

УДК 53.084.872

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ СВЕРХПРОВОДЯЩИЕ ПЛЕНКИ НА ФАСЕТИРОВАННЫХ МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ НИТЯХ

М. Л. Чухаркин^{1,4}, Н. В. Порохов², А. С. Калабухов^{2,4}, О. В. Снигирев¹,
С. Ю. Русанов³, В. В. Кашин³, В. Б. Цветков³, Д. Винклер⁴

¹МГУ им. М.В. Ломоносова, Физический факультет, Москва, Россия

²МГУ им. М.В. Ломоносова, НИИ Ядерной Физики, Москва, Россия

³Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук, Москва,
Россия

⁴Технологический университет Чалмерса, факультет микро- и нанотехнологий,
Гетеборг, Швеция

Получена 11 февраля 2012 г.

Аннотация. В работе приведены результаты изготовления коротких образцов ВТСП проводников третьего поколения на фасетированных нитях-подложках диоксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия (YSZ). Для изготовления фасетированных YSZ волокон использовался метод пьедестала с лазерным нагревом. Характеризация полученных кристаллических волокон проводилась с помощью метода Лауэ и атомно-силовой микроскопии. Буферные слои и слой YBCO пленки наносились на волокно методом лазерной абляции. Измерены электрофизические свойства ВТСП пленок на нитях-подложках.

Ключевые слова: высокотемпературные сверхпроводящие пленки, фасетированные монокристаллические нити, лазерная абляция.

Abstract: The paper presents the results of the fabrication of short samples of 3-G HTS wires on YSZ fiber - substrate. The faceted YSZ fibers were made using the laser heated pedestal growth technique (LHPG). Characterization of the obtained crystal fibers was performed by the Laue X-ray technique and AFM. The buffer and YBCO layers were fabricated on the fibers using pulsed laser deposition (PLD).

Electrophysical properties of HTSC films on the YSZ fiber - substrate have been measured.

Keywords: high-temperature superconducting films, faceted single crystal wire, laser ablation.

Введение.

Для улучшения разрешения по магнитному полю и фильтрации пространственно-однородных магнитных шумов окружающей среды в сверхпроводящих квантовых магнитометрах (СКВИДах) гелиевого уровня охлаждения используются аксиальные сверхпроводящие трансформаторы магнитного потока. В таких трансформаторах приемная часть, выполненная из тонкой сверхпроводящей проволоки, замкнута сверхпроводящими контактами на тонкопленочную многовитковую сигнальную катушку, размещенную на чипе с квантовым интерферометром [1,2].

Отсутствие трансформаторов магнитного потока и аксиальных градиометров, сделанных из высокотемпературного сверхпроводящего (ВТСП) провода подобно их низкотемпературным аналогам, сильно ограничивает возможности высокотемпературных сверхпроводящих квантовых магнитометров во многих перспективных применениях. Примерами таких применений являются магнитокардиография в условиях неэкранированного пространства [3], магнитно-резонансная томография в ультра слабых магнитных полях [4] и портативные детекторы взрывчатых веществ, использующие ядерно-квадрупольный резонанс [5].

Изготовление высокотемпературных трансформаторов магнитного потока и градиометров затруднено рядом причин. Во-первых, в настоящее время отсутствуют подходящие ВТСП-провода с малым по значению аспектным соотношением ширины к толщине и высокой плотностью критического тока, а во-вторых, отсутствие методики получения сверхпроводящих электрических контактов между частями ВТСП трансформатора.

Тем не менее, недавно были изготовлены и протестированы трансформаторы потока, сделанные на основе промышленных ВТСП лент 2-го поколения, соединенных обычным припоем [6,7]. Несмотря на отсутствие полностью замкнутого сверхпроводящего контура, такой трансформатор показал достаточно низкую частоту среза для функции передачи магнитного поля от приемной катушки в сигнальную катушку. Однако, проблемой остается получение достаточно высоких значений величины взаимоиндукции сигнальной катушки ВТСП трансформатора к интерферометру СКВИДа при использовании сверхпроводящих лент, имеющих большое аспектное отношение ширины к толщине.

