

УДК. 538.945

©1993

ВЛИЯНИЕ КОСМИЧЕСКОЙ СРЕДЫ НА СТАБИЛЬНОСТЬ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ПЛЕНОК Bi-Sr-Ca-Cu-O

Л.С.Палатник, В.П.Никитский, А.Л.Топтыгин, В.А.Дудкин, С.Б.Рябуха, В.П.Гордиенко, В.В.Прыткин, Л.З.Лубяный, А.И.Безницкий, Г.Л.Шатровский, А.Г.Дудолодов, В.В.Тесленко

Проведен сравнительный анализ структуры и ВТСП свойств пленок Bi-Sr-Ca-Cu-O и Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O, подвергнутых испытаниям в открытом космическом пространстве (ОКП) на внешней поверхности орбитальной станции «Мир» в течение года. Обнаружено, что ВТСП пленки на основе висмута обладают высокой стабильностью и сохраняют состояние высокотемпературной сверхпроводимости после годичной экспозиции в ОКП. В исходном состоянии пленки имели критическую температуру СП-перехода $T_{c(R=0)} = 78 \div 81$ и содержали в основном фазу 2212. После годичной экспозиции в ОКП наблюдался сдвиг $T_{c(R=0)}$ в сторону низких T без ощутимых изменений в фазовом составе. Установлено, что в экранированных частях не легированных свинцом пленок, закрытых от прямых потоков лучистой энергии и атомарного кислорода, наблюдаются признаки более сильной деградации, чем в открытых частях. Легированные пленки отличаются более высокой стабильностью к воздействию ОКП. Выделен в явном виде эффект синергизма воздействия космической среды, проявившийся в стабилизирующем влиянии воздействия полного комплекса факторов ОКП по сравнению с частичным (термоцикл в космическом вакууме).

Перспективы применения ВТСП материалов в космической технике определяются степенью их устойчивости против деградации при работе в условиях открытого космического пространства (ОКП). Опыт освоения ОКП показал, что надежность многих узлов и элементов космических аппаратов оказывалась недостаточной из-за повреждений, возникающих в них под воздействием факторов ОКП. Интенсивность этого воздействия меняется в зависимости от высоты. Для орбитальных станций, орбиты которых лежат ниже радиационных поясов Земли, основными действующими факторами ОКП являются [1] космический вакуум, лучистая энергия Солнца (УФ и ВУФ диапазона), потоки заряженных частиц (электронов, протонов и др.), термоциклирование, частицы верхней атмосферы Земли, в первую очередь атомарный кислород, а также собственная внешняя атмосфера орбитальной станции. Удельные и суммарные (за год экспозиции) расчетные значения вышеуказанных факторов с учетом данных [1] для высот 200–500 км приведены в табл. 1.

Экспериментальные исследования ВТСП материалов после годичного воздействия на них факторов ОКП на внешней поверхности орбитальной станции «Мир», а также в наземных условиях, имитирующих наиболее агрессивные факторы ОКП, были впервые проведены в тече-

Воздействие некоторых факторов ОКП на поверхность испытываемых образцов.

Действующий фактор ОКП	Удельное значение	Суммарная величина за 1 год экспозиции
Атомные, ионные потоки частиц верхней атмосферы Земли или межпланетного газа	$10^3 - 10^6$	$3.2 \cdot 10^{10} - 10^{12}$
Солнечная фотонная радиация	$1.4 \cdot 10^5$	$4.5 \cdot 10^{12}$
Корпускулярное и ионизирующее излучение Солнца или радиационных поясов	$10^{-5} - 10^{-3}$	$3 \cdot 10^2 - 10^4$
Поток атомарного кислорода ($E \approx 5$ эВ)	10^{15} ат./см ² ·с	$10^{22} - 10^{23}$ ат./см ²
Вакуум	$10^{-2} - 10^{-3}$ Па	
Термоциклы		
$T_{\min} - T_{\max}$	$-50 \div 220^\circ$ С	
Продолжительность	90 мин	
Количество		6000

Примечание. Плотность потока энергии корпускулярных и фотонных излучений — в эрг/см²·с, суммарная величина — в эрг/см².

