

05.4
©1994

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ СВЕРХПРОВОДЯЩИЕ ПОКРЫТИЯ НА НИХРОМОВЫХ ПОДЛОЖКАХ

*Е.М.Гололобов, Н.А.Прыткова,
Ж.М.Томило, Д.М.Турцевич,
Н.М.Шиманская, Н.Ф.Ладутько*

Проблема изготовления высокотемпературных сверхпроводящих (ВТСП) пленок и покрытий на металлических подложках, имеющих определенное преимущество перед обычно используемыми в электронной промышленности подложками (MgO , Al_2O_3 , Si и др.) [1,2], является центральной при изготовлении токонесущих сильноточных конструкций, где мерные и механические характеристики имеют не менее важное значение, чем сверхпроводящие параметры.

Как показал обзор имеющихся в литературе данных, чаще всего исследуются ВТСП пленки и покрытия на металлических подложках из серебра, никеля, меди, титана, нержавеющей стали [3-11]. Среди перечисленных подложек можно выделить никелевые, благодаря, во-первых, возможности получать высокотемпературные сверхпроводящие покрытия на гибкой и прочной основе [1]. Во-вторых, высокая температура плавления никеля, превышающая температуры кристаллизации ВТСП материалов [2], позволит использовать такие методы, как кристаллизация из расплава при получении длинномерных сверхпроводящих проводов [4]. Отмечается наименьшее изменение температуры перехода в сверхпроводящее состояние T_k при частичной замене атомов меди атомами никеля по сравнению с другими металлами (Co , Fe , Ga) [12]. Направленный текстурированный рост пленок и покрытий может также существенно снизить диффузию атомов Ni в сверхпроводящий материал [13]. Два последних обстоятельства позволяют расширить рамки как получения, так и эксплуатации ВТСП композитов на основе никеля.

Для предотвращения взаимной диффузии материалов подложки и покрытий нередко используются буферные слои [2,4]. Может оказаться перспективным в этом отношении использование металлических подложек сложного состава на основе никеля. В литературе есть несколько сообще-

ний об использовании таких металлических подложек, как Ni-Cr-Mo [14,15], Ni-Cr-Al [16].

В данной работе представлены результаты исследования технологических режимов получения иттрий- и висмутсодержащих ВТСП покрытий на нихромовых подложках. Приводится сравнительный анализ с результатами, полученными при исследовании сверхпроводящих покрытий этих же классов сверхпроводников на никелевых подложках [17].

Иттриевые ВТСП покрытия были получены твердофазным синтезом при высокой температуре, висмутсодержащие — методом кристаллизации из расплава с последующим отжигом [18]. Исходными компонентами служили мелкодисперсные порошки окислов Y_2O_3 , Bi_2O_3 , CuO и карбонатов $BaCO_3$, $SrCO_3$, $CaCO_3$. Формирование сверхпроводящей фазы в покрытиях осуществлялось в два этапа. Для иттрийсодержащих покрытий первый этап проводился с варьированием температуры в пределах $960 - 1000^\circ C$ и времени 1–10 минут; для висмутсодержащих — при интервалах температур $880 - 950^\circ C$ и времени 1 – 10 минут. Режимы второго этапа — отжига: для иттрийсодержащих покрытий температурный интервал — $880 - 960^\circ C$, временной — 5 – 60 минут, для висмутсодержащих — $480 - 850^\circ C$ и от 5 минут до 20 часов. Оба этапа проводили на воздухе. Для висмутсодержащих покрытий наряду с составами $BiSrCaCu_2O_y$ (Bi-1112), $Bi_2Sr_2CaCu_2O_y$ (Bi-2212) и $Bi_{1.6}Pb_{0.4}Sr_2Ca_2Cu_3O_y$ (Bi-2223) использовался состав с частичной заменой атомов меди на атомы лития ($Bi_{2.2}Sr_{1.8}CaCu_{1.2}Li_{0.8}O_y$), на котором получены не только более высокие T_K^0 ($92-98 K$), но и материалы с лучшими механическими свойствами [19]. Для иттрийсодержащих покрытий использовалась шихта, соответствующая стехиометрическому составу соединения $YBa_2Cu_3O_7$. С целью поиска путей улучшения характеристик покрытий как висмутсодержащих, так и иттрийсодержащих, были использованы также составы с органическими добавками (C-H-N). Нихромовые подложки представляли собой пластины толщиной от 0.1 до 0.5 мм. Покрытия наносились, как и в случае с никелевой подложкой [17], непосредственно на поверхность подложки. Для определения фазового состава покрытий использовался ДРОН-3 с $Cu K_\alpha$ -излучением. Сверхпроводящие свойства исследовались резистивным четырехконтактным способом. Толщина покрытий составляла 50–300 мкм.

