



## ОСОБЕННОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ СВЕРХПРОВОДЯЩЕГО СЛОЯ В ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ СВЕРХПРОВОДНИКОВЫХ ЛЕНТАХ ВТОРОГО ПОКОЛЕНИЯ МЕТОДОМ ИМПУЛЬСНОГО ЛАЗЕРНОГО ОСАЖДЕНИЯ

А.Г.Григорьянц, д.т.н., И.В.Куликов, инж.,  
И.Н.Шиганов, д.т.н., МГТУ им. Н.Э.Баумана,  
Москва, Россия

Сверхпроводящие материалы благодаря своим характеристикам и свойствам, проявляемым в магнитных полях, представляют большой интерес для производителей силовых кабелей, ограничителей тока, генераторов, трансформаторов, сверхпроводящих магнитов. Представлены результаты получения высокотемпературных сверхпроводниковых сверхпроводящих (ВТСП) эпитаксиальных пленок  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  на текстурированных металлических подложках методом импульсного лазерного осаждения. Определены условия эпитаксиального роста сверхпроводящего покрытия. Получена величина критического проходящего тока 247 А при толщине ВТСП-пленки 2,25 мкм.

### ВВЕДЕНИЕ

Попытки создания промышленных устройств с применением высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП) начались вскоре после открытия в 1986 году соединения из класса высокотемпературных сверхпроводников К.Мюллером и Г.Беднорцем [1]. В настоящее время, с технологической точки зрения, благодаря своим рабочим характеристикам (величине критического тока, прочности, поведению в магнитных полях) наибольший интерес представляют сверхпроводящие ленты второго поколения, которые предназначены для изготовления силовых кабелей, ограничителей тока, генераторов, трансформаторов, сверхпроводящих магнитов [2–4]. Они представляют собой многослойные ленты, включающие метал-

## FEATURES OF OBTAINING SUPERCONDUCTING LAYER IN SECOND-GENERATION HIGH-TEMPERATURE SUPERCONDUCTING TAPES BY PULSED LASER DEPOSITION METHOD

A.G.Grigorian, Doctor of Technical Sciences,  
I.V.Kulikov, I.N.Shiganov, Doctor of Technical Sciences,  
N.E.Bauman MSTU, Moscow, Russia

Second-generation superconducting material tapes is an area of great interest for the production of power cables, current limiters, generators, transformers and superconducting magnets. It is due to their performance and behavior in magnetic fields. The results of obtaining high-temperature superconductors (HTSC)  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  epitaxial films on textured metal substrates by pulsed laser deposition method are given in the article. The conditions for superconducting coating epitaxial growth are determined. The critical passing current value 247 A is obtained, HTSC film as thick as 2.25  $\mu\text{m}$ .

### INTRODUCTION

Attempts to create industrial devices using high-temperature superconductors (HTSC) have begun soon after discovery of a compound from the class of high-temperature superconductors by K. Muller and H. Bednorz in 1986 [1]. Currently, in terms of technology, due to its performance characteristics (critical current value, strength, behavior in magnetic fields), the second-generation superconducting tapes, intended for manufacturing power cables, current limiters, generators, transformers and superconducting magnets [2–4], are of the most interest. They represent multilayered tapes, including metal substrate, buffer, superconducting and protective layers (Fig. 1).

The superconducting layer is a polycrystal with high mosaic structure degree; critical current value is characterized by both intragranular and intergranular critical currents. Intragranular current is equal to the critical current in single crystal, while intergranular current strongly depends on the angle

лическую подложку, буферные, сверхпроводящий и защитные слои (рис.1).

Сверхпроводящий слой представляет собой поликристалл с высокой степенью мозаичности, величина критического тока характеризуется как внутризеренным, так и межзеренным критическими токами. Внутризеренный ток равен критическому току в монокристалле. А межзеренный ток сильно зависит от угла разориентации соседних зерен, и именно он определяет критический ток ВТСП ленты второго поколения, поэтому для создания ВТСП лент с высокими электрическими характеристиками необходимо создавать ленту с высокой остротой текстуры ( $\langle 00l \rangle$ ). В настоящее время существует два основных подхода к созданию текстуры в ВТСП лентах. Первый подход заключается в использовании биаксиально текстурированной металлической ленты-подложки, полученной путем холодной деформации (прокатки) и последующего текстурирующего отжига [5,6]. Второй – формирование текстурированного буферного слоя с ассистирующим ионным пучком на поликристаллической металлической ленте [7–9].

Буферные слои выполняют несколько функций: предотвращают диффузию никеля из подложки в сверхпроводящий слой, обеспечивают согласование параметров кристаллических решеток, коэффициентов термического расширения, а также либо передают текстуру ленты, либо создают ее. Буферные слои должны удовлетворять ряду требований: параметры их кристаллических решеток должны быть близки к аналогичным параметрам ВТСП- пленки; значения коэффициентов теплового расширения тоже должны быть близки; на границах слоев должно отсутствовать химическое взаимодействие; они должны обладать высокой механической прочностью.

В качестве материала для сверхпроводящего слоя в ВТСП лентах второго поколения наибольшее распространение получили сложные четырехкомпонентные оксиды  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  и  $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ . Для получения качественных лент 2-го поколения необходимо формирование высокотекстурированного сверхпроводящего слоя со строго контролируемой стехиометрией. Поэтому основными методами формирования ВТСП слоя в лентах второго поколения являются:

- химическое осаждение металлоорганических соединений из газовой фазы (MOCVD);
- реактивное со-испарение (RCE);
- импульсное лазерное осаждение (ИЛО, PLD).