ние 1989–1991 гг. [2]. Результаты исследования эпитаксиальных пленок $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (100) $SrTiO_3$ опубликованы в работе [2]. В США эксперименты с различными ВТСП объектами запланированы на 1992–1994 гг. [3]. Настоящая работа посвящена изучению ВТСП пленок системы $Bi-Sr-Ca-Cu-O$ с добавками свинца и без него, подвергнутых годичным испытаниям в ОКП одновременно с пленками $Y-Ba-Cu-O$ [2], и установлению характера и степени влияния космической среды на стабильность структуры и свойств исследованных пленок.

1. Характеристика образцов и методика испытаний

Пленки $Bi-Sr-Ca-Cu-O$ препарировались двумя способами и отличались между собой составом, структурой и толщиной.

I группа пленок $Bi-Sr-Ca-Cu-O$ была изготовлена в сверхвысоковакуумной установке с безмасляной откачкой по методике [4] путем распыления медной мишени ионным пучком, состоящим из ионов Bi , Sr и Ca в соотношении 1:1:1. Потенциал мишени относительно источника ионов составлял -300 В. Источником ионов служил сплавной катод вакуумного дугового устройства, состоящий из вышеуказанных компонентов. Поток вещества, генерируемый мишенью и содержащий атомы Bi , Sr , Ca и Cu в соотношении 2:2:2:3, конденсировался на плоскость (100) скола моно-

кристалла MgO при температуре 573 К. Изготовленные таким образом пленки металлической подсистемы толщиной 1.5 мкм были в дальнейшем подвергнуты высокотемпературной термообработке при $T_0 = 1123$ К в кислородосодержащей атмосфере.

П группа пленок была легирована свинцом и изготавливалась по методике [5]. Основные компоненты металлической подсистемы испарялись из молибденового тигля, нагреваемого высокочастотным индуктором, в установке с паромасляной откачкой с использованием азотной ловушки. Легирование свинцом осуществлялось из отдельного испарителя. Количество Pb и соотношение компонентов в исходной навеске подбирались таким образом, чтобы состав катионов в пленке соответствовал формуле $\text{Bi}_{0.8}\text{Pb}_{0.2}\text{SrCaCu}_2$. Навеска испарялась полностью. Конденсация производилась на плоскость скола монокристалла MgO (100), нагретого до температуры 423 К. После конденсации пленки подвергались предварительному отжигу in situ в атмосфере чистого кислорода при атмосферном давлении при $T_0 = 773$ К в течение 30–60 мин, а затем — высокотемпературному отжигу.

Исследования фазового состава и структуры в исходном состоянии и после экспозиции в ОКП проводились методами металлографического, электронно-микроскопического и рентгеновского дифрактометрического анализа. Рентгендифрактометрические съемки выполнялись на дифрактометре ДРОН-2 в излучении $K_\alpha\text{Fe}$. Электронно-микроскопические исследования проводились на растровом электронном микроскопе РЭМ-200. Электросопротивление и его температурная зависимость $R(T)$ определялись по четырехзондовой методике. Зондами служили прижимные золотые контакты. Величина транспортного тока составляла $\approx 25 \div 50$ мкА. Оценки критических СП-характеристик (T_c^0 , $T_c(R=0)$, ΔT_c) производились по кривым $R(T)$, а также с помощью специальной установки для комплексного изучения магнитных свойств пленок и монокристаллов ВТСП [6], которая в комплексе с рентгеновским дифрактометрическим анализом позволяла также оценить содержание в образце сверхпроводящих и несверхпроводящих фаз.

