

Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 546.945

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3313>

Синтез, структура и сверхпроводящие свойства тонкопленочных слоистых композитов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/\text{Y}_2\text{O}_3$ как компонентов ВТСП-лент второго поколения

А. Е. Шукин¹, А. Р. Кауль¹, А. Л. Васильев^{2,3}, И. А. Руднев⁴.

¹Химический факультет, Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, Ленинские горы, д. 1, стр. 3, Москва 119991, Российская Федерация

²Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», пл. Академика Курчатова, д. 1, Москва 123182, Российская Федерация

³Институт кристаллографии им. А. В. Шубникова Российской академии наук, Ленинский проспект, д. 59, Москва 119333, Российская Федерация

⁴Национальный исследовательский ядерный университет «Московский институт физических исследований», Каширское ш., д. 31, Москва 115409, Российская Федерация

Аннотация

ВТСП-ленты 2-го поколения способны переносить огромные количества электрической энергии без потерь. Увеличение токонесущей способности в данных материалах возможно за счет увеличения толщины сверхпроводящего слоя, однако существует проблема появления примесных ориентаций и других дефектов с ростом толщины. Нами предложено решение этой проблемы через увеличение толщины сверхпроводящего слоя методом МOCVD с использованием прослоек оксида иттрия.

Целью работы стало получения образцов с прослойками оксида иттрия и доказательство эффективности подхода внедрения прослоек оксида иттрия для снижения количества примесных ориентаций и дефектов с увеличением толщины пленки ВТСП.

Осаждение пленок $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ и Y_2O_3 проводилось послойно на лентопротяжной установке МOCVD. В качестве подложки использовалась 12 мм лента данной архитектуры: 200 нм $\text{CeO}_2(\text{Gd}_2\text{O}_3)/30-50$ нм $\text{LaMnO}_3/5-7$ нм $\text{IBAD-MgO}/50$ нм $\text{LaMnO}_3/50$ нм $\text{Al}_2\text{O}_3/60$ мкм Hastelloy 276. Полученные пленки отжигались в среде кислорода для получения орторомбической фазы YBCO.

Методом МOCVD получены композиты $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/\text{Y}_2\text{O}_3$, в которых снижено количество побочной ориентации ВТСП-слоя и сохраняются высокие значения плотности критического тока, превышающей 1 МА/см при толщине > 2 мкм. Показана эффективность подхода внедрения прослоек оксида иттрия для увеличения токовых характеристик с ростом толщины пленки. Обнаружено, что дальнейшему утолщению пленок с прослойками препятствует образование нанопор в их приповерхностном слое, снижающих плотность критического тока.

Ключевые слова: YBCO, МOCVD, гетероструктуры, буферные слои, Y_2O_3 , ВТСП, сверхпроводник

Благодарности: работа выполнена в рамках проекта RFMEFI 58214X0005 при поддержке Минобрнауки в рамках мероприятия 1.4 «Проведение прикладных научных исследований, направленных на решение комплексных научно-технологических задач».

Для цитирования: Шукин А. Е., Кауль А. Р., Васильев А. Л., Руднев И. А. Синтез, структура и сверхпроводящие свойства тонкопленочных слоистых композитов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/\text{Y}_2\text{O}_3$ как компонентов ВТСП-лент второго поколения

✉ Шукин Александр Евгеньевич, e-mail: aleksandr.shukin@mail.ru

© Шукин А. Е., Кауль А. Р., Васильев А. Л., Руднев И. А., 2021



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

поколения. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2021;23(1): 122–139. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3313>

For citation: Shchukin A. E., Kaul A. R., Vasiliev A. L., Rudnev I. A. Synthesis, structure and superconducting properties of laminated thin film composites $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/\text{Y}_2\text{O}_3$ as the components of 2G HTS wires. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy = Condensed Matter and Interphases*. 2021;23(1): 122–139. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3313>

1. Введение

Последние 15 лет в области прикладной сверхпроводимости отмечены развитием технологии производства длинномерных проводов, в которых токонесущим слоем является тонкая пленка высокотемпературного сверхпроводника $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (RBCO, R = PЗЭ, Y), выращенного эпитаксиально на оксидных буферных слоях, покрывающих металлическую ленту-основу. Такие материалы, получившие название ВТСП-проводов второго поколения (2G coated conductors), уже доказали свою эффективность в электроэнергетике при передаче электроэнергии по сверхпроводящим кабелям, при создании моторов, генераторов, токоограничителей, трансформаторов и другого электротехнического оборудования с рекордными мощностными и массогабаритными показателями [1, 2]. С применением ВТСП-проводов второго поколения ведутся разработки магнитов для ускорителей и термоядерных реакторов, ветрогенераторов мощностью 10 МВт, сверхпроводящих накопителей энергии, левитационных подшипников, медицинских томографов высокого разрешения и многих других принципиально новых устройств для самых разных областей техники, начиная с добывающих отраслей и заканчивая авиакосмической промышленностью [3–7]. Эффективность сверхпроводящих материалов напрямую зависит от характеризующей их плотности критического тока (j_c). Высокие значения j_c , присущие гетероэпитаксиальным тонким пленкам RBCO, являются следствием двух причин: 1) их структура приближается к двумерному мозаичному монокристаллу с малой разориентацией соседних зерен, что снижает вероятность появления т. н. «слабых связей», характерных для поликристаллической керамики ВТСП и сильно ограничивающих j_c ; 2) в их структуре присутствует большое количество неравновесных дефектов – дислокаций несоответствия, дефектов упаковки, антиструктурных дефектов, образующихся при росте пленок и препятствующих крипу магнитных вихрей. Однако наряду с перечисленными «полезными» дефектами в пленках RBCO часто формируются морфологические дефекты, которые понижают величину j_c . В первую очередь, к

дефектам такого рода относятся кристаллиты с перпендикулярной относительно плоскости подложки ориентацией плоскостей CuO_2 . Известно [8, 9], что кристаллическая структура орторомбических фаз $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (рис. 1а) сильно анизотропна, и ток сверхпроводимости в них распространяется вдоль плоскостей CuO_2 , поэтому для достижения максимальных величин j_c необходимо, чтобы рост пленки RBCO происходил в направлении $\langle 001 \rangle$, то есть вдоль оси c , перпендикулярной плоскости подложки (c_\perp на рис. 1б). Рост пленок RBCO с другими осевыми

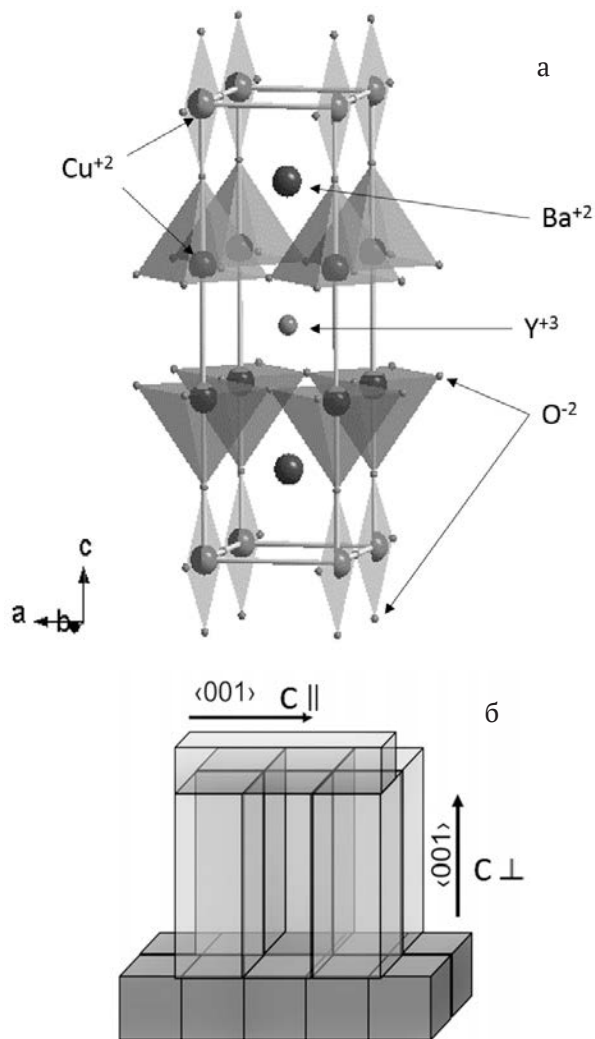


Рис. 1. Структура $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (а), Схематическое изображение гетероэпитаксии c_\perp зерен и последующего роста c_\parallel зерен RBCO (б)

ориентациями (*a*-, и *b*-ориентированный рост, в дальнейшем не разделяемые нами и обозначаемые как c_{\parallel}) не только значительно уменьшает сверхпроводящий ток [10], но и препятствует дальнейшему наращиванию толщины c_{\perp} ориентированной пленки.

Во многих работах, посвященных формированию и свойствам сверхпроводящих эпитаксиальных c_{\perp} пленок RBCO, выявлена проблема получения высоких значений j_c в верхних слоях пленок при их толщине порядка 1 мкм [11, 12]. С увеличением толщины происходит смена ориентированной кристаллизации слоев от преимущественного c_{\perp} к преимущественному c_{\parallel} (рис. 1б). Это явление не позволяет произвольно увеличивать величину сверхпроводящего тока, пропорционально наращивая толщину слоев RBCO. При обсуждении различных физико-химических причин переключения направления роста следует иметь в виду, что ориентация c_{\perp} термодинамически предпочтительна (отвечает минимуму энергии гетероэпитаксиальной системы), а появление c_{\parallel} -ориентации обусловлено кинетическими причинами. Осаждение ВТСП-слоя осуществляют различными методами, однако во всех случаях на подложку, нагретую до 750–900 °С. Наращивание толщины ВТСП-слоя приводит к понижению реальной температуры поверхности роста и замедляет массоперенос в поверхностном слое. В этих условиях (также как при недостаточно высокой общей температуре осаждения пленок и/или избыточно высокой скорости их осаждения) выигрышной оказывается ориентация c_{\parallel} , поскольку наиболее быстрый рост происходит вдоль *ab*-плоскостей, что характерно для всех слоистых кристаллов. Зарождению кристаллитов с ориентацией c_{\parallel} способствует полное совпадение параметров элементарной ячейки (ЭЯ) на интерфейсе c_{\parallel}/c_{\perp} (рис. 1б), то есть кристаллиты, ориентированные c_{\perp} , оказываются прекрасной подложкой для роста c_{\parallel} ориентированных кристаллитов. Критический зародыш c_{\parallel} ориентированных кристаллитов в этой ситуации имеет минимальный размер, а его образование характеризуется минимальным энергетическим барьером [13].

Согласно литературным данным для подавления роста зерен в ориентации c_{\parallel} рекомендуется изменение условий осаждения ВТСП-слоев по мере роста их толщины, а именно: повышение температуры осаждения, понижение давления кислорода (что также повышает диффузионную подвижность в системах R–Ba–Cu–O) и/или по-

нижение скорости осаждения [14]. Другой подход, рекомендованный в работах [13, 15], предлагает использование буферных слоев с увеличенным рассогласованием параметров ЭЯ в области интерфейса ВТСП / буферный слой.