MOCVD – метод химического осаждения металлоорганических соединений из газовой фазы.

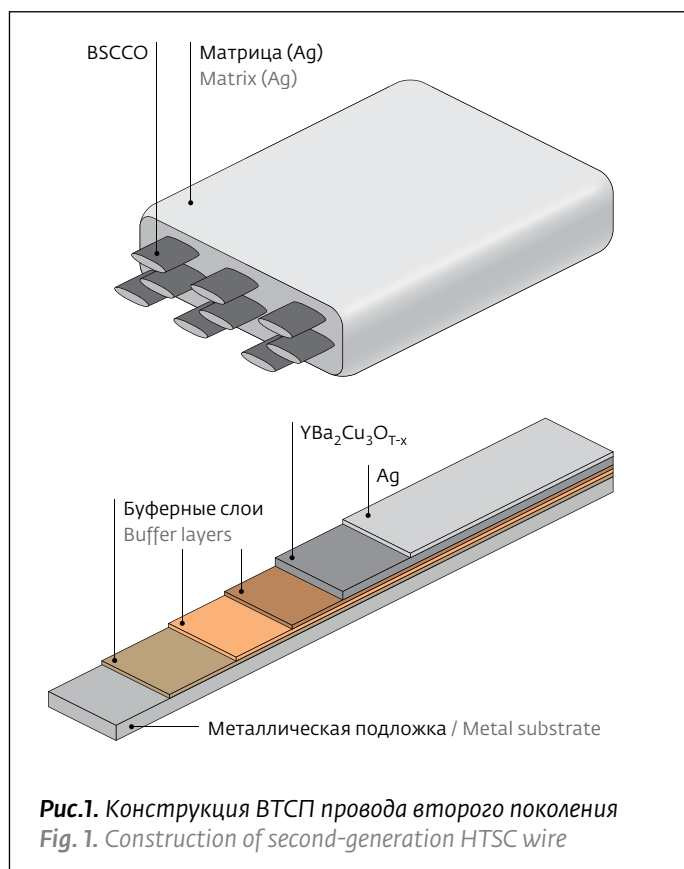


Рис.1. Конструкция ВТСП провода второго поколения  
Fig. 1. Construction of second-generation HTSC wire

of misorientation of the neighboring grains, and this is what determines the critical current of the second-generation high-temperature superconductor tape, so it is necessary to create a tape with high texture sharpness ( $\langle 00l \rangle$ ) to create tapes with high electrical characteristics. Currently, there are two basic approaches to creating textures in HTSC tapes. The first one is to use a biaxially textured metal backing strip obtained by cold deformation (rolling) followed by texturing annealing [5, 6]. The second one is the formation of a textured buffer layer with an assist ion beam on a polycrystalline metal tape [7–9].

The buffer layers perform several functions: they prevent nickel diffusion from the substrate into the superconducting layer, ensure parameter matching of crystal lattices, thermal-expansion coefficients and either transmit the tape texture or create it. The buffer layers have to meet a lot of requirements: close parameters of the crystal lattices with HTSC film; close thermal-expansion coefficients, absence of chemical interaction at the boundaries of layers; high mechanical strength.

The complex four-component oxides  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  and  $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  are most common materials for superconducting layer in second-generation HTSC tapes. To obtain high-quality second-generation tapes, it is

Первые результаты по осаждению ВТСП покрытий данным методом были получены в 1988 году [10]. Получение пленок происходит в процессе химической реакции вещества на горячей поверхности подложки. Осаждаемый материал находится в газообразном состоянии и смешан с инертным газом-носителем.

Химические методы осаждения обладают высокой скоростью синтеза пленок, что является их главным преимуществом по сравнению с физическими методами осаждения. Основным недостатком метода является сложность получения пленки с необходимой стехиометрией, а также необходимость использования дорогостоящих высокочистых исходных веществ.

В настоящее время данным методом свои ленты производят американские фирмы SuperPower (до 350 А/см, IBAD) и Americansuperconductor (до 300 А/см, IBAD).

Самым производительным (до 6 нм/сек) [11] на сегодняшний день является метод реактивного со-испарения с последующим осаждением и химической реакцией (RCE-DR) (рис.2). Он заключается в быстром со-испарении мишеней электронным лучом при низкой температуре и низком парциальном давлении кислорода и последующим отжигом в среде кислорода.

Основным недостатком данного метода является сложность оборудования для его реализации – необходимость создания дифференциальной системы откачки (т.к. испарение металлов происходит в условиях высокого вакуума, а в зоне осаждения надо обеспечивать низкий вакуум).

В настоящее время данным методом свои ленты производит американская фирма

necessary to form a highly textured superconducting layer with strictly controlled stoichiometry. Therefore, the main methods of forming a high-temperature superconducting layer in second-generation tapes are as follows:

- metal-organic chemical vapor deposition (MOCVD);
- reactive co-evaporation (RCE);
- pulsed laser deposition (PLD).

