

Пленки на основе наноструктур полутораокиси ванадия для лент высокотемпературных сверхпроводников

© О.Я. Березина, В.С. Игнахин, И.В. Секирин, Д.Р. Козорез, В.В. Путролайнен, Д.А. Яковлев

Петрозаводский государственный университет, Петрозаводск, Россия
E-mail: berezina@petrsu.ru

Поступило в Редакцию 5 мая 2025 г.

В окончательной редакции 25 июня 2025 г.

Принято к публикации 28 июня 2025 г.

Описывается возможный способ предотвращения перегорания лент высокотемпературных сверхпроводников при протекании переменного тока. Показано, что в пленке, состоящей из нанонитей полутораокиси ванадия V_2O_3 и полимерного связующего, нанесенной на медную фольгу, наблюдается фазовый переход металл–диэлектрик. Приводятся результаты исследования фазового состава, морфологии поверхности и температурной зависимости сопротивления пленок в диапазоне 77–300 К.

Ключевые слова: высокотемпературный сверхпроводник, электроспиннинг, переход металл–диэлектрик, полутораокись ванадия.

DOI: 10.61011/PJTF.2025.24.62099.8099

Ленты на основе высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП) с температурой сверхпроводящего перехода 90–92 К используются для создания сверхпроводящих магнитных систем токамаков, магниторезонансных томографов, установок ЯМР-спектрометрических исследований.

Однако при работе сверхпроводящей магнитной системы возможен непредсказуемый переход участка сверхпроводника из сверхпроводящего в нормальное состояние, объясняемый случайными тепловыми возмущениями, которые принято считать непредсказуемыми и неустранимыми [1]. Переход в нормальное состояние может приводить к разогреву ВТСП-ленты за счет выделения тепла на нормальном участке сверхпроводника и выхода из строя магнитной системы.

Для работы системы важна межвитковая и межслойная изоляция, но для устранения случайного опасного локального разогрева после зарождения нормальной фазы в магните полезным было бы отсутствие изоляции, ведущее к автоматическому обходу током горячих пятен [2].

Использование неизолированной обмотки в виде ленты с Си-покрытием [3] позволяет защитить ВТСП-обмотку от разрушения за счет распространения нормальной зоны как вдоль, так и поперек сверхпроводящих слоев. Однако на переменном токе работа неизолированной обмотки затрудняется запаздыванием между поступающим в обмотку током и магнитным полем. Характерное время этого запаздывания составляет $\tau = L/R_r$, где L — индуктивность сверхпроводящей обмотки с изоляцией, а R_r — радиальное сопротивление неизолированной обмотки. Работа неизолированной обмотки при изменяющемся во времени токе частотой $\omega > 1/\tau$ оказывается невозможной, и поэтому необходима межвитковая и межслойная изоляция.

Таким образом, имеет смысл размещать между витками лент ВТСП-слой, ведущий себя как изолятор при рабочей низкой температуре и при вводе тока, но становящийся проводящим при спаде тока и локальном разогреве после зарождения нормальной фазы в обмотке магнита.

Для эффективного шунтирования тока в случае появления нормальной зоны предлагается между слоями ВТСП-ленты разместить медную фольгу, покрытую пленкой из материала, испытывающего фазовый переход металл–диэлектрик (ФПМД): при температурах $T < 90$ К пленка обладает свойствами диэлектрика и играет роль изолятора между витками ленты ВТСП, что позволяет использовать обмотку на переменном токе; при $T > 140$ К пленка проявляет металлические свойства и шунтирует ток, текущий по ВТСП-ленте в нормальном состоянии. Таким образом, тепло не будет выделяться на участке ВТСП, и он останется невредимым.

Подходящая температура фазового перехода (T_c) наблюдается у полутораокиси ванадия V_2O_3 . T_c по различным источникам составляет 140–155 К [4,5]. Полутораоксид ванадия при комнатной температуре является металлом с ромбоэдрической симметрией решетки. При понижении температуры до 140 К симметрия решетки понижается до моноклинной и происходит переход в полупроводниковую фазу с шириной запрещенной зоны $E_g = 0.2$ еВ. При повышении температуры происходит обратный переход [4].