В настоящей работе предложен подход подавления роста c_{\parallel} -кристаллитов путем введения в матрицу YBCO промежуточных слоев Y_2O_3 нанометровой толщины. Оксид иттрия образует гетероэпитаксиальные границы с YBCO, поскольку несоответствие параметров ЭЯ с YBCO невелико и его введение не должно препятствовать эпитаксиальному росту c_{\perp} YBCO. Ранее было замечено [16], что в тонких пленках YBCO, содержащих избыток Y_2O_3 , плотность c_{\parallel} кристаллитов понижается. Эти особенности позволили нам предположить, что слоистые двухфазные композиты YBCO/ Y_2O_3 , нанесенные на металлические ленты с биаксиально текстурированными буферными слоями могут быть сформированы с преобладающей c_{\perp} ориентацией кристаллитов до большей толщины, чем слои стехиометрического состава ($YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$), и потому при равной толщине могут обладать большей, чем последние, плотностью критического тока.

Нанесение слоев ВТСП проводилось на движущиеся ленты-подложки, используемые в технологии ВТСП-проводов второго поколения, методом химического осаждения из газовой фазы (MOCVD). Его особенность состоит в том, что металлические компоненты пленки транспортируют в виде паров металлорганических летучих соединений (прекурсоров) в реактор, где в присутствии кислорода происходит их разложение на нагретой подложке с образованием оксидной пленки. Этот метод позволяет формировать однородные по составу и толщине пленки на деталях сложной конфигурации и большой площади, включая непрерывное напыление пленки на длинномерную металлическую ленту в режиме лентопротяжки. На сегодняшний день MOCVD-технология является одной из наиболее популярных в производстве ВТСП-лент второго поколения, причем ленты, полученные по этой технологии, не уступают по характеристикам лентам, сформированным методом лазерной абляции [17].

В данной работе представлены результаты сравнительных исследований текстуры, микроструктуры и токонесущих свойств пленок YBCO и двухфазных слоистых композитов YBCO/ Y_2O_3 различной толщины.

2. Экспериментальная часть

Осаждение пленок проводилось в установке МOCVD с лентопротяжкой (рис. 2). В качестве прекурсоров были использованы твердые смеси комплексных соединений иттрия, бария и меди с диваллоилметаном: $Y(thd)_3$, $Ba(thd)_2(tetraglyme)$, $Cu(thd)_2$. Поскольку длительное пребывание прекурсоров при высокой температуре приводит к постепенной утрате ими способности переходить в пар, то перевод в пар осуществляли путем мгновенного испарения микропорций твердой смеси перечисленных прекурсоров. Для этого таблетку (1), полученную прессованием предварительно очищенных сублимацией (в случае $Ba(thd)_2(tetraglyme)$ – перекристаллизацией) и тщательно перемешанных прекурсоров, помещали в автоматический дозатор, включающий устройство микрошагового перемещения таблетки и нож,двигающийся возвратно-поступательно в поперечном относительно оси движения таблетки направлении. При одновременном движении таблетки и ножа происходило срезание очень тонких слоев смеси прекурсоров, превращавшейся в непрерывный поток мелких частиц. Затем эти частицы, увлекаемые потоком аргона, попадали в испаритель (2), нагретый до 335 °С, где мгновенно переходили в паровую фазу. Из испарителя поток Ar и паров прекурсоров направлялся по на-

гретой до 320 °С металлической линии (3) и попадал в горячий ($T = 350$ °С) распределительный узел (4), в котором смешивался с потоком кислорода и разделялся на 8 равных частей, равномерно распределенных по всей длине зоны осаждения на ленту-подложку (5). С двух сторон от отверстий выхода пара прекурсоров в зону осаждения имеются выходы дополнительного потока аргона, образующего газоды «шторки» (8), направляющие пары прекурсоров на нагретую до 820–850 °С ленту-подложку. Лентопротяжное устройство (7), приводимое в движение шаговым двигателем, позволяло задавать нужную скорость перемотки (до 30 мм/с), а тормозящий асинхронный двигатель на подающей бобине позволял держать ленту в натяжении, необходимым для надежного теплового контакта ленты с нагревающим ее «столиком».

При попадании потока паров прекурсоров с кислородом на нагретую ленту-подложку происходит реакция окислительного термолитического разложения с образованием оксидной пленки на поверхности подложки. Газовые продукты этой реакции вместе с непрореагировавшими парами прекурсоров откачиваются насосом, предварительно проходя фильтрацию. В установке поддерживается давление на уровне 3.5 мбар с помощью регулирующей заслонки, стоящей на выходе из реактора. Все газовые потоки контролируются регу-

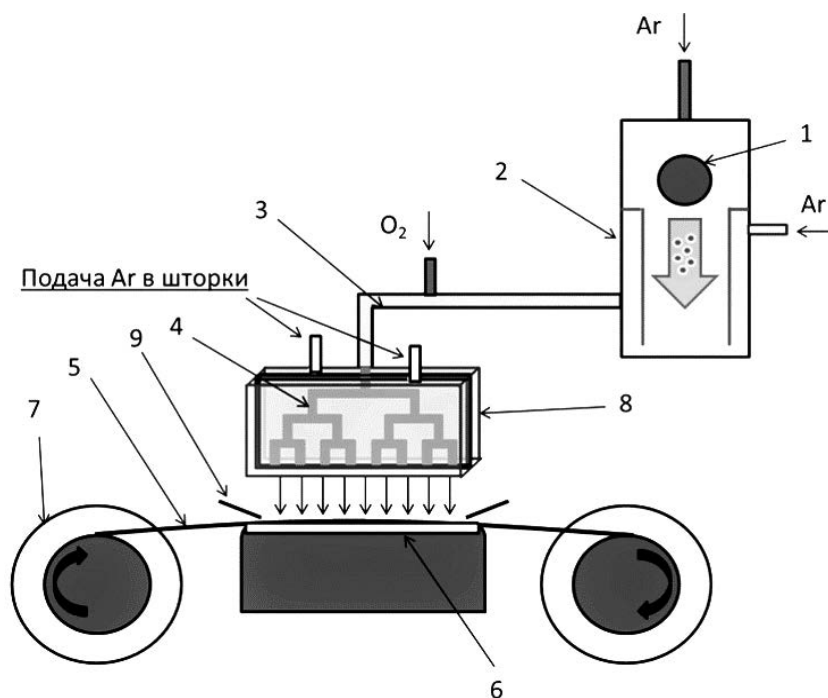


Рис. 2. Схема установки МOCVD: Таблетка с прекурсором (1), Испаритель (2), Транспортная линия (3), Раздатчик (4), Лента (5), «Стол» (6) с нагревом, Катушка с перемоткой (7), «Шторки» (8), Козырьки (9), предотвращающие попадание прекурсора на ненагретые участки ленты

ляторами расхода газов. Для осаждения пленки ВТСП была проведена предварительная обширная работа по подбору оптимальных газовых потоков и температуры каждой из нагревательных зон установки MOCVD.

В качестве подложек были использованы металлические ленты из жаропрочного сплава Hastelloy 276, покрытые буферными слоями, имевшими следующую многослойную архитектуру: 200 нм $\text{CeO}_2(\text{Gd}_2\text{O}_3)$ /30–50 нм LaMnO_3 /5–7 нм IBAD– MgO /50 нм LaMnO_3 /50 нм Al_2O_3 /60 мкм Hastelloy. Слой аморфного Al_2O_3 , препятствует окислению металлической ленты и диффузии ее компонентов в слой ВТСП при его высокотемпературном нанесении; следующий за ним слой LaMnO_3 снижает шероховатость поверхности роста и предотвращает взаимодействие слоев Al_2O_3 и MgO . В слое MgO , который наносится поверх LaMnO_3 методом осаждения с вспомогательным ионным пучком (ion beam assisted deposition, IBAD), создается биаксиальная текстура. Биаксиальная текстура передается эпитаксиально осажденному слою LaMnO_3 и далее завершающему буферному слою твердого раствора $\text{CeO}_2(\text{Gd}_2\text{O}_3)$, который имеет небольшое рассогласование параметров ЭЯ с YBCO, что также способствует снижению количества c_{\parallel} -ориентированных кристаллитов в пленке [18–21]. Все использованные подложки имели ширину 12 мм, поэтому приведенные ниже абсолютные значения критического тока относятся именно к этой ширине сверхпроводящего слоя.

Известно, что процесс MOCVD многокомпонентных соединений инконгруэнтен, поскольку прекурсоры различных металлов обладают различной летучестью и термической прочностью. В связи с этим процессу осаждения сверхпроводящих слоев предшествовал этап оптимизации соотношения прекурсоров в исходной смеси: изменяя состав смеси прекурсоров, методом рентгеноспектрального микроанализа изучали состав полученных пленок, их фазовый состав и критический ток сверхпроводимости. Таким образом, была найдена область оптимального состава пленок и молярное соотношение прекурсоров 1(Y):1.18(Ba):1.56(Cu) для найденных оптимальными T - $p\text{O}_2$ -условий осаждения.

Выбирая эти условия, руководствовались диаграммой, описанной в [22], при этом учитывали особенности используемой технологии MOCVD (лентопротяжная установка, наличие «столика» как нагревательного элемента): температура нагревательного элемента – 990 °С, скорость лен-

топротяжки – 2 мм/с, скорость подачи прекурсора – 9.6 г/час. Во всех экспериментах поддерживали парциальное давление кислорода 1.6 мбар; постоянство $p\text{O}_2$ чрезвычайно важно, поскольку этот параметр сильнее всего влияет на элементное соотношение в осажденных пленках. Для образцов с промежуточными слоями Y_2O_3 осаждение последних проводили при температуре 800 °С, скорости перемотки ленты – 10 мм/с и скорости подачи прекурсора $\text{Y}(\text{thd})_3$ – 3.2 г/час.

При высокотемпературном осаждении пленок фаза YBCO образуется в тетрагональной модификации, имеющей состав $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$, не обладающей сверхпроводимостью. Для перевода YBCO в сверхпроводящую орторомбическую фазу полученные образцы окисляли в печи при 450 °С и атмосферном давлении с дополнительной подачей кислорода и последующим медленным охлаждением.

2.1. Изучение элементного и фазового составов пленок, их морфологии; методика определения концентрации c_{\parallel} -ориентированных зерен

Определение фазового состава пленок проводили на дифрактометрах Rigaku D/MAX 2500 и Rigaku SmartLab с монохроматором Ge (220)×2 на первичном пучке с использованием $\text{Cu-K}\alpha$ излучения ($\lambda = 1.54046 \text{ \AA}$). Съемка дифрактограмм проводилась в геометрии Брэгга–Брентано (Siemens, Rigaku D/MAX), либо параллельного пучка (Rigaku SmartLab). Съемку в режиме θ – 2θ сканирования проводили с шагом 0.02°. Морфологию поверхности пленок исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на приборах JEOL и LEO Supra 50 VP (LEO, Германия) с увеличением до 200000.

Для исследования методами просвечивающей и просвечивающей растровой электронной микроскопии (ПЭМ и ПРЭМ соответственно) с помощью фокусированного ионного пучка (ФИП) Ga^+ в электронно-ионном микроскопе HeliosNanoLab™ 600i (FEI, США) были приготовлены поперечные срезы. Для предотвращения повреждений поверхности образца перед началом стандартной процедуры приготовления поперечного среза методом ФИП на поверхность пленки напыляли защитный слой платины толщиной около 1.5 мкм. Затем фокусированным ионным пучком с энергией $\text{Ga}^+ E = 30 \text{ кэВ}$ и током $I = 6.5 \text{ нА}$ был вырезан тонкий образец, который с помощью манипулятора Omniprobe 200 (Omniprobe, США) непосредственно в камере микроскопа был перенесен и приварен осаждением вольфрама на специальную медную сетку.