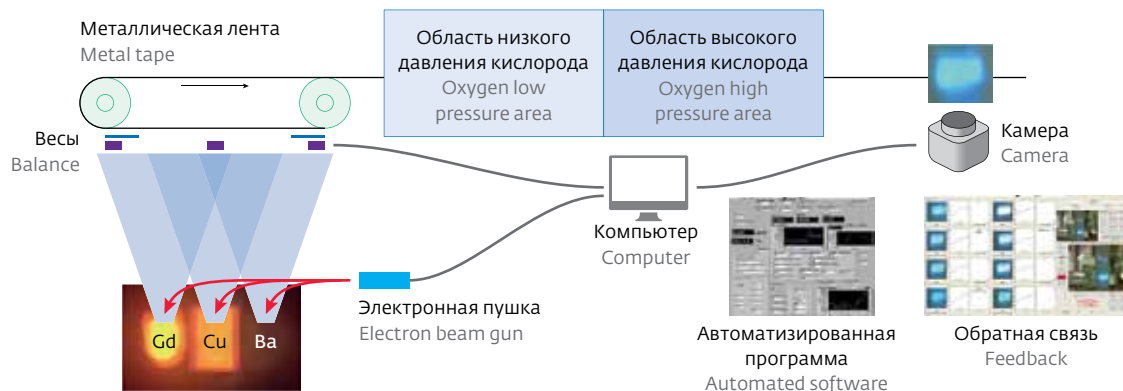
MOCVD is a method of metal-organic chemical vapor deposition. The first results on the deposition of HTSC coatings by this method were obtained in 1988 [10]. The films obtaining occurs during substance chemical reaction on the hot substrate surface. The precipitated material is in the gaseous state and is mixed with an inert carrier gas.

Chemical deposition methods have a high rate of synthesis of films, which is their main advantage in comparison with physical deposition methods. The main drawback of this method is complexity of obtaining a film with the required stoichiometry, as well as the need for the use of expensive high-purity raw materials.

Currently, this method is used for production of tapes by American companies SuperPower (up to 350 А/см, IBAD) and Americansuperconductor (up to 300 А/см, IBAD).

Today, the most productive (up to 6 nm/s) [11] is the method of reactive co-evaporation followed by deposition and chemical reaction (RCE-DR) (Fig. 2). It involves rapid target evaporating by an electron beam at low temperature and low oxygen partial pressure, followed by annealing in an oxygen medium.

The main disadvantage of this method is complex equipment, it is necessary to create a differential pumping system, since evaporation of metals occurs



**Рис.2. Схема RCE-DR процесса [12]**  
**Fig. 2. Diagram of RCE-DR process [12]**

Superconductor Technologies Inc (до 500 A/см, IBAD) и корейская SuNam (до 500 A/см, IBAD, GdBCO).

Метод импульсного лазерного осаждения (ИЛО) позволяет получать качественные пленки из широкого спектра материалов с высокой степенью соответствия стехиометрии формируемых пленок составу материала мишени, что особенно важно при осаждении многокомпонентных материалов, к которым и относится  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  (YBCO). Установка ИЛО включает в себя лазер (как правило эксимерный, работающий на длине волны 193, 248, 308 или 351 нм, реже четвертая гармоника твердотельного Nd:YAG с длиной волны 266 нм), вакуумную камеру, оптическую систему и систему подачи газов. Основным недостатком данного метода является невысокая скорость осаждения. Сильное увеличение мощности лазерного излучения не увеличивает производительность процесса (а только лишь увеличивает капельную фазу, тем самым ухудшая качество пленки), поэтому для увеличения производительности применяют многолучевую многопроходную схему напыления (multiplume-multiturn PLD – МР-МТ PLD) либо путем разбиения одного мощного пучка, либо установкой нескольких лазерных излучателей (рис.3) [13].

В настоящее время данным методом свои ленты производит немецкая фирма Bruker (до 350 A/см, IBAD), российская SuperOx (до 500 A/см, IBAD, GdBCO) и корейская Fujikura (до 550 A/см, IBAD, GdBCO).

В данной работе совместно с НИЦ "Курчатовский институт" получали сверхпроводящий слой в ВТСП лентах второго поколения методом импульсного лазерного осаждения с целью достижения величины критического тока до 247 А.

Для измерения критического тока ( $I_c$ ) использовался четырехконтактный метод. Определе-

under high vacuum conditions, and low vacuum is observed in the deposition zone.

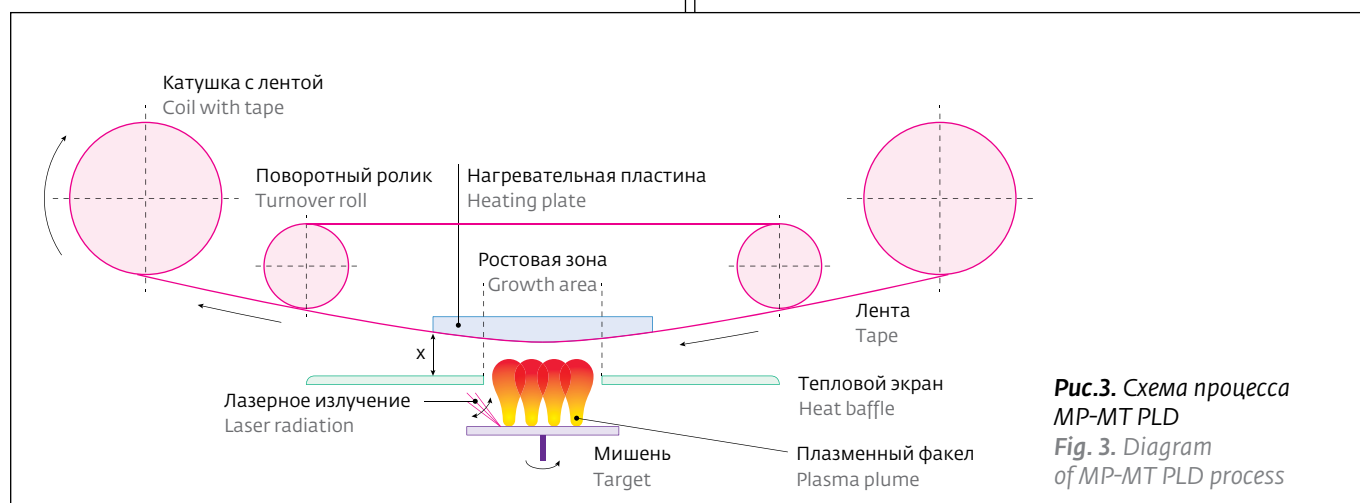
Currently, this method is used for production of tapes by American company Superconductor Technologies Inc (up to 500 A/см, IBAD) and Korean company SuNam (up to 500 A/см, IBAD, GdBCO).