Натурные испытания проводились на орбитальной станции «Мир» с помощью специально сконструированной кассеты, которая представляет собой плоский планшет, состоящий из двух половин, скрепленных между собой общей осью, что дает возможность раскрывать и закрывать планшет. После заполнения образцами, которые были закреплены на двух титановых пластинах, служащих подложкодержателями для каждой половины, кассета закрывается и удерживается в таком состоянии с помощью магнитного замка. На обратной стороне каждого подложкодержателя были нанесены термоиндикаторы для оценки максимальной температуры нагрева образцов на дневной стороне орбиты. Закрытая кассета была доставлена на орбиту, и ее раскрытие было осуществлено космонавтами А.А.Серебровым, В.М.Афанасьевым и М.Х.Манаровым при выходе в открытый космос. При раскрытии кассеты обе ее половины находятся в одной плоскости и располагаются на специальной платформе-держателе, к которой они крепятся с помощью постоянных магнитов. После раскрытия кассеты происходит взаимодействие образцов с космической средой. Каждый образец крепился таким образом, чтобы одна его половина была закрыта экраном из ниобиевой фольги. Планшет с образцами был установлен на внешней поверхности модуля «Квант-2» орбитальной станции «Мир».

Пленки были изготовлены в 1989 г., аттестованы и установлены в кассету в 1989 г. Экспозиция образцов в ОКП производилась в период с января 1990 г. по январь 1991 г. До выставления в ОКП и после внесения внутрь орбитальной станции по завершении экспозиции кассета находилась на борту орбитальной станции в закрытом состоянии более полугода. Повторные измерения и съемки были произведены после возвращения образцов с орбиты на Землю в конце 1991 г.

2. Результаты эксперимента и их обсуждение

Результаты резистометрических измерений пленок обеих групп, подвергнутых испытаниям в ОКП, приведены на рис. 1,2 и в табл. 2. Они свидетельствуют о том, что все образцы до испытаний имели металлический характер зависимости $R(T)$ и переходили в СП-состояние выше 77 К. После экспозиции пленок в ОКП металлический ход $R(T)$ и СП-переход для всех пленок сохранились. Однако зависимости $R(T)$ непосредственно в области СП-перехода и численные значения критических температур претерпели некоторые изменения. В табл. 2 приведены экспериментальные данные, характеризующие состояние образцов до и после экспозиции.

Как следует из рис. 1,2 и табл. 2, величина и характер этих изменений зависят от исходного состояния пленок и отличаются для экранированных и открытых поверхностей. Поскольку изменения структуры и свойств имеют общие и индивидуальные особенности, ниже приводятся их сравнительные характеристики для каждой из групп образцов и отмечаются общие тенденции воздействия ОКП.

Анализ образцов I группы выявляет смещение критических температур начала и завершения СП-перехода в результате как воздействия ОКП, так и вылеживания в наземных условиях в сторону низких температур, причем более сильное для экранированной поверхности космического образца, чем для освещенной (табл. 2). Отличия между затененной и освещенной частями пленки легко выявляются даже визуально и в оптическом микроскопе: пленка, затененная экраном, отличается бо-

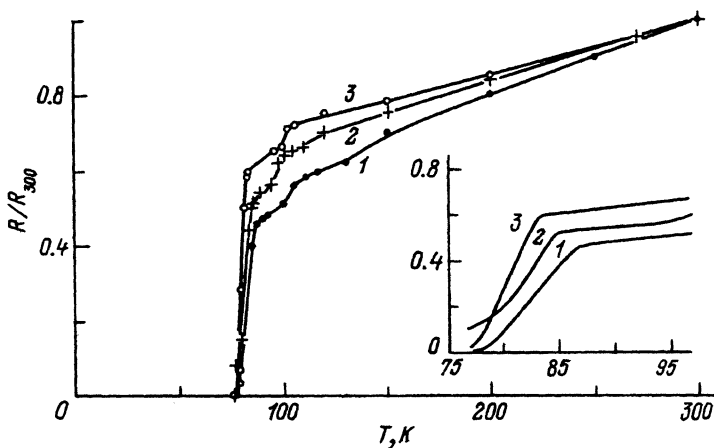


Рис. 1. Зависимость $R(T)$ для пленок системы Bi-Sr-Ca-Cu-O .

1 — исходное состояние; 2 — после экспозиции в ОКП, облученная часть; 3 — наземный аналог.