На последней стадии образец был последовательно утонен с помощью ФИП при изменении параметров ионного пучка до $E = 2$ кэВ, $I = 28$ пА.

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

Так как c_{\parallel} -ориентированные зерна YBCO образуются преимущественно в верхней части сверхпроводящего слоя, метод рентгенофазового анализа оказывается недостаточно информативен для их количественного определения и даже может дать неверную информацию об их содержании на поверхности. Таким образом, было важно разработать количественную методику обнаружения c_{\parallel} зерен на поверхности пленки YBCO. Для определения поверхностной концентрации c_{\parallel} -ориентированных кристаллитов данные РЭМ обрабатывали с помощью программного обеспечения ImageJ, позволяющего различить зоны с различной яркостью серого цвета после трансформирования исходного изображения в изображение с сочетанием двух контрастных цветов (рис. 3).

На рис. 3а отчетливо проявляются, c_{\parallel} -ориентированные зерна, которые на РЭМ изображениях выглядят как более яркие и светлые полосы на фоне c_{\perp} матрицы. Используя програм-

му ImageJ, можно выделить участки, занятые c_{\parallel} -ориентированными кристаллитами, и определить долю площади поверхности, занятую этими кристаллитами (рис. 3б).

2.2. Измерение критического тока методом «Superscan»

В работе были использованы два метода определения критического тока: бесконтактная техника Superscan и 4-контактный метод измерения вольтамперных характеристик. Последний использовался также при калибровке техники Superscan, которая описана ниже. Метод Superscan реализуется с использованием установки, устройство которой и принцип измерения показаны на рис. 4а. При измерении критического тока лента перематывается с катушки на катушку, проходя через сосуд Дьюара с жидким азотом, где она охлаждается и переходит в сверхпроводящее состояние, затем проходит между двумя полюсами постоянного магнита (0.15 Т) и далее проходит через головку с 9 ю датчиками Холла, охватывающую всю ширину ленты. Так как YBCO является сверхпроводником второго рода, магнитное поле проникает в сверхпроводящий слой и инициирует вихревой ток вдоль длины ленты. Датчики Холла измеряют величину магнитной индукции, соответствующую току в ленте. Сигналы от датчиков Холла записываются в файл, содержащий всю информацию о текущем распределении тока по ширине и длине ленты, файл анализируется с помощью компьютерной программы.

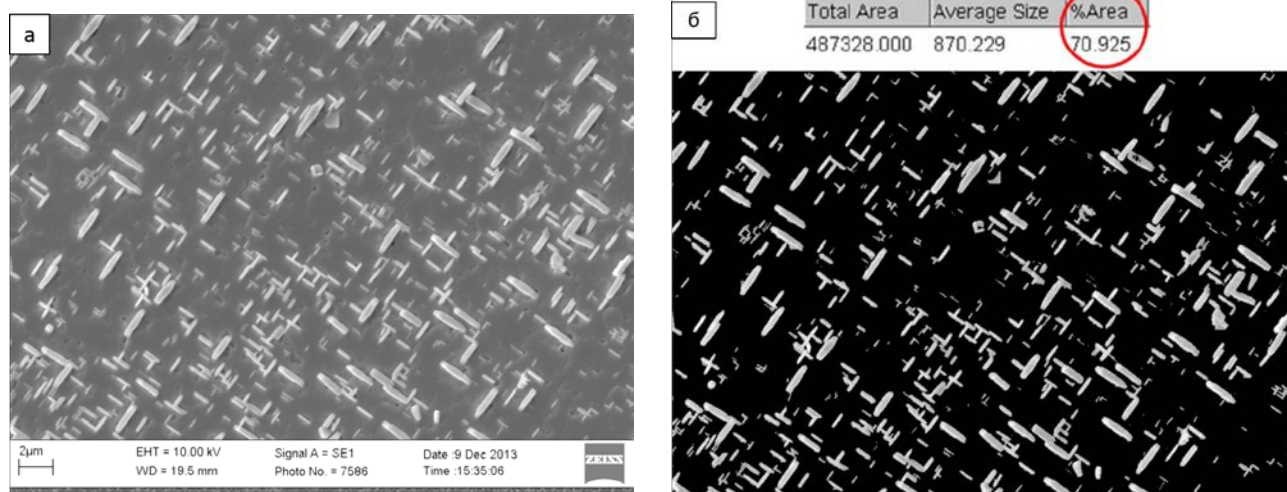


Рис. 3. Определение доли c_{\parallel} -ориентированных зерен с помощью программного обеспечения ImageJ: СЭМ изображение поверхности пленки YBCO (а); трансформированное изображение той же выделенной области: белым цветом обозначены c_{\parallel} -ориентированные кристаллиты, черным цветом – c_{\perp} -кристаллиты (б)

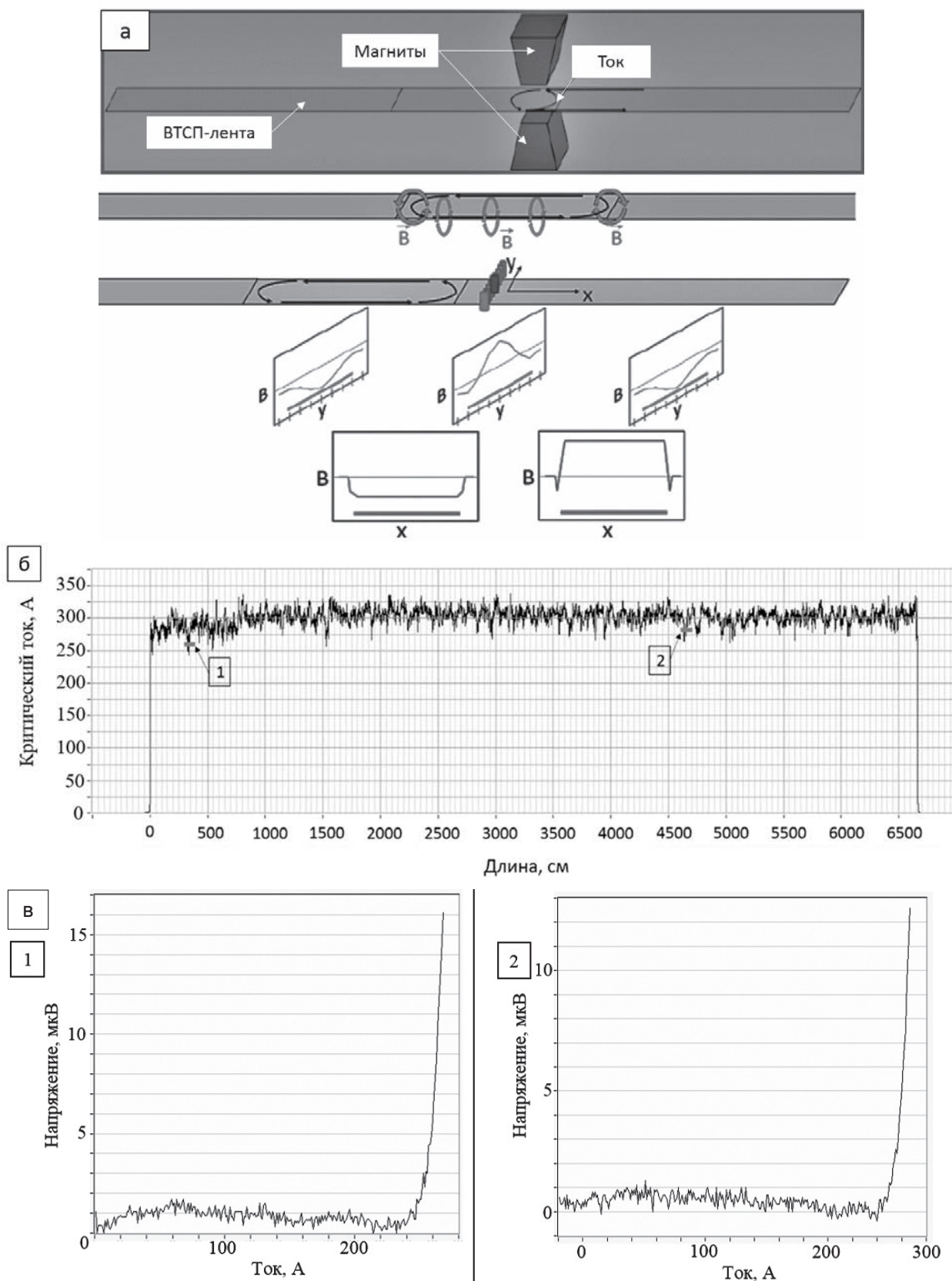


Рис. 4. Метод SuperSCAN: Принцип работы и получаемая информация (а), Сравнение данных измерений критического тока методом SuperSCAN (б) с 4-х контактным методом измерения на участках 300–400 см (1) и 4600–4700 см (2) (в)

Конечное представление результатов позволяет определять текущее распределение критического тока по ширине (поперечная составляющая) и вдоль ленты (продольная составляющая) (рис. 4а). В большинстве случаев полученные таким образом значения критического тока хорошо согласуются с результатами прямых измерений вольт-амперных характеристик 4-контактным методом. Для дополнительного подтверждения достоверности данных, полученных с помощью Superscan, один из образцов был измерен 4-контактным методом на двух участках длиной 1 метр каждый.

Результаты измерений одного образца демонстрируют очень близкие значения данных Superscan (рис. 4б) и 4-х контактного метода (рис. 4в), что доказывает надежность техники Superscan.

3. Результаты и их обсуждение

Многочисленные исследования структуры и свойств эпитаксиальных пленок сверхпроводников RBaCuO свидетельствуют, что значения J_c пленок сильно зависят от катионного соотношения R:Ba:Cu, причем наилучшие значения J_c достигаются вовсе не в однофазных пленках со стехиометрическим соотношением катионов 1:2:3, а при значительном отклонении от этого состава. Поскольку фаза $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ не имеет области гомогенности по катионам, то при отклонении от соотношения 1:2:3 появляются примесные фазы. Образующиеся при этом фазовые ансамбли, содержащие доминирующую эпитаксиальную фазу $YBa_2Cu_3O_{7-x}$, отличаются от равновесных фазовых ансамблей с тем же соотношением элементов в поликристаллических порошковых композициях или поликристаллических пленках. Так, при наличии избытка оксидов бария и меди в равновесных поликристаллических образцах с фазой $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ сосуществует фаза $BaCuO_2$ [23–25]. Однако эта примесная фаза не наблюдается в эпитаксиальных пленках (001)R $Ba_2Cu_3O_7$ (R = Lu, Ho, Y, Gd, Nd). Вместо нее в таком случае образуются (001)-ориентированные Ba_2CuO_3 и $BaCu_3O_4$ фазы, причем последняя существует только при эпитаксиальном контакте с фазой $YBa_2Cu_3O_{7-x}$. Похожее явление наблюдается при избытке иттрия: в поликристаллических образцах термодинамически стабильна несверхпроводящая фаза Y_2BaCuO_5 , однако в тонких пленках при избытке иттрия в матрице эпитаксиальной пленки $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ появляются нановключения Y_2O_3 размера 3–20 нм [25].

