

02

Термическая устойчивость пленок $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, напыленных на текстурованные подложки Ni–W методом лазерной абляции

© С.Г. Титова¹, Л.А. Черепанова¹, Ю.В. Блинова², С.В. Сударева², М.В. Дегтярев²,
Е.И. Кузнецова², О.В. Снигирев³, Н.В. Порохов³

¹ Институт металлургии УрО РАН,
Екатеринбург, Россия

² Институт физики металлов УрО РАН,
Екатеринбург, Россия

³ Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
Москва, Россия

E-mail: sudareva@imp.uran.ru

(Поступила в Редакцию 7 февраля 2013 г.)

Исследованы процессы деградации пленок состава $YBa_2Cu_3O_{6.77(3)}$ толщиной 600 nm, нанесенных на подложки из текстурованной (100) фольги Ni–W-сплава с буферными слоями YSZ ($Y_2O_3+ZrO_2$) (100 nm) и CeO_2 (50 nm) при 200°C на воздухе. Показано, что процессы деградации происходят таким же образом, как в массивных керамических материалах с тем же содержанием кислорода: вначале происходит расслоение однофазного материала с орторомбической структурой на фракции, обедненную (основная доля) и обогащенную кислородом. При выдержке более 20 h обедненная кислородом фракция первой подвергается структурному фазовому превращению с переходом орторомбической структуры в кубическую, что связано с перераспределением атомов бария и иттрия по своим позициям в присутствии паров воды.

Работа выполнена при поддержке проекта Президиума УрО РАН № 12-М-23-2017 и гранта-субсидии Минобрнауки № 8244.

1. Введение

Сверхпроводники второго поколения — пленки $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, напыленные на текстурованные по (001) подложки из сплава на основе никеля, немагнитного при температуре жидкого азота, вызывают большой интерес благодаря высокой критической плотности тока $\sim 10^6$ А/см² и возможности их практического использования. Большое значение приобретает проблема устойчивости структуры и сверхпроводящих свойств пленок Y123 при эксплуатации и хранении, экспериментально исследованная в ряде работ, например, [1–5]. Было показано, что выдержка на воздухе при температурах $\sim 100^\circ$ приводит к деградации из-за реакции с парами воды и CO_2 ; на поверхности фиксируются посторонние фазы, в частности, $BaCO_3$ [5]. Следует отметить, что в [1–5] пленки наносились на монокристаллические $SrTiO_3$ -подложки и на заключительном этапе изготовления их подвергали отжигу в кислороде для достижения $\delta \sim 7$ и соответственно высоких значений температур перехода в сверхпроводящее состояние.

Согласно теории [6,7], при отклонении от стехиометрии по кислороду $\delta \geq 0.2$ нагрев соединения $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (до 200°C) приводит сначала к расслоению на две орторомбические фазы с разным содержанием кислорода, при этом одна фаза обогащена, а вторая — обеднена кислородом по сравнению с исходным материалом. После длительного отжига обедненная кислородом фаза становится тетрагональной ($c \approx 3a$). В нашей экспериментальной работе [8] было показано, что

распад массивного керамического образца $YBa_2Cu_3O_{6.8}$ при 200°C на воздухе развивается по более сложной схеме. За расслоением по кислороду на две фазы в присутствии паров воды в воздухе происходит более губительный для сверхпроводимости процесс — разупорядочение тяжелых атомов Y и Ba вдоль оси c путем образования дефектов упаковки по плоскостям (001) [8–9]. Рентгенофазовый анализ показал, что в результате длительного отжига до 100 часов, дифракционные линии орто-фазы с индексами $l \neq 3n$ практически исчезают; группы расщепленных линий орто-фазы (триплеты) с $l = 3n$ превращаются в одиночные линии кубической фазы с параметром решетки ~ 3.86 Å. Диамагнитный отклик образца при этом резко падает [9].

В работе [10] показано, что в многослойных композитах напыленные пленки $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ обладают нанокристаллической структурой с размером зерна ~ 10 –20 nm, и в них присутствуют высокие упругие напряжения из-за того, что степень структурного несоответствия параметров решеток подложки, буферного слоя и сверхпроводящей пленки достигает 9–25%. Можно ожидать, что процессы деградации таких пленок будут отличаться от процессов деградации массивных керамических образцов, а также пленок, нанесенных на другие подложки (в частности $SrTiO_3$). В связи с этим, в настоящей работе предпринято исследование стабильности напыленной на подложку сплава Ni–W пленки Y123 с пониженным содержанием кислорода при экспозиции на воздухе при 200°C.