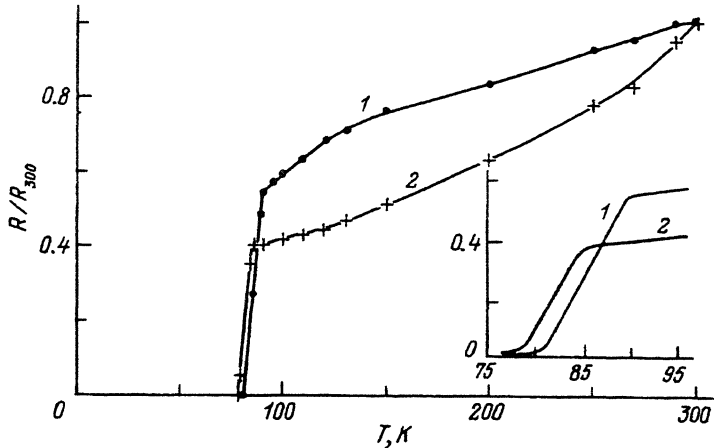


Рис. 2. Зависимость $R(T)$ для пленок Bi-Sr-Ca-Cu-O, легированных свинцом. 1 — исходное состояние, 2 — после экспозиции в ОКП.

лее рыхлой структурой и местами прозрачна для видимого света. Как оказалось, в этих местах пленка отсутствует. Смотрящая в открытый космос часть образца более плотная и непрозрачна. Обе части разделены между собой четкой границей, совпадающей с проекцией верхнего обреза защитного экрана на подложку. Рентгенодифрактометрический анализ образцов этой группы в исходном состоянии и после выдержки в течение двух лет в наземных условиях показывает, что они представляют собой пленки фазы 2212, ориентированные плоскостью (001) параллельно плоскости (001) MgO (рис. 3).

Судя по интенсивностям рентгеновских интерференций и измерениям на магнитной установке, содержание других фаз (2223 и 2201) не превышает 20–25%. Сравнение дифрактограмм от экранированной и открытой частей экспонированной пленки не выявляет принципиальных отличий, но показывает, что на экранированной части фиксируются усиление линий CuO и появление слабых рефлексов других фаз. Дифрактограммы с открытой поверхности практически не претерпели подобных изменений и не имеют особенностей в фазовом составе по сравнению с дифрактограммой наземного образца-свидетеля. В то же время наблюдается заметное уширение линий на дифрактограммах космических пленок по сравнению с наземными. Таким образом, изменения критических параметров пленок вызваны процессами структурных и субструктурных превращений в них. При этом, хотя экранированная поверхность и подвергается воздействию меньшего количества факторов ОКП (табл. 1), она подвержена более сильной деградации, о чем свидетельствуют изменение интенсивности и появление дополнительных рефлексов на дифрактограммах. Это и вызвало более сильное снижение критических температур на экранированной поверхности.

Анализ более толстых пленок II группы, легированных Rb, также обнаруживает снижение критических температур начала и конца СП-перехода, но меньшее по сравнению с нелегированными пленками (табл. 2). Рентгендифрактометрический метод показывает, что между открытой и экранированной частями образца существуют лишь незначи-

Характеристики пленок Bi-Sr-Ca-Cu-O

		Группа образцов								
		I		II		II				
		Номинальный состав								
		2223		2223		Bi ₁₀ SrPb _{0.2} SrCaCu ₂ O _y				
		После экспозиции в условиях								
Характеристики пленок	Исходное состояние		Космос без экрана				Земля	Космос без экрана	Земля	Космос без экрана
	базовый	базовый	базовый	базовый	базовый	базовый				
T_c^n , К	105	-	-	98	98	102	-	-	-	-
T_c^0 , К	87	90	87	85	81	83	85	84	85	84
T_c ($R=0$), К	78	81	<77	<77	<77	77	77-78	<77	77-78	<77
ΔT_c (10-90)	5	7	6	-	-	1.5	2-4	4	2-4	4
ρ_{110}	1.54	1.8	1.32	1.5	1.2	1.36	2.26	1.32	2.26	1.32
ρ_{77}	-	-	2.0	2.8	2.8	-	-	2.61	-	2.61
Основная фаза	2212	2212, 2201	2212	2212	2212	2212	2212, 2201	2212	2212, 2201	2212
Сопутствующие фазы	2223, 2201, CuO	2223, 2234, CuO	2201, 2234, CuO	2223, 2201, CuO	2223, 2201, CuO	2223, 2201, CuO	2223, 2201, CuO	2201, 2234, CuO	2223, 2234, CuO	2201, 2234, CuO
	-	-	-	0.06± ±0.02	0.06± ±0.02	-	0.06± ±0.02	0.06± ±0.02	-	0.06± ±0.02
Δc_{2212} , Å	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Примечание. Критические характеристики СП-перехода: T_c^n — температура высокотемпературной ступеньки, T_c^0 — начало СП-перехода, ΔT_c (10-90) — ширина перехода на уровне 10 и 90% остаточного сопротивления образцов, T_c ($R=0$) — температура полного перехода в СП-состояние, отношения $\rho_{110} = R_{300}/R_{110}$ и $\rho_{77} = R_{300}/R_{77}$ служили основными характеристиками степени совершенства пленок и плотности их перехода в СП-состояние при 77 К. Δc_{2212} — разность периодов с фазы 2212 в экспонированном образце и в наземном аналоге.