Эти и подобные явления интерпретируются как проявление эпитаксиальной стабилизации фаз вследствие низкой энергии эпитаксиальных интерфейсов [26].

Если образующиеся при избытке бария и меди Ba_2CuO_3 и $BaCu_3O_4$ фазы оказывают негативное влияние на сверхпроводящие свойства эпитаксиальной ВТСП-пленки, то нановключения Y_2O_3 , напротив, улучшают их, являясь дополнительными центрами пиннинга, закрепляющими вихри магнитного потока, что повышает устойчивость критического тока пленки ВТСП в сильных магнитных полях. Кроме того избыток Y_2O_3 в пленке смещает фазовый ансамбль в область $YBCO-Y_2O_3-CuO_x$ с более низкой температурой плавления, что способствует ускорению диффузии и подавлению роста a -ориентированных кристаллитов, а это в свою очередь приводит к существенному увеличению плотности критического тока [16]. Изложенные соображения поясняют, почему при осаждении пленок YBCO мы преднамеренно стремились к получению составов с избытком иттрия, составляя соответствующие смеси летучих прекурсоров и учитывая инконгруэнтность процесса MOCVD. В результате большого количества итерационных экспериментов нами было установлено оптимальное соотношение прекурсоров 1(Y):1.18(Ba):1.56(Cu), обеспечивающее в выбранных условиях осаждения наибольшее значение критического тока (при 77 К, H = 0) для пленок одинаковой толщины.

В спектрах РФА гетероэпитаксиальных слоев YBCO с избытком иттрия (рис. 5) действительно наблюдается примесь Y_2O_3 в виде дисперсных частиц, ориентированных осью <110> перпендикулярно к ab -плоскости матрицы фазы $YBa_2Cu_3O_{7-x}$, о чем свидетельствует размытый рефлекс (440). В контексте настоящего исследования интересно в первую очередь соотношение рефлексов (006) и (200) фазы $YBa_2Cu_3O_{7-x}$, отвечающих c_{\perp} и c_{\parallel} -кристаллитам соответственно. На рис. 5 показаны вырезки спектров РФА, включающие эти рефлексы для четырех пленочных образцов различной толщины. Объемное содержание c_{\parallel} фазы (OC) можно определить через соотношение площадей пиков (200) и (006), найденных с помощью построения кривых, аппроксимирующих каждый пик по отдельности: $OC_{c_{\parallel}} \text{ фазы} = S_{\parallel} / (S_{\perp} + S_{\parallel})$. Величины OC c_{\parallel} фазы, вычисленные из представленных на рис. 5 спектров, составляют 0 %, 2.4 %, 7.4 % и 63.7 % для образцов 1–4 соответственно.

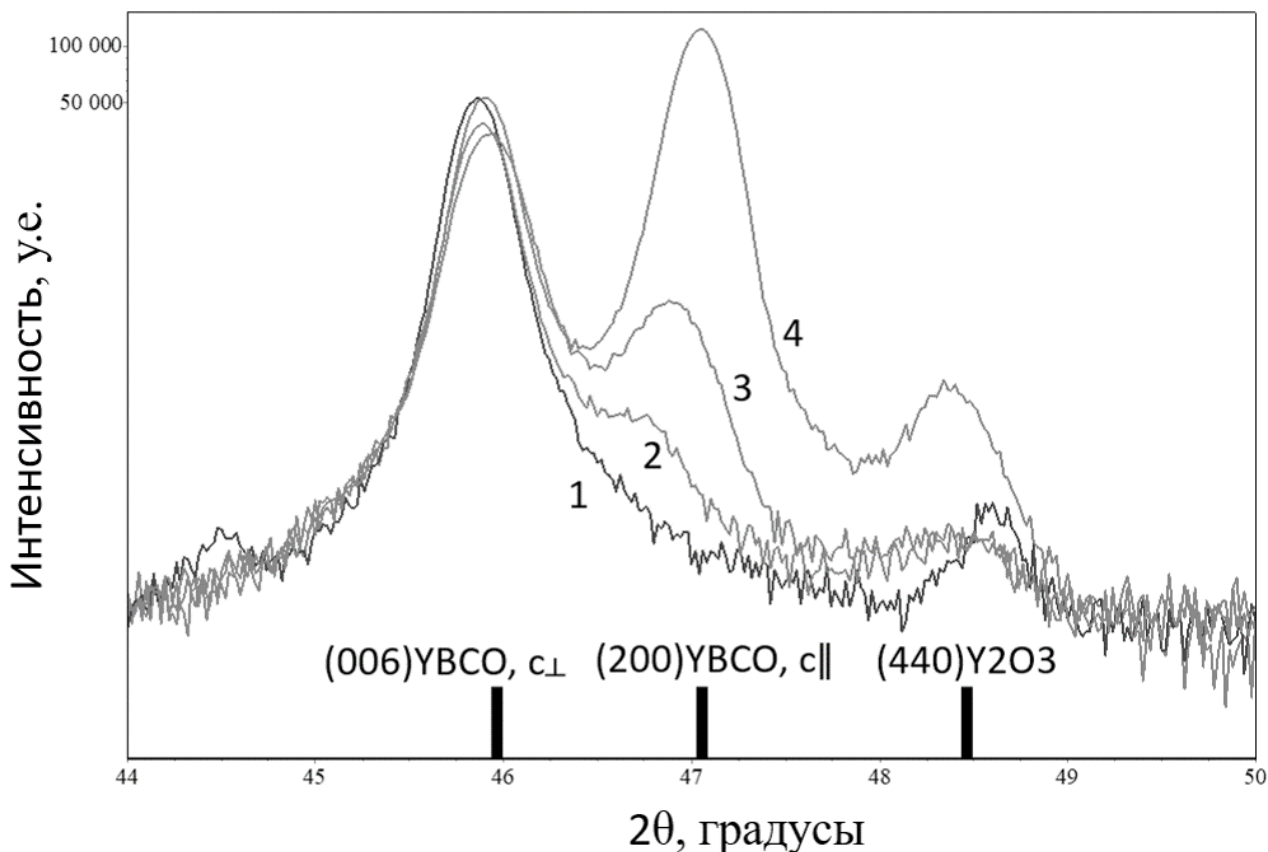


Рис. 5. Графики РФА анализа для образцов 1–4 с различным содержанием c_{\parallel} фазы

Изложенная выше методика определения поверхностного содержания c_{\parallel} -фазы по данным РЭМ позволила установить для тех же образцов долю поверхности пленки, занятой c_{\parallel} -кристаллитами. Микрофотографии поверхности пленок образцов 1-4 представлены на рис. 6.

Эти результаты (рис. 5 и 6), а также количественное сопоставление результатов РФА и СЭМ для пленок последовательно увеличивающейся толщины (рис. 7) позволяют сделать вывод о том, что c_{\parallel} -кристаллиты располагаются преимущественно на поверхности пленок и по мере роста пленки в толщину постепенно заполняют ее поверхность полностью. Зависимость на рис. 7 показывает явный нелинейный ход, соответствующий нашим представлениям о развитии роста c_{\parallel} -кристаллитов по следующим стадиям:

1. Образование зародышей – на этой стадии происходит конкурентное зарождение кристаллитов фазы $YBa_2Cu_3O_{6.5}$ в c_{\perp} - и c_{\parallel} -ориентациях и их начальный рост.

2. Экстенсивный рост зародившихся кристаллитов c_{\parallel} -фазы на поверхности пленки, а также образование новых зародышей этой ориентации. Развитию процесса на этой стадии способствует три особенности: а) пластинчатые кристаллиты

тетрагональной фазы растут быстрее вдоль базовой плоскости ab , чем в перпендикулярном направлении (монокристаллы фазы $YBa_2Cu_3O_{6.5}$ имеют вид тонких пластинок), б) c_{\parallel} -кристаллиты выступают над плоскостью роста и потому первыми встречают поток вещества, питающего пленку, при росте ВТСП-слоя из газовой фазы, в) c_{\parallel} -ориентированные кристаллиты легко формируются на c_{\perp} -ориентированных, тогда как обратное не наблюдается.

3. Полное заполнение поверхности c_{\parallel} -кристаллитами, при этом практически отсутствует рост c_{\perp} -фазы. Т.е. совместное действие факторов, перечисленных в описании стадии 2, по мере увеличения толщины пленки приводит к разрастанию колоний c_{\parallel} -ориентированных кристаллитов, которые в результате покрывают всю поверхность пленки, подавляя рост токопроводящего c_{\perp} -ориентированного слоя.

Результаты, представленные на рис. 7, делают неоспоримым вывод, что анализ поверхности является важнейшим этапом исследования роста пленок YBCO (более показательным, чем РФА), поскольку позволяет понять, есть ли возможность для увеличения критического тока с увеличением толщины пленки. Так, если по дан-

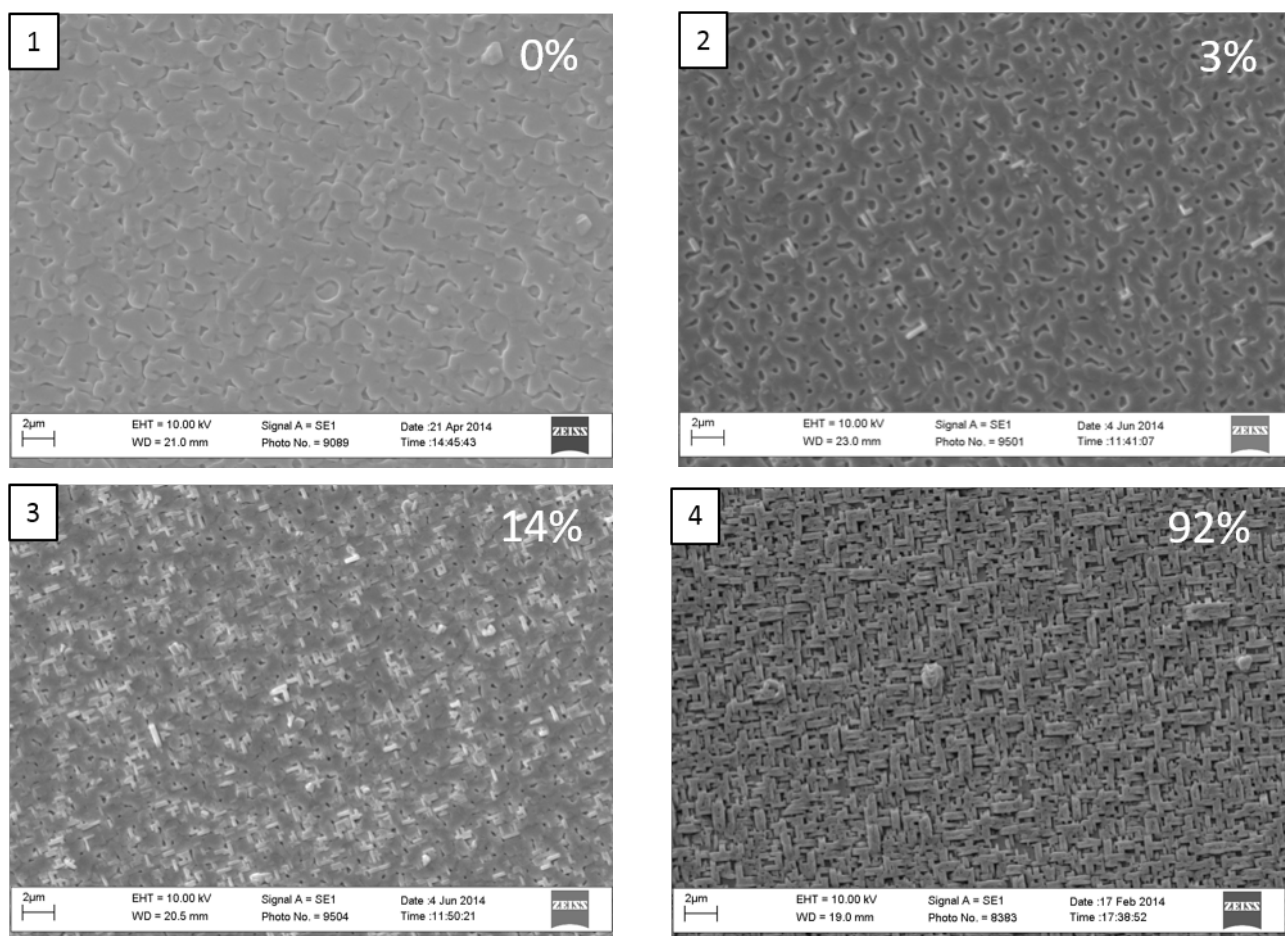


Рис. 6. СЭМ для пленок 1-4. Рассчитанное содержание c_{\parallel} -ориентированных кристаллитов на поверхности указано в надписях на соответствующем фото