В объемном V_2O_3 при переходе наблюдается резкое изменение как структуры, так и сопротивления (до семи порядков). Тонкие пленки демонстрируют переходы, на которые влияет выбор подложки, метода изготовления, условий осаждения, а также толщина. Величина и температура перехода зависят также от стехиометрии V_2O_3 , поскольку переход чувствителен к количеству дефицита

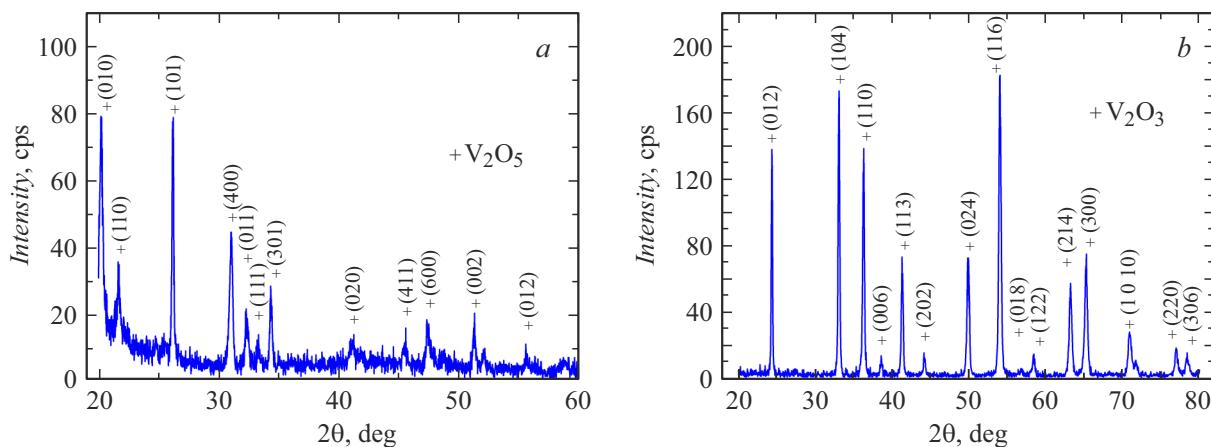


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы нанонитей V_2O_5 после первого этапа отжига на воздухе (a) и нанонитей V_2O_3 после второго этапа отжига в аргоне (b).

ванадия и кислорода, присутствующего в пленке [5,6]. Например, у пленок V_2O_3 , нанесенных на сапфир методом импульсного лазерного осаждения, наблюдается скачок сопротивления при переходе на четыре–семь порядков в зависимости от условий нанесения [7].

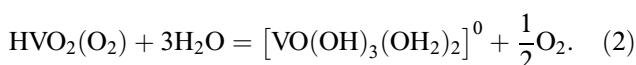
Целью настоящей работы является получение тонких пленок на основе микро-, наночастиц V_2O_3 на медной ленте с хорошей адгезией и скачком сопротивления при ФПМД на два-три порядка.

Процесс изготовления пленок состоял из нескольких этапов: синтез нанонитей пентаоксида ванадия V_2O_5 методом электроспиннинга; двухэтапный отжиг нитей V_2O_5 для получения нитей V_2O_3 ; изготовление дисперсионного раствора нанонитей V_2O_3 в этиловом спирте с добавкой полимерного связующего; нанесение раствора на медную подложку; сушка.

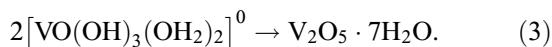
Прекурсор для синтеза нитей V_2O_5 готовили, растворяя порошок V_2O_5 (чда) в пероксиде водорода (30 %) при температуре 7–10 °C в стехиометрических количествах. При этом происходит образование красно-коричневой монопероксованадиевой кислоты по реакции



Полученный раствор пероксидных соединений медленно нагревали до 60–80 °C. При нагревании пероксово-ванадиевая кислота разлагается с образованием нейтрального гексакоординированного комплекса ванадия



После конденсации этого нейтрального прекурсора система переходит в гель $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ красно-коричневого цвета по реакции



После процеживания в полученный гель $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ добавляли высокомолекулярный поливинилпирролидон

$(\text{C}_6\text{H}_9\text{NO})_n$ (PVP) в количестве 0.13 g/ml. PVP необходим как полимер, понижающий проводимость, без чего невозможен процесс электроспиннинга — вытягивание нитей под действием высоковольтного электростатического поля.

