

ФИЗИКА КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ ВЕЩЕСТВА

Физические основы технологии создания высокотемпературных сверхпроводящих проводов третьего поколения на кварцевых подложках

Н. В. Порохов¹, А. С. Калабухов^{2,3}, М. Л. Чухаркин³, А. Г. Маресов¹, Д. А. Хрыкин¹,
Н. В. Кленов^{1,a}, О. В. Снигирев¹

Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова,

¹*физический факультет, лаборатория криоэлектроники;*

²*Научно-исследовательский институт ядерной физики имени Д. В. Скобельцына,
Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 2.*

³*Технологический университет Чалмерса, факультет микро- и нанотехнологий,
Гётеборг, Швеция, SE 412 96.
E-mail: ^anvklenov@gmail.com*

Статья поступила 02.11.2014, подписана в печать 28.11.2014.

В работе исследуется проблема создания высокотемпературных сверхпроводниковых (ВТСП) проводов третьего поколения, предназначенных для передачи электроэнергии и создания нанoeлектронных устройств. Разобраны проблемы создания диэлектрических подложек для проводов третьего поколения. Представлена технология создания ВТСП-пленок на подложках из кристаллического кварца. Проведены комплексные исследования по напылению буферных и сверхпроводящих $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (YBCO) слоев. Изложены результаты исследования электрофизических свойств ВТСП-пленок на кварцевых подложках.

Ключевые слова: высокотемпературная сверхпроводимость, YBCO, детектирование, лазерная абляция.
УДК: 53.084.872. PACS: 74.72.Bk, 85.25.Dq.

Введение

Рост энергопотребления системами обработки и передачи информации вкупе с высокими потерями при транспортировке электроэнергии уже превратился в серьезную проблему для отечественной и мировой экономики [1, 2]. Возможным решением этой проблемы является использование сверхпроводников и сверхпроводниковых электронных устройств [3] для передачи энергии и для создания вычислительных и телекоммуникационных систем. Так, например, в рамках идущих работ по созданию сверхпроводникового суперкомпьютера продемонстрировано, что энергопотребление такого устройства даже вместе с криокулером составит порядка 25 кВт·с/PFLOP. В этой связи исследования возможностей создания и использования сверхпроводящих нитевидных проводов (нанонитей, нановискеров),

включая и ВТСП-провода третьего поколения, представляют огромный практический интерес. В то же время изучение характеристик таких низкоразмерных структур, свойства которых при низких температурах начинают существенно подчиняться квантовым закономерностям (вплоть до проявления макроскопических квантовых эффектов), представляется весьма важным с фундаментальной точки зрения. На рис. 1 приведены изображения перспективных с точки зрения применений в устройствах сверхпроводниковой электроники слоистых нанонитей [4, 5], выращенных в пористых матрицах, а также фотография нитевидной подложки для ВТСП-провода третьего поколения. Изучение физических принципов, лежащих в основе создания высокотемпературных сверхпроводящих проводов третьего поколения, является основным предметом настоящей статьи.