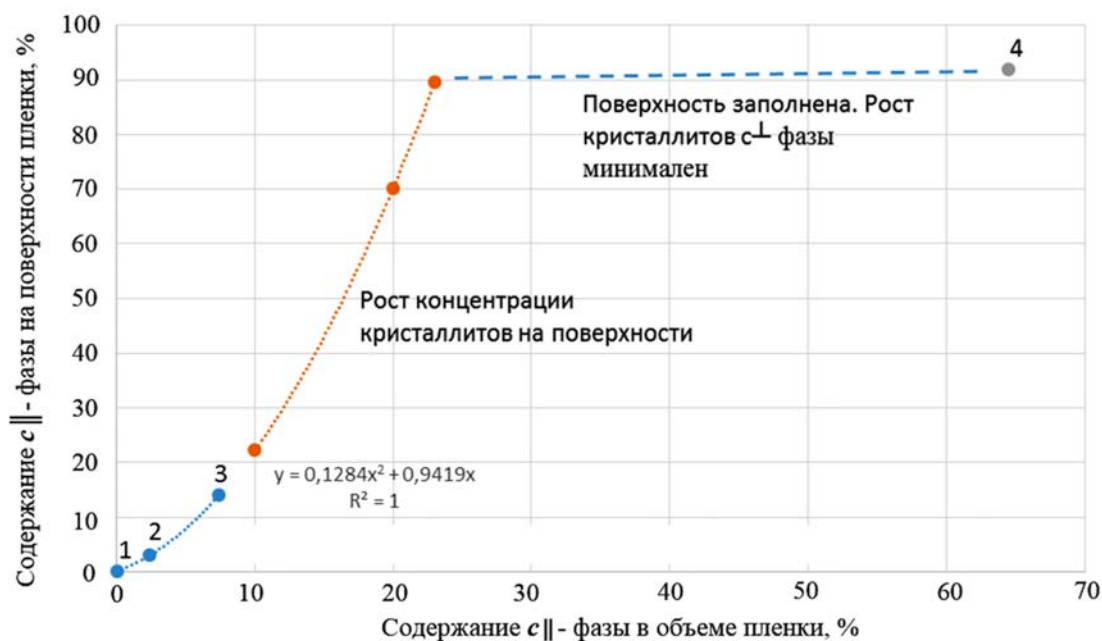


Рис. 7. Соотношение объемного содержания c_{\parallel} -фазы (по данным РФА) и поверхностной концентрации кристаллитов этой ориентации (по данным СЭМ) на поверхности пленок $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ возрастающей толщины (толщина увеличивается вдоль оси абсцисс)

ным РФА объемное содержание c_{\parallel} -фазы в пленке еще не велико и находится на уровне 20–30 %, то поверхность может быть уже настолько заполнена этой фазой, что дальнейшее нанесение ВТСП-слоев становится неэффективным в смысле увеличения критического тока. Такое положение дел иллюстрирует рис. 8, на котором показаны результаты измерений критических токов (I_c) и микроструктура поверхности ВТСП-слоя, который наращивали в толщину (h) в 6-ти последовательных циклах нанесения YBCO. Видно, что при толщине (h) порядка 1900 нм наклон зависимости $I_c(h)$ резко меняется, и при дальнейшем утолщении ВТСП-слоя его критический ток прирастает незначительно (рис. 8а), что является прямым следствием того, что при толщине 1900 нм поверхность пленки практически полностью закрыта c_{\parallel} -ориентированными кристаллитами (рис. 8г).

Выше уже отмечалось, что смену роста с термодинамически устойчивой ориентации c_{\perp} на

кинетически выгодную ориентацию c_{\parallel} промотирует понижение температуры поверхности роста пленки. В этом контексте представляется важным понять причины этого охлаждения. Считая, что суммарный тепловой эффект разложения и окисления летучих прекурсоров металлов-компонентов YBCO в процессе MOCVD не велик, можно утверждать, что температура поверхности роста отражает соотношение потока тепла, идущего от нагревателя, расположенного под подложкой, потока лучистой энергии, испускаемого нагретой поверхностью ленты. Зависимость теплопроводности пленки YBCO от ее толщины в направлении перпендикулярном подложке трудно предсказать *a priori*, поскольку она находится под воздействием множества факторов. Кристаллическая анизотропия сверхпроводящей фазы вызывает анизотропию теплопроводности: в направлении оси c (т. е. перпендикулярно подложке) теплопроводность

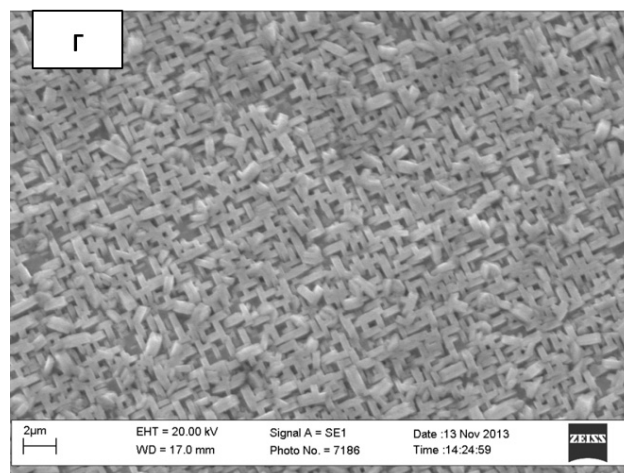
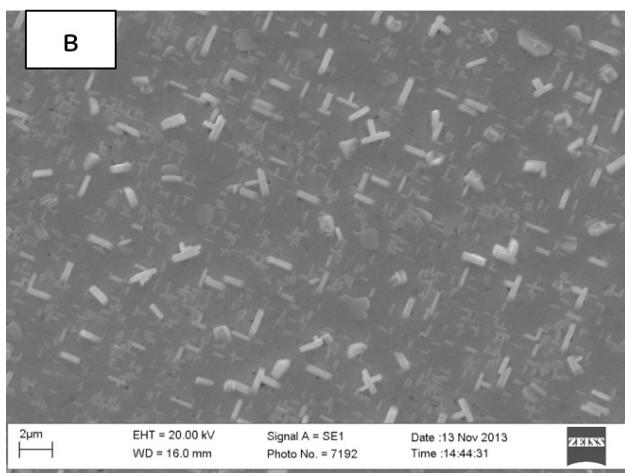
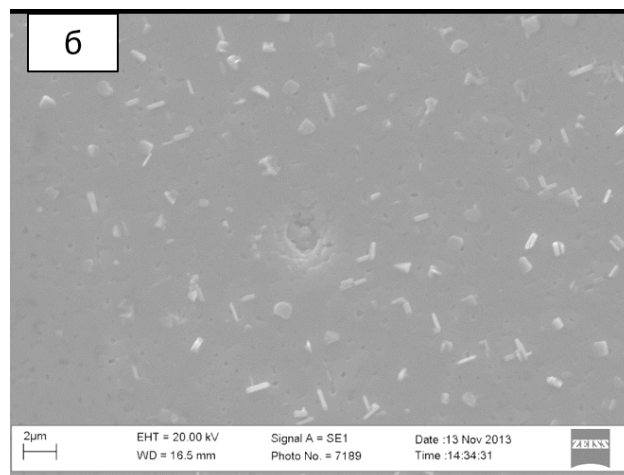
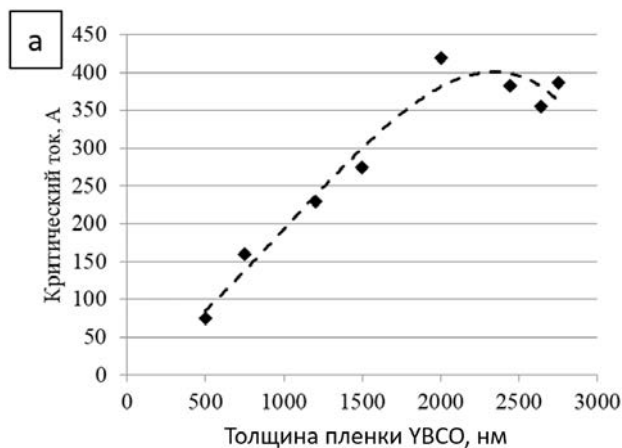


Рис. 8. а) Зависимость критического тока от толщины ВТСП-слоя, полученного в 6-ти последовательных циклах MOCVD; б–г – эволюция поверхности ВТСП-слоя при его нарастании в толщину (надписи на кадрах – значения толщины)

в 4–10 раз меньше, чем вдоль подложки [27]. Неопределенность величины фактора анизотропии связана с зависимостью фононной теплопроводности (а именно она доминирует при высокой температуре осаждения пленок) от размера кристаллитов пленки, который сам зависит от способа и условий нанесения пленки, но увеличивается по мере роста ее толщины. Одновременно с этим увеличивается доля кристаллитов c_{\parallel} , что также как укрупнение зерен способствует увеличению теплопроводности в направлении поверхности роста. В то же время в пленке накапливаются дефекты упаковки и плоскостные дефекты на границах слоев, нанесенных при последовательных прохождениях ленты через зону напыления. Эти дефекты перпендикулярны направлению потока тепла через подложку и согласно [27] уменьшают теплопроводность. Однако экспериментально установленное в [27] увеличение теплопроводности по нормали к подложке с ростом толщины пленки говорит, по видимому, что влияние рекристаллизационного фактора, уменьшающего зернограничное рассеяние фононов, доминирует.

Другим фактором, сильно влияющим на температуру поверхности роста, является интенсивность излучаемого ею потока световой энергии. Излучательная способность поверхности, максимальная у абсолютно черного тела, сильно увеличивается при росте шероховатости излучающей поверхности [28, 29]. Сама же шероховатость увеличивается по мере нарастания толщины кристаллического слоя ВТСП. Разрастание c_{\parallel} -кристаллитов, возвышающихся над средней высотой поверхности, особенно способствует росту шероховатости, увеличению излучательной способности и понижению температуры поверхности роста при постоянном подводе тепла от нагревателя.