Pulsed laser deposition (PLD) makes it possible to obtain high-quality films from a wide range of materials with a high degree of correspondence between the formed films stoichiometry and the target material composition, which is especially important in the deposition of multicomponent materials, including  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  (YBCO). PLD installation includes a laser (typically, excimer one operating at wavelength of 193, 248, 308 or 351 nm, less often fourth harmonic solid state Nd:YAG with wavelength of 266 nm), a vacuum chamber, an optical system and gas supply system. The main disadvantage of this method is low deposition rate. A strong increase in the power of the laser radiation does not increase the performance of the process (it only increases the droplet phase, thereby degrading the quality of the film) therefore, in order to increase the performance, a multiplume-multiturn PLD (MP-MT PLD) is used by splitting one powerful beam or by installing several laser emitters (Fig. 3) [13].

Currently, this method is used for tape production by German company Bruker (up to 350 A/см, IBAD), Russian company SuperOx (up to 500 A/см, IBAD, GdBCO) and Korean company Fujikura (up to 550 A/см, IBAD, GdBCO).

This paper, jointly with RDC "Kurchatovsky Institute", a superconducting layer in second-generation HTSC tapes was obtained by pulsed laser deposition to reach the critical current value to 247 A.

In order to measure critical current ( $I_c$ ), four-contact method was applied. The critical current



ние критического тока проводилось по критерию 1 мкВ/см. Измерения проводились при температуре  $T=77,4$  К. Контроль морфологии поверхности пленок осуществлялся с помощью метода растровой электронной микроскопии (РЭМ) на установке Quanta 3D200i, FEI Co. Дифракционные спектры снимались при помощи порошкового дифрактометра BRUKER D8 ADVANCE в режиме  $\Theta-2\Theta$  в геометрии Брегга - Брентано. Острота текстуры определялась по профилю полюсных фигур по значению ПППВ (полной ширины на полувысоте) текстурного максимума, снятых на дифрактометре RigakuSmartlab. Острота текстуры подложки в плоскости составила  $6,0^\circ$ . Расчет процентного содержания  $\alpha$ -фазы в пленках осуществлялся по формуле  $I(200)/(I(006)+I(200)) \cdot 100\%$ . Толщина сверхпроводящих покрытий измерялась контактным профилометром BrukerDektak XTL.

В качестве подложек была использована металлическая текстурированная подложка, состоящая из Ni сплава, легированная 5at.%W (производство фирмы EVICO, шириной 10 мм, толщиной 69 мкм) и широко распространенная для данного типа подложек буферная архитектура  $\text{NiW}/\text{Y}_2\text{O}_3/\text{YSZ} (\text{ZrO}_2+8\%\text{Y}_2\text{O}_3)/\text{CeO}_2$  [2].

Рост буферных и сверхпроводящего слоев осуществлялся методом импульсного лазерного осаждения на лентоперемоточной многопроходной многолучевой установке PVD T1000. Она оснащена эксимерным XeCl лазерным источником Coherent LEAP 130 (308 нм) с выходной мощностью до 650 мДж, частотой следования импульсов до 200 Гц и длительностью импульса 22 нс. В этой установке реализована многолучевая многопроходная система напыления. Система оснащена поворачивающимся зеркалом, которое позволяет линейно сканировать поверхность мишени, создавая на нем до 4 последовательно следующих друг за другом сфокусированных пятен (плотность энергии на мишени до 4 Дж/см<sup>2</sup>). Буферные слои осаждались при температуре нагревателя  $970^\circ\text{C}$  с энергией лазерного излучения 600 мДж. Затраченный слой  $\text{Y}_2\text{O}_3$  осаждался в восстанавливающей среде (смесь газов  $\text{Ar}+5\%\text{H}_2$ ) при давлении 2 мТорр с частотой следования импульсов равной 100 Гц. Его толщина составила 200 нм. Барьерный слой YSZ (100 Гц, 150 нм) и завершающий  $\text{CeO}_2$  (25 Гц, 70 нм) осаждались в среде кислорода при давлении 10 мТорр. Острота текстуры завершающего слоя  $\text{CeO}_2$  составила  $6,4^\circ$ .

Напыление ВТСП осуществлялось из стехиометрической мишени YBCO в среде кислорода при давлении 100 мТорр четырьмя пучками лазерного