Интенсивности (I , counts) и положения дифракционных линий (2θ , deg.) для пленки $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.77(3)}$ в исходном состоянии и после отжига при 200°C в течение различного времени

Наблюдаемые линии	Время выдержки, h													
	0		2		4		13		20		35		100	
	2θ	I	2θ	I	2θ	I	2θ	I	2θ	I	2θ	I	2θ	I
002 _{Y123}	15.2	3590	15.2	2550	15.5	2690	15.2	1970						
003 _{Y123} (001)cub	22.85	6070	22.85	4010	22.85	4010	22.85	2400	22.85	1150	22.8	750	22.8	650
004 _{Y123}	30.6	Y1230	30.6	1230	30.6	940	30.6	940						
005 _{Y123}	38.5	7700	38.5	5600	38.5	5600	38.5	4190	38.5	1900	38.5	1400	38.5	1081
006 _{Y123} (002)cub	46.6	9050	46.6	6600	46.6	6200	46.6	6000	46.6	2050	46.6	1770	46.6	1400
007 _{Y123}	55	1350	55	1100	54.9	990	54.9	1100	54.8	660	54.8	650		
004 _{Y124}									13.6	2130	13.6	1900	13.7	1900
008 _{Y124}											26.5	800	26.4	800
0010 _{Y124}							32.9	4200	32.8	3270	32.7	2900	32.7	2900

2. Методика эксперимента

Исследуемый образец представлял собой текстурированную фольгу из сплава Ni–W размером $10 \times 10 \text{ mm}$ и толщиной $70 \mu\text{m}$, на которую методом лазерной абляции при температуре подложки 800°C нанесены сначала буферные слои: YSZ ($\text{Y}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2$) (100 nm) и CeO_2 (50 nm). Затем нанесен сверхпроводящий слой: $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (600 nm). Область напыления представляет собой круг диаметром 9 mm . После напыления следовал отжиг при 500°C в атмосфере кислорода для насыщения пленки Y123 кислородом с последующим медленным охлаждением образца до комнатной температуры в установке. Температура сверхпроводящего перехода, определенная по кривой магнитной экранировки, составила $T_c \sim 80 \text{ K}$, что соответствует содержанию кислорода в пленке 6.77(3) [11]. Низкотемпературный отжиг при 200°C в течение 2, 4, 13, 20, 35 и 100 h проводили на воздухе. Рентгенографические исследования фазового состава выполнены на дифрактометре XRD 7000 Maxima (Shimadzu) в излучении $\text{CuK}\alpha$ с графитовым монохроматором в ЦКП „Урал-М“ ИМЕТ УрО РАН. Микроструктура напыленных пленок исследовалась с помощью сканирующего электронного микроскопа Quanta-200 с приставкой EDAX для микроанализа в Центре коллективного пользования ИФМ УрО РАН.

3. Результаты и обсуждение

На рис. 1 приведена рентгенограмма исходного образца. Видно, что напыленная пленка обладает высокой текстурой: присутствуют в основном линии типа (00 l) фазы Y123. Помимо сильных линий этой основной фазы, имеются линии от подложки и буферных слоев. На этом же рисунке (выше) приведена рентгенограмма образца после отжига при 200°C , 100 h на воздухе, свидетельствующая о полной деградации сверхпроводя-

щей фазы Y123. Результаты наблюдения за изменением дифракционных линий исходной текстурированной пленки $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.77(3)}$ по мере увеличения длительности отжига приведены в Таблице. Видно, что после отжига в течение 20 h полностью исчезли линии фазы Y123 с четными индексами (002) и (004). Линии того же типа с нечетными индексами (005) и (007) после 100 h-отжига находятся на грани исчезновения или исчезают совсем. В то же время, даже после отжига в течение 100 h можно заметить линии с индексами $l = 3n$: (003) и (006), которые можно отнести к кубической фазе с параметром $a = c/3$; в кубической системе эти линии имеют индексы (001) и (002) соответственно. Таким образом, можно заключить, что процесс деградации пленки Y123 во время отжига при 200°C на воздухе протекает практически так же, как в массивной керамике $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.8}$ [8], приводя к появлению кубической фазы из-за перераспределения атомов иттрия и бария вдоль оси c .

