

06

## Подложки с кубической текстурой на основе ленты из парамагнитных сплавов Ni–W с тонкослойным покрытием TiN для создания высокотемпературных сверхпроводников второго поколения

© М.С. Сунгуров, В.В. Деревянко, С.А. Леонов, Т.В. Сухарева, В.А. Финкель, Ю.Н. Шахов

Национальный научный центр „Харьковский физико-технический институт“ НАН Украины, Харьков, Украина  
E-mail: sungurovm@kipt.kharkov.ua

Поступило в Редакцию 5 февраля 2014 г.

Осуществлен поиск новых путей получения текстурированных подложек на основе парамагнитных сплавов Ni–W для создания ВТСП-покрытых проводников второго поколения (2G HTS). Изучено влияние условий получения ленты сплава Ni–9.5 at. % W с покрытием на основе нитрида титана TiN на процессы текстурообразования в системе Ni–W/TiN. Показано, что при оптимизации условий нанесения тонкослойного покрытия TiN имеет место формирование квазимонокристаллических слоев TiN с кубической текстурой. На основе текстурированных подложек Ni–W/TiN возможен эпитаксиальный рост пленок ВТСП, обеспечивающий высокую токонесущую способность 2G HTS.

К настоящему времени разработаны концепция и основы технологии создания длинномерных ленточных ВТСП проводников второго поколения (2G HTS) (см., например, [1–3]). Архитектура 2G HTS включает следующие компоненты [4]:

- 1) основа (лента, как правило, из сплавов Ni–W различного состава);
- 2) несверхпроводящий буферный слой/слои (оксиды, нитриды и др.) [5];
- 3) сверхпроводящее пленочное квазимонокристалльное покрытие (для 2G HTS — это тонкий текстурированный слой  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ).

Для достижения плотности критического тока  $I_c$  на уровне  $\sim 10^6$  А/см<sup>2</sup> в сверхпроводнике  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  при температуре кипения

жидкого азота (77.4 К) необходимо обеспечить его эпитаксиальный рост на подложке [6] по схеме  $\{100\}_{\text{Ni-W}} \parallel \{001\}_{\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}}$  и снизить ферромагнитные потери при протекании по сверхпроводящей пленке переменного тока. Для этого лента-подложка должна обладать кубической текстурой типа  $\{100\}\langle 001\rangle$  [7] и находиться в парамагнитном состоянии при низких температурах [8,9].

Образованию кубической текстуры в парамагнитных сплавах Ni–W с высоким содержанием W препятствует низкое значение энергии дефектов упаковки (stacking faults)  $E_{sf}$  [10]. Энергия дефектов упаковки убывает при росте содержания W в сплаве. С понижением  $E_{sf}$  меняется тип текстуры деформации, а следовательно, и способность холоднодеформированных сплавов воспроизводить острую кубическую текстуру рекристаллизации при отжиге.

Ранее было установлено [11], что нанесение слоев TiN может способствовать формированию кубической текстуры в подложке из парамагнитного сплава Ni–9.5 at.% W. Можно предположить, что в системе Ni–W/TiN при определенных условиях может возникнуть протекание процесса взаимовлияния текстур подложки и покрытия.

Цель настоящей работы — изучение возможности получения текстурированных подложек для высокотемпературных сверхпроводников второго поколения (2G HTS) на основе парамагнитных сплавов Ni–W с буферным покрытием TiN. Речь идет о развитии принципиально нового пути создания подложек с высокими служебными характеристиками, основанного на формировании квазимонокристаллических слоев в покрытии TiN.

В качестве исходных материалов для получения парамагнитного сплава Ni–W были использованы порошки никеля и вольфрама чистотой 99.98–99.99%, прошедшие предварительную очистку от газовых примесей [12,13]. Синтез сплава Ni–9.5 at.% W осуществляли по развитой нами ранее технологии [14].

Холодную деформацию заготовок с высокими степенями обжатия осуществляли на лабораторном прокатном стане, без проведения промежуточных отжигов в процессе прокатки [14]. Степень холодной деформации составила более 95%.

Рекристаллизационные отжиги проводили при температуре 1150°C на протяжении 2 h в атмосфере Ar + 4%Н<sub>2</sub>.

Для получения тонких слоев нитрида титана TiN [15,16] на поверхности образцов использовали метод ионно-плазменного осаждения

вещества титана в атмосфере азота [17–19]. Покрытия получали при давлении азота  $p_N$  в интервале 1.2–6.2 Па.

Образцы исследовали методами рентгеноструктурного анализа (XRD) на рентгеновском дифрактометре ДРОН УМ-1 в  $CuK\alpha$ -излучении. Были сняты дифрактограммы исследуемых образцов, выполнено измерение толщины покрытий TiN, а также текстурный анализ (см. ниже).

