



УДК (546.654+546.83)54-31

**STUDY OF THE SUPERCONDUCTING MATERIAL OF
YBCO/Y₂O₃/LZO/Ni BY TRANSMISSION ELECTRON MICROSCOPY
ИЗУЧЕНИЕ СВЕРХПРОВОДЯЩЕГО МАТЕРИАЛА YBCO/Y₂O₃/LZO/Ni МЕТОДОМ
ПРОСВЕЧИВАЮЩЕЙ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ**

Kharchenko A.V. / Харченко А.В.*d.c.s., jun.res. / к.х.н., м.н.с.***Maklakov A.S. / Маклаков А.С.***stud. / студ.***Grigoriev A.N. / Григорьев А.Н.***d.c.s., doc. / к.х.н., доц.***Kaul A.R. / Кауль А.Р.***d.c.s., prof. / д.х.н., проф.**Lomonosov Moscow State University, Moscow, Leninskie Gory 1/3, 119991**МГУ имени М.В.Ломоносова, Москва, Ленинские горы 1/3, 119991*

Аннотация. В последние годы большие надежды возлагают на технологию изготовления сверхпроводящих лент на основе высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП). Для получения таких материалов используют комбинации различных методов нанесения пленок, а сама структура материала содержит несколько слоев. Тонкие пленки со структурой флюорита или пироклора La₂Zr₂O₇ (LZO) могут служить эффективными буферными слоями. Возможно включение дополнительных буферных слоев. Далее следует высокотемпературный сверхпроводник. Вся композиция ВТСП-ленты важна в целом, поэтому для ее изучения особое значение имеет метод просвечивающей электронной микроскопии. С его помощью в работе однозначно были установлены: число слоев, фазовый и элементный состав каждого слоя, диффузионная барьерная стойкость буферного слоя, морфология слоев. Все это позволило спрогнозировать дальнейшие пути улучшения характеристик ВТСП-ленты YBa₂Cu₃O_{7-x}/Y₂O₃/La₂Zr₂O₇/Ni.

Ключевые слова: просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ), сверхпроводник, текстурирование

Вступление

В последние годы большие надежды возлагают на технологию изготовления сверхпроводящих лент на основе высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП). ВТСП-ленты второго поколения представляют собой протяженную в одном направлении (до 1000 м) многослойную гетероэпитаксиальную структуру, состоящую из металлической подложки, нанесенных на нее буферных слоев и высокотемпературного сверхпроводника YBa₂Cu₃O_{7-x} (YBCO). Далее ее покрывают серебром и медью для защиты от механических повреждений и локальных токовых перегрузок. Такая композиция (число слоев может достигать десятка) служит достижению высоких значений критического тока ВТСП. Для получения этих материалов, как правило, используют комбинации различных методов нанесения пленок. Основные подходы рассмотрены в коллективной монографии [1].

Тонкие пленки со структурой флюорита или пироклора La₂Zr₂O₇ (LZO) могут служить эффективными буферными слоями ВТСП-лент второго поколения [2-4]. Буферный слой находится между металлической подложкой и сверхпроводником. Он транслирует текстуру, предохраняет металл от



окисления, а ВТСП – от отравления компонентами подложки. Поэтому среди свойств, выбранных на роль буферных слоев соединений, особое внимание должно быть уделено их химической инертности, температурной стабильности, кристаллографическому соответствию для образования эпитаксиальных гетероструктур, барьерным свойствам по отношению к диффузии компонентов подложки и кислорода.

Характеристика сверхпроводника сводится к определению его кристаллографических параметров, морфологии, пористости, толщины. В ряде статей упоминается фактор шероховатости буферного слоя [5-8]. Таким образом, вся композиция ВТСП-ленты важна в целом, поэтому, для ее изучения, особое значение имеет метод просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ, *TEM*).

Просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения

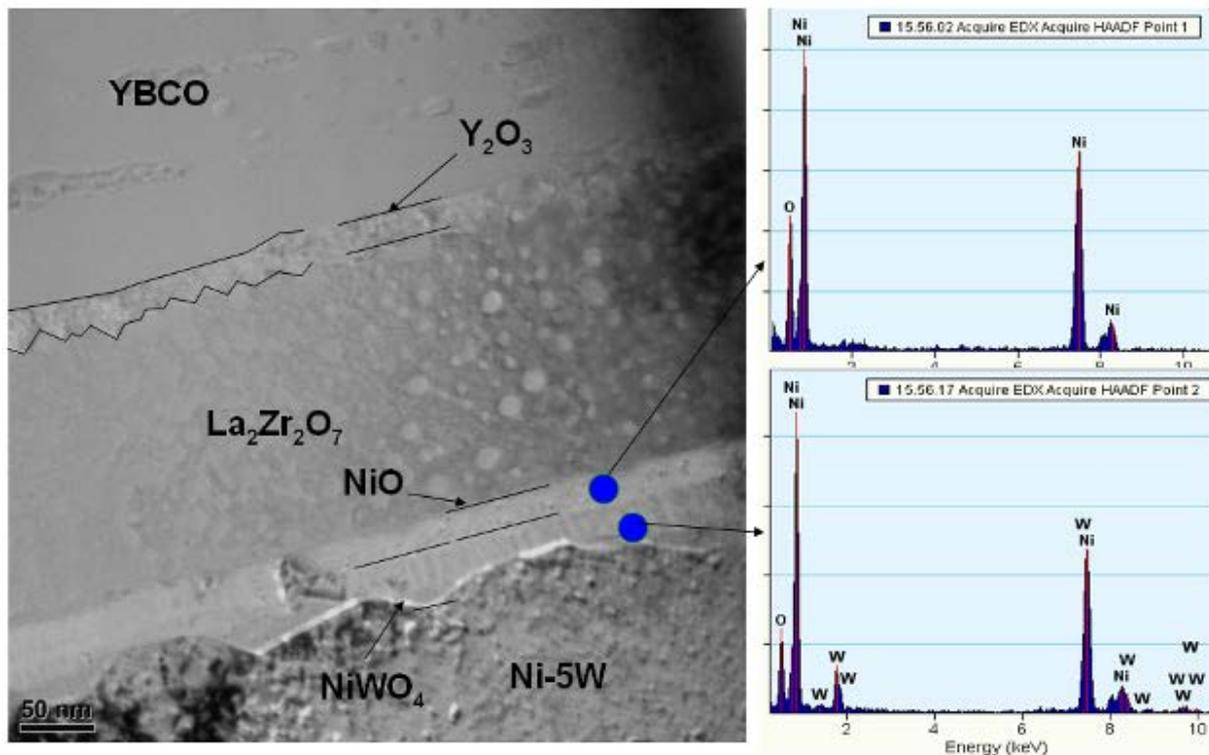
Просвечивающую электронную микроскопию высокого разрешения (ПЭМВР) выполняли на микроскопе *Titan 80-300* с полевой эмиссией и ускоряющим напряжением 300 кВ. При этом использовали коррекцию сферических аберраций *TEM/STEM (FEI)*. Микроскоп снабжен *EDAX EDS* детектором с фильтром изображений *GATAN*, что позволяет производить РСМА-сканирование (рентгеноспектральный микроанализ). Изображения получали в светлопольном режиме (*BF, bright field*) и с использованием Z-контраста высокоуглового кольцевого темнопольного детектора (*HAADF, high angle annual dark field detector*).

Пробоподготовку образцов для просвечивающей электронной микроскопии проводили с помощью сфокусированного ионного пучка на двулучевом микроскопе *Helios nano lab 600*.

Метод просвечивающей электронной микроскопии в изучении гетероэпитаксиальной структуры $YBa_2Cu_3O_7/Y_2O_3/La_2Zr_2O_7/Ni$

Для определения состава структуры, изучения внутренней морфологии слоев и морфологии поверхности, текстуры и границ раздела применяли метод просвечивающей электронной микроскопии. Интерес представляло изучение той структуры, которая демонстрировала наилучшие значения величины критического тока сверхпроводимости в материалах, полученных нашей группой ранее [9].

На микрофотографии (рис.1, слева) показано поперечное сечение ленты в виде тонкой (около 25-30 нм) пленки, полученной вырезанием ионным пучком. Выбран именно тот участок, который содержит все исходные и наносимые функциональные слои: металлическую двухосно-текстурированную подложку (Ni или Ni-5W), буферные слои $La_2Zr_2O_7$, Y_2O_3 и слой высокотемпературного сверхпроводника $YBa_2Cu_3O_7$. Неоднородность буферного слоя $La_2Zr_2O_7$ в виде округлых включений связана с особенностями формирования оксида методом химического растворного нанесения (*Chemical Solution Deposition*). При этом возникает множество дефектов, в том числе связанных с присутствием примесей (таких как: углерод, вода, ацетон, и др.), возникающие в результате термолиза органического прекурсора.