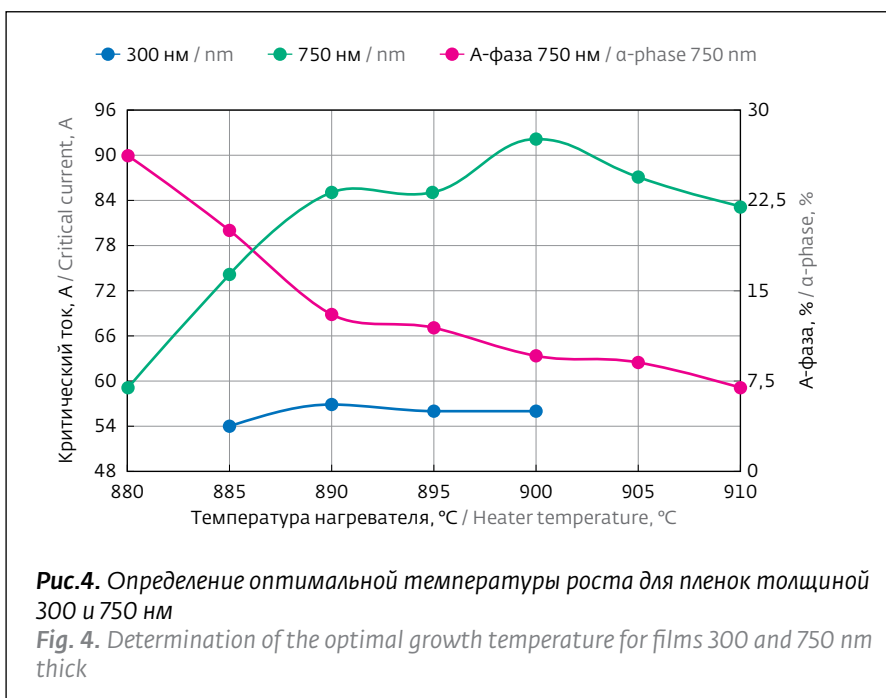
was determined using the criterion of 1  $\mu\text{V}/\text{cm}$ . The measurements were carried out at a temperature of  $T=77.4$  K. Film surface morphology control was carried out with the help of scanning electron microscopy (SEM) method by Quanta 3D200i, FEI Co. Diffraction spectra were recorded with BRUKER D8 ADVANCE powder diffractometer in  $\Theta-2\Theta$  mode in Bragg-Brentano geometry. The texture sharpness was determined by the pole figures profile according to FWHM value (full width at half maximum) of the texture maximum captured by RigakuSmartlab diffractometer. The substrate texture sharpness in plane was  $6.0^\circ$ . The  $\alpha$ -phase percentage calculation in the films was carried out according to formula  $(200)/(I(006)+I(200)) \cdot 100\%$ . The thickness of the superconducting coatings was measured with BrukerDektak XTL contact profilometer.

Metal textured substrate consisting of Ni alloy alloyed with 5at.%W (by EVICO, 10 mm wide and 69  $\mu\text{m}$  thick) was used as substrates as well as buffer architecture  $\text{NiW}/\text{Y}_2\text{O}_3/\text{YSZ} (\text{ZrO}_2+8\%\text{Y}_2\text{O}_3)/\text{CeO}_2$  [2], widely distributed for this type of substrates [2].

The growth of buffer and superconducting layers was carried out by pulsed laser deposition method on a tape-winding multiplume-multiturn PVD installation T1000. It was equipped with XeCl excimer laser source Coherent LEAP 130 (308 nm) with a power output of 650 mJ, a pulse repetition frequency up to 200 Hz and a pulse duration of 22 ns. In this installation, a multiplume-multiturn deposition system was implemented. The system is equipped with a rotating mirror, which allows linear scan target surface, creating sequentially up to 4 consecutive focused spots (energy density at the target of up to 4 J/cm<sup>2</sup>). The buffer layers were deposited at a heater temperature of  $970^\circ\text{C}$  with laser radiation energy of 600 mJ.  $\text{Y}_2\text{O}_3$  seed bed was deposited in a reducing medium ( $\text{Ar} + 5\%\text{H}_2$  gas mixture) at a pressure of 2 mTorr with a repetition rate of 100 Hz. Its thickness was 200 nm. The barrier layer YSZ (100 Hz, 150 nm) and the final  $\text{CeO}_2$  (25 Hz, 70 nm) were deposited in an oxygen medium at a pressure of 10 mT. The sharpness of the texture of  $\text{CeO}_2$  layer was  $6.4^\circ$ .

HTSC deposition was performed out of YBCO stoichiometric target in an oxygen environment at a pressure of 100 mT by four beams of laser radiation with energy of 420 mJ, the pulse repetition frequency was 100 Hz. The heater temperature has a feedback (7 thermocouples are installed), and the set temperature is maintained. The superconducting layer was sprayed onto the tape in the regime of tape rewinding from the coil to the coil. YBCO film 150 nm thick is formed in one turn of the tape through the deposition are. The

излучения с энергий 420 мДж, частота следования импульсов составляла 100 Гц. Температура нагревателя имеет обратную связь (установлено 7 термопар), поэтому в процессе поддерживается заданная температура. Напыление сверхпроводящего слоя на ленту выполняли в режиме перемотки ленты с катушки на катушку. За один проход ленты через зону осаждения формируется пленка YBCO толщиной 150 нм. Защитный слой серебра (толщина 1-1,5 мкм) формируют методом термовакuumного напыления. После этого проводят отжиг пленок в среде кислорода при температуре нагревателя 600°C в течение двух часов.



## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Известно, что с увеличением толщины ВТСП слоя накапливаются кристаллические и морфологические дефекты, а также происходит переход к  $\alpha$ -ориентированному росту ( $h00$ ), что отрицательно влияет на электрические характеристики ленты [14]. Это может быть связано с понижением температуры на поверхности ленты из-за изменения коэффициента черноты пленки [15]. Одним из методов борьбы с этим явлением является повышение температуры в процессе роста пленки. Поэтому была проведена серия экспериментов, позволяющая определить оптимальную температуру роста ВТСП слоя на всех этапах формирования толстой сверхпроводящей пленки.