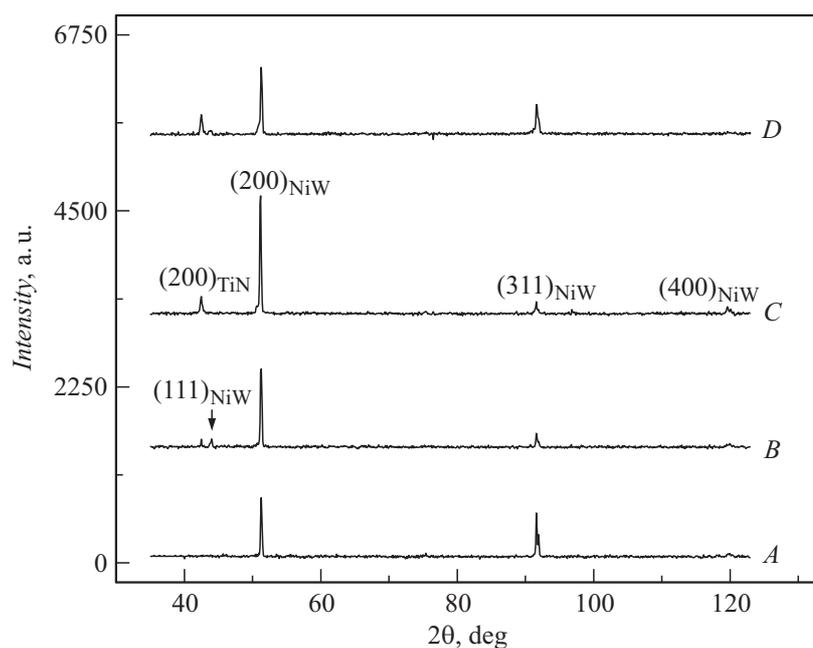
Метод определения толщины TiN основан на эффекте поглощения рентгеновского излучения [20–23]. Для покрытия, нанесенного на плоскую подложку, интенсивность отраженного пучка имеет вид

$$I_{hkl}(D)_{Ni-W} = I_{hkl}(0)_{Ni-W} \exp(-2\mu_{TiN}d_{TiN}/\cos\theta),$$

где  $I_{hkl}(D)_{Ni-W}$  — интенсивность пучка, отраженного от образца с покрытием;  $I_{hkl}(0)_{Ni-W}$  — интенсивность пучка, когда покрытие отсутствует;  $\mu_{TiN}$  — линейный коэффициент поглощения материала покрытия;  $\theta$  — угол Брэгга,  $d_{TiN}$  — толщина покрытия. Для определения толщины  $d_{TiN}$  уравнение было протабулировано для ряда плоскостей ГЦК-решетки Ni–9.5 at. % W.

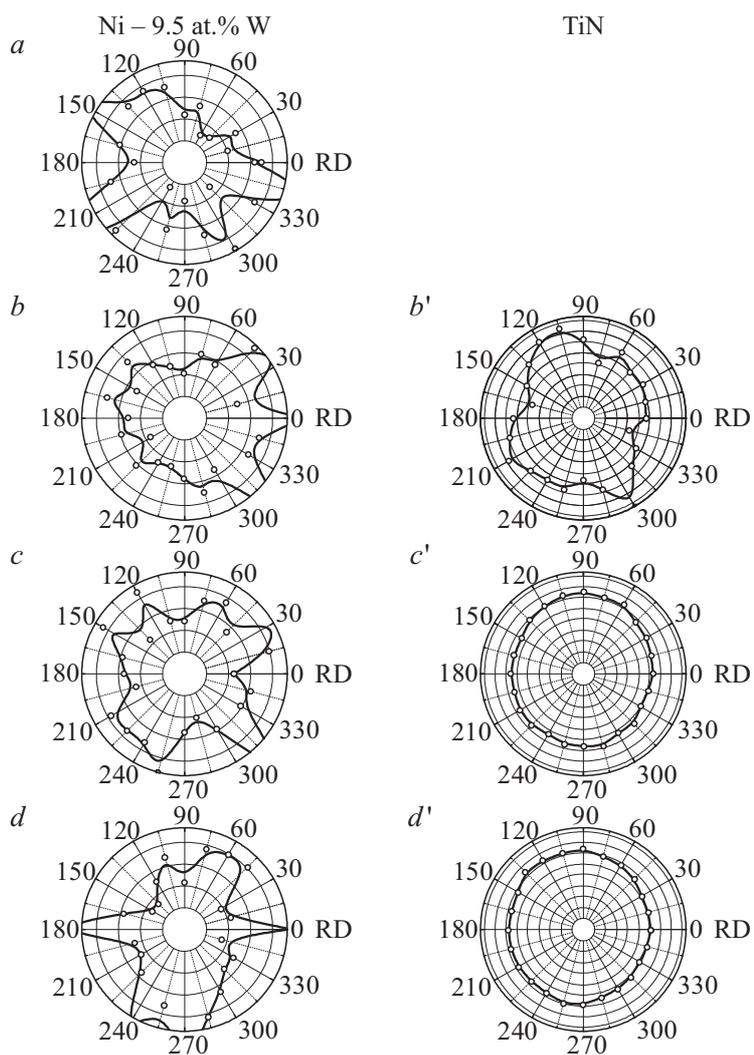
Для изучения достаточно тонких изменений текстуры в системе Ni–W/TiN в дополнение к классическим методам [24] был развит алгоритм исследования плоскостной текстуры, который заключается в построении и анализе диаграмм углового распределения интенсивности дифракции от кристаллографических плоскостей. Для того чтобы исследовать плотность нормалей к плоскости ( $hkl$ ) в различных направлениях, образец поворачивают на угол  $\varphi$  вокруг нормали к плоскости образца. В данной работе наибольший интерес представляют построения „кубической“ плоскости ( $h00$ ) ГЦК-решеток ленты-подложки и покрытия. Отражения (200) регистрировались при различных значениях угла  $\varphi$  от 0 до 360° с шагом 15°. Для построения диаграмм использовали приведенные значения интенсивности  $I_{eff} = I_{exp}/I_{av}$ , где  $I_{exp}$  — измеренная интенсивность, а  $I_{av}$  — интенсивность, усредненная по всем значениям. Критерием достоверности начальной гипотезы о реализации совершенной кубической текстуры служил известный статистический метод  $\chi^2$  [25]. Для вычисления  $\chi^2$  рассматривалось  $n = 23$  степени свободы. В случае идеальной текстуры, естественно, величина  $\chi^2 = 0$ , а коэффициент корреляции  $R^2 = 1$ .

