

08

Структура и ориентировки волокон Al_2O_3 , используемых для напыления $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$

© Ю.В. Блинова,¹ С.В. Сударева,¹ Е.И. Кузнецова,¹ Т.П. Криницина,¹ О.В. Снигирев,² Н.В. Порохов²

¹ Институт физики металлов УрО РАН,
620990 Екатеринбург, Россия

² Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
119991 Москва, Россия
e-mail: sudareva@imp.uran.ru

(Поступило в Редакцию 17 декабря 2014 г. В окончательной редакции 17 марта 2015 г.)

Различными методами исследованы внутренняя структура и ориентация тонких ($150\text{--}300\ \mu\text{m}$) гибких волокон Al_2O_3 , которые используются в качестве подложек для проводов третьего поколения на основе высокотемпературных сверхпроводников. Показано, что использование сканирующей электронной микроскопии, дифракции обратно-отраженных электронов (EBSD), просвечивающей электронной микроскопии, а также рентгенографии позволяет адекватно установить положение плоскости $(1\bar{1}02)$, необходимой для роста качественной пленки $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$.

Введение

При изготовлении электрических проводов так называемого второго поколения из высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП-2) в качестве подложек для напыления буферных слоев и сверхпроводящего слоя $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ (Y-123) используются тонкие металлические ленты типа Ni–W. Хорошо известно, что эти композиционные сверхпроводники проводят постоянный электрический ток без потерь. Однако ленточные ВТСП-2 не имеют нулевого сопротивления при протекании переменного тока даже промышленной частоты 50 Hz. Так, в работе [1] показано, что при передаче рабочих токов частотой 50 Hz и величиной 0.6–0.8 от критического потери достигают до 10 W на 1 m длины кабеля. Наибольшие потери в этом случае происходят при наличии перпендикулярной компоненты магнитного поля к плоскости ленты-подложки и большого соотношения ширины ленты к толщине сверхпроводящего слоя Y-123. В работе [2] показано, что на переменном токе (77.44 Hz) величиной 0.5 от критического ($j_c = 75.2\ \text{A}/\text{mm}^2$) в магнитном поле 10 mT, ориентированном под углом 45° к плоскости образца, потери в пленке Y-123 на сапфировой подложке (ширина 10 mm, общая толщина 0.11 mm), пересчитанные на единичный объем за период тока, составили $2000\ \text{J}/\text{m}^3$, тогда как при ориентации магнитного поля параллельно плоскости образца потери составляли всего $30\ \text{J}/\text{m}^3$. Потери на переменном токе можно значительно сократить, если использовать немагнитные подложки или значительно уменьшить ширину сверхпроводящего слоя Y-123, разделив его на узкие полоски [3,4].

С учетом этого для изготовления сверхпроводников на основе Y-123 с низкими потерями на переменном токе нужны новые технологии. Данную проблему можно решить, используя в качестве подложек тонкие ($\sim 150\text{--}300\ \mu\text{m}$) гибкие оксидные волокна. Низкое со-

отношение ширины (диаметра) подложки к толщине сверхпроводящего слоя Y-123, отсутствие в подложке проводимости и магнетизма обеспечивают резкое снижение потерь на переменном токе. В настоящее время в качестве подложек для напыления Y-123 апробируются различные оксидные волокна [5,6]. Провода, в которых используется данный тип подложек, принято называть сверхпроводящими проводами третьего поколения (ВТСП-3). Серьезную проблему при этом представляет развитие методов точной характеристики структуры нитевидных подложек, без которой невозможно получение ВТСП-3 проводов с высокими значениями критической температуры и плотности критического тока.

В настоящей работе приведены результаты исследования внутренней структуры и кристаллографической ориентации поверхности сапфирового волокна Al_2O_3 , являющегося одним из перспективных типов подложек для получения не очень длинных ВТСП-3 проводов для охлаждаемых СВЧ-устройств.