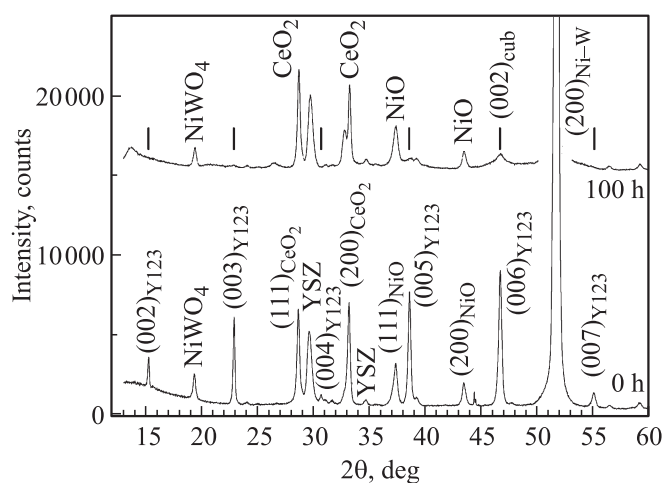


Рис. 1. Рентгенограммы образца Ni–W/YSZ/CeO₂/Y123 в исходном состоянии (внизу) и после отжига при 200°C , 100 h на воздухе.

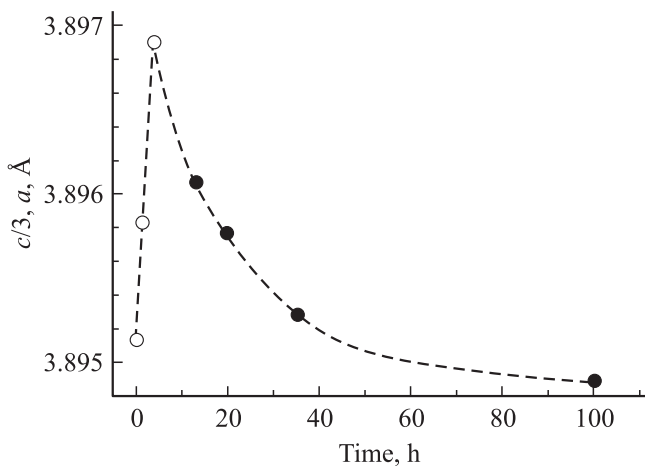


Рис. 2. Изменения параметров решетки пленки Y123 в процессе отжига при 200°C на воздухе: светлые символы — параметр $c/3$ фазы с орторомбической структурой, темные символы — параметр a фазы с кубической структурой.

Кроме линий кубической фазы, в результате отжига появляются (Таблица) линии типа $(00l)$ текстурованной фазы состава $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_8$ (Y124), фиксируются линии (004) , (006) и (0010) . Фаза Y124 представляет собой фазу Y123, в которой имеются двойные слои с цепочками $\text{Cu}-\text{O}$, что соответствует внедренному в фазу Y123 дефекту упаковки. Этот механизм появления фазы Y124 требует, чтобы ее текстура была такой же, как в исходной фазе Y123, что и наблюдается в эксперименте. Появление фазы Y124 в этом случае согласуется с данными [9], где она фиксировалась при деградации массивных керамических образцов Y123.

Анализ показал, что при отжиге в течение 2–13 h в пленке Y123 развивается процесс расслоения по кислороду, в соответствии с теорией [6–7]. Это иллюстрирует рис. 2: параметр c -фазы Y123 в пленке в результате выдержки при 200°C растет, что связано с обеднением основной фазы кислородом. При этом выделяются мелкие (10–20 nm) частицы богатой кислородом фазы; для массивных керамических образцов это подтверждалось