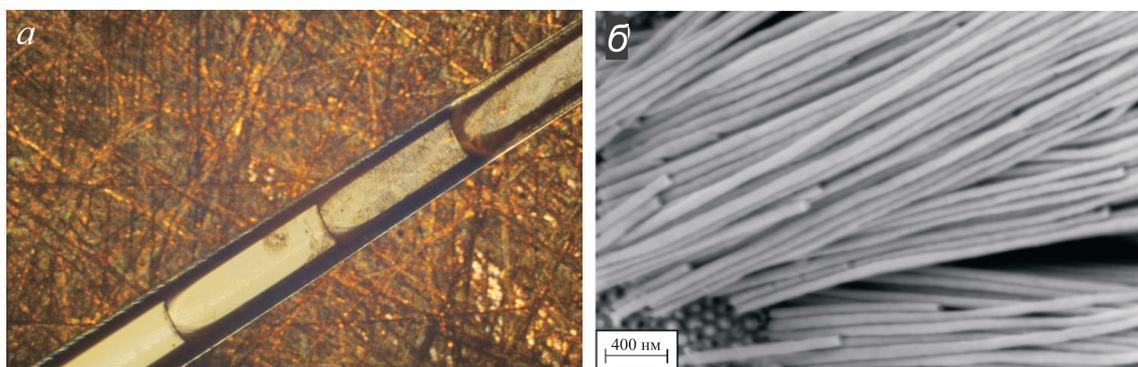


Рис. 1. Фотографии нанонитей для устройств сверхпроводниковой электроники [13] (а) и нитевидной подложки для ВТСП-провода третьего поколения (б)

На сегодняшний день уже отработана технология получения ВТСП-лент на металлической подложке, по своим свойствам относительно близко подошедшим к объектам нашего исследования [6]. Более того, в США, Японии и Европе налажено производство длинномерных проводников из высокотемпературного сверхпроводящего материала на гибких металлических лентах-подложках (2G-HTS wires - см., например, <http://www.superpower-inc.com>). Разработанные ВТСП-провода второго поколения имеют ряд недостатков. К ним относятся как высокая стоимость 1 кА·м (на уровне 300 долларов вместо 20 для медного проводника), так и недостатки электрофизического плана [7–11]. Из последних следует отметить высокое значение отношения ширины к толщине сверхпроводящего слоя, что приводит к легкому проникновению магнитного поля в проводник, а также наличие металлической подложки, в которой наводятся индукционные токи. Отмеченные особенности обуславливают высокий уровень потерь при попытках передавать по таким проводам переменный ток в силовых применениях и невозможность их использования в СВЧ-электронике в так называемых слаботочных приложениях. Так, в работе [7] показано, что при передаче рабочих токов 50 Гц величиной 0.6–0.8 от критического потери достигают до 10 Вт на 1 м длины кабеля. Поскольку потери линейно растут с повышением частоты [8], то о передаче по таким кабелям СВЧ мощности говорить не приходится. Недавно в литературе появились сообщения о разработке в США ВТСП-проводников 3-го поколения, в которых вместо металлической подложки используются фасетированные сапфировые волокна (<http://www.htspeerreview.com> (strategic research section); <http://www.rdmag.com>, сообщение «RD100-Awards-Rounding-The-Edges-On-Superconductor-Wires»).

1. Технология изготовления ВТСП-образцов

Выполненные работы [12–15] показали, что изготовление длинномерных кристаллических нитей-подложек, сохраняющих свою фасетированную структуру на длинах, существенно превышающих 1 см, представляет собой практически неразрешимую в разумные сроки задачу. Переход на длинные диэлектрические подложки из дешевого кварцевого оптического волокна представляется нам более перспективным, однако требует разработки технологии получения высококачественных ВТСП-пленок на аморфных кварцевых нитевидных подложках. На начальной стадии исследований, которой посвящена настоящая статья, мы планировали получить качественные ВТСП-пленки на маломерных (10 мм × 10 мм) подложках из кристаллического кварца. Кварц является полиморфной модификацией оксида кремния SiO₂ с гексагональной решеткой (параметрами элементарной ячейки $a = 4.91344(4)$ Å, $c = 5.40524(8)$ Å, PDF2 #46-1045 [16]), коэффициентом линейного расширения $1.324 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ и температурой плавления 1470 °С. Наиболее распространенный ВТСП-материал — YBCO — кристаллизуется в орторомбической сингонии (параметры элементарной ячейки $a = 3.8274(5)$ Å, $b = 3.8777(6)$ Å,

$c = 11.688(2)$ Å, PDF2 #78-2144 [15]) и обладает на порядок большим коэффициентом термического расширения: $14.8 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$. Ввиду этого факта необходим подбор двух или трех буферных слоев, позволяющих снять напряжения, возникающие при охлаждении пленок от температуры кристаллизации до температуры жидкого азота, а также обеспечивающих эпитаксиальный рост YBCO-пленки.