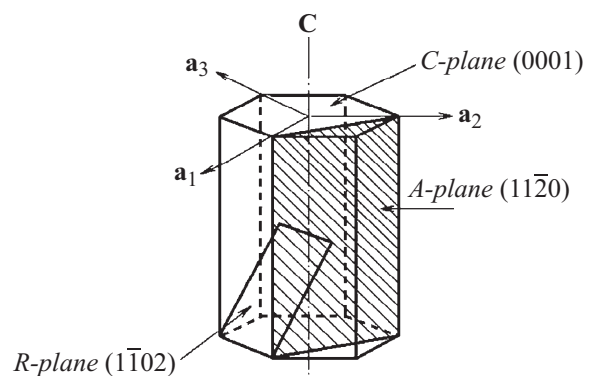


Рис. 1. Элементарная ячейка сапфира Al_2O_3 ; векторы \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 , \mathbf{a}_3 , \mathbf{c} — направления осей координат. Ось \mathbf{a}_3 лежит в R-плоскости.

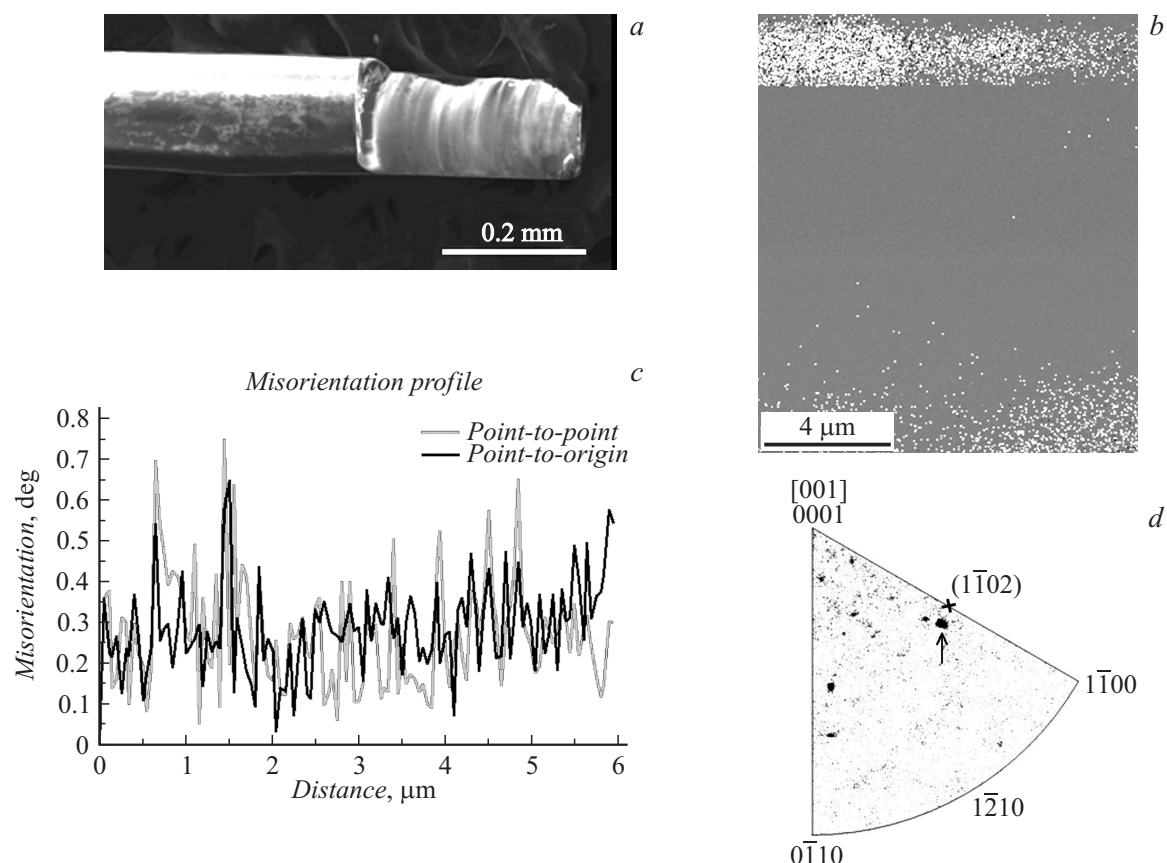


Рис. 2. Волокно Al_2O_3 : *a* — изображение в сканирующем электронном микроскопе, видна уплощенная (темная) поверхность, *b* — EBSD-карта, однородное почернение — приблизительно одна ориентировка, светлые точки — отклонение от этой ориентировки, *c* — небольшая разориентация в пределах уплощенной поверхности, *d* — ориентация уплощенной поверхности волокна (большое темное пятно).