Сначала была определена температура роста начального слоя толщиной 300 нм (890°C) (рис.4). На рис.4 указаны значения критического тока и рассчитаны процентные доли  $\alpha$ -фазы в пленках. При такой толщине ВТСП слоя наблюдается слабая зависимость критического тока от температуры роста вблизи оптимума. На РЭМ-изображениях (рис.5) видны гладкие пленки, на которых отсутствуют значительные дефекты (кроме капель, наличие которых связано с низкой плотностью мишени).

Далее была определена температура роста пленки толщиной 750 нм, которая составила 900°C (см.рис.4). При такой толщине сверхпроводящей пленки критический ток сильно зависит от кристаллического качества пленки. При низ-

protective silver layer is formed by evaporation (1-1.5  $\mu\text{m}$  thick), then the films are annealed in oxygen medium for 2 hours at a heater temperature of 600°C.

## DISCUSSION OF THE RESULTS

It is known that crystalline and morphological defects accumulate with increasing thickness of HTSC layer, and a transition to  $\alpha$ -oriented growth ( $h00$ ) occurs, which adversely affects the electrical characteristics of the tape [14]. This may be due to a decrease in the temperature on the tape surface due to a change in the blackness of the film [15]. One of the methods to combat this phenomenon is the increase in temperature during the growth of the film. Therefore, a series of experiments was performed to determine the optimal growth temperature of the HTSC layer at all stages of thick superconducting film formation.

First, the growth temperature of the initial layer, 300 nm thick (890°C) (Fig. 4) was determined. Fig. 4 shows the values of the critical current, and the percentage of  $\alpha$ -phase in the films is calculated. With such HTSC layer thickness, weak dependence of the critical current on the growth temperature near the optimum is observed. SEM images (Fig. 5) show smooth films with no significant defects (except droplets which are associated with low target density).

Then, the growth temperature of the film 750 nm thick, which was 900 °C (see Fig. 4), was determined. With such superconducting film thickness, the critical current depends strongly on the crystalline quality of the film. At a low deposition temperature, the film

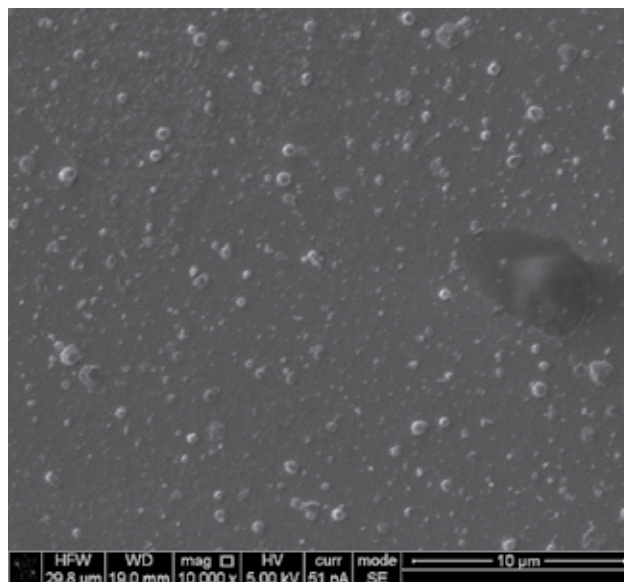
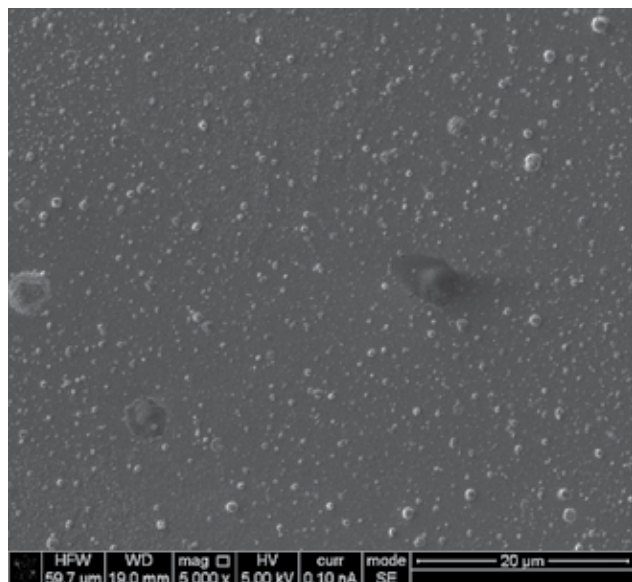


Рис.5. РЭМ-изображения поверхности пленки толщиной 300 нм  
Fig. 5. SEM images of film surface 300 nm thick

кой температуре осаждения пленка уже на четверть состоит из  $\alpha$ -ориентированных кристаллитов, что отрицательно влияет на критические характеристики. Однако при увеличении температуры роста увеличения критического тока не происходит, несмотря на снижение содержания  $\alpha$ -фазы. На РЭМ-изображениях (рис.6,7) видно, что

already consists of  $\alpha$ -oriented crystallites by quarter, which negatively affects the critical characteristics. However, as the growth temperature increases, no increase in the critical current occurs, despite a decrease in the  $\alpha$ -phase content. SEM images (Fig. 6,7) show that with increasing thickness of the HTSC layer,