Увеличение температуры поверхности роста за счет повышения температуры нагревателя, которое кажется простейшим решением, противодействующим образованию c_{\parallel} -ориентации, на самом деле не является таковым. При этом подходе трудно избежать перегрева ниже расположенных слоев YBCO, возрастает опасность их инконгруэнтного плавления, поскольку температура осаждения очень близка к температуре перитектики. Кроме того, при повышении температуры выше 1000 °C наблюдается заметная деградация подложки (окисление ее обратной стороны, кристаллизация аморфных буферных слоев Al_2O_3 , Y_2O_3 , вызывающая дополнительную

шероховатость поверхности роста). Наконец, необходимость многократной корректировки температуры нагревателя при нанесении последовательных слоев YBCO сильно затрудняет процесс получения ВТСП-лент.

Альтернативный метод предотвращения роста c_{\parallel} -кристаллитов основан на создании механических напряжений в растущей пленке YBCO на границе с подложкой или с дополнительно введенным буферным слоем. Ранее было замечено, что на перовскито-подобных подложках, имеющих минимальное рассогласование параметра решетки с a -параметром YBCO, рост c_{\perp} особенно легко переключается на c_{\parallel} -рост (при меньших толщинах пленки и при более высокой температуре роста) [30, 15]. Напротив, пленки на подложках с большим рассогласованием параметров на интерфейсе с YBCO, например, на MgO, демонстрируют устойчивый c_{\perp} рост. Эти факты инициировали работы [13, 31], в которых были получены гетероструктуры GdBCO/Gd₂O₃/SrTiO₃ и YBCO/BaZrO₃/MgO, практически лишенные c_{\parallel} -кристаллитов благодаря буферным слоям со значительным различием параметров на интерфейсе.

В настоящей работе мы применили идею введения промежуточных слоев, вызывающих напряжения в растущей пленке и таким образом препятствующих росту c_{\parallel} -кристаллитов, для увеличения толщины ВТСП-слоя с сохранением плотности критического тока. Оксид иттрия был выбран для промежуточных слоев по следующим соображениям: во-первых, он может образовывать с $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ эпитаксиальные контакты, благодаря чему на этих контактах в условиях высоких температур осаждения не происходит химического взаимодействия, характерного для поликристаллических контактов этой системы [26]; во-вторых, эпитаксиальный характер контактов позволяет сохранить острую би-аксиальную текстуру ВТСП-слоя, несмотря на введение несверхпроводящей фазы; в-третьих, Y_2O_3 является простым оксидом, следовательно при его осаждении не возникает проблемы нарушения катионной стехиометрии.

Очевидно, что с развитием паразитных c_{\parallel} -кристаллитов необходимо бороться уже на этапе образования зародышей, на последующих этапах роста это будет непродуктивно. Поэтому осаждение слоев YBCO и Y_2O_3 чередовали, начиная с толщины ~ 100 нм. При выбранных скоростях движения ленты-подложки и подачи прекурсора $Y(thd)_3$ Y_2O_3 толщина осаждаемых прослоек Y_2O_3 должна была составлять ~ 10 нм. РФА полученных композитных образцов с 4 прослойками Y_2O_3 (рис. 9а) показал значитель-

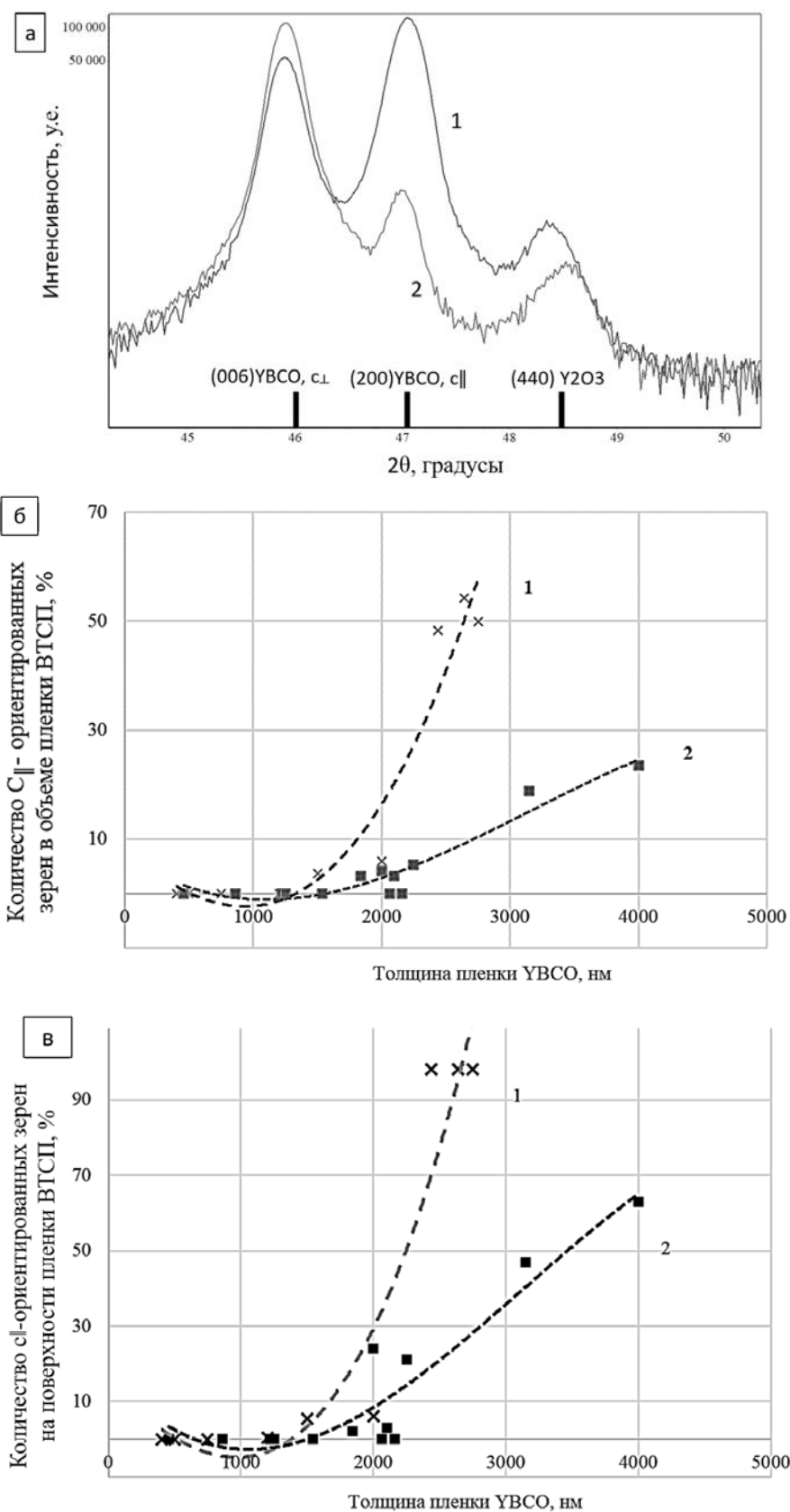


Рис. 9. Графики для образцов без прослоек (1) и с прослойками Y₂O₃ (2): Рентгенофазовый анализ (РФА) пленок с толщиной ВТСП слоя 2000 нм (а); Сравнение количества c_{||}-ориентированных зерен в образцах YBCO разной толщины: из данных РФА (б), из данных СЭМ (в)

ное снижение количества c_{\parallel} -ориентированных кристаллитов в объеме пленок по сравнению с пленками YBCO.

О том же свидетельствует сравнение данных РФА для пленок композитов YBCO и Y_2O_3 , полученных на большой совокупности образцов, в которых толщина ВТСП-слоев достигала 4 мкм (рис. 9б): введение прослоек Y_2O_3 позволяет существенно снизить долю c_{\parallel} -ориентированных кристаллитов в объеме пленки, причем этот эффект особенно выражен при суммарной толщине ВТСП-слоя, превышающей 1500 нм. Чередование слоев YBCO и Y_2O_3 создает препятствие для роста YBCO в c_{\parallel} ориентации, так как параметры кристаллической решетки Y_2O_3 имеют большее рассогласование с ней, чем c -ориентированная пленка YBCO. Нанесение верхнего слоя Y_2O_3 с отличающимися параметрами ЭЯ создает дополнительное напряжение на интерфейсе со следующим слоем YBCO, что вызывает преимущественный рост c_{\perp} -ориентированных кристаллитов, даже несмотря на очевидное понижение температуры поверхности при последовательном наращивании толщины пленки.

Для контроля состояния поверхности и понимания возможности дальнейшего осаждения ВТСП-слоев с высокой плотностью тока все образцы были изучены методом СЭМ с измерением доли c_{\parallel} -кристаллитов на поверхности (рис. 9в), используя программный пакет ImageJ. Для все образцов были также измерены значения критических токов по методу Superscan. Результаты этих измерений представлены на рис. 10 (а, б).

Обнаружено, что при толщине близкой к 2 мкм в отсутствие прослоек оксида иттрия

c_{\parallel} -ориентированные кристаллиты при общей толщине пленки около 2400 нм занимают 98 % поверхности, что сопровождается прекращением роста критического тока при увеличении толщины пленок. В пленках с подслоями картина существенно изменяется: формирование слоев оксида иттрия заметно снижает плотность c_{\parallel} -ориентированных кристаллитов, однако после толщины более 2400 нм критический ток в пленках с подслоями возрастает не так существенно (рис. 10а). Поскольку из-за наличия прослоек Y_2O_3 , такие пленки обладают большей толщиной, чем аналогичные пленки без прослоек, то при пересчете на плотность критического тока различия в токонесущей способности пленок с прослойками и без них оказываются не столь большими. Максимальное значение j_c 2 MA/cm² (77 K, SF) было получено при толщине композитной пленки 1850 нм с шестью прослойками Y_2O_3 (рис. 10б).

Основную причину понижения j_c при дальнейшем увеличении толщины композитного сверхпроводящего слоя удалось выявить с помощью ПЭМ поперечных срезов. На рис. 11 представлена морфология образца, сформированного последовательным осаждением десяти слоев YBCO с девятью прослойками Y_2O_3 с суммарной толщиной композитного слоя 2.6 мкм.