Методика

Диаметр и длина исследуемого волокна Al_2O_3 составляли $\sim 240 \mu\text{m}$ и $\sim 3 \text{cm}$ соответственно. Фрагменты волокна были исследованы методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), дифракции обратно-отраженных электронов (EBSD) на приборе Quanta-200, просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на приборе JEM-200CX, а также рентгенографии (метод Лауэ на просвет). Исследования выполнены на оборудовании ЦКП „Исследовательский центр нанотехнологий и перспективных материалов“ ИФМ УрО РАН.

Структура соединения Al_2O_3 может быть описана с помощью гексагональной решетки с параметрами $a = 4.7589 \text{ \AA}$, $c = 12.991 \text{ \AA}$ [7]. Единичная ячейка сапфира Al_2O_3 показана на рис. 1. Хорошо известно, что текстурованный по (001) сверхпроводящий слой Y-123 растет на так называемой *R*-плоскости ($1\bar{1}02$). На рисунке фрагмент этой плоскости показан стрелкой, как видно, он расположен наклонно к оси *c* и проходит через ось a_3 . Обычно волокна сапфира ориентированы вдоль оси *c*, однако в этом случае, как следует из

приведенного рисунка, *R*-плоскость не выходит на поверхность волокна. В работе [5] было выращено волокно с осью роста вдоль a_3 , в результате чего *R*-плоскость вышла на поверхность волокна с двух противоположных сторон. В настоящей работе сапфировое волокно Al_2O_3 выращено методом пьедестала с лазерным нагревом [6]. Продольные и поперечные сколы волокна Al_2O_3 получены в жидком азоте.

Результаты и обсуждение

На рис. 2, *a* показано изображение волокна Al_2O_3 . В плоскости рисунка находится уплощенная (более темная) поверхность волокна, которая, скорее всего, совпадает с плоскостью ($1\bar{1}02$). Справа на рис. 2, *a* — отколовшийся фрагмент волокна с полосчатой структурой. На рис. 2, *b* приведена EBSD-карта уплощенной поверхности волокна. Равномерная, однородная окраска карты свидетельствует о наличии приблизительно одной ориентировки в участке размером $12 \times 9 \mu\text{m}$. Отклонение ориентации в пределах области с однородной окраской не превышает 0.8° (рис. 2, *c*). Светлые пятныш-