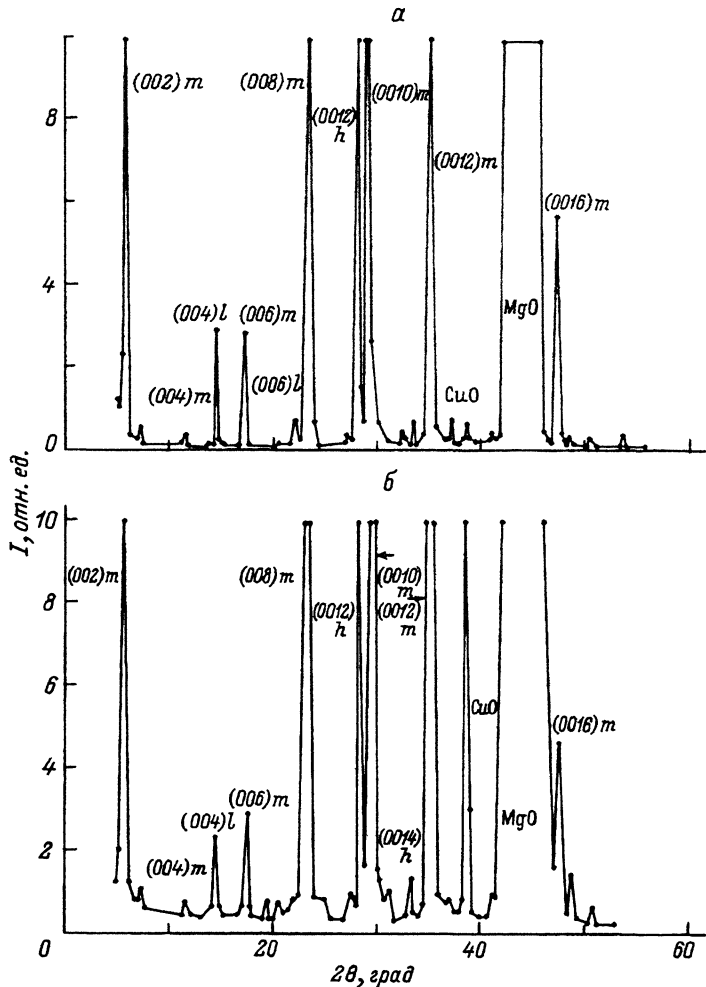


Рис. 3. Дифрактограммы образцов Bi-Sr-Ca-Cu-O.

a — наземный, *б* — «космический» (без экрана).

тельные отличия в интенсивности отдельных линий. Визуально и в оптическом микроскопе различия между обеими частями пленки также практически не выявляется. Не обнаруживаются существенных отличий в фазовом и структурном состоянии пленок до и после экспозиции. По данным рентгеновского дифрактометрического анализа, в исходном состоянии эти пленки имели гетерофазную структуру и состояли в основном из фаз 2212 и 2201 и в небольшом количестве из фаз 2234 и 2223 . Судя по интерференционным картинкам, вместо ярко выраженной ориентировки $(001)_{2212} \parallel (100)_{\text{MgO}}$, как и в пленках I группы, в этих пленках фиксировалось более сложное текстурное состояние. На дифрактограммах присутствовали также слабые отражения от CuO . После экспонирования в ОКП общий вид дифрактограмм практически не изменился для экранированной и открытой поверхностей. На резистивных кривых при этом кроме сдвига T_c наблюдаются уменьшение ΔT -ширины СП-перехода и

некоторое увеличение наклона зависимости $R(T)$ при практически том же номинале электросопротивления R_{300} .