На фото хорошо различаются более темные слои YBCO и более светлые прослойки Y_2O_3 , имеющие толщину, близкую к 10 нм, и расположенные практически эквидистантно, как и предполагалось по условиям их осаждения. Благодаря цветовому контрасту матрицы и прослоек становятся легко различимыми c_{\parallel} -ориентированные кристаллиты YBCO: при нанесении прослойки

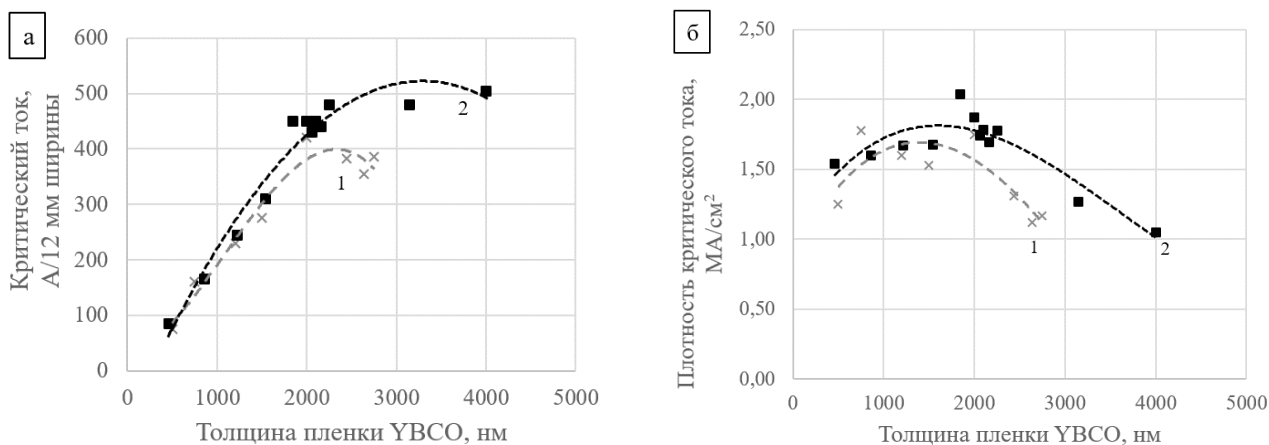


Рис. 10. Графики для образцов YBCO (1) и композитов «YBCO + прослойки Y_2O_3 (2). Зависимости от толщины образцов: а) критического тока (в А/12 мм ширины, 77 К, SF) и б) плотности критического тока (77 К, SF)

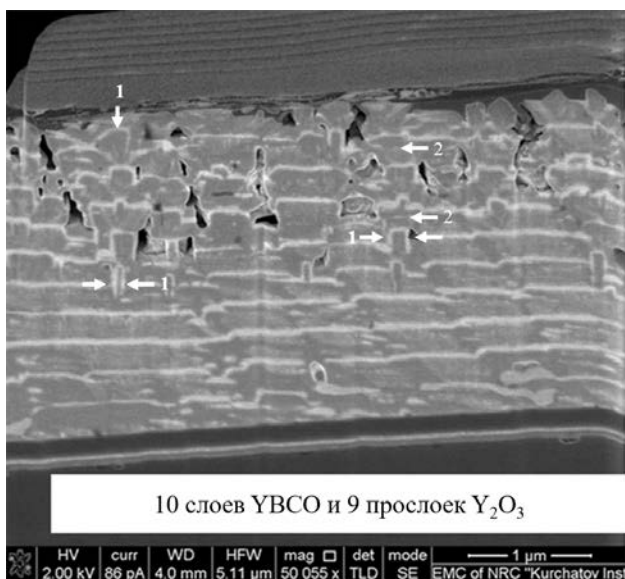


Рис. 11. РЭМ изображение поперечного среза 10-слойного образца YBCO с 9 прослойками Y_2O_3 ; неровности слоев Y_2O_3 , связанные с $c_{||}$ -ориентированными кристаллитами (1); плоские частицы Y_2O_3 , расположенные параллельно поверхности подложки (2)

Y_2O_3 покрывают выступающие выше поверхности роста $c_{||}$ -кристаллиты, таким образом образуются прямоугольные ступеньки, некоторые из которых выделены на рис. 11 стрелками. Данные ПЭМ поперечного среза (рис. 11) согласуются с результатами СЭМ поверхности пленок разной толщины (рис. 9в). Действительно, оба метода выявляют образование $c_{||}$ -кристаллитов в композитных пленках в заметной концентрации, начиная с толщины ~ 1 мкм.

Обращает на себя внимание хорошая конформность прослоек (слои Y_2O_3 равномерной толщины покрывают грани как $c_{||}$ -, так и c_{\perp} -кристаллитов), являющаяся следствием эпитаксиального характера этих контактов и низкого поверхностного натяжения на интерфейсе. Результаты ПЭМ на рис. 11 и 12 выявляют важную особенность морфологии композитов, подтверждающую исходную гипотезу настоящего исследования: прослойки Y_2O_3 полностью покрывают $c_{||}$ -ориентированные зерна и блокируют их дальнейший рост вдоль плоскости ab , при осаждении следующего слоя YBCO на поверхности Y_2O_3 зарождаются только c_{\perp} ориентированные кристаллиты. В этом убеждают рис. 11 и 12, на последнем из которых ориентация слоев YBCO, примыкающих к $c_{||}$ -кристаллиту, указана стрелками с обозначением кристаллографических осей.

В матрице YBCO хорошо различимы множественные вкрапления наночастиц Y_2O_3 , имеющих преимущественно форму плоских чешуек, вытянутых вдоль плоскости подложки. Эти частицы образуются в результате того, что состав YBCO умышленно обогащен иттриевым компонентом по сравнению со стехиометрией 1:2:3 [16], они должны играть роль центров пиннинга, повышающих устойчивость критического тока сверхпроводника в магнитном поле.

Начиная с толщины ~ 1.5 мкм, в слое композита начинают образовываться поры нанометрового размера, хорошо заметные на рис. 11 и укрупненно выделенные на рис. 12б. Это явление отмечалось в [11], однако до сих пор нет ясного понимания причин их образования. Результаты ПЭМ позволяют нам предложить следующий сценарий возникновения нанопор. Для газофазной эпитаксиальной кристаллизации пленок многокомпонентных фаз, в частности, фазы $YBa_2Cu_3O_{6.5}$, необходимо, чтобы каждый из компонентов, находящихся в паре, достиг поверхности роста и мог бы свободно перемещаться по ней за счет поверхностной диффузии атомов или ионов.

Заселение поверхности роста $c_{||}$ -ориентированными кристаллитами заметно меняет как доступность этой поверхности для частиц, находящихся в паре, так и условия поверхностной диффузии. Между стенками соседних $c_{||}$ -кристаллитов образуются «колодцы» с аспектным отношением ≥ 2 (рис. 12б), конформное заполнение которых c_{\perp} слоем YBCO становится затруднительным. Из основ газодинамики и массопереноса известно, что над поверхностью роста пленки образуется диффузионный слой – барьер, который должны преодолеть частицы из газовой фазы, чтобы достичь поверхности. Толщина этого слоя возрастает с уменьшением скорости газового потока и очевидно, что в «колодцах», где скорость потока мала, диффузионный слой имеет наибольшую толщину и оказывает наибольшее сопротивление проникновению компонентов YBCO к поверхности роста. Примечательно, что внутренняя поверхность нанопор в полученных нами композитах конформно покрыта слоем Y_2O_3 , а в работе [13] на ПЭМ-изображениях наблюдали плотное заполнение пространств между соседними $c_{||}$ -кристаллитами YBCO оксидом меди, т. е. доставка иттриевого и медного компонентов из пара вполне обеспечивает заполнение нанопор. Можно утверждать с большой определенностью, что

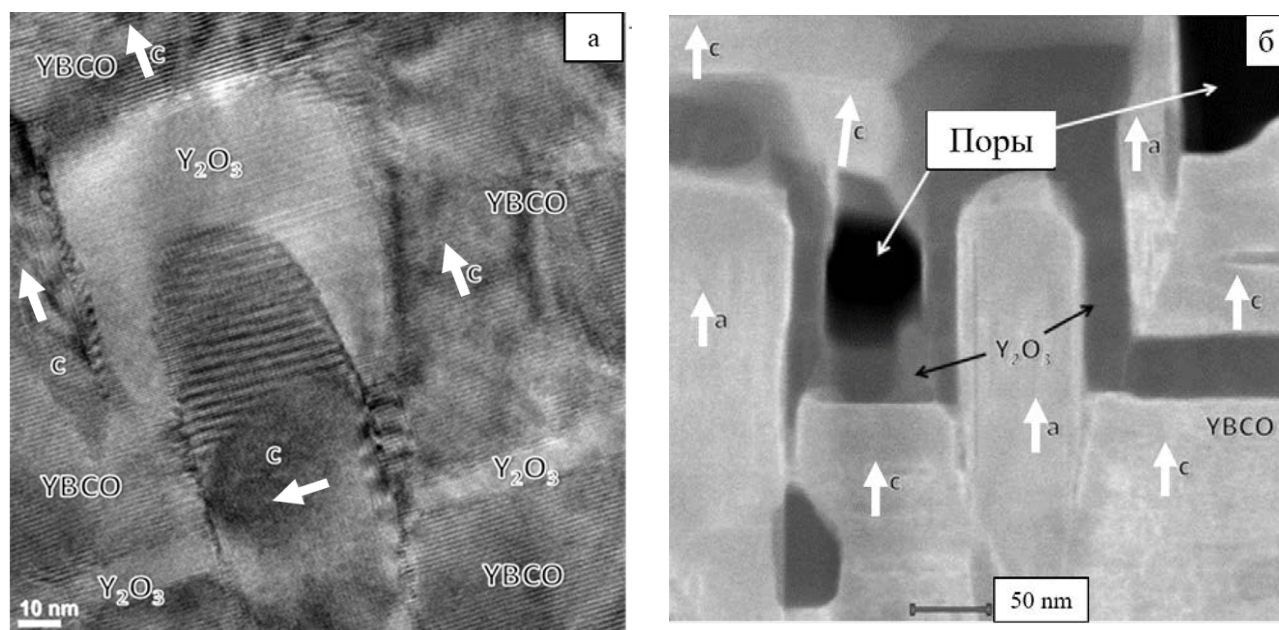


Рис. 12. ПЭМ изображения областей с c_{\parallel} -ориентированными кристаллитами, покрытыми слоем Y_2O_3 : показан рост c_{\perp} -ориентированной пленки на c_{\parallel} -ориентированном зерне (а); Образование пор вблизи c_{\parallel} -ориентированных кристаллитов (б)

недостаток именно бариевого компонента препятствует образованию ВТСП-фазы между соседними c_{\parallel} -кристаллитами, что можно связать с большой молекулярной массой частиц, поставляющих бариевый компонент, хотя их истинный состав неизвестен.

Возвышающиеся над поверхностью c_{\parallel} -кристаллиты сильно повышают шероховатость поверхности, что способствует ее охлаждению и резко увеличивает путь поверхностной диффузии, который должны пройти адсорбированные частицы компонентов, прежде чем займут места с локальным минимумом энергии. В результате поток поверхностной диффузии оказывается недостаточным для обеспечения конформного роста фазы, в первую очередь в пространствах между близко расположенными, вертикально стоящими c_{\parallel} -кристаллитами. Сопоставляя значения атомных масс и радиусов катионов, составляющих фазу $YBa_2Cu_3O_{6,5}$, можно утверждать, что наименее диффузионно-подвижным является самый крупный и «тяжелый» катион Ba^{2+} , поэтому локальный дефицит бария (возникший из-за трудностей доставки через поверхностный диффузионный слой) не может быть восполнен его латеральным диффузионным перемещением. Таким образом, можно утверждать, что поверхностные c_{\parallel} -кристаллиты осложняют обе последовательные стадии газофазной эпитаксии YBCO – и поставку питающих веществ к поверх-

ности роста, и поверхностную диффузию вдоль нее, в результате при близком расположении соседних c_{\parallel} -кристаллитов между ними возникают места, незаполненные кристаллизующейся фазой YBCO, т. е. нанопоры, понижающих критическую плотность тока сверхпроводящих слоев большой толщины.