Решение обозначенных проблем может быть получено при использовании ВТСП проводов 3-го поколения, в виде гибких кристаллических волокон с диаметром 50 – 100 микрон с нанесенной на них ВТСП пленкой. Работы в данном направлении ведутся достаточно активно и в недавно опубликованной статье [8] были представлены свойства ВТСП $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ (YBCO) пленки нанесенной на сапфировую фасетированную нить-подложку. При этом использовались ориентированная в r -плоскости плоская фасетка нити-подложки и буферный слой диоксида церия (CeO_2). Полученные образцы показали хорошие сверхпроводящие свойства.

ВТСП провода на гибких сапфировых кристаллических нитях имеют много привлекательных черт, но необходимость изготовления нитей с длинной r -ориентированной фасеткой усложняет задачу. Кроме сапфира, в качестве возможного гибкого материала подложки для сверхпроводящих проводов может быть использован, например, диоксид циркония, стабилизированный оксидом иттрия (YSZ). Гибкость поликристаллической YSZ подложки в виде тонких листов толщиной 50 мкм хорошо известна [9,10]. Благодаря кубической кристаллографической структуре YSZ позволяет намного легче получить фасетки с ориентацией, подходящей для буферной пленки CeO_2 , с последующим осаждением YBCO пленки.

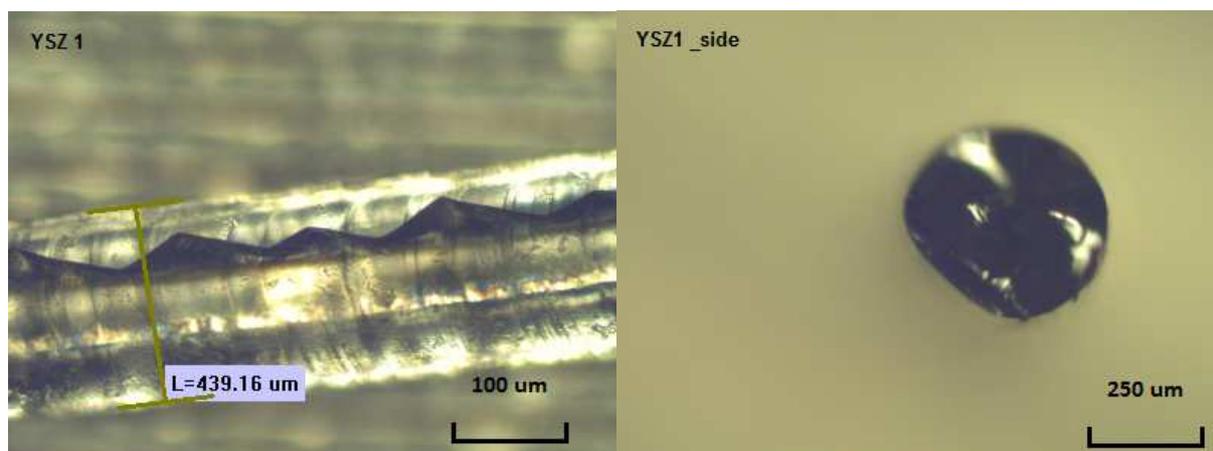
В этой статье мы приводим первые результаты изготовления коротких образцов ВТСП проводов на YSZ нитях-подложках. Во втором разделе работы описано изготовление фасетированных YSZ волокон методом пьедестала с лазерным нагревом. Характеризация полученных кристаллических волокон приведена в третьем разделе. Нанесение буферного слоя и слоя YBCO пленки на волокно методом лазерной абляции приведены в четвертом разделе статьи. В пятом и шестом параграфах работы приведены результаты измерений критической температуры перехода полученных образцов и измерений зависимости величины критического тока от температуры и их обсуждение.

2. Получение фасетированных YSZ нитей.

Для роста высококачественных монокристаллических волокон применялся метод мини-пьедестала с лазерным нагревом [11, 12]. Суть метода такова: на торец специально приготовленной цилиндрической YSZ заготовки материала (моно- или поликристаллической), расположенной вертикально, фокусируется излучение CO₂ лазера, под воздействием которого на пьедестале (торце заготовки) образуется капля расплава. В эту область вводится затравочный YSZ кристалл, ориентированный в кристаллографическом направлении (100). Он приводится в соприкосновение с расплавом, и затем с определенной постоянной скоростью вытягивается вверх. При этом на конце затравки образуется монокристалл в форме близкой к цилиндрической, так называемое монокристаллическое волокно. Одновременно с вытягиванием растущего кристалла, в зону нагрева снизу вдвигается заготовка для компенсации расхода материала, уносимого из зоны расплава выращенным волокном. Средняя величина диаметра волокна, при установившемся режиме роста, определяется соотношением скоростей перемещения волокна и заготовки, а также величиной диаметра последней [13].