Более сильная деградация на необлученной поверхности нелегированного образца $\text{V}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ по сравнению с облученной указывает на существенное влияние процессов термоциклирования в условиях космического вакуума на структурные превращения в пленках. Возникновение упругих макро- и микронапряжений в объеме пленки при теплообменах (вследствие различий теплофизических и структурных характеристик пленки и подложки), сопровождаемое потерей кислорода в вакууме, происходящей в первую очередь по границам зерен, инициирует процессы частичного распада фазы 2212 в этих местах. В то же время на открытой части пленки происходит компенсация последствий термоцикла за счет совместного воздействия радиационного фактора (лучистого потока ВУФ, облучения электронами и протонами) и набегающего потока атомарного кислорода повышенной энергии (табл. 1). Из модельных и натуральных экспериментов [7,8] известно, что ВУФ облучение способствует развитию процессов окисления в чистых металлах и изменению кислородного индекса в ВТСП объектах, в частности его повышению в недоокисленных образцах с низким кислородным индексом. Облучение низкоэнергетичными ионами может приводить к аналогичным последствиям в ВТСП [9]. В случае же, когда эти факторы воздействуют совместно с набегающим потоком, происходит компенсация потерь кислорода вследствие его радиационно-стимулированной диффузии в глубь пленки, что и обеспечивает стабилизацию исходной кристаллической структуры.

Измерение положений и формы отражений на рентгенодифрактограммах показывает, что после воздействия ОКП для всех образцов на экранированных и открытых поверхностях обнаружены смещение рефлексов типа $(00l)$ (по сравнению с наземными аналогами) в сторону больших углов и уширение отражений, более заметное для открытых частей пленки. Эти изменения свидетельствуют об уменьшении периода c в решетках ВТСП фаз и увеличении вариаций периодов решетки Δc и Δa .

Смещение и изменение ширины рефлексов $(00l)$ ВТСП фаз на дифрактограммах экспонированных образцов являются результатом субструктурных превращений в пленках под действием факторов ОКП, приводящих к изменению их упругодеформационного состояния, дислокационной структуры, содержания газовых примесей и кислорода в решетке. Несмотря на примерно одинаковое смещение рефлексов $(00l)_{2212}$ для обеих частей пленки, оно вызвано разными причинами. В экранированной части наиболее сильным фактором, влияющим на сдвиг положения интерференционных линий, является изменение напряженного состояния пленки под действием термоциклирования и фазового наклепа. В открытой части термоциклирование сопровождается облучением ВУФ, потоками заряженных частиц и атомарного кислорода. Это способствует ускоренной при низких температурах релаксации напряжений и генерации точечных дефектов по глубине образца. Таким образом, возникает «субструктурный эффект дальнего действия», который стимулирует диффузию кислорода в глубь образца, увеличивая его концентрацию в приповерхностных слоях, что и приводит к уменьшению периода c для всех наблюдаемых фаз (2212, 2223 и 2201) вследствие обогащения их кислородом. При этом облученные поверхности имеют повышенное уширение рентгеновских интерференций, что связано с неоднородностью распределения кислород-

ных вакансий и наличием градиента концентрации кислорода по толщине образца.

Описанные субструктурные и фазовые превращения, происходящие в пленках Bi-Sr-Ca-Cu-O при экспонировании в ОКП, вызывают изменение их СП-характеристик. Уход T_c в сторону низких температур обусловлен изменениями фазового состава, напряженным состоянием образцов и их радиационно-стимулированным обогащением атомарным кислородом. Последнее приводит к уменьшению периода c и снижению критической температуры $T_{c(R=0)}$ вследствие отклонения от оптимальной концентрации кислорода в решетке ВТСП [10,11].