Следующий этап, по нашему мнению, должен заключаться в получении качественных ВТСП-пленок на маломерных 10 мм × 10 мм подложках из аморфного кварца (кварцевое стекло), имеющего еще меньшие значения коэффициента термического расширения, чем кристаллический кварц, — $5.5 \cdot 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, со всеми вытекающими отсюда проблемами снятия термических напряжений за счет подбора буферных слоев. На третьем этапе мы планируем перейти на короткие (5–10 мм) нитевидные, фактически одномерные кварцевые или другие подложки типа световодных волокон, решив попутно задачи фиксации таких образцов, контроля их температуры, контроля кристаллографической структуры как нитей подложек, так и напыляемых буферного и сверхпроводящего слоев, измерения электрофизических характеристик полученных пленок.

По результатам предварительных исследований для напыления буферных слоев и слоя сверхпроводника на поверхность кристаллической кварцевой подложки (очищенной сначала в ультразвуковой ванне с ацетоном, а затем с изопропиловым спиртом) был выбран метод лазерной абляции, использующий возможность быстрого испарения вещества с поверхности твердой мишени лазерным импульсом. Испаренный таким образом материал образует светящийся факел, часть которого осаждается на подложке, образуя пленку из вещества мишени. Для получения высококачественных ВТСП-пленок необходимо аккуратно выдерживать следующие параметры: температуру подложки, плотности энергии в пучке, давление кислорода. При плотности энергии лазерного излучения, превышающей порог режима абляции, происходит микровзрыв с образованием кратера на поверхности образца и светящейся плазмы вместе с разлетающимися твердыми и жидкими частицами. Этот метод по ряду причин выгодно отличается от своих конкурентов: высокая скорость образования зародышей позволяет напылять чрезвычайно тонкие сплошные пленки (менее 10 нм); возможен почти стехиометрический перенос материала мишени на подложку при низком уровне загрязнения пленки; можно использовать мишени различного размера и формы.

Схема разработанной установки лазерного напыления тонких пленок представлена на рис. 2. Данная установка состоит из эксимерного лазера (Lambda Physik LPX205i, длина волны 248 нм, плотность энергии излучения на поверхности мишени в диапазоне от 1 до 2.2 Дж/см²), излучение которого с помощью линзы фокусируется на поверхности мишени, вакуумного поста, системы смены вращения мишеней, позволяющей наносить за один вакуумный цикл до четырех разнородных материалов, системы напуска кислорода и терморегулятора, обеспечивающего автоматический режим контроля температуры образца. Плоскости мишени и подложки параллельны друг другу и отклонены

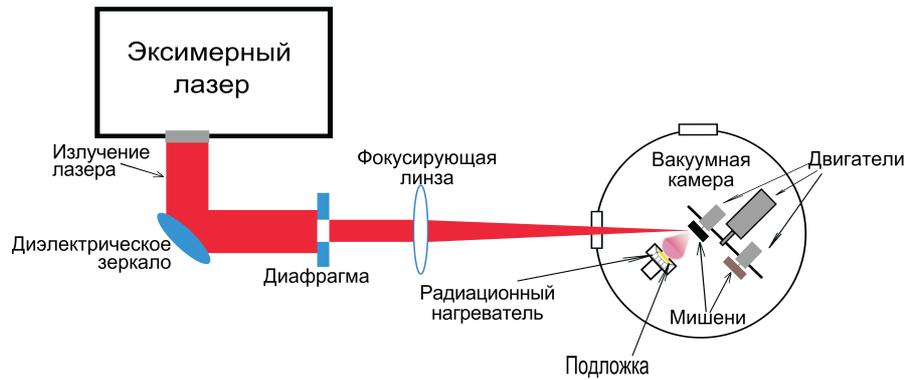


Рис. 2. Схема разработанной установки для импульсно-лазерного осаждения тонких пленок

