемом диапазоне полей 0-9 Тл.

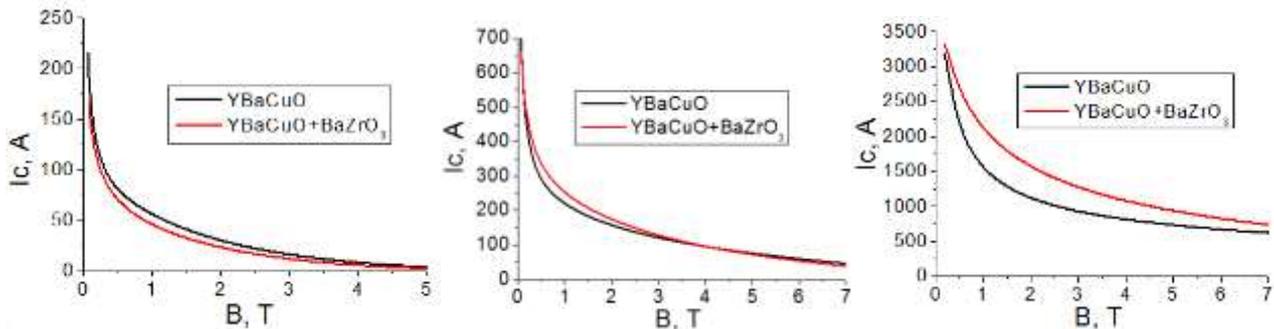


Рис. 11. Сравнение полевых зависимостей критических токов образцов без ИЦП (черный) и с 10% $BaZrO_3$ (красный) при температурах 77 К (слева), 65 К (в центре), 22 К (справа).

ВЫВОДЫ

1. Методами импульсного лазерного осаждения (PLD) и химического осаждения из газовой фазы (MOCVD) на длинномерных металлических лентах-подложках получены сверхпроводящие тонкопленочные композиты RBCO ($R=Gd, Y$) с искусственными центрами пиннинга – перовскитами $BaSnO_3$ и $BaZrO_3$.
2. Изучены текстурные и микроструктурные характеристики полученных композитов. Показано, что использованные методы и условия синтеза приводят к полукоррелированному срастанию (топотаксии) c -ориентированных матриц RBCO ($R=Gd, Y$) и изолирующих включений $Ba(Sn/Zr)O_3$, образующих нанокolonны толщиной 5-10 нм, вытянутые перпендикулярно поверхности композитной пленки. Установлено, что изменение содержания добавок $Ba(Sn/Zr)O_3$ изменяет концентрацию нанокolonн в матрице, но не их характерные размеры. Впервые предложена модель, объясняющая обнаруженный экспериментально наклон нанокolonн относительно перпендикуляра к (001)-плоскостям сверхпроводящей матрицы.

3. Подтверждено, что на границе ВТСП-матриц и несверхпроводящих включений существуют упругие напряжения встречного знака, связанные с различием параметров элементарных ячеек полукогерентных структур, увеличивающимся при окислении ВТСП-матрицы. Это явление, известное ранее для пленок на монокристаллических подложках, применительно к ВТСП-проводам второго поколения исследовано впервые. Область заметных деформаций ВТСП-матрицы, окружающая нанокolonны, распространяется на 10 нм и входит в состав центров пиннинга.
4. Впервые показано, что введение BaZrO_3 уменьшает склонность ВТСП-матриц к a -ориентированному росту как для GdBaCuO (PLD), так и для YBaCuO (MOCVD). Этот факт открывает возможность увеличения толщины и, соответственно, критического тока композитов $\text{RBCO}(\text{R}=\text{Gd}, \text{Y})/\text{BaZrO}_3$ в составе ВТСП-проводов второго поколения. BaSnO_3 не оказывает такого влияния.
5. Добавки перовскитов к PLD GdBaCuO снижают критическую температуру и критический ток в собственном поле при 77 К. Нанокolonны перовскитов создают анизотропные центры пиннинга, повышающие лифт-факторы в перпендикулярном магнитном поле. Уменьшение скорости роста нанокompозита в методе PLD способствует сильному увеличению критического тока в собственном поле, но не влияет на лифт-фактор, в отличие от метода MOCVD, где уменьшение скорости роста повышает как критический ток, так и лифт-фактор.
6. Установлено, что метод PLD позволяет выращивать эффективные центры пиннинга в форме нанокolonн при бóльших скоростях роста (до ~ 750 нм/мин) в сравнении с методом MOCVD (до ~ 100 нм/мин).

СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. J.J. Shi, J.Z. Wu, *Influence of the lattice strain decay on the diameter of self assembled secondary phase nanorod array in epitaxial films* // Journal of Applied Physics, 2015, V. 118, 164301.
2. J.Z. Wu, J.J. Shi, J.F. Baca, R. Emergo, T.J. Haugan, B. Maiorov, T. Holesinger, *The effect of lattice strain on the diameter of BaZrO₃ nanorods in epitaxial YBa₂Cu₃O_{7-δ} films* // Superconductor Science and Technology, 2014, V. 27, 044010.
3. B. Maiorov, S.A. Baily, H. Zhou, O. Ugurlu, J.A. Kennison, P.C. Dowden, T.G. Holesinger, S.R. Foltyn, L. Civale, *Synergetic combination of different types of defect to optimize pinning landscape using BaZrO₃-doped YBa₂Cu₃O₇* // Nature Materials, 2009, V. 8, pp. 398 – 404.
4. Y. Chen, V. Selvamanikam, Y. Zhang Y. Zuev, C. Cantoni, E. Specht, M. Paranthaman, T. Aytug, A. Goyal, D. Lee, *Enhanced flux pinning by BaZrO₃ and (Gd,Y)₂O₃ nanostructures in metal organic chemical vapor deposited GdYBCO high temperature superconductor tapes* // Applied Physics Letters, 2009, V. 94, 062513.
5. O.V. Boytsova, A.R. Kaul, S.V. Samoilenkov, I.E. Voloshin, *Thin film nanocomposites based on YBCO with defects comprised of self-assembled inclusions* // Journal of Physics: Conference Series, 2010, V. 234, 012008
6. S.V. Samoilenkov, O.V. Boytsova, V.A. Amelichev, A.R. Kaul, *Anisotropic strain of BaZrO₃, BaCeO₃ and Y₂O₃ nanoinclusions in a YBa₂Cu₃O_{7-x} epitaxial film matrix and its relation to the oxygen content of the superconductor* // Superconductor Science and Technology, 2011, V. 24, 055003.
7. A.M. Glazer, *The classification of tilted octahedra in perovskites* // Acta Crystallographica B, 1972, V. 28, pp. 3384–3392.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

- 1) A. Menushenkov, V. Ivanov, **V. Chepikov**, R. Nygaard, A. Soldatenko, I. Rudnev, M. Osipov, N. Mineev, A. Kaul, O. Mathon, V. Monteseguro, *Correlation of local*

structure peculiarities and critical current density of 2G MOCVD YBaCuO tapes with BaZrO₃ nano-inclusions // Superconductor Science and Technology, 2017, V. 30, 045003