На рис. 1 представлены результаты резистивных измерений образцов иттриевых ВТСП покрытий на нихромовой подложке И23 с максимальной $T_K^0 \sim 89 K$ и на никеле-

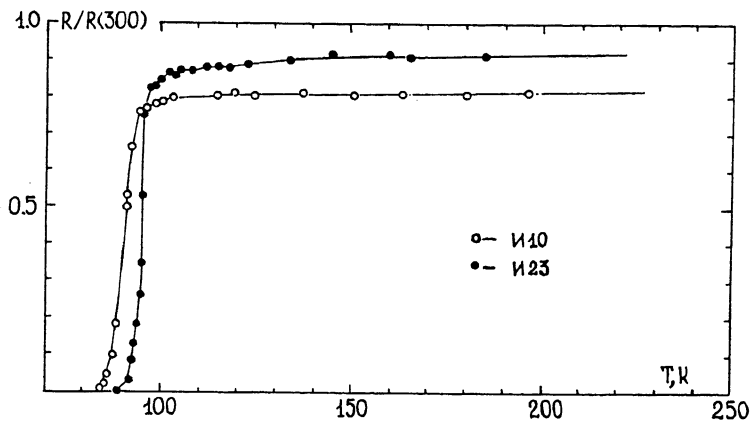


Рис. 1. Зависимость $R(T)$ для Y-ВТСП покрытий на нихромовой подложке (образец И23) и на никелевой подложке (образец И10).

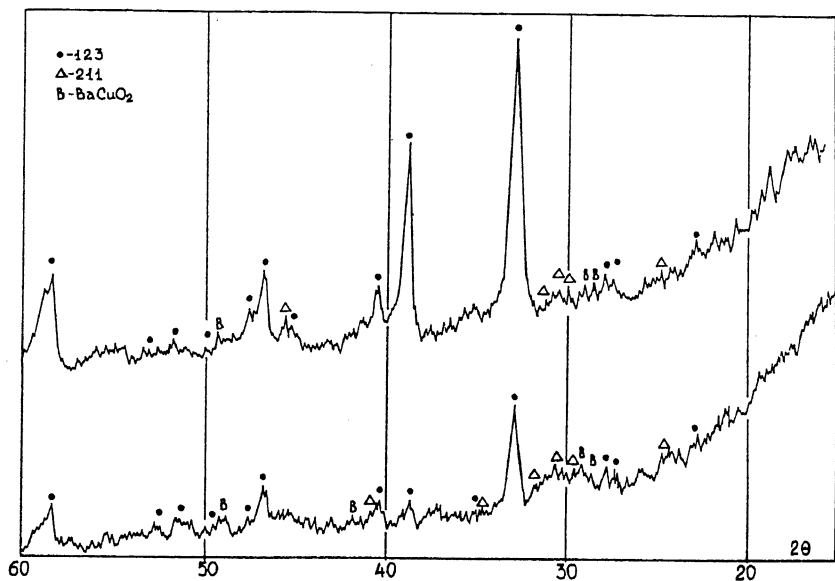


Рис. 2. Дифрактограммы Y-ВТСП покрытий на нихромовой подложке (образец И23) и на никелевой подложке (образец И10).

вой фольге И10 также с максимальной для этой подложки

T_k^0 , равной ~ 84.5 К. Дифрактограммы этих двух покрытий (рис. 2) свидетельствуют о том, что иттриевые ВТСП покрытия на нихромовой подложке можно получить с более совершенными структурой и составом. Для образования покрытия И23 потребовались более длительные (почти удвоенные) временные периоды на первом и втором этапах формирования сверхпроводящей фазы и более высокие температуры отжига в сравнении с режимами получения иттриевых ВТСП покрытий на никелевой подложке [17]. Следует однако отметить, что использование нихромовой подложки для иттриевых ВТСП покрытий требует более узких рамок (T и t) технологического процесса для формирования качественных сверхпроводящих слоев с высокими значениями T_k^0 . Этот факт сильно проявляется в снижении воспроизводимости получения покрытий с высокими температурами сверхпроводящего перехода на нихромовых подложках по сравнению с никелевыми. Можно предположить, что атомы хрома активно реагируют с компонентами, входящими в состав иттриевых ВТСП покрытий, образуя такие соединения, как, например, BaCrO_4 [20], нарушая при этом стехиометрию сверхпроводящего соединения $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, что в итоге приводит к подавлению сверхпроводимости иттрийсодержащих ВТСП покрытий. Использование органических компонентов как в виде добавок в исходную шихту, так и при высокотемпературной обработке подложки, не дало положительных результатов. Максимальное значение T_k^0 таких покрытий равно ~ 40 К.