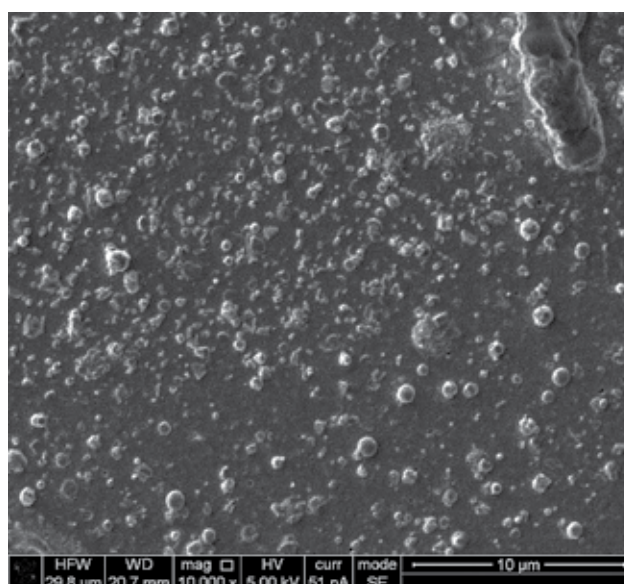
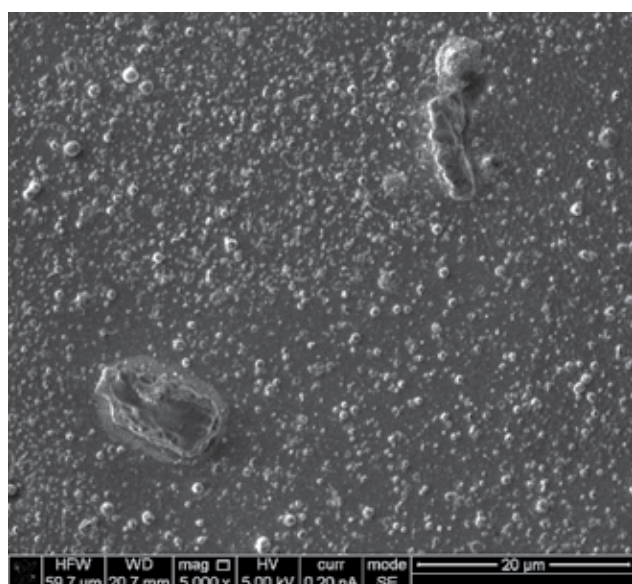


Рис.6. РЭМ-изображения поверхности пленки толщиной 750 нм  
Fig. 6. SEM images of film surface 750 nm thick

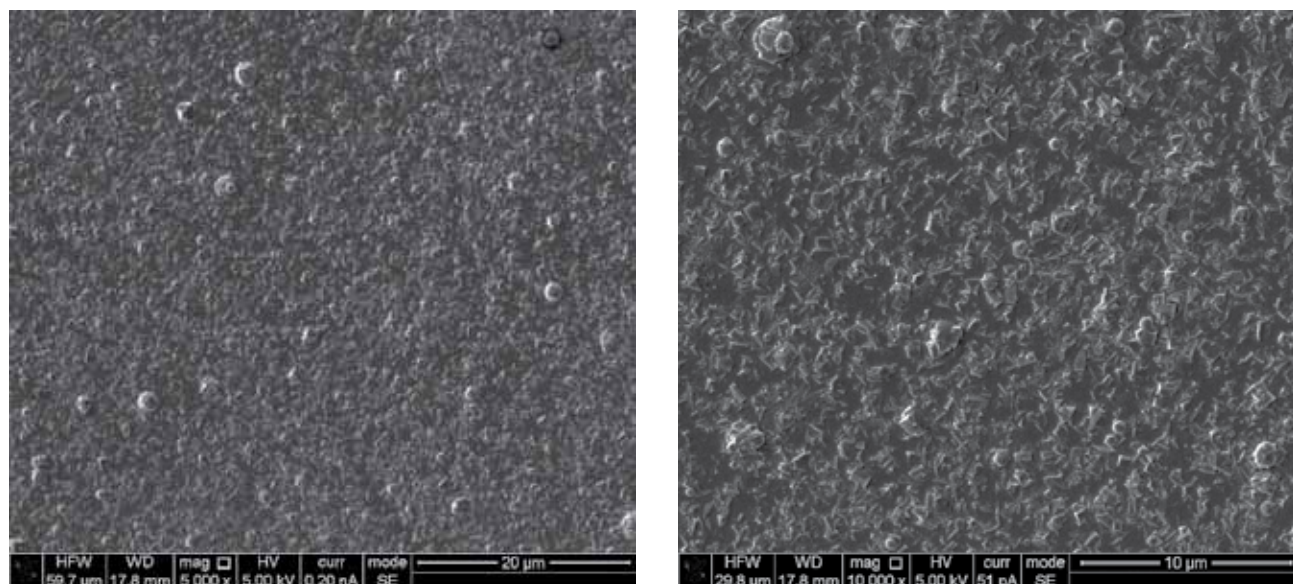


Рис.7. РЭМ-изображения поверхности пленки толщиной 1950 нм

Fig. 7. SEM images of film surface 1950 nm thick

с увеличением толщины ВТСП слоя развивается рельеф поверхности, пленки становятся менее гладкими.

Следующим этапом стало дальнейшее повышение температуры подложки с увеличением толщины осаждаемой пленки (сверхпроводящая пленка до 750 нм осаждалась при оптимальных режимах, найденных ранее). Увеличение толщины пленки до 1500 нм позволило получить критический ток равный 147 А (рис.8) (на графике показана температура нагревателя при росте 6–10 слоев для 1500 нм и 10–13 слоев для 1950 нм пленки), однако дальнейшее увеличение толщины до 1950 нм привело лишь к падению критического тока. На РЭМ изображениях (см. рис.7) видны полностью заросшие пленки, на поверхности заметно появление  $\alpha$ -ориентированных кристаллитов (в виде прямоугольников).