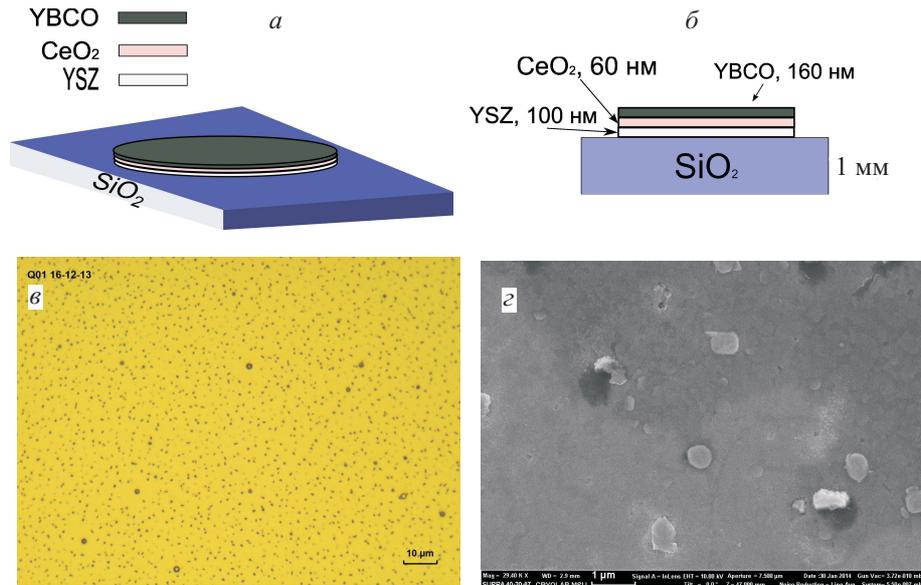


Рис. 3. Система буферных и ВТСП-слоев, полученная с использованием кластерной системы осаждения (а, б). Фотографии поверхности изготовленных YBCO-пленок, полученные с использованием оптического (в) и растрового электронного микроскопа (г)

на 45° от направления лазерного луча. Расстояние между мишенью и подложкой в нашей установке обычно варьируется в диапазоне от 25 до 40 мм.

Одним из главных условий пригодности какого-либо оксида для несущей подложки в структуре проводов является возможность нанесения на оксидное волокно качественного буферного слоя. Действительно, подложки из кристаллического кварца имеют значительное рассогласование параметров кристаллической решетки с параметрами YBCO. Помимо этого ВТСП-пленка химически взаимодействует с подложкой из кварца, в результате чего образуются окислы Ba_2SiO_4 , пагубно влияющие на проводимость сверхпроводящего слоя. В связи с этим необходимо создание буферной системы между подложкой и ВТСП-пленкой для решения обозначенных задач выше. Для этих целей на основе ранее набранного опыта работы с ВТСП-лентами второго поколения мы выбрали такие материалы, как диоксид циркония, стабилизированный оксидом иттрия (YSZ) для предотвращения образования окислов, и диоксид церия CeO_2 для согласования кристаллических решеток с ВТСП-пленкой [12–14].

Система буферных и ВТСП-слоев, представленная

на рис. 3, а, б, была получена с использованием кластерной системы осаждения DCA. Буферные слои CeO_2 и YSZ (толщины этих слоев приведены на рис. 3) были нанесены радиочастотным магнетронным осаждением при температуре $800^\circ C$. Слои были осаждены источником мощностью 100 Вт в кислород-аргоновой атмосфере при давлении 0.02 мБар для YSZ (90% Ar+10% O_2) и при давлении 0.1 мБар для CeO_2 (40% Ar+60% O_2). 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 пленки CeO_2 образец был перемещен в камеру лазерного осаждения без разрыва вакуума. YBCO-слой наносился при температуре образца $760^\circ C$ в атмосфере кислорода при давлении 0.6 мБар. Для получения толщины YBCO-пленки порядка 160 нм было сделано 4000 импульсов при плотности энергии лазера на мишени 1.68 Дж/см^2 . Расстояние между мишенью и подложкой составляло 60 мм. Для наглядности характеристики использованной подложки, полученных буферных слоев и сверхпроводящей пленки представлены в таблице.