Нити получали методом электроспиннинга с помощью установки, состоящей из шприцевого насоса NE-300, источника высокого напряжения ИНВР-30 и металлического коллектора — алюминиевой фольги. Шприц с прекурсором устанавливали в шприцевой насос. Между иглой шприца и коллектором, находящимися на расстоянии 16–18 см друг от друга, создается высокое напряжение 15–16 kV. Скорость подачи прекурсора из шприца 0.25 ml/h. В результате получался матрикс из нитей диаметром 450–550 nm.

Для удаления PVP проводился отжиг в трубчатой программируемой печи OTF-1200X при температуре 400 °C на воздухе в течение часа. После отжига диаметр нитей 350–400 nm.

Дифрактограмма, полученная на рентгеновском дифрактометре Siemens Kristalloflex D5000 в монохроматическом излучении CuK_α в геометрии на отражение (углы рассеяния $2\theta = 20\text{--}110^\circ$), приведена на рис. 1, a. Рентгенофазовый анализ показал, что нити состоят только из пентаоксида ванадия.

Для восстановления нитей V_2O_5 до V_2O_3 и кристаллизации проводился второй этап отжига в аргоне (давление 1 atm) с добавлением щавелевой кислоты. При разложении щавелевой кислоты образуется углекислый газ, который является восстановителем:



Отжиг проводился при температуре 590 °C в течение 2 h, затем 1.5 h при 800 °C; скорость нагрева до 590 °C примерно 15 °C/min, а до 800 °C примерно 20 °C/min.

Рентгеновская дифрактограмма нанонитей V_2O_3 приведена на рис. 1, b, микрофотография — на рис. 2, a.

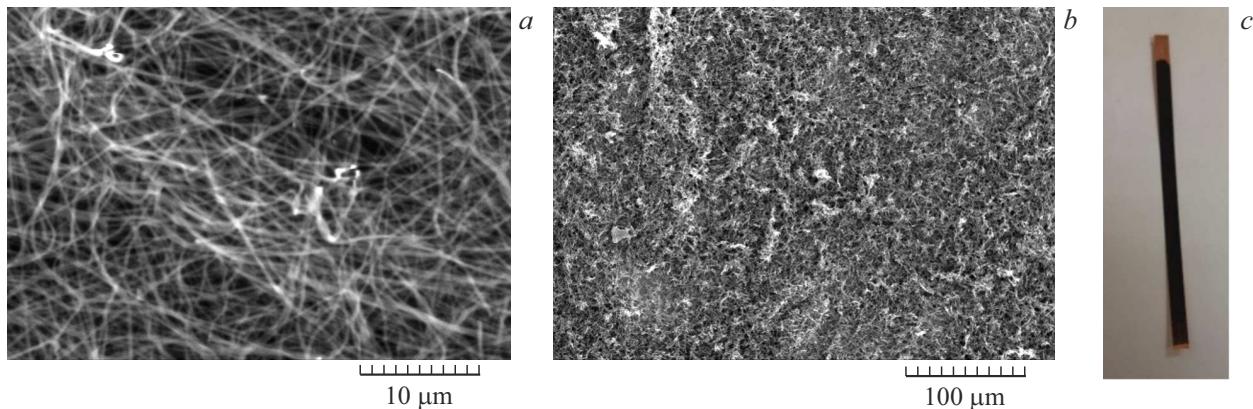


Рис. 2. *a* — микрофотография нанонитей V₂O₃, полученная с помощью СЭМ Hitachi SU1510 ($\times 3000$); *b* — микрофотография пленки из нанонитей V₂O₃ на медной ленте, полученная с помощью СЭМ Hitachi SU1510 ($\times 300$); *c* — фотография медной ленты с пленкой V₂O₃.

Рентгенофазовый анализ нанонитей показал наличие одной фазы — V₂O₃.