В ходе эксперимента полученные волокна имели диаметр близкий к 300 мкм, а длину до 30 мм. Оказалось, что данная технология позволяет получить волокно с односторонней фасеткой по всей длине. На рисунке 1а показана

центральная часть полученного фасетированного волокна. На рисунке 1б показан вид с торца полученного волокна.



а

б

Рис. 1. Фотография полученного YSZ фасетированного волокна. (а) - профиль волокна на котором видна фасетка по всей длине, (б) - торец волокна.

3. Рентгено-дифракционный анализ оптического волокна.

Определение кристаллографической ориентации волокна проводили с использованием классического метода Лауэ на просвет. Для регистрации картины рассеяния использовали пластину с оптической памятью размером 110 мм × 110 мм. Попытка получить лауэграмму при падении рентгеновского излучения на боковую поверхность исследуемой нити не привела к успеху, поскольку при малой толщине волокна сигнал был слабым. Поэтому использовалась съемка лауэграмм вдоль оси волокна, которая для выполнения условий эпитаксии слоев CeO_2 и YBCO должна соответствовать семейству направлений $\langle 001 \rangle$. Поскольку решетка ZrO_2 кубическая, при такой ориентации оси на боковой поверхности волокна должны иметься участки волокна, соответствующие направлениям $[100]$, $[010]$, $[-100]$, $[0-10]$, которые и должны обеспечить условия эпитаксиального роста.

Съемку проводили с помощью источника рентгеновского излучения с серебряным вращающимся анодом. Мощность источника при съемке составляла 5 кВт. Волокно закреплялось на высокоточном 5-ти осевом гониометре, с отсчетами углов не хуже 0.5 угловых минут. Для юстировки

волокна с осью узкого рентгеновского пучка, формируемого с помощью круглого коллиматора с выходной апертурой 1 мм, использовали оптический лазер и соответствующие диафрагмы, для обеспечения высокой точности настройки, которая в нашем случае не превышала 1 углового градуса.

Полученная лауэграмма одного из образцов, индицированная с помощью программы LauePt, показала, что ось исследованного волокна не точно соответствует направлению $\langle 001 \rangle$. Отклонение оси волокна от направления $\langle 001 \rangle$ составляло около 15 угловых градусов. Наиболее близким к направлению оси волокна является направление $\langle 112 \rangle$. Обнаруженный астеризм пятен Лауэ свидетельствует о наличии блоков и деформации кристаллической решетки нити.

Шероховатость поверхности фасетки нити исследовалась на ряде других образцов с помощью атомно-силового микроскопа (АСМ) Solver P47. Необходимо отметить, что установка нити на измерительную головку с правильной ориентацией фасеток, из-за малости толщины нити, представляет сложную задачу и требует от исследователя очень высокой квалификации.

Одно измерение включало 5 сканирований в разных местах фасетки, с площадью $10 \times 10 \text{ мкм}^2$ и скоростью 76 мкм/с (частота сканирования строк 4 Гц). Для исключения артефактов на изображениях, вызванных попаданием чужеродных объектов на поверхность исследуемого образца, или повреждением кантилевера, в одном скане при расчете шероховатости учитывалась либо вся область сканирования, либо отдельный её участок. Среднее значение шероховатости фасетки составило 6.7 нм.

4. Нанесение тонких ВТСП пленок.

Пленки YBCO были получены с использованием кластерной системой осаждения DCA. Слои оксида церия и YBCO наносились в разных вакуумных камерах за один вакуумный цикл. С целью зафиксировать волокно в держатель и обеспечить необходимую температуру, образец был помещен под стандартную сапфировую подложку. В использованной системе осаждения

держатель установлен горизонтально, тем самым стандартная сапфировая подложка собственным весом обеспечивает прижим волокна.

Буферный слой диоксида церия CeO_2 толщиной 50 нм был нанесен радиочастотным магнетронным осаждением при температуре 780 °С. Слой был осажден источником мощностью 100 Вт в атмосфере смеси газов кислород-аргон (60% O_2 + 40% Ar) при давлении 0,1 мБар. Расстояние между мишенью и образцом было 30 мм. После осаждения образцы охлаждали до комнатной температуры в атмосфере кислорода при давлении 0,5 мБар. После нанесения CeO_2 образец был перемещен в камеру для лазерного осаждения без разрыва вакуума.