Характеристики слоев структуры, созданной для отработки технологии создания сверхпроводящих проводов третьего поколения на кварцевых подложках

Материал	Кристаллическая решетка	Коэффициент температурного расширения, K^{-1}	Температура плавления, $^{\circ}C$
SiO ₂	Гексагональная $a = 4.91344(4) \text{ \AA}$ $c = 5.40524(8) \text{ \AA}$ PDF2 #46-1045 [15]	$1.4 \cdot 10^{-6}$	1713
YSZ	Кубическая $a = 5.16(2) \text{ \AA}$ PDF2 #77-2112 [15]	$11 \cdot 10^{-6}$	1084
CeO ₂	Кубическая $a = 5.41134(12) \text{ \AA}$ PDF2 #34-394 [15]	$8.5 \cdot 10^{-6}$	2400
YBCO	Орторомбическая $a = 3.8274(5) \text{ \AA}$ $b = 3.8777(6) \text{ \AA}$ $c = 11.688(2) \text{ \AA}$ PDF2 #78-2144 [15]	$(11-13) \cdot 10^{-6}$	> 1000

2. Исследование характеристик ВТСП-образцов

Поверхности полученных YBCO-пленок были изучены с использованием оптического микроскопа и растрового электронного микроскопа (РЭМ). Фотография пленки, полученной в оптическом микроскопе, приведена на рис. 3, в, а микрофотография, полученная методом РЭМ, — на рис. 3, г. Можно заметить, что верхний слой полученных ВТСП-материалов содержит неоднородности в виде выступов на поверхности пленки. Ввиду малости характерных размеров этих неоднородностей мы предполагаем, что их наличие не влияет на электрофизические свойства полученной пленки.

Рентгеновские дифрактограммы для образцов пленок получали в режиме шагового сканирования при комнатной температуре на порошковом дифрактометре Rigaku D/MAX RC (CuK_α-излучение, графитовый кристалл-анализатор) в геометрии фокусировки по Брэггу-Брентано. Съемку вели в интервале углов $2\theta = 5-85^{\circ}$ с шагом $\Delta(2\theta) = 0.02^{\circ}$. Для обеспечения большей точности позиционирования и улучшения соотношения сигнал-шум, исследуемые образцы закрепляли на слабоотражающем держателе специальной конструкции, описанном в работе [15]. Идентификацию кристаллических фаз проводили с использованием банка порошковых дифракционных данных ICDD PDF2 [16].

В ходе рентгенофазового анализа было установлено наличие следующих кристаллических фаз: YBa₂Cu₃O_{7-x} (YBCO), YBa₂Cu₅O₈, CeO₂, кубической фазы примерного состава Zr_{0.72}Y_{0.28}O_{1.862} (YSZ), SiO₂, Au. На рис. 4, а приведено индентирование рефлексов фаз, обнаруженных в ходе рентгенофазового анализа. Все идентифицированные фазы являются высокоориентированными, о чем свидетельствует наличие отражений, принадлежащих только одной зоне: (001) — YBCO, (001) — YBa₂Cu₅O₈, (100) — CeO₂, (100) — YSZ, (001) — SiO₂, (111) — Au. Наличие

девяти порядков отражения зоны (001), обнаруженных для пленки YBCO, свидетельствует о ее высоком структурном совершенстве.

Для определения температуры перехода в сверхпроводящее состояние (критической температуры) изготовленных YBCO-пленок использовался бесконтактный индукционный метод, основанный на эффекте Мейснера-Оксенфельда: при охлаждении сверхпроводника, находящегося во внешнем постоянном магнитном поле, в момент перехода в сверхпроводящее состояние магнитное поле полностью вытесняется из его объема. Таким образом, сверхпроводящее состояние характеризуется отсутствием электрического сопротивления ρ и магнитного поля \mathbf{B} в толще материала, что можно выразить в виде двух простых уравнений: $\rho = 0$, $\mathbf{B} = 0$. Эффект Мейснера-Оксенфельда, строго говоря, справедлив лишь для сверхпроводников первого рода, однако магнитные поля, используемые в нашей установке составляли порядка 10^{-3} Тл, что много меньше первого критического поля YBCO (~ 0.1 Тл) — таким образом, в нашем случае полный эффект Мейснера-Оксенфельда имел место и для ВТСП-материала, являющегося сверхпроводником второго рода.