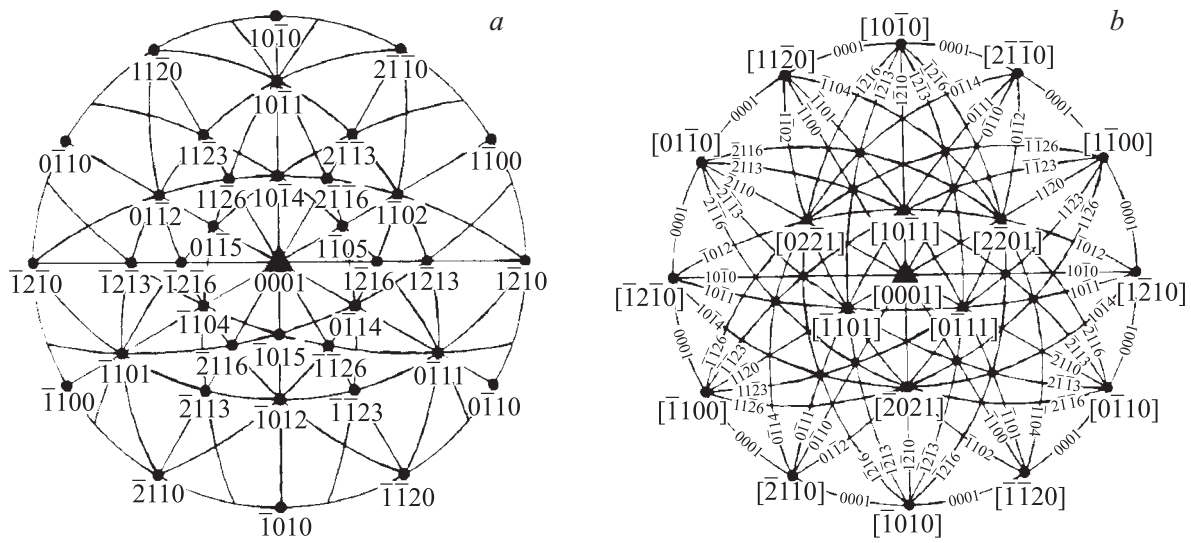


Рис. 3. Стереографические проекции для кристалла Al_2O_3 : *a* — выходы нормалей к плоскостям с указанием индексов плоскостей, *b* — выходы нормалей к плоскостям (осей зон) с указанием индексов нормалей [7].