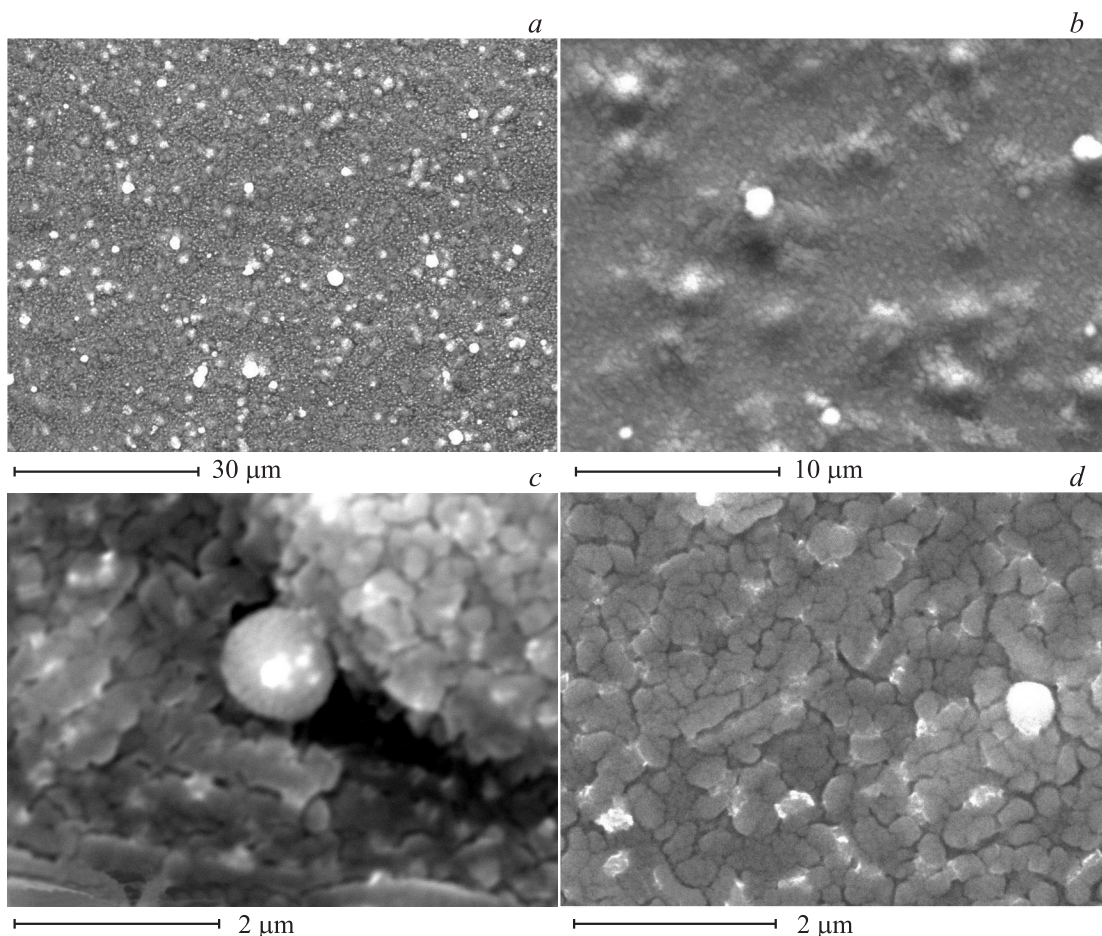


Рис. 3. Сканирующая электронная микроскопия пленки Y123 после отжига при 200°C, 100 h на воздухе: *a* — изображение в режиме вторичных электронов (SEI), *b* — изображение в режиме обратно отраженных электронов (BSE) при большем увеличении, *c, d* — изображения в режиме SEI.

увеличением температуры перехода в сверхпроводящее состояние при заметном уменьшении величины диамагнитного отклика [9]. При отжиге свыше 20 h основной фазой является кубическая, ее параметр элементарной ячейки уменьшается (рис. 2), достигая значения 3.895 Å после отжига длительностью 100 h.