Анализ морфологии поверхности и толщины пленки проводился с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) Hitachi SU1510. Диаметр нитей после отжига 170–250 nm.

Пленки V₂O₃ наносились на медную ленту, которая применяется в конструкции лент ВТСП (толщина 0.06 mm, удельная проводимость около $60 \cdot 10^6$ S/m), по следующей технологии. Порошок низкомолекулярного PVP марки K30 растворялся в этиловом спирте (1 mg PVP на 1 ml спирта) и перемешивался на магнитной мешалке 5–10 min, затем в раствор помещались нанонити V₂O₃ (20 mg нитей на 1 ml раствора) и размешивались 3 min в ультразвуковой ванне. В результате получалась взвесь нитей в спиртовом растворе PVP. Поливинилпирролидон здесь играет роль связующего для нитей и способствует адгезии пленки к медной ленте. Готовую взвесь наносили послойно на медную ленту. Слои сушили под ИК-лампой для ускорения процесса. Нанесение проводили до тех пор, пока через пленку не переставала просвечивать медь. Микрофотография пленки из нанонитей V₂O₃ на медной ленте приведена на рис. 2, *b*; медная лента с пленкой V₂O₃ показана на рис. 2, *c*.

Для измерения толщины покрытия лезвием производился срез покрытия на медной фольге. Измерение проводилось на электронном микроскопе Hitachi SU1510 с EDX-спектрометром. Средняя толщина пленки 10–12 μm, при необходимости ее можно менять.

Контроль механических свойств осуществлялся проверкой устойчивости пленки V₂O₃ на медной ленте при изгибе радиусом 5.5 см. Затем ленту с пленкой 10 min выдерживали в парах азота и снова изгибали. Пленка не осыпается и не отслаивается.

Исследование температурных зависимостей сопротивления образцов проводилось в герметичной медной ячейке. Для охлаждения образцов от комнатной температуры до ~ 77 K ячейка погружалась в сосуд с жидким

азотом. Нагрев образца осуществлялся подъемом ячейки из сосуда и выдержкой на воздухе при комнатной температуре. Для измерения сопротивления через прижимные медные контакты площадью около 8 mm² поперек образца пропускался ток 1–10 mA от прецизионного источника тока Keithley 2400, а напряжение на образце измерялось при помощи прецизионного мультиметра Keithley 2002. Для устранения влияния падения напряжения в подводящих проводах использовалась четырехпроводная схема. Измерение температуры образца проводилось с помощью встроенной термопары *K*-типа, находящейся в контакте с образцом.

Результаты измерений представлены на рис. 3.

На всех образцах наблюдается фазовый переход при температуре 155–160 K со скачком сопротивления на два-три порядка при нагревании от 90 до 200 K.

Различия в сопротивлениях пленок при комнатной температуре и в параметрах фазового перехода для различных образцов могут быть связаны с непостоянной толщиной пленок. Например, в [8] было продемонстрировано, что для эпитаксиальных пленок V₂O₃ параметры ФПМД существенно зависят от толщины.

Результаты измерений воспроизводимы при повторных измерениях как в тот же день, так и через неделю. Планируется более длительная выдержка образцов.

Полученные в работе параметры ФПМД сравнимы с результатами работы [9], где было получено изменение сопротивления слоев V₂O₃ на коммерческой ленте ВТСП около трех порядков.

Таким образом, была разработана методика получения пленок V₂O₃ на медной ленте с хорошей адгезией, что позволит наматывать ленту на катушку. Уменьшение сопротивления пленки на два-три порядка происходит при температуре 150–170 K. Разработанное покрытие может применяться для защиты лент ВТСП от перегорания.

Для увеличения величины изменения сопротивления пленок V₂O₃ при ФПМД планируется проведение исследований с применением других полимерных связующих.