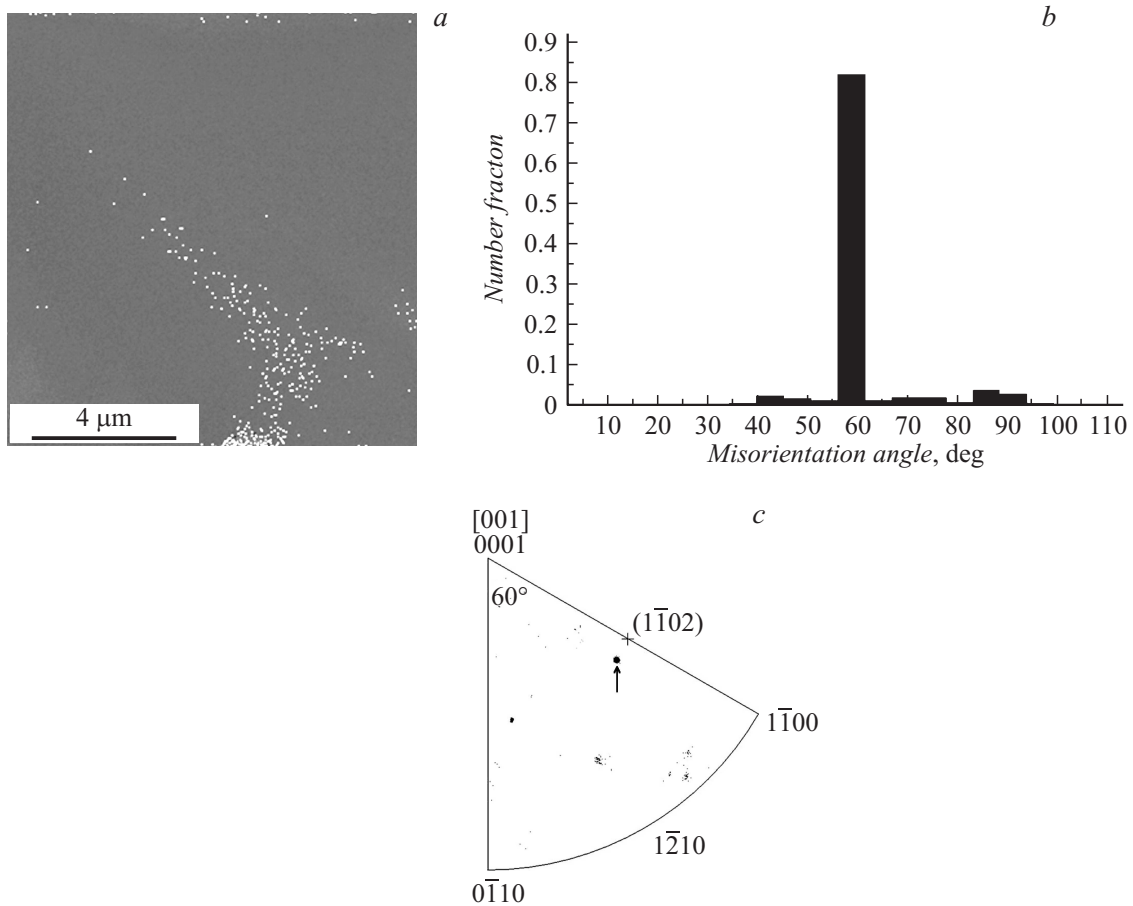


Рис. 4. Отколовшийся фрагмент волокна: *a* — EBSD-карта, *b* — разориентация между большой и малой областями, *c* — стереографическая проекция, темное яркое пятно — выход нормали к поверхности, совпадающей с плоскостью рисунка.