При исследовании напыленной пленки Y123 после отжига при 200°C в течение 100 h на воздухе в сканирующем электронном микроскопе-микроанализаторе наблюдается большое количество светлых образований сферической формы (рис. 3, *a*). При изображении в режиме обратно отраженных электронов и при большем увеличении видно, что со светлыми пятнами связаны бугорки (рис. 3, *b*); видно также, что вся пленка, в том числе и бугорки, состоит из более мелких фрагментов с размерами ~ 300–500 nm. Происхождение бугристой структуры напыленных пленок мы обсуждали в работе [10]. На полученных микрофотографиях удалось выделить три типа структур (рис. 3, *c*): бугорки (в правом верхнем углу), светлые сферические частицы (рядом с бугорком) и остальную (плоскую) область пленки. Возникает вопрос, отличаются ли они по химическому составу. Микроанализ показал, что содержание всех элементов в этих трех типах структур практически одинаково и находится в следующих пределах: Y (8–9 at.%), Ba (10–11 at.%), Cu (16–17 at.%), O (63–66 at.%). Темные прослойки между мелкими фрагментами пленки (рис. 3, *b*), на наш взгляд, являются трещинами — это результат фазового превращения орто-фаза → кубическая фаза. Эти трещины хорошо видны на рис. 3, *d*.

Таким образом, в результате отжига при 200°C на воздухе происходит деградация пленок Y123 с пониженным содержанием кислорода. Эта деградация не химического типа (мы не наблюдали появления таких продуктов распада как $BaCO_3$, отмеченных в [5], или каких-либо других), а связана с переходом орторомбической структуры в кубическую при разупорядочении атомов бария и иттрия вдоль оси *c*. В работе [12] было показано, что большую роль в протекании указанного процесса играет группа OH^- , которая внедряется в решетку Y123 на вакантные кислородные позиции. В этой связи отметим, что монокристаллы Y123 состава $YBa_2Cu_3O_7$, как нами было показано в [9], не подвергаются никаким фазовым превращениям во время отжига при 200°C в любой атмосфере. Нестехиометрические же монокристаллы $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ претерпевают расслоение по кислороду даже при комнатной температуре [9]. Последний факт очень важен, и его следует принимать во внимание при эксплуатации устройств, содержащих пленочные композиты на основе Y123. Можно заключить, что при получении сверхпроводящих пленок Y123 на текстурированных подложках для практического применения необходимо обеспечивать в них стехиометрическое содержание кислорода и его равномерное распределение по объему пленки, а также достаточно хорошую защиту пленок от окружающей среды.

Список литературы

- [1] J. Zhou, D. Riley, A. Manthiram, M. Arendt, M. Schmerling, J. McDevitt. *Appl. Phys. Lett.* **63**, 548 (1993).
- [2] R. Zhao, S. Myhra. *Physica C* **230**, 75 (1994).
- [3] R. Börner, W. Paulus, R. Schöllhorn. *Adv. Mater.* **1**, 55 (1995).
- [4] W. Günter, R. Schöllhorn. *Physica C* **271**, 241 (1996).
- [5] I. von Lampe, F. Zygalsky, H. Nagibzadeh, G. Hinrichsen. *Physica C* **436**, 123 (2006).
- [6] A.G. Khachatryan, S.V. Semenovskaya, J.W. Morris. *Phys. Rev. B* **37**, 2243 (1988).
- [7] A.G. Khachatryan, J.W. Morris. *Phys. Rev. B* **59**, 2776 (1987).
- [8] Ю.В. Блинова, С.Г. Титова, С.В. Сударева, Е.П. Романов. *ФТТ* **51**, 1041 (2009).
- [9] Е.П. Романов, С.В. Сударева, Е.Н. Попова, Т.П. Криницина. Низкотемпературные и высокотемпературные сверхпроводники и композиты на их основе. УрО РАН, Екатеринбург. (2009). 516 с.
- [10] Т.П. Криницина, С.В. Сударева, Ю.В. Блинова, Е.И. Кузнецова, Е.П. Романов, М.В. Дегтярев, О.В. Снигирев, Н.В. Порохов, Д.Н. Раков, Ю.Н. Белотелова. *ФТТ* **55**, 227 (2013).
- [11] R.J. Cava, A.W. Hewat, E.A. Hewat, B. Batlogg, M. Marezio, K.M. Rabe, J.J. Krajewski, W.F. Peck Jr., L.W. Rupp. *Physica C* **165**, 419 (1990).
- [12] С.В. Сударева, М.В. Кузнецов, Е.И. Кузнецова, Ю.В. Блинова, Е.П. Романов, И.Б. Бобылев. *ФММ* **108**, 602 (2009).