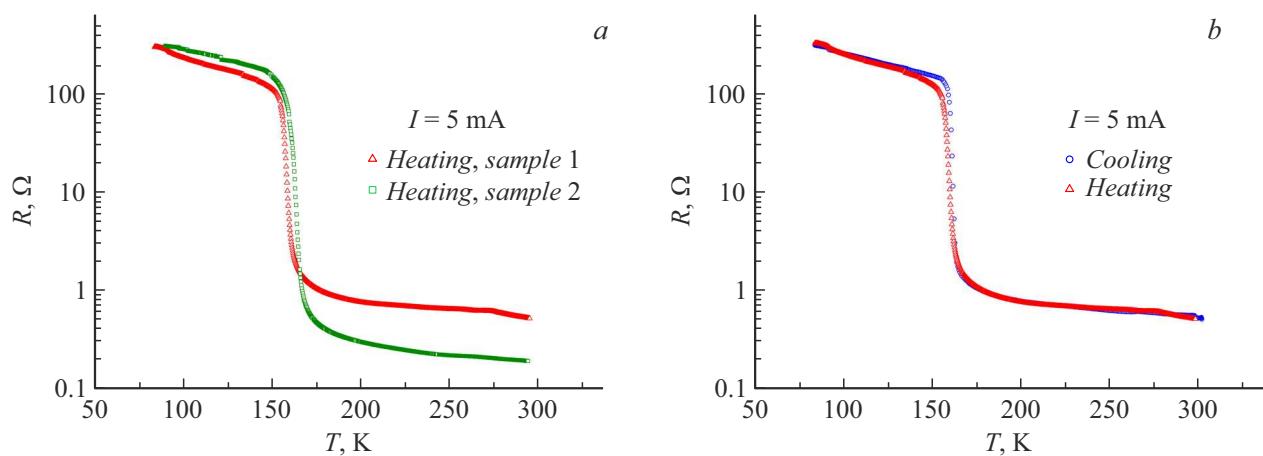


Рис. 3. Температурные зависимости сопротивления пленок V_2O_3 на медной ленте. *a* — кривые нагревания двух образцов; *b* — кривые охлаждения и нагревания образца 1.

Финансирование работы

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 24-22-00358 (<https://rscf.ru/project/24-22-00358/>).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] T.A. Coombs, Q. Wang, A. Shah, J. Hu, L. Hao, I. Patel, H. Wei, Y. Wu, T. Coombs, W. Wang, Nat. Rev. Electr. Eng., **1**, 788 (2024). <https://www.repository.cam.ac.uk/bitstreams/5ce9753a-db3c-4a4c-8a2c-438f1d1b172f/> download
- [2] <https://eng.snu.ac.kr/snuEng/bbs/BMSR00005/view.do?boardId=2597&menuNo=200152>
- [3] S. Hahn, D.K. Park, J. Bascunan, Y. Iwasa, IEEE Trans. Appl. Supercond., **21** (3), 1592 (2011). DOI: 10.1109/TASC.2010.2093492
- [4] А.В. Ильинский, Е.Б. Шадрин, ФТТ, **65** (3), 460 (2023). DOI: 10.21883/FTT.2023.03.54746.536 [A.V. Ilinskiy, E.B. Shadrin, Phys. Solid State, **65** (3), 450 (2023). DOI: 10.21883/PSS.2023.03.55588.536].
- [5] E.B. Thorsteinsson, S. Shayestehaminzadeh, A.S. Ingason, F. Magnus, U.B. Arnalds, Sci. Rep., **11**, 6273 (2021). DOI: 10.1038/s41598-021-85397-x
- [6] M.T. Sultan, K. Ignatova, E.B. Thorsteinsson, U.B. Arnalds, Thin Solid Films, **742**, 139048 (2022). DOI: 10.1016/j.tsf.2021.139048
- [7] B.S. Allimi, S.P. Alpay, C.K. Xie, B.O. Wells, J.I. Budnick, D.M. Pease, Appl. Phys. Lett., **92**, 202105 (2008). DOI: 10.1063/1.2921787
- [8] B.S. Allimi, M. Aindow, S.P. Alpay, Appl. Phys. Lett., **93**, 112109 (2008). DOI: 10.1063/1.2978352
- [9] M. Bonura, G. Bovone, P. Cayado, C. Senatore, IEEE Trans. Appl. Supercond., **33** (5), 1 (2023). DOI: 10.1109/TASC.2023.3251291