Для проведения измерений критической температуры образец помещался между двумя соосно расположенными катушками, на одну из которых подавался переменный ток с генератора. В нормальном состоянии переменное магнитное поле с индукционной катушки будет индуцировать эдс в сигнальной катушке. При переходе материала в сверхпроводящую фазу магнитное поле деформируется, выталкиваясь из образца, при этом магнитный поток, пронизывающий сигнальную катушку, скачкообразно снижается. Фиксируемая в момент резкого изменения потока в сигнальной катушке температура и будет являться критической.

В результате проведенных измерений была получена гистерезисная зависимость индукционного сигнала от

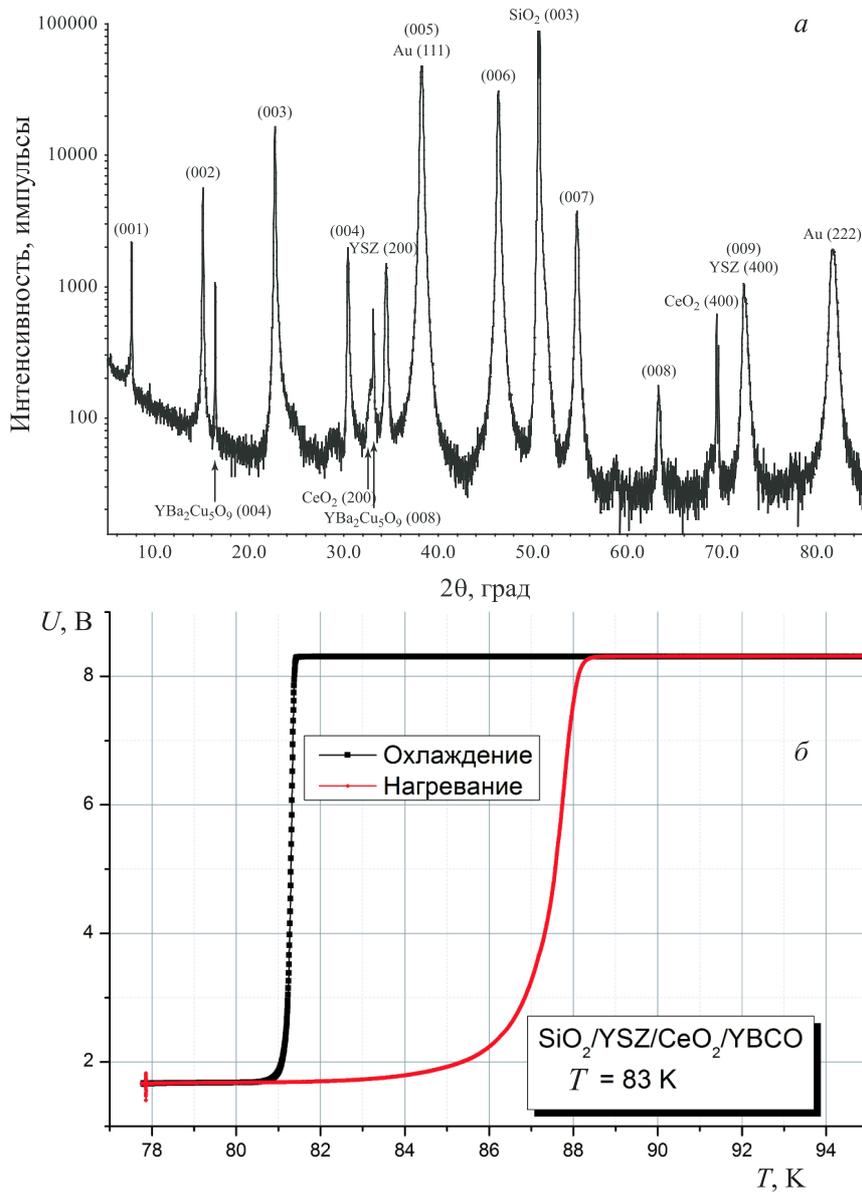


Рис. 4. а — Дифрактограмма образца ВТСП-пленки на подложке из кристаллического кварца. Отмечены индексы плоскостей определенных фаз. Все отражения без дополнительных подписей относятся к YBCO. б — Зависимость отклика в сигнальной катушке от температуры при нагревании и охлаждении образца