YBCO слой наносился при температуре образца 880 °С в атмосфере кислорода при давлении 0,6 мБар. Для получения толщины YBCO слоя порядка 360 нм было сделано 7500 импульсов при плотности энергии лазера на мишени 1,25 Дж/см². Расстояние мишень- подложка составляло 60 мм.

Поверхности полученных YBCO пленок были исследованы с использованием растрового электронного микроскопа (РЭМ). На рисунке 2а показана центральная часть YSZ волокна, с нанесенной YBCO пленкой и серебряной пастой для контактов. На рисунке 2б показана структура поверхности YBCO пленки.

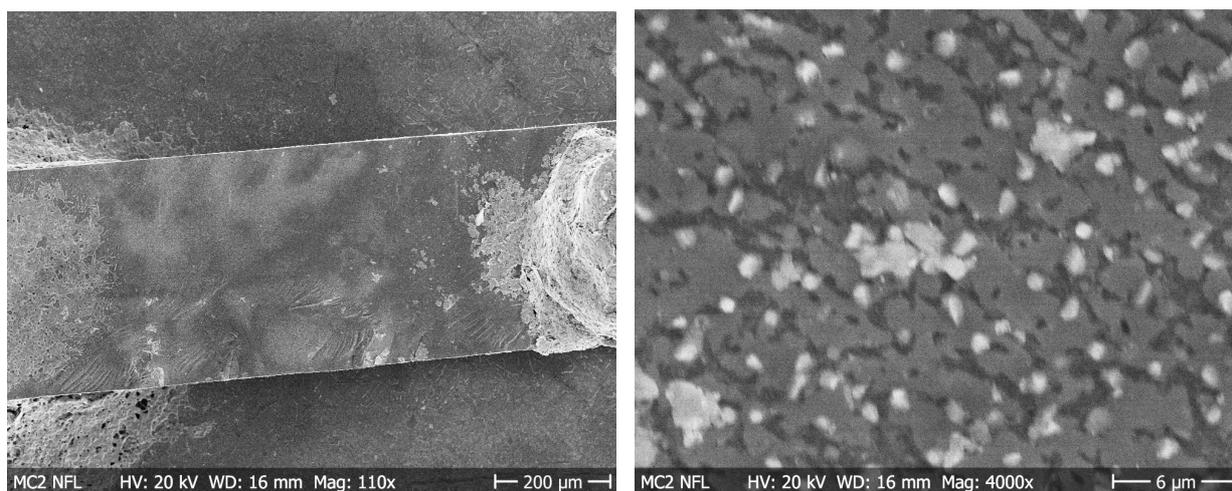


Рис. 2. Изображения нити и поверхности пленки в растровом электронном микроскопе. Общий вид центральной части нити волокна - (а), поверхность YBCO-пленки - (б).

На изображении 2б хорошо видно, что характерный размер гранул ВТСП пленки составляет около 5 микрометров.

5. Электрические свойства.

Электрические характеристики осажденной ВТСП пленки исследовались с помощью измерителя физических свойств веществ PPMS “Quantum Design”. Образец приклеивался на держатель. Для реализации четырех точечной схемы измерений к контактным площадкам держателя ультразвуковой сваркой крепились золотые провода толщиной 25 микрон, которые далее приклеивались к нити с помощью серебряной пасты.

Один из выбранных образцов (А) в течение всей процедуры измерения сохранял первоначальную длину 10 мм, в то время как второй образец (Б) был случайно разломан и измерения проводились на одной из его частей длиной 5 мм.