- 2) **V. Chepikov**, N. Mineev, D. Abin, V. Petrykin, S. Pokrovskii, V. Amelichev, A. Molodyk, S. Lee, S. Samoilenkov, I. Rudnev, A. Kaul, *Pinning properties of GdBa₂Cu₃O_{7-x} coated conductors doped with BaSnO₃ // IEEE Transactions on Applied Superconductivity, 2017, V. 27, 8000905*
- 3) A. Kaul, S. Samoilenkov, V. Amelichev, A. Blednov, A. Kamenev, A. Mankevich, A. Markelov, A. Makarevich, A. Shchukin, V. Kalitka, A. Adamenkov, **V. Chepikov**, A. Matveev, L. Burova, A. Kuchaev, A. Vavilov, *MOCVD Buffer and Superconducting Layers on Non-Magnetic Biaxially Textured Tape for Coated Conductor Fabrication // IEEE Transactions on Applied Superconductivity, 2013, V. 23, 6601404*
- 4) S. Samoilenkov, S. Lee, V. Petrykin, V. Kalitka, A. Mankevich, M. Moysykh, I. Martynova, A. Adamenkov, **V. Chepikov**, A. Blednov, V. Amelichev, A. Kamenev, A. Markelov, A. Makarevich, D. Gorbunova, A. Molodyk, A. Kaul, *Production, customisation and integration of 2G HTS wire into HTS device // EUCAS-2015, Лион, Франция, 6-10 сентября 2015*
- 5) Р.Р. Нигаард, А.В. Солдатенко, **В.Н. Чепиков**, *Синтез нанокompозитов на основе тонких пленок Y(Gd)Ba₂Cu₃O₇, получаемых методами MOCVD и PLD // XI Международная конференция “Актуальные проблемы неорганической химии: перспективные методы синтеза веществ и материалов”, Звенигород, 13-15 ноября 2015.*
- 6) **В.Н. Чепиков**, *Синтез тонких пленок нанокompозитов GdBa₂Cu₃O₇ - BaXO₃ (X = Zr, Sn) методом PLD // XXIII Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых Ломоносов, Москва, 11-15 апреля 2016*
- 7) N. Mineev, D. Abin, I. Rudnev, S. Pokrovskiy, A. Kaul, A. Molodyk, V. Amelichev, V. Petrykin, **V. Chepikov**, S. Lee, S. Samoilenkov, *Pinning properties of GdBa₂Cu₃O_{7-x} coated conductors doped with BaSnO₃ // Applied Superconductivity Conference, Денвер, США, 4-9 сентября 2016*

- 8) **В.Н. Чепиков**, *Влияние параметров синтеза пленок нанокompозитов $XBa_2Cu_3O_7 - BaMO_3$ ($X=Y, Gd; M=Zr, Sn$) на их структуру и токонесущие свойства // XXIV Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых Ломоносов, Москва, 10-14 апреля 2017*
- 9) A. Kaul, A. Molodyk, P. Degtyarenko, S. Lee, S. Samoilenkov, **V. Chepikov**, V. Petrykin, *High rate PLD and superconducting properties of 2G coated conductors with artificial pinning centers // MSU-IFW-ILTPE Joint Workshop, Москва, 13-16 июня 2017*
- 10) A. Kaul, A. Molodyk, P. Degtyarenko, S. Lee, S. Samoilenkov, **V. Chepikov**, V. Petrykin, V. Sychugov, *Fabrication of 2G HTS wires with artificial pinning centres using production scale PLD system and characterisation of their superconducting properties // Cryogenic Engineering Conference – International Cryogenic Materials Conference, Мэдисон, США, 9-13 июля 2017*
- 11) A. Molodyk, A. Mankevich, A. Markelov, **V. Chepikov**, A. Kamenev, A. Makarevich, I. Martynova, V. Amelichev, A. Adamenkov, I. Kulemanov, P. Degtyarenko, A. Lobashov, N. Mineev, A. Petrzhik, S. Samoilenkov, *Development of 2G HTS wire production at SuperOx // EUCAS-2017, Женева, Швейцария, 17-21 сентября 2017*

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, коллективам компаний СуперОкс и SuperOx Japan, сотрудникам НБИКС КИАЭ А.Л.Васильеву и А.В.Овчарову, сотрудникам МИФИ А.П.Менушенкову, И.А.Рудневу и членам их научных групп, сотрудникам ESRF О.Маттону и В.Монтесегуро, сотрудникам ФИАН Ю.Ф.Ельцеву и В.А.Власенко, преподавательскому коллективу Факультета Наук о Материалах, а также своим родным и близким.