температуры, представленная на рис. 4, б. Как видим, температура T_C перехода в сверхпроводящее состояние при охлаждении оказалась равна 85 К, что значительно выше, чем в других известных YBCO-структурах на подложках на основе оксида кремния SiO_2 [17, 18]. При этом ширина ΔT перехода составляет всего 1.5 К. При нагревании образца T_C и ΔT возрастают до 87.5 и 5.4 К соответственно. Так как датчик температуры и образец оказываются конструктивно разнесены, система образец-датчик нуждается в надежном термостатировании. При высокой скорости остывания/нагрева штанги температура образца и датчика может существенно отличаться. Этим отчасти объясняется наличие описанного выше гистерезиса. Другим фактором, объясняющим экспериментальные данные, является застревание проникающих в слой YBCO абрикосовских вихрей на дефектах, выступающих в данном случае центрами пиннинга.

Заключение

На первом этапе работы по созданию высокотемпературных сверхпроводящих проводов третьего поколения, предназначенных для передачи электроэнергии и создания нанoeлектронных устройств, разработаны физические основы технологии нанесения буферных слоев со сверхпроводящим покрытием на кварцевую подложку. Проведены комплексные исследования по напылению эпитаксиальных пленок CeO_2 , YSZ и YBCO, получены образцы с температурой перехода в сверхпроводящее состояние выше 85 К и транспортным сверхпроводящим током, что в принципе открывает возможности для решения поставленной амбициозной задачи. Однако на этом пути необходимо, во-первых, перейти к получению достаточно длинных сверхпроводящих нитей на гибких подложках, а во-вторых — отработать методы интеграций таких квазиодномерных

нанобъектов в устройствах сверхпроводниковой электроники и системы энергопередачи.

Работы выполнены при поддержке Минобрнауки РФ (ГК 14.604.21.0005 (RFMEFI57614X0015)), Фонда «Династия», гранта Президента МК-1841.2014.2 и РФФИ (грант 14-02-31002-мол-а).

Авторы признательны Э. Е. Левину за помощь в исследовании образцов и ценные замечания.