Для иллюстрации типичной серии экспериментов при заданных параметрах приведен набор дифрактограмм ленточных образцов из



**Рис. 1.** Дифрактограммы образцов ленты Ni–9.5 at.% W с покрытием TiN, время нанесения которого  $\tau_{\text{TiN}}$ : A — 0 s, B — 60 s, C — 120 s, D — 180 s.

сплава Ni–9.5 at.% W с покрытием TiN, различной толщины (рис. 1). На дифрактограммах присутствуют 2 системы дифракционных линий: от ГЦК решетки сплава Ni–9.5 at.% W ( $a = 3.5436 \text{ \AA}$ ) и от решетки TiN ( $a = 4.2741 \text{ \AA}$ ) типа NaCl. С увеличением толщины покрытия текстура подложки претерпевает изменения. Следует отметить, что для ярко выраженной кубической текстуры характерно присутствие дифракционных линий определенного типа, а именно ( $h00$ ). При толщине слоя TiN, время нанесения которого составляет  $\tau_{\text{TiN}} = 120 \text{ s}$ , интенсивность дифракционного пика (200) для подложки из Ni–9.5 at.% W максимальная. Возникает отражение (400), тогда как интенсивность (311) значительно уменьшается, а рефлекс (111) и вовсе исчезает. В случае покрытия TiN на дифрактограммах наблюдается пик (200), интенсивность которого растет с увеличением толщины слоя  $d_{\text{TiN}}$ .



**Рис. 2.** Круговые диаграммы, построенные для базисной плоскости (200) ГЦК-решеток подложки (слева) и слоя TiN (справа) при различных толщинах покрытия  $d_{\text{TiN}}$ : *a* —  $0 \mu\text{m}$ ; *b, b'* —  $1.5 \mu\text{m}$ ; *c, c'* —  $3 \mu\text{m}$ ; *d, d'* —  $4.5 \mu\text{m}$ .

Значения параметра  $\chi^2$  для подложки из парамагнитного сплава Ni–9.5 at. % W и слоя TiN в зависимости от толщины покрытия

Время осаждения TiN $\tau_{\text{TiN}}$ , s	Толщина покрытия $d_{\text{TiN}}$ , $\mu\text{m}$	Ni–9.5 at. % W $\chi^2$ , а.е.	TiN $\chi^2$ , р.е.
0	0	0.23385	–
60	1.5	0.14627	0.03441
120	3	0.11837	0.0036
180	4.5	0.17887	0.0048

*Примечание 1.* Режимы осаждения TiN на поверхность ленты-подложки: отрицательный потенциал подложки  $U = 300$  В; ток дуги  $I = 80$  А; давление азота  $p_{\text{N}} = 2.4$  Па; толщина подложки  $d_{\text{NiW}} = 100 \mu\text{m}$ .

*Примечание 2.* Для ленты из сплава Ni–5 at. % W,  $\chi^2 = 0.02298$ .