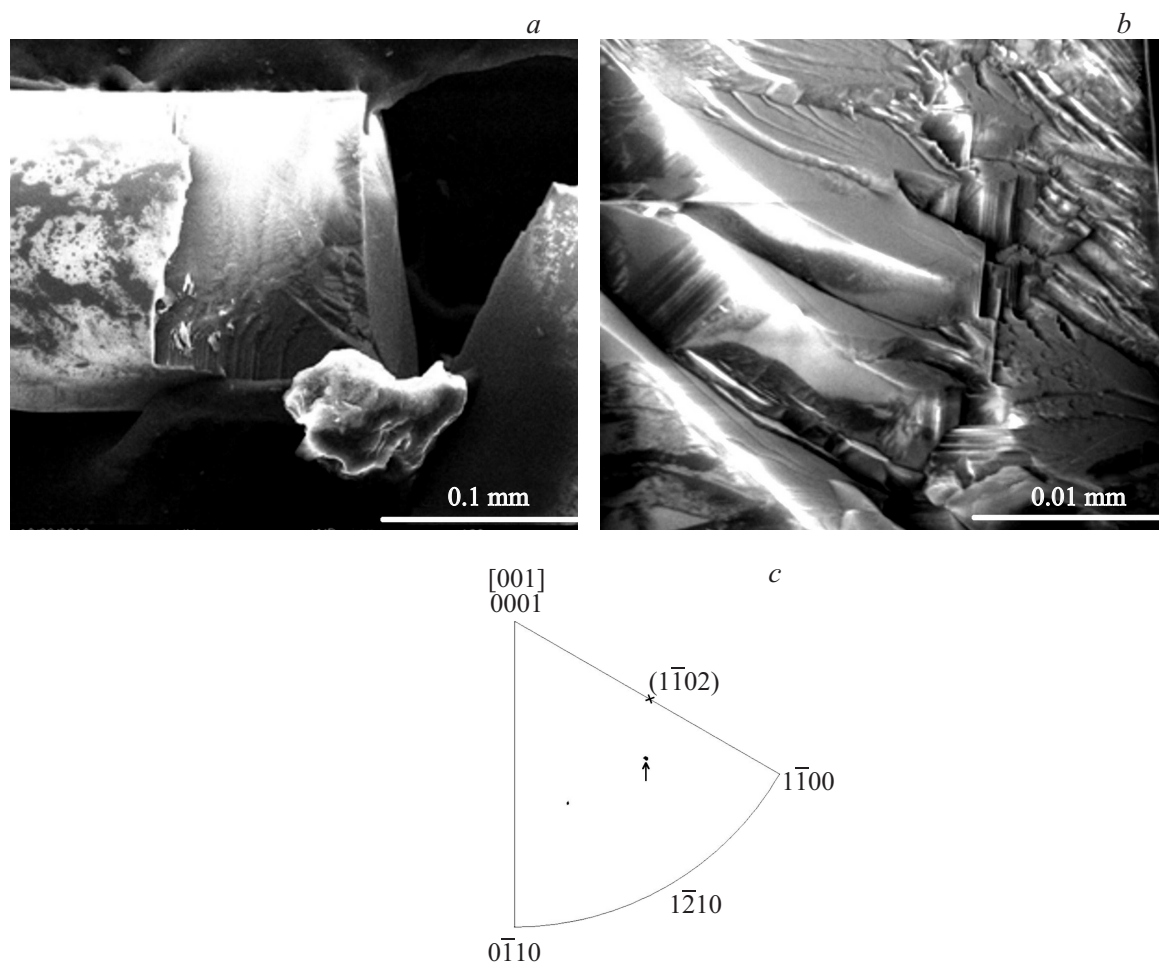


Рис. 5. Волокно Al_2O_3 : *a* — продольный скол (СЭМ), *b* — пластинчатая структура продольного скола (СЭМ), *c* — стереографическая проекция продольного скола.

ки на рис. 2, *b* указывают на значительное изменение ориентировки. На соответствующей стереографической проекции (рис. 2, *d*), полученной с участка, приведенного на рис. 2, *b*, видно большое темное пятно (указано стрелкой), которое находится вблизи направления $[1\bar{1}00]$ и относится к области с однородной окраской. Из сравнения рис. 2, *d* и стереографической проекции, представляющей собой выходы нормалей к плоскостям (на рис. 3, *a*, указаны индексы плоскостей), следует, что ориентация уплощенной поверхности волокна близка к *R*-плоскости $(1\bar{1}02)$.

Определим ориентацию поверхности отколовшегося фрагмента волокна (рис. 2, *a*), которая совпадает с плоскостью рисунка. Из соответствующей EBSD-карты (рис. 4, *a*) видно, что большая часть поверхности имеет одинаковую ориентировку, за исключением небольшой области, которая обозначена светлыми точками. Разориентация между этими областями (большой и малой) составляет 60° (рис. 4, *b*). Из соответствующей стереографической проекции (рис. 4, *c*) следует, что большая доля поверхности отколовшегося фрагмента находится вблизи *R*-плоскости $(1\bar{1}02)$ — интенсивное

пятно вблизи направления $[1\bar{1}00]$ и выхода нормали к плоскости $(1\bar{1}02)$, обозначено \times .

На рис. 5, *a* приведено изображение продольного скола волокна Al_2O_3 , а на рис. 5, *b* — его внутренняя пластинчатая структура. Видны большие плоские террасы, которые заканчиваются ступенями. Есть и другие ориентировки пластин, возможно, все они связаны с разными плоскостями типа $(1\bar{1}02)$. Такая пластинчатая структура, на наш взгляд, отражает процесс формирования волокна. Полагаем, что большие пластины (террасы) имеют отношение к *R*-ориентировке, и именно они выходят на поверхность и формируют плоскость $(1\bar{1}02)$, на которой происходит текстурованный рост слоя Y-123. Отметим, что ориентация выбранного нами места продольного скола для получения EBSD-карты (рис. 5, *b*) сильнее отклонена по сравнению с поверхностью волокна на рис. 2, *a* от нормали к плоскости $(1\bar{1}02)$ (рис. 5, *c*) из-за неточности скола. Пластинчатая структура поперечного скола, произведенного при температуре жидкого азота, приведена на рис. 6. Видны пластины разных ориентировок и толстая пачка пластин, параллельная уплощенной поверхности волокна.