Авторская разработка

Рис. 1. Результаты просвечивающей электронной микроскопии поперечного сечения структуры YBCO/Y₂O₃/LZO/Ni-5W и данные локального PCMA.

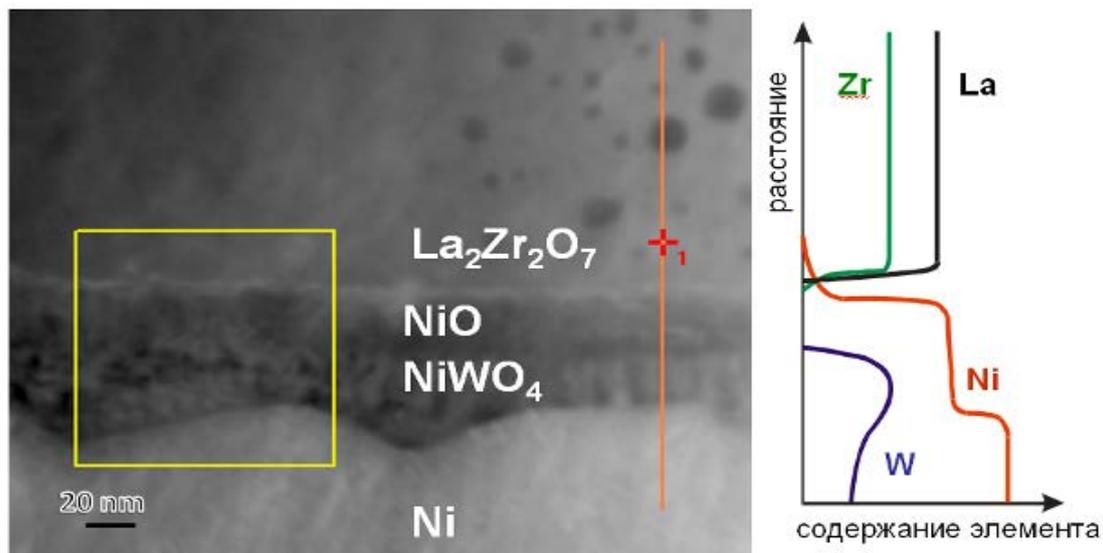
Металлическая подложка также претерпевает изменение, на ее контакте с буферным слоем возникают две новые фазы (NiO и NiWO₄), предположить состав которых удалось благодаря локальному рентгеноспектральному микроанализу (рис.1, справа). Нужно отметить, что образование этих фаз, хотя и было неожиданным, но не повлияло на текстурирование вышележащих слоев, так как вновь образованные фазы, по всей вероятности, сами получались текстурированными.

Кромка буферного слоя LZO, находящаяся ближе к сверхпроводнику, является более фасетированной, что негативно сказывается на характеристиках сверхпроводящей ленты. Эмпирическое подтверждение тому содержится в работе [8], в которой показано полуторакратное улучшение величины критического тока при введении дополнительного «сглаживающего» тонкого слоя Y₂O₃. Результаты влияния последнего видны на рис.1.

Определение величины диффузии никеля в слой LZO выполняли благодаря комбинации методов просвечивающей электронной микроскопии и локального рентгеноспектрального микроанализа. На рис.2 график зависимости содержания элемента от положения на образце указывает на резкое снижение диффузии никеля при проникновении в глубь буферного слоя.

Заключение и выводы

Изучение гетероструктуры YBCO/Y₂O₃/LZO/Ni, имеющей максимальные электрофизические характеристики, методом просвечивающей электронной микроскопии позволило обнаружить ряд особенностей. Во-первых, закрытая



Авторская разработка

Рис.2. Результаты просвечивающей электронной микроскопии поперечного сечения структуры YBCO / Y₂O₃ / LZO / Ni-5W и данные локального PCMA.

пористость слоя LZO, в сравнении с данными литературы, где приводится открытая, выглядит более предпочтительной. Она способствует лучшим барьерным качествам буферного слоя. В качестве причин таких отличий – усовершенствованный состав прекурсора, исходящий из оксида, а не ацетилацетоната лантана, а также условия обработки, в частности, использование стадии низкотемпературного окислительного отжига в атмосфере, содержащей озон. Среди других наблюдений принципиальным является наличие дополнительных слоев, образующихся между металлической подложкой и LZO. С помощью PCMA удалось определить и предположить их состав – это NiWO₄ и NiO. Линейное сканирование PCMA вдоль гетероструктуры также позволило оценить глубину диффузии Ni в слой LZO. Она составляет не более 30 нм, что для 200 нм пленки свидетельствует о хороших барьерных свойствах полученного слоя.