Заключение

Методом MOCVD в режиме осаждения на непрерывно движущуюся ленту-подложку получены гетероэпитаксиальные слои высокотемпературного сверхпроводника YBCO и слоистые композиты YBCO / Y_2O_3 – компоненты ВТСП-лент второго поколения. Показано, что после достижения толщины YBCO ~1900 нм в поверхностном слое происходит смена преимущественной ориентации роста фазы $YBa_2Cu_3O_{7-x}$, в результате чего поверхность покрывается c_{\parallel} -кристаллитами, препятствующими прохождению тока сверхпроводимости в направлении вдоль ленты-подложки; это обстоятельство снижает критическую плотность тока и не позволяет увеличивать токонесущую способность путем наращивания толщины ВТСП-слоя. Показано, что при анализе ориентации поверхностных кристаллитов метод сканирующей электронной микроскопии более информативен, чем РФА. Предложен и экспериментально апробирован способ снижения концентрации

c_{\parallel} -ориентированных кристаллитов в слоистых композитах YBCO / Y_2O_3 . Показано, что тонкие (~ 10 нм) слои Y_2O_3 препятствуют зарождению и развитию c_{\parallel} -ориентированных кристаллитов, не нарушают высокоориентированного состояния ВТСП-матрицы, позволяют получать преимущественно c_{\perp} -ориентированные слои YBCO вплоть до толщины 4 мкм. Благодаря этому удается увеличить критический ток на 25–30 % и получать ленты с токнесущей способностью 500 А (12 мм ширины, 77 К, в собственном магнитном поле), сохранив высокую критическую плотность тока ($j_c > 2$ МА/см). С помощью метода ПЭМ показано, что основная причина снижения j_c при дальнейшем наращивании толщины композитов заключается в образовании нанопор в приповерхностном слое растущей пленки. Проанализированы причины возникновения нанопор, сделан вывод, что они образуются вследствие близкого расположения c_{\parallel} -ориентированных кристаллитов, вызывающих повышение толщины диффузионного приподложечного слоя и тормозящих поток поверхностной диффузии. Высказано предположение, что при образовании нанопор затруднения в доставке к поверхности из пара и трудности поверхностной диффузии испытывает в первую очередь бариевый компонент ВТСП.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

Список литературы

1. Fleshler S., Buczek D., Carter B., ...Ogata M. Scale-up of 2G wire manufacturing at American Superconductor Corporation. *Physica C*. 2009;469(15-20): 1316–1321. <https://doi.org/10.1016/j.physc.2009.05.234>
2. Nagaishi T., Shingai Y., Konishi M., Taneda T., Ota H., Honda G., Kato T., Ohmatsu K. Development of REBCO coated conductors on textured metallic substrates. *Physica C*. 2009;469(15-20): 1311–1315. <https://doi.org/10.1016/j.physc.2009.05.253>
3. Rosner C. H. Superconductivity: star technology for the 21st century. *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*. 2001;11(1): 39–48. <https://doi.org/10.1109/77.919283>
4. Mansour R. R. Microwave superconductivity. *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques*. 2002;50(3): 750–759. <https://doi.org/10.1109/22.989959>
5. Hayakawa H., Yoshikawa N., Yorozu S., Fujimaki A. Superconducting digital electronics. *Proceedings*

of the IEEE. 2004;92(10): 1549–1563. <https://doi.org/10.1109/JPROC.2004.833658>

6. Wimbush S. C. Large scale applications of HTS in New Zealand. *Physics Procedia*. 2015;65: 221–224. <https://doi.org/10.1016/j.phpro.2015.05.125>

7. Zhu J., Zheng X., Qiu M., Zhang Z., Li J., Yuan W. Application simulation of a resistive type superconducting fault current limiter (SFCL) in a transmission and wind power system. *Energy Procedia*. 2015;75: 716–721. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2015.07.498>

8. Iwasaki H., Inaba S., Sugioka K., Nozaki Y., Kobayashi N. Superconducting anisotropy in the Y-based system substituted for the Y, Ba and Cu sites. *Physica C*. 1997;290: 113. [https://doi.org/10.1016/S0921-4534\(97\)00634-5](https://doi.org/10.1016/S0921-4534(97)00634-5)

9. Freyhardt H. C., Hellstrom E. E. High-temperature superconductors: A Review of $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ and $(Bi,Pb)_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10}$. *Cryogenic Engineering*. New York: Springer; 2007. pp. 309–339. <https://doi.org/10.1007/0-387-46896-X>

10. Dimos D., Chaudhari P., Mannhart J. Superconducting transport properties of grain boundaries in $YBa_2Cu_3O_7$ bicrystals. *Phys. Rev. B*. 1990;41: 4038–4049. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.41.4038>

11. Токнесущие ленты второго поколения на основе высокотемпературных сверхпроводников / под ред. А. Гояла. М.: ЛКИ; 2009. 432 с.

12. Zhang H., Yang J., Wang S., Wu Y., Lv Q., Li S. Film thickness dependence of microstructure and superconductive property of PLD prepared YBCO layers. *Physica C*. 2014;499: 54–56. <https://doi.org/10.1016/j.physc.2014.01.001>

13. Markelov A. V., Samoilenkov S. V., Akbachev A. R., Vasiliev A. L., Kaul A. R. Control of orientation of $RBa_2Cu_3O_7$ films on substrates with low lattice mismatch via seed layer formation. *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*. 2011;21(3): 3066–3069. <https://doi.org/10.1109/TASC.2010.2102992>

14. Granozio F. M., Salluzzo M., Scotti di Uccio U., Maggio-Aprile I., Fischer O. Competition between a-axis and c-axis growth in superconducting $RBa_2Cu_3O_{7-x}$ thin films. *Phys. Rev. B*. 2000;61(1): 756–765. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.61.756>

15. Jeschke R., Schneider G., Ulmer G. Linker influence of the substrate material on the growth direction of $YBaCuO$ thin films. *Physica C*. 1995;243: 243–251. [https://doi.org/10.1016/0921-4534\(95\)00019-4](https://doi.org/10.1016/0921-4534(95)00019-4)

16. Moyzykh M., Boytsova O., Amelichev V., Samoilenkov S., Voloshin I., Kaul A., Lacroix B., Paumier F., Gaboriaud R. Effects of yttrium oxide inclusions on the orientation and superconducting properties of YBCO films. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2013;15(2): 91–98. Режим доступа: http://www.kcmf.vsu.ru/resources/t_15_2_2013_001.pdf

17. 2G HTS Wire Specification Overview. Available at: <http://www.superpower-inc.com/system/files/>

SP_2G+Wire+Spec+Sheet_2014_web_v1_0.pdf (accessed 29 October 2016).

18. Murakami M., Gotoh S., Fujimoto H., Yamaguchi K., Koshizuka N., Tanaka S. Flux pinning and critical currents in melt processed YBaCuO superconductors. *Superconductor Science and Technology*. 1991;4: S43–S50. <https://doi.org/10.1088/0953-2048/4/1S/005>

19. Zhao P., Ito A., Goto T. Rapid deposition of YBCO films by laser CVD and effect of lattice mismatch on their epitaxial growth and critical temperature. *Ceramics International*. 2013;39: 7491–7497. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.02.098>

20. Zhao P., Ito A., Goto T., Tu R. High-speed growth of YBa₂Cu₃O_{7-δ} film with high critical temperature on MgO single crystal substrate by laser chemical vapor deposition. *Superconductor Science and Technology*. 2010;23(12): 125010. <https://doi.org/10.1088/0953-2048/23/12/125010>

21. Zhao P., Ito A., Goto T., Tu R. Fast epitaxial growth of *a*-axis- and *c*-axis-oriented YBa₂Cu₃O_{7-δ} films on (1 0 0) LaAlO₃ substrate by laser chemical vapor deposition. *Applied Surface Science*. 2010;257: 4317–4320. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.12.047>

22. Hammond R. H., Bormann R. Correlation between the in situ growth conditions of YBCO thin films and the thermodynamic stability criteria. *Physica C*. 1989;162-164: 703–704. [https://doi.org/10.1016/0921-4534\(89\)91218-5](https://doi.org/10.1016/0921-4534(89)91218-5)

23. Voronin G. F., Degterov S. A. Solid State Equilibria in the Ba-Cu-O System. *J. Solid State Chem*. 1994;110(1): 50–57. (and references therein). <https://doi.org/10.1006/jssc.1994.1134>

24. Lindemer T. B., Specht E. D. The BaO-Cu-CuO system. Solid-liquid equilibria and thermodynamics of BaCuO₂ and BaCu₂O₂. *Physica C*. 1995;255(1-2): 81–94. (and references therein). [https://doi.org/10.1016/0921-4534\(95\)00460-2](https://doi.org/10.1016/0921-4534(95)00460-2)

25. Samoylenkov S. V., Gorbenko O. Yu., Graboy I. E., Kaul A. R., Zandbergen H. W., Connolly E. Secondary phases in (001)RBa₂Cu₃O_{7-δ} epitaxial thin films. *Chemistry of Materials*. 1999;11(9): 2417–2428. <https://doi.org/10.1021/cm991016v>

26. Kaul A. R., Gorbenko O. Yu., Kamenev A. A. The role of heteroepitaxy in the development of new thin-film oxide-based functional materials. *Russian Chemical Reviews*. 2004;73(9): 932–953. <https://doi.org/10.1070/RC2004v073n09ABEH000919>

27. Murakami Y., Goto H., Taguchi Y., Nagasaka Y. Measurement of out-of-plane thermal conductivity of epitaxial YBa₂Cu₃O_{7-δ} thin films in the temperature range from 10 K to 300 K by photothermal reflectance.

International Journal of Thermophysics. 2017;38(10): 160. <https://doi.org/10.1007/s10765-017-2294-7>

28. Агабабов С. Г., Влияние шероховатости поверхности твердого тела на его радиационные свойства и методы их экспериментального определения. *Теплофизика высоких температур*. 1968;6(1):78–88.

29. Саяпина В. И., Свет Д. Я., Попова О. Р. Влияние шероховатости поверхности на излучательную способность металлов. *Теплофизика высоких температур*. 1972;10(3): 528–535.

30. Mukaida M., Miyazawa S. Nature of preferred orientation of YBa₂Cu₃O_x thin films. *Japanese Journal of Applied Physics*. 1993;32(10): 4521–4528. <https://doi.org/10.1143/jjap.32.4521>

31. Маркелов А. В. Влияние буферных слоев на ориентированный рост пленок RBa₂Cu₃O_{7-δ} (R – редкоземельный элемент) и их сверхпроводящие характеристики. Дисс. ... канд. химических наук. М.: МГУ; 2011. 108 с.

Информация об авторах

Щукин Александр Евгеньевич, аспирант, химический факультет, Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, Москва, Российская Федерация; e-mail: aleksandr.shukin@mail.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-3502-2950>.

Кауль Андрей Рафаилович, д. х. н., профессор, химический факультет, Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, Москва, Российская Федерация; e-mail: arkaul@mail.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-3582-3467>.

Васильев Александр Леонидович, к. ф.-м. н., доцент, ведущий научный сотрудник ресурсного центра зондовой и электронной микроскопии Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», заведующий лабораторией электронной микроскопии Института кристаллографии им. А. В. Шубникова РАН ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Москва, Российская Федерация; e-mail: a.vasiliev56@gmail.com. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0001-7884-4180>.

Руднев Игорь Анатольевич, д. ф.-м. н., профессор, Институт лазерных и плазменных технологий, Национальный Исследовательский Ядерный Университет «Московский институт физических исследований», Москва, Российская Федерация; e-mail: iarudnev@mephi.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-5438-2548>.

Все авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.

Received 2 January 2021; Approved after reviewing 15 February 2021; Accepted 15 March 2021; Published online 25 March 2021