Список литературы

1. Nishijima S., Eckroad S., Marian A. et al. // *Supercond. Sci. Technol.* 2013. **26**. P. 113001.
2. Holmes D.S., Ripple A.L., Manheimer M.A. // *IEEE Trans. on Appl. Supercond.* 2013. **23**. P. 1701610.
3. Бакурский С.В., Гудков А.Л., Кленов Н.В. и др. // *Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон.* 2014. № 4. С. 3 (Bakurskiy S., Gudkov A., Klenov N. et al. // *Moscow University Phys. Bull.* 2014. **69**, N 4. P. 275).
4. Stolyarov V.S., Zverev V.N., Postnova E.Y. et al. // *J. of Nanoscience and Nanotechnology.* 2012. **12**. P. 4991.
5. Napolskii K.S., Barczuk P.J., Vassiliev S.Yu. et al. // *Electrochim. Acta.* 2007. **52**. P. 7910.
6. Wellstood F.C., Heiden C., Clarke J. // *Rev. Sci. Instrum.* 1984. **55**, N 6. P. 952.
7. Oberly C.E., Long L., Rhoads G.L. Carr W.J. // *Cryogenics.* 2001. **41**, N 2. P. 117.
8. Carr W.J., Oberly C.E. // *IEEE Trans. Appl. Supercond.* 1999. **9**, N 2. P. 1175.
9. Majoros A., Tomov R.N., Glowacki B.A. et al. // *IEEE Trans. Appl. Supercond.* 2003. **13**, N 2. P. 3626.
10. Fetisov S.S., Zubko V.V., Nosov A.A. et al. // *Physics Procedia.* 2012. **36**. P. 1319.
11. Clem J., Malozemoff A. // *Supercond. Science and Technology.* 2010. **23**. P. 034009.
12. Snigirev O., Chukharkin M., Porokhov N. et al. // *J. Phys: Conference Series.* 2014. **507**. P. 022033.
13. Порохов Н.В., Левин Э.Е., Чухаркин М.Л. и др. // *Радиотехника и электроника.* 2012. **57**, № 7. С. 1128.
14. Чухаркин М.Л., Порохов Н.В., Калабухов А.С. и др. // *Журн. радиоэлектроники.* 2013. № 2.
15. Levin E., Treninkov I., Polyakov S. // *J. Appl. Cryst.* 2011. **44**. P. 1291.
16. ICDD PDF2. <http://www.icdd.com/products/pdf2.htm>.
17. Sarkar A., Ray S.K., Dhar A. et al. // *J. Supercond.* 1996. **9**, N 2. P. 217.
18. Reade R.P., Russo R.E. // *Appl. Surface Sci.* 1996. **96**. P. 726.

The physical basis of the fabrication of the third generation of high-temperature superconducting wires on quartz substrates

N. V. Porokhov¹, A. S. Kalabukhov^{2,3}, M. L. Chukharkin³, A. G. Maresov¹, D. A. Khrykin¹, N. V. Klenov^{1,a}, O. V. Snigirev¹

¹Laboratory of Cryoelectronics, Faculty of Physics, M. V. Lomonosov Moscow State University, Moscow 119991, Russia.

²D. V. Skobeltsyn Institute of Nuclear Physics, Moscow State University, Moscow 119991, Russia.

³Chalmers University of Technology, Gothenburg, Sweden, SE 412 96. E-mail: ^anvklenov@gmail.com.

The problem of the fabrication of third-generation high-temperature superconductors (HTSCs) that are designed for the transmission of electric energy and the creation of nanoelectronic devices is studied in this work. The issues of the fabrication of dielectric substrates for the third generation wires are considered. The technology of HTSC film deposition on the quartz substrates is presented. Complex studies of sputtering of the buffer and superconducting YBa₂Cu₃O_{7-δ} (YBCO) layers were performed. The results of studies of electrophysical properties of the HTSC films on the quartz substrates are discussed.

Keywords: high-temperature superconductivity, YBCO, detection, laser ablation.

PACS: 74.72.Bk, 85.25.Dq.

Received 2 November 2014.

English version: *Moscow University Physics Bulletin* 2(2015).

Сведения об авторах

1. Порохов Николай Владимирович — науч. сотрудник; тел.: (495) 939-30-00, e-mail: nporokhov@gmail.com.
2. Калабухов Алексей Сергеевич — канд. физ.-мат. наук, науч. сотрудник; тел.: (495) 939-25-88, e-mail: alexey.kalabukhov@gmail.com.
3. Чухаркин Максим Леонидович — канд. физ.-мат. наук, мл. науч. сотрудник; тел.: (495) 939-25-88, e-mail: max379@gmail.com.
4. Маресов Александр Геннадьевич — канд. физ.-мат. наук, науч. сотрудник; тел.: (495) 939-30-00, e-mail: maresov@phys.msu.ru.
5. Хрыкин Дмитрий Александрович — студент; тел.: (495) 939-30-00, e-mail: khrykin@me.com.
6. Кленов Николай Викторович — канд. физ.-мат. наук, доцент; тел.: (495) 939-25-88, e-mail: nvklenov@gmail.com.
7. Снигирев Олег Васильевич — доктор физ.-мат. наук, профессор, гл. науч. сотрудник; тел.: (495) 939-30-00, e-mail: oleg.snigirev@phys.msu.ru.