Результаты настоящей работы и предыдущего сообщения [2] показывают, что ВТСП пленки обладают высокой стабильностью и могут сохранять состояние ВТСП после годичной экспозиции в открытом космосе и полугодовой внутри орбитальной станции. Степень деградации и характер изменений структуры и ВТСП свойств, происшедших за это время, существенно зависят от исходной структуры, субструктуры, фазового состава пленок и от комплекса агрессивных факторов ОКП. Стабильность и долговечность пленок ВТСП могут быть существенно повышены путем улучшения их структурных характеристик — уменьшения степени разориентировки зерен и мелких кристаллических фрагментов, повышения однородности по стехиометрическому и фазовому составу, а также с помощью легирования стабилизирующими компонентами.

Как видно из вышеизложенного, пленки Bi-Sr-Ca-Cu-O , легированные свинцом, даже имеющие в исходном состоянии гетерогенную структуру (содержащую несколько ВТСП фаз), способны противостоять деградации без существенного изменения свойств.

Принципиально важным результатом настоящей работы и сообщения [2] является выделение в явном виде эффекта синергизма воздействия факторов ОКП и его стабилизирующего влияния на структуру и свойства ВТСП пленок. Экранирование одной из половинок каждого образца позволило разделить эффекты комплексного и частичного воздействия (термоциклы и собственная внешняя атмосфера) факторов ОКП. Обнаруженные эффекты послужат основанием для прогнозирования ресурса и условий работы ВТСП приборов, реальная возможность применения которых непосредственно в условиях ОКП обоснована проведенными исследованиями.

Список литературы

- [1] Модель космического пространства / Под ред. С.Н.Вернова. М., 1973. Т. 2. С. 256.
- [2] Палатник Л.С., Никитский В.П., Рябуха С.В., Федоренко А.И., Стеценко А.Н., Лудкин В.А., Топтыгин А.Л., Козьма А.А., Лубяный Л.З., Фалько И.И., Дудолов А.Г., Чиркин А.Н., Храмова Т.И., Тесленко В.В., Безницкий А.И. // СФХТ. 1992. Т. 5. № 1. С. 139–145.
- [3] Gubser D.U. // Fourteenth Intern. Cryogenic Engineering Conf. and Intern. Cryogenic Materials Conf. Program and abstracts. Kiev, 1992. P. 45.
- [4] Лудкин В.А., Пуха В.Е., Ивашова В.И. // Тез. докл. Всес. конф. по формированию металлических конденсатов. Харьков, 1990. С. 72.
- [5] Палатник Л.С., Топтыгин А.Л., Прыткин В.В., Гордиенко В.П., Зубарь Н.В. // ФНТ. 1991. Т. 17. № 5. С. 652–655.
- [6] Лубяный Л.З., Палатник Л.С., Оверко Н.Е., Чичибаба И.А., Безницкий А.И., Швец Е.В. // Тез. докл. Всес. семинара «Новые вакуумные методы получения тонких пленок и покрытий». Харьков, 1991. С. 41.

- [7] Зубарев Е.Н., Козьма А.А., Малыхин С.В., Соболев О.С. // Тез. докл. IX Всес. конф. «Физика вакуумного ультрафиолетового излучения и его взаимодействие с веществом». М., 1991.
- [8] Палатник Л.С., Прыткин В.В., Козьма А.А., Демирский В.В., Малыхин С.З., Черемский П.Г., Никитский В.П. // ВАНТ. Серия «Ядерно-физические исследования (теория и эксперимент)». 1990. № 4 (12). С. 72.
- [9] Козьма А.А., Нечитайло А.А., Пугачев А.Т., Стеценко А.Н., Хромова Т.И., Соболев О.В., Федоренко А.И., Малыхин С.В. // Труды III Всес. научной конф. Петрозаводск, 1991. С. 13.
- [10] Miura S. et al. // Appl. Phys. Lett. 1989. V. 55. N 13. P. 1360.
- [11] Niu, Fukushima et al. // Jap. J. Appl. Phys. 1988. V. 27. N 8. P. 1442.

Харьковский
политехнический институт

Поступило в Редакцию
28 января 1993 г.
В окончательной редакции
24 июня 1993 г.