Ранее мы получили висмутсодержащие ВТСП покрытия на подложке из никеля без буферного слоя с максимальной T_k^0 , равной ~ 76 К [17]. При использовании сверхпроводящих материалов на практике значения T_k^0 , превышающие "азотный рубеж" (77.4 К), имеют принципиальное значение. Мы провели большую работу по поиску режимов получения Bi-ВТСП покрытий на нихромовых подложках, которая, к сожалению, пока не закончилась успешно. Как более широкое варьирование режимов формирования сверхпроводящих фаз по сравнению с режимами для никелевых подложек, так и использование добавок, смягчающих режимы [19], а также использование буферных слоев не создали условий для формирования сверхпроводящей фазы в висмутсодержащих покрытиях на нихромовых подложках. Эти покрытия имели в лучшем случае полупроводниковый характер зависимости $R(T)$ в температурном интервале 4.2–300 К. По-видимому, атомы хрома более активно реагируют с Bi-Sr-Ca-Cu-O покрытием, чем с Y-Ba-Cu-O, поскольку формирование висмутсодержащих покрытий происходит из жидкой фазы.

В результате проведенной работы нам удалось повысить температуру сверхпроводящего перехода Y-BTCII покрытия, используя никромовую подложку без буферного слоя, почти на 5 К. Но использование этого сплава в качестве подложки сужает режимы формирования сверхпроводящей фазы в покрытии, ухудшая тем самым воспроизводимость при получении покрытий с высокими сверхпроводящими параметрами. Сверхпроводящей фазы в Bi-Sr-Ca-Cu-O покрытиях на никромовых подложках методом кристаллизации из расплава с последующим отжигом вообще не удалось получить, возможно, из-за большой активности атомов хрома.

Список литературы

- [1] *Nishi Y., Iguch K., Asano H. et al. // J. of Mater. Sci. Lett. 1989. V. 8. N 11. P. 1362-1364.*
- [2] *Ginsbach A., Schneider R., Grueninger H.W., G. Grabe. // IEEE Transaction on Magnetics. 1991. V. 27. N 2. P. 1410-1413.*
- [3] *Nasu H., Miyamoto A., Osaka Y. et al. // J. Ceramic Soc. Jap. 1989. V. 97. N 10. P. 1015-1020.*
- [4] *Мещеряков О.Л., Корепанов С.А., Сингаевский А.П. и др. // Письма в ЖТФ. 1989. Т. 15. В. 13. С. 76-78.*
- [5] *Maeda K., Sakamoto N., Namiki Y. et al. // Adv. Superconductivity Proc. 1-st Intern. Symp. 1988; ISS'88-Tokyo. P. 533-537.*
- [6] *Dimesso L., Francesconi M.G., Celestani G. et al. // Physica C. 1991. V. 176. N 1/3. P. 216-226.*
- [7] *Chu C.T., Dunn B. // Appl. Phys. Lett. 1989. V. 55. N 5. P. 492-494.*
- [8] *Dube D., Lambert P., Arsenault B., Champagne B. // Thin Solid Films. 1990. V. 193/194. P. 847-856.*
- [9] *Fujimoto M., Hojima H., Shintaku H. et al. // Jap. J. of Appl. Phys. 1993. V.32. N 4B. P. L576-L579.*
- [10] *Остроушко А.А., Квасница К., Видмер Х. и др. // ЖНХ. 1993. Т. 38. В. 3. С. 436-438.*
- [11] *Chen L., Piazza T.W., Schmidt B.E. et al. // J. of Appl. Phys. 1993. V. 73. N 11. P. 7563-7570.*
- [12] *Agawel S.K., Moorthy V.N., Bhalla P.I. et al. // Indian J. of Pure and Appl. Phys. 1992. V. 30. N 10/11. P. 586-593.*
- [13] *Адопкин В.Т., Горелов Б.М., Горбик П.П. и др. // Матер. 1-й Межгосуд. конф. "Материаловедение ВТСП". Харьков, 1993. Т. 3. С. 115-116.*
- [14] *Narumi E., Song L.W., Yang F. et al. // Appl. Phys. Lett. 1991. V. 58. N 11. P. 1202-1204.*
- [15] *Saitoh J., Fukutomi M., Tanaka Y. et al. // Jap. J. of Appl. Phys. 1990. V. 29. N 7. P. L1117-L1119.*
- [16] *Литвин С.Е., Найда В.В., Гречанюк Н.И. // Матер. 1-й Межгосуд. конф. "Материаловедение ВТСП". Харьков, 1993. Т. 4. С. 115-116.*
- [17] *Гололобов Е.М., Приткова Н.А., Томило Ж.М. и др. // СФХТ. 1993. Т. 6. В. 2. С. 361-366.*

- [18] *Гололобов Е.М., Приткова Н.А., Сааченко В.Ф. и др.* // Вести АН БССР. Сер. физ.-мат. наук. 1991. В. 4. С. 52-55.
- [19] *Matsubara I., Tonigawa H., Ogura T. et al.* // Appl. Phys. Lett. 1990. V. 56. N 21. P. 2141-2143.
- [20] *Weyten H., Heusdains S., Cornelis J. et al.* // Silicates Industriels. 1992. V. 7-8. P. 123-128.

Институт физики
твёрдого тела и полупроводников
Минск, Беларусь

Поступило в Редакцию
19 октября 1993 г.