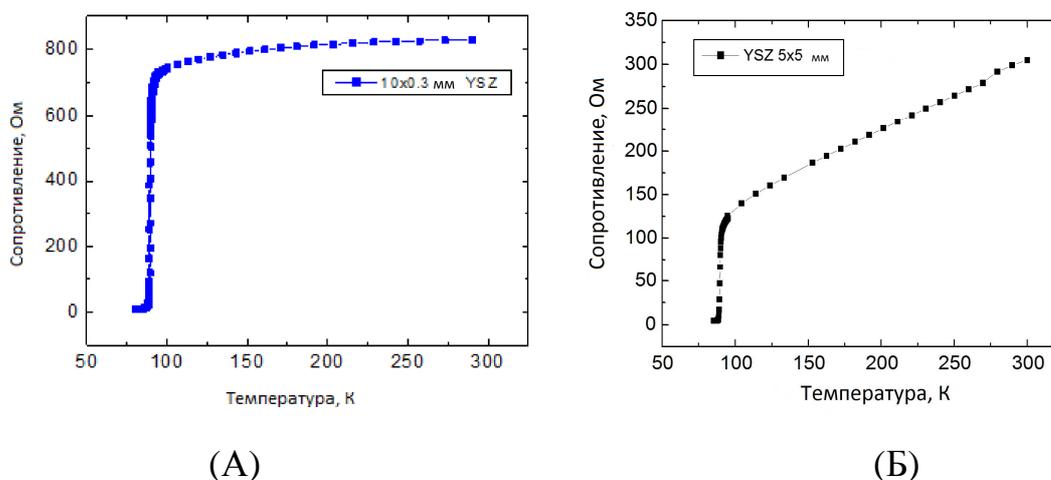


Рис. 3. Температурная зависимость сопротивления образцов напыленных пленок в нулевом магнитном поле.

Прежде всего, была измерена критическая температура T_C напыленных пленок в нулевом магнитном поле. Резкий резистивный переход, с шириной ΔT порядка 1 градуса, от сопротивлений образцов 700 Ом и 350 Ом, соответственно, к остаточному сопротивлению порядка 5 Ом, был обнаружен при температуре близкой к 90 К (Рис. 3 а, б). При этом образец А показывал

почти постоянное значение сопротивления R выше T_C , а образец Б имел практически металлический ход зависимости $R(T)$. Исходя из геометрии образцов их удельные сопротивления ρ_n можно было оценить как $200 \text{ мкОм}\cdot\text{см}$ и $100 \text{ мкОм}\cdot\text{см}$, соответственно.

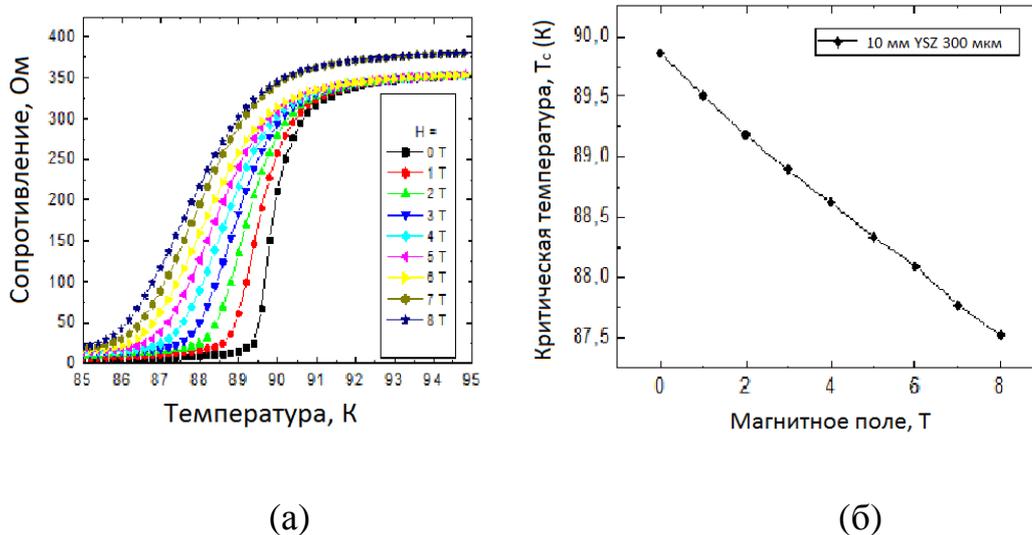


Рис. 4. Зависимость сопротивления образца (А) от температуры при различных значениях магнитного поля – (а), зависимость критической температуры образца от магнитного поля – (б).