Работа выполнена в рамках гранта РФФИ №16-03-00981

Литература:

1. Токонесущие ленты второго поколения на основе высокотемпературных сверхпроводников. Под ред. Гояла А. Перевод. с англ. под ред. Кауля А.Р. / М.: ЛКИ. 2009. 397 с.
2. Sathyamurthy S., Paranthaman M., Heatherly L., / J. of Mater. Res. 2006. V. 21. No 4. P. 910-914.
3. Zang W., Goyal A., Paranthaman M., et al. ORNL-AMSC Strategic Research. / Superconductivity for Electric Systems. Annual Peer Review. 2006.
4. Goyal A., Paranthaman M., et al. Strategic Substrate Development for Coated Conductors. / Superconductivity for Electric Systems. Annual Peer Review. 2007.
5. Kaul A. R., Samoilenkov S. V., Amelichev V. A. IEEE Transactions on Applied Superconductivity. 2013. V. 23. No 3. 6601404.



6. Molina-Luna L., Egoavil R., Turner S. Superconductor Science and Technology. 2013. V. 26. No 7. P. 075016.

7. Poole C. Jr. Handbook of Superconductivity. Academic Press, 2000. 709 p.

8. Харченко А. В., Григорьев А. Н., Самойленков С. В., Кауль А. Р. Доклады Академии наук. 2013. Т. 452. №4. С. 396–400.

References:

1. Current-carrying tapes of the second generation based on high-temperature superconductors. Ed. Goyal / M.: LKI. 2009. 397 p.

2. Sathyamurthy S., Paranthaman M., Heatherly L., / J. of Mater. Res. 2006. V. 21. No 4. P. 910-914.

3. Zang W., Goyal A., Paranthaman M., et al. ORNL-AMSC Strategic Research. / Superconductivity for Electric Systems. Annual Peer Review. 2006.

4. Goyal A., Paranthaman M., et al. Strategic Substrate Development for Coated Conductors. / Superconductivity for Electric Systems. Annual Peer Review. 2007.

5. Kaul A. R., Samoilnikov S. V., Amelichev V. A. IEEE Transactions on Applied Superconductivity. 2013. V. 23. No 3. 6601404.

6. Molina-Luna L., Egoavil R., Turner S. Superconductor Science and Technology. 2013. V. 26. No 7. P. 075016.

7. Poole C. Jr. Handbook of Superconductivity. Academic Press, 2000. 709 p.

8. Kharchenko A.V., Grigoriev A.N., Samoylenkov S.V., Kaul A.R. Reports of the Academy of Sciences. 2013. T. 452. №4. P. 396–400.

Abstract. *In recent years, great hopes have been placed on the technology of manufacturing superconducting ribbons based on high-temperature superconductors (HTSC). To obtain such materials, use a combination of different methods of film deposition, and the structure of the material contains several layers. Thin films with the fluorite or pyrochlore structure $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (LZO) can serve as effective buffer layers. Possible inclusion of additional buffer layers. This is followed by a high-temperature superconductor. The whole composition of the HTS tape is important as a whole, therefore the method of transmission electron microscopy is of particular importance for its study. With its help, the work has clearly established: the number of layers, the phase and elemental composition of each layer, the diffusion barrier resistance of the buffer layer, the morphology of the layers. All this made it possible to predict further ways to improve the characteristics of the $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7/\text{Y}_2\text{O}_3/\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7/\text{Ni}$ HTS tapes.*

The study of the $\text{YBCO}/\text{Y}_2\text{O}_3/\text{LZO}/\text{Ni}$ heterostructure, which has maximum electrophysical characteristics, made it possible to detect a number of features using the transmission electron microscopy method. First, the closed porosity of the LZO layer, in comparison with the data from the literature, where the open one is given, looks more preferable. It contributes to the best barrier qualities of the buffer layer. Among other observations, the presence of additional layers formed between the metal substrate and LZO is fundamental. With the help of REM, it was possible to determine and assume their composition - these are NiWO_4 and NiO . A linear scanning of the REM along the heterostructure also made it possible to estimate the depth of diffusion of Ni into the LZO layer. It is not more than 30 nm, which for 200 nm film indicates a good barrier properties of the obtained layer.

Key words: TEM, superconductor, texturing.

Статья подготовлена в рамках гранта РФФИ №16-03-00981

Статья отправлена: 11.12.2018 г.

© Харченко А.В.