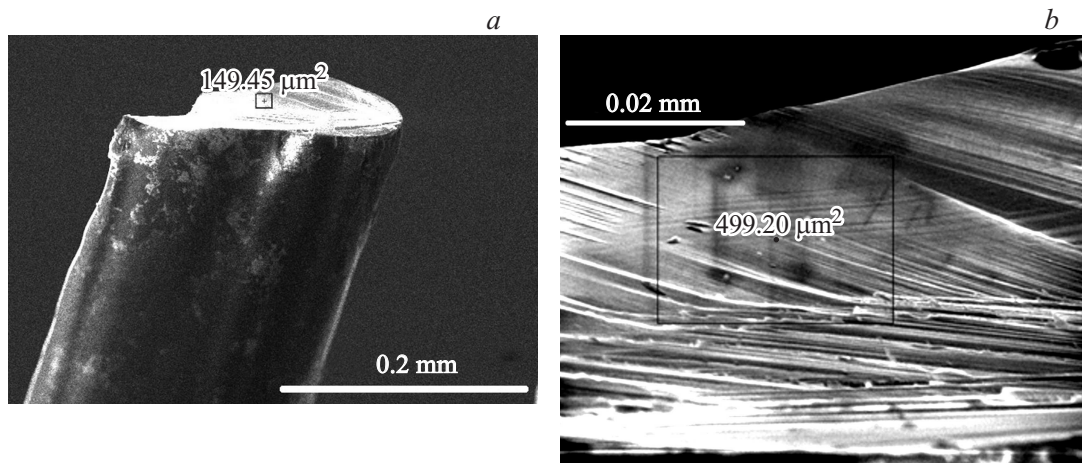


Рис. 6. Волокно Al_2O_3 (СЭМ): *a, b* — поперечный скол, видны пачки пластин (их торцы), расположенных близко к поверхности волокна.

Мы исследовали ориентировку уплощенной поверхности волокна и методом просвечивающей электронной микроскопии. Само волокно не просвечивается электронами. Для исследования использовали поперечный скол волокна, произведенный в жидком азоте. В результате скола по краям сечения образовались осколки пластин, параллельных уплощенной поверхности волокна и вытянутых вдоль оси образца. С этих осколков и были получены электронограммы. Для определения ориентировки уплощенной поверхности волокна методом просвечивающей электронной микроскопии желательно обладать предварительной информацией об ожидаемой в этом случае оси зоны электронограммы. Поскольку для гексагонального сапфира Al_2O_3 индексы плоскостей и нормалей к ним (оси зон) не совпадают, получить данную информацию можно, например, из анализа рис. 3, *a, b*, [7]. Рис. 3, *b* представляет собой стереографическую проекцию нормалей к плоскостям (индексы плоскостей указаны на рис. 3, *a*). Из сравнения

рис. 3, *a* и *b* следует, что наиболее близко к нормали к плоскости $(1\bar{1}02)$ подходит направление $[2\bar{2}01]$. Именно такие электронограммы с осью зоны $[2\bar{2}01]$ должны наблюдаться для уплощенной поверхности волокна.

На рис. 7 в нижнем левом углу приведена расчетная электронограмма с осью зоны $[2\bar{2}01]$ (из работы [7]). На этой электронограмме имеется рефлекс (11.0) с $d = 3.794 \text{ \AA}$, который связан с направлением вектора решетки \mathbf{a}_3 с индексами $[11\bar{2}0]$. Как уже отмечалось, именно это направление должно совпадать с осью волокна. На рис. 7 также показано изображение излома вдоль оси волокна и экспериментальная электронограмма с этого излома. И как видно после совмещения электронограммы с изображением, вектор $[11\bar{2}0]$ приблизительно ориентирован вдоль осколка, т.е. вдоль оси волокна.

Подтверждением всего сказанного является результат определения кристаллографической ориентации волокна с использованием метода Лауэ на просвет. Полученные с боковой поверхности волокна лауэграммы показали, что на боковой поверхности волокна имеется фасетка, ориентированная по плоскости $(1\bar{1}02)$.

Развитые методы характеристики кристаллографической структуры нитевидных кристаллических подложек позволяют получать образцы сверхпроводящих проводов третьего поколения и оптимизировать технологию их получения. Так, метод Лауэ использовался для определения ориентации оси образцов фасетированных „монокристаллических“ нитей-подложек из диоксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия (YSZ), в работе [6], в которой методом лазерной абляции было выполнено напыление буферных слоев CeO_2 и сверхпроводящих пленок Y-123 с $T_c \approx 90 \text{ K}$ в нулевом магнитном поле и 87.5 K в поле 8 T , с плотностью критического тока $j_c \approx 5 \times 10^4 \text{ A/cm}^2$ (77 K , 0 T). Ранее в работе [5] на правильно ориентированных сапфировых волокнах Al_2O_3 диаметром $\sim 100 \mu\text{m}$ с фасетками по R -плоскостям (1102) была получена пленка Y-123 с критической плотностью тока 1.2 MA/cm^2 (77 K , 0 T).