Зависимость T_C от приложенного магнитного поля для образца А показана на Рис. 4. Такой тип зависимости $R(T, H)$ характерен для ситуации, в которой магнитное поле ориентировано в плоскости осей a, b кристаллографической структуры YBCO [14, 15], что говорит о c -ориентации пленки, выращенной на поверхности фасетки образца. Можно видеть, что увеличение поля не только снижает критическую температуру, но и уширяет переход. Кривые, снятые в полях 0 - 6 Тл, сливаются при температурах выше T_C , а кривые, измеренные в полях 7 и 8 Тл, демонстрируют систематический сдвиг неясного происхождения по величине сопротивления примерно на 25 Ом. Уширение перехода в пленках высокотемпературных сверхпроводников было отмечено ранее в работе [16] и объяснено термически активированным движением абрикосовских вихрей. Можно отметить, что на кривых $R(T, H)$

отсутствует так называемое «колени», приписываемое обычно плавлению вихревой решетки или диссипации, вызванной термически активированным движением абрикосовских вихрей.

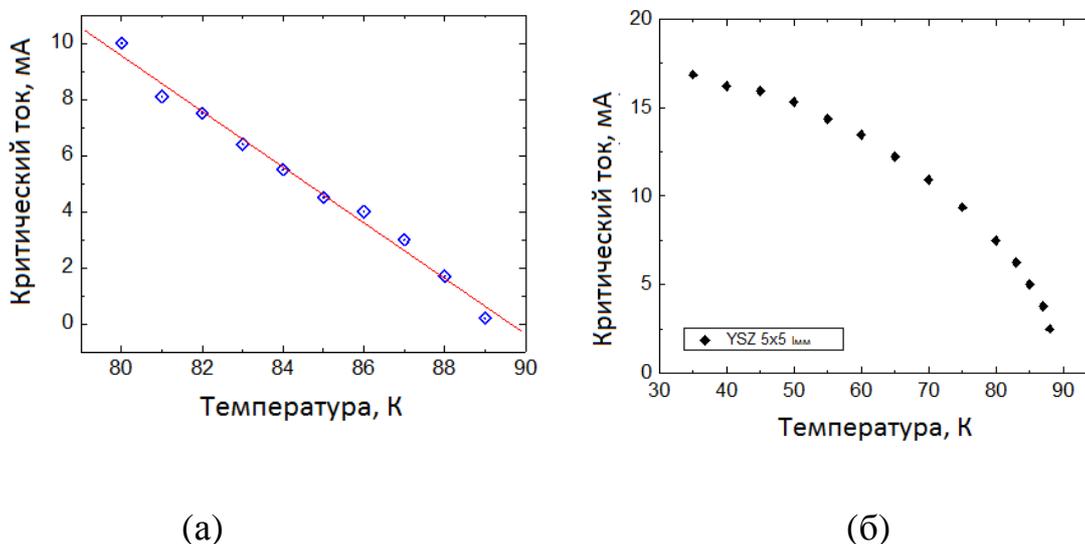


Рис. 5. Температурная зависимость критического тока YBCO пленок образцов А (слева) и Б (справа), напыленных на YSZ нити.

Температурная зависимость критического тока I_C от температуры показана на Рис. 5.

Для образца (А) эта зависимость хорошо аппроксимируется зависимостью $(1-T/T_c)$, соответствующей джозефсоновскому туннелированию между гранулами пленки [17, 18], в то время как зависимость $I_C(T)$ для образца Б лучше аппроксимируется зависимостью к $(1-T^2/T_c^2)$, что может соответствовать механизму появления критического тока по образованию вихрей на краях эпитаксиальной пленки с размером блоков более лондоновской длины проникновения магнитного поля [18].

Вследствие необычной формы подложки и гранулированной структуры пленки, оценить реальную площадь ее сечения весьма затруднительно. Если предположить, что пленка покрывает однородно поверхность фасетки, имеющей размер примерно 1/3 от диаметра нити (см. Рис. 1) и, что толщина пленки соответствует значениям, получаемым для плоских подложек при том же числе лазерных импульсов, то значение усредненной плотности

критического тока J_C для образцов при 77 К можно оценить как 5×10^4 А/см², что представляется вполне реалистичным.

6. Обсуждение результатов.