На рис. 2 изображен набор диаграмм углового распределения дифракции от базисной плоскости (200) слоя TiN, а также в ленте из сплава Ni–9.5 at. % W для образцов, рентгенограммы которых представлены на рис. 1. Как видно, в слоях покрытия из нитрида титана реализуется кубическая текстура, степень которой значительно превосходит степень текстуры подложки. Значения  $\chi^2$  для объектов исследования указаны в таблице. Для сравнения в этой же таблице приведены данные по ленте из сплава Ni–5 at. % W ( $a = 3.5436 \text{ \AA}$ ). Параметры  $\chi^2$  для покрытия и подложки принимают минимальное значение при толщине слоя TiN, соответствующей величине  $d_{\text{TiN}} \sim 3 \mu\text{m}$ . Дальнейшее увеличение толщины приводит к ухудшению качества текстуры обеих фаз. Следует полагать, что при таких толщинах реализуются оптимальные условия для взаимного эпитаксиального роста текстуры покрытия и подложки в системе Ni–9.5 at. % W/TiN. Во всех случаях степень совершенства текстуры слоев TiN выше, чем степень текстуры в отожженной ленте Ni–5 at. % W.

Таким образом, развит новый алгоритм исследования плоскостной текстуры. Установлено, что при оптимизации параметров эксперимента на поверхности ленты из парамагнитного сплава Ni–9.5 at. % W можно получить квазимонокристаллическое покрытие TiN с кубической текстурой. При этом рост слоев TiN имеет эпитаксиальный характер:  $\{001\}\text{TiN} \parallel \{001\}\text{Ni–9.5 at. \% W}$ .

## Список литературы

- [1] Goyal A. et al. // Appl. Phys. Lett. 1996. V. 69. P. 1795.
- [2] Goyal A., Lee D. et al. // Physica. C. 2001. V. 357. P. 903–913.
- [3] Jun Chen, Priscilla Spagnoal et al. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2004. V. 37. P. 2623–2627.
- [4] Larbalestier D., Gurevich A., Feldmann D.M., Polyanski A. // Nature. 2001. V. 414. P. 369.
- [5] Hühne R., Guth K. et al. // Supercond. Sci. Technol. 2010. V. 23. P. 014010.
- [6] Hilgenkamp H. et al. // Reviews of Modern Physics. 2002. V. 74. P. 485–59.
- [7] Eickenmeier J., Hühne R., Güth A. et al. // Supercond. Sci. Technol. 2010. V. 23, P. 085012.
- [8] Jodola A.O., Thomson J.R., Goyal A. et al. // Physica. C. 2004. V. 403. P. 163.
- [9] Song K.J., Kang S., Kim S.H. et al. // Physica. C. 2010. V. 470. P. 1419–1421.
- [10] Mohamed F.A., Langdon T.C. // Met. Trans. A. 1975. V. 6. P. 927.
- [11] Finkel V.A., Bovda A.M. et al. // Functional Materials. 2012. V. 19. N 1. P. 109.
- [12] Finkel V.A., Derevyanko V.V. et al. // Functional Materials. 2013. V. 20. N 1. P. 103.
- [13] Larkins F.P., Fensham P.J. // Nature. 1967. V. 215. P. 1268.
- [14] Suo H.L., Zhao Y., Liu M. et al. // Supercond. Sci. Technol. 2008. V. 21. P. 025005.
- [15] Machunze R., Janssen G.C.A.M. // Thin Solid Films. 2009. V. 517. P. 5888–5893.
- [16] Machunze R., Ehasarian A.P. et al. // Thin Solid Films. 2009. V. 518. P. 1561–1565.
- [17] Axenov I.I., Padalka V.G., Belokhvostikov A.N., Repalov N.S., Khoroshikh V.M. // Plasma Physics and Controlled Fusion. 1986. V. 28. P. 761.
- [18] Axenov I.I., Khoroshikh V.M. // IEEE Transaction on Plasma Science. 1999. V. 27. P. 1026.
- [19] Khoroshikh V.M., Leonov S.A., Belous V.A. // Problems of Atomic Sci. & Techn. Series Vacuum, Pure Materials, Superconductors. 2008. N 1. P. 72.
- [20] Palatnik L.S. // Proc. Kharkov State University. 1950. V. 7. P. 245.
- [21] Friedman H., Birks L.S. // Rev. Sxi. Instr. 1946. V. 17. P. 99.
- [22] Tomov S., Vassilev S. // Solid State Phenomena. 2007. V. 130. P. 43 .
- [23] Liu Y.S., Zhao Y. // Textures and Microstructures. 1997. V. 30. P. 71.
- [24] Бородкина М.М., Спектор Э.Н. // Рентгенографический анализ текстуры металлов и сплавов. М.: Металлургия, 1981. С. 48–117.
- [25] Худсон Д. Статистика для физиков. М.: Мир, 1970. С. 67, 186, 203.