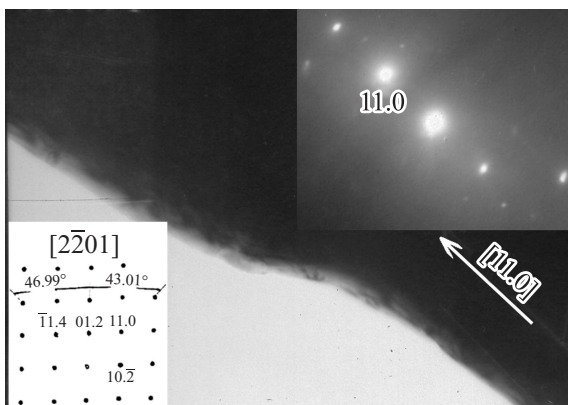


Рис. 7. Изображение излома (ПЭМ), электронограмма к нему (в правом верхнем углу), расчетная электронограмма для оси зоны $[2\bar{2}01]$.

Заключение

Таким образом, в настоящей работе продемонстрировано использование различных методов (сканирующая электронная микроскопия, метод EBSD, просвечивающая электронная микроскопия, метод Лауэ) для определения структуры и ориентировки сапфирового волокна Al_2O_3 , которое апробируется для напыления текстурованных пленок фазы Y-123 при получении сверхпроводящих проводов третьего поколения. В отличие от работы [5] обнаружено, что исследуемое волокно Al_2O_3 состоит из толстых пачек крупных пластин, которые по-разному ориентированы по отношению к оси волокна. Одна из пачек пластин, ориентированных по R -плоскости ($1\bar{1}02$), близко подходит к поверхности волокна, хотя и отклоняется от нее на $3-5^\circ$. Наблюдаемое отклонение может быть преодолено, согласно [5], путем небольшого изменения ориентировки затравки и скорости вытяжки волокна. Точная ориентация R -плоскости ($1\bar{1}02$) по поверхности волокна обеспечивает высокую текстуру $[001]$ напыленного слоя 123 и высокую критическую плотность тока.

Работа выполнена по теме „Кристалл “ (№ 0120146333) при поддержке проекта УрО РАН № 15-17-2-16 и гранта Минобрнауки 14.604.21.0005 (уникальный идентификатор RFMEFI60414X0005).

Список литературы

- [1] Fetisov S.S., Zubko V.V., Nosov A.A., Polyakova N.V., Vysotsky V.S. // Phys. Proc. 2011. Vol. 36. P. 1319–1323.
- [2] Jiang Z.N., Amemiya N. // Supercond. Sci. Technol. 2006. Vol. 19. N 8. P. 742–747.
- [3] Oberly C.E., Long L., Rhoads G.L., Carr W.J. // Cryogenics. 2001. Vol. 41. N 2. P. 117–124.
- [4] Stavrev S., Grill F., Dutoit B., Ashworth S.P. // Supercond. Sci. Technol. 2005. Vol. 18. N 10. P. 1300–1312.
- [5] Xu Y., Djeu N., Qian Z., Xu Z., He P., Bhattacharya R. // IEEE Trans. Appl. Supercond. 2011. Vol. 21. N 3. P. 3281–3284.
- [6] Чухаркин М.Л., Порохов Н.В., Калабухов А.С., Снигирев О.В., Русанов С.Ю., Кашин В.В., Цветков В.Б., Винклер Д. // Журнал радиоэлектроники (электронный журнал). 2013. N 2.
- [7] Lee W.E., Lagerlof K.P.D. // J. Electron Microsc. Tech. 1985. Vol. 2. P. 247–258.