Первые эксперименты с монокристаллическими волокнами YSZ показали, что на них могут быть получены YBCO пленки с высокой критической температурой, близкой к 90 К и узкой шириной перехода при условиях напыления, близких к обычно используемым при напылении на плоские подложки. Гораздо большую сложность в настоящее время представляют контролируемое выращивание волокон YSZ с малыми углами отклонения направления роста от кристаллографических направлений <001> и контроль морфологии поверхности фасеток. Именно эти факторы определяют размер гранул, тип межгранульных границ полученной пленки, ее усредненную сплошность, значения получаемого критического тока и его плотности.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки РФ (Программа “Кадры” грант-субсидия 8244).

Литература

1. J. Clarke , M. Hatridge and M. Mößle. «SQUID-Detected Magnetic Resonance Imaging in Microtesla Fields» *Annu. Rev. Biomed. Eng.* **9** 389 (2007).
2. A. N. Matlachov, P.L. Volegov, M.A. Espy, R. Stolz, L. Fritsch, V. Zakosarenko, H-G. Meyer and R. H. Kraus, «Instrumentation for simultaneous detection of low field NMR and biomagnetic signals», Jr. *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **15** 676 (2005).
3. Burmistrov E V, Svobodtchikov V Yu, Khanin V V, Maslennikov Yu V, and Snigirev O V, «High-sensitivity gradiometer based on three high-T-c SQUID magnetometers» *Journal of Communication Technology and Electronics* 2010 **55** 1070-1075

4. Liao S H, Yang H C, Heng H E and Yang S Y «Characterization of magnetic nanoparticles as contrast agents in magnetic resonance imaging using high-T_c superconducting quantum interference devices in microtesla magnetic fields», 2009 Supercond. Sci. Technol. **22** 025003(5pp)
5. He D. F., Tachiki M. Itozaki H. «¹⁴N nuclear quadrupole resonance of p-nitrotoluene using a high-T_c rf SQUID», Supercond. Sci. Technol. 2007. 20. P. 232—234.
6. Divorne H, Scols J, Fermon C, Jacquinet J F, Pannetier-Lecceur M «Flux transformers made of commercial high critical temperature superconducting wires.» 2008 Rev. Sci. Instrum. **79** 025107-025111
7. Divorne H, Guerrero R, Fermon C, Pannetier-Lecceur M, Jacquinet J F «High Critical Temperature Superconducting Wire Based Flux Transformers» 2009 IEEE Trans. Appl. Supercond. **19** 761-763
8. Xu Y, Djeu N, Quian Z, Xu Z, He P, Bhattacharya R « Films Grown on Faceted Sapphire Fiber» 2011 IEEE Trans. Appl. Supercond. **21** 3281-3284
9. Yang C S, Moeckly B, «Magnesium Diboride Flexible Flat Cables for Cryogenic Electronics», 2010 IEEE Trans. Appl. Supercond. **21** 107-110
10. Электронный ресурс - сайт Marketech International. URL: http://www.mkt-intl.com/Ceramics_Engineered/Ceraflex.shtml
11. Bufetova G A, Kashin V V, Nikolaev D A, Rusanov S Ya, Seregin V F, Tsvetkov V B, Scherbakov I A, Yakovlev A A «Neodymium-doped graded-index single-crystal fibre lasers» 2006 Quantum Electronics **36** 616-619
12. Bufetova G A, Kashin V V, Nikolaev D A, Papin Yu M, Rusanov S Ya, Seregin V F, Scherbakov I A, Tsvetkov V B, Yakovlev A A 2007 Laser Phys. Lett. **4**, 440-444.
13. N.P.Ong, Y.F.Yan, and J.M.Harris, In: *Abstracts: CCAST Symposium on High-T_c superconductivity and the C60 Family* (Gordon and Breach, Beijing, 1994).

- 14.H.R. Ott. *High-Tc superconductivity*. ETH Zurich, Laboratorium für Festkörperphysik, Switzerland, p. 797.
- 15.T.T.M. Palstra, B. Batlogg, R.B.Van Dover, L.F. Schneemeyer, and J.V.Waszcak, *Phys. Rev. Lett.* **61**, 1662 (1988)
- 16.M. Tinkham. *Introduction in superconductivity*. 2nd ed., (McGrow-Hill, Singapore, 1995, Ch. 9.
- 17.R.T. Campwirth, K.E. Gray. *IEEE Trans. on Magn.*, vol. MAG-17, no. 1, pp. 565-568, 1981.
- 18.J.R. Clem, B. Bumble, S.I. Raider et al., *Phys. Rev. B*, vol. 35, no. 13, pp. 6637-6642, 1987.