Полученные результаты показывают невысокие значения электрических характеристик сверхпроводящих пленок. Одновременное образование  $\alpha$ -ориентированных кристаллитов и подплавленных областей

the surface relief develops and the films become less smooth.

The next stage was a further increase in the substrate temperature with an increase in the thickness of the deposited film (a superconducting film up to 750 nm was deposited under the optimal regimes found earlier). An increase in the film thickness up to 1500 nm made it possible to obtain a critical current equal to 147 A (Fig.

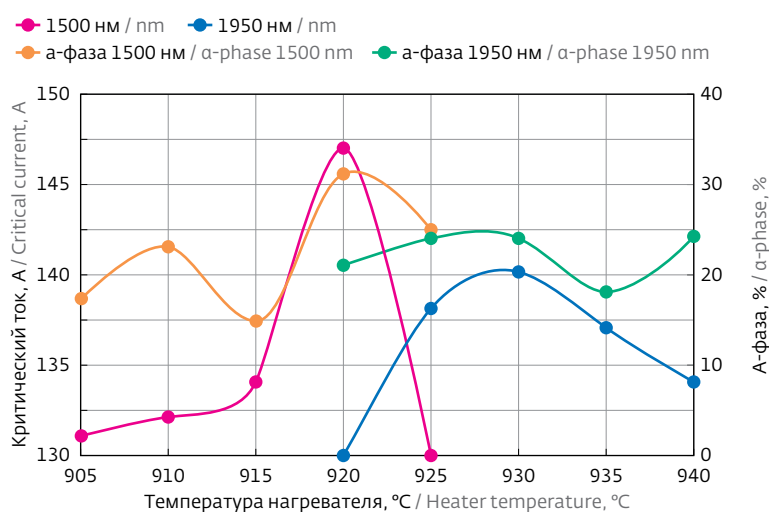


Рис.8. Определение оптимальной температуры роста для пленок толщиной 1500 и 1950 нм

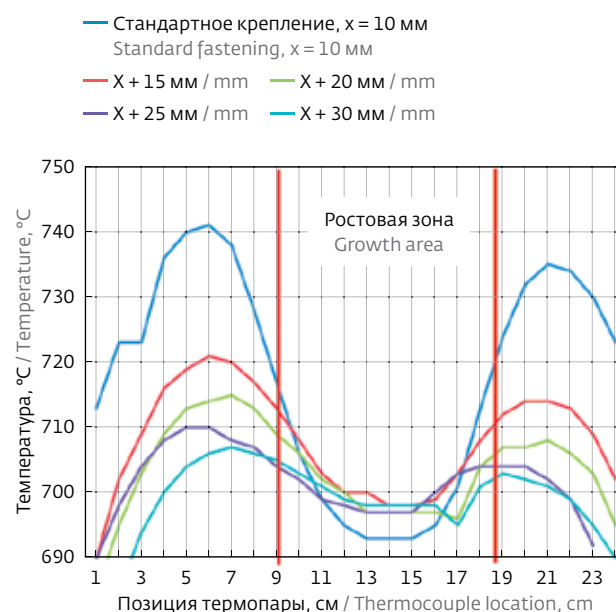
Fig. 8. Determination of the optimal growth temperature for films 1500 and 1950 nm thick

у толстых пленок может говорить о неоднородном распределении температуры нагревателя. Поэтому был измерен температурный профиль вдоль нагревателя (рис.9). Температура в зоне осаждения пленки оказалась ниже, чем на периферии нагревателя, что негативно влияет на процесс эпитаксиального роста пленки: при движении ленты сформированная пленка выходит из ростовой зоны, попадает в область с более высокой температурой, и поэтому она частично расплавляется и рекристаллизуется с произвольной ориентацией.

После увеличения расстояния  $X$  между нагревателем и экраном на 15, 20, 25 и 30 мм (см. рис.3) температурный профиль значительно выровнялся, однако получить линейное распределение ввиду конструктивных особенностей не представляется возможным, и, несмотря на небольшую разницу температур, получилось значительно увеличить электрические параметры формируемых сверхпроводящих покрытий. Так при толщине ВТСП слоя 750 нм удалось достичь критического тока 150 А, что в предыдущей заводской конфигурации ростовой камеры не удавалось достичь и на 1950 нм пленке (рис.10). Для 1500 нм покрытий, сформированных при постоянной температуре, максимальный ток равняется 166 А, что незначительно превышает значение для покрытий 750 нм. В такой пленке велика доля  $\alpha$ -ориентированных кристаллитов, поэтому, периодически повышая температуру нагревателя непосредственно в процессе роста, удается улучшить кристаллическое совершенство формируемой сверхпроводящей пленки. Так при повышении температуры на 45°C критический ток возрастает до 218 А. Дальнейшее увеличение толщины пленок до 1950 и 2250 нм дает значение тока 243 и 247 А соответственно. Для пленок толщиной 750 нм увеличение тока составило 63%, для 1500 нм – 48%, а для 1950 нм – 73%.

Поверхность пленок толщиной 750 и 1500 нм, полученных при опущенном тепловом экране ( $x+30$ ), имеет менее развитую морфологию (рис. 10). На пленке 1500 нм наблюдаются отдельные  $\alpha$ -ориентированные кристаллиты в отличие от пленки толщиной 1950 нм. Вольт-амперная характеристика ВТСП ленты с наибольшим значением тока представлена на рис. 12. Как видно из рисунка, при данной технологии удалось получить критические значения тока 247 А.

Модернизация ростовой камеры позволила выровнять температуру нагревателя по направлению движения ленты, что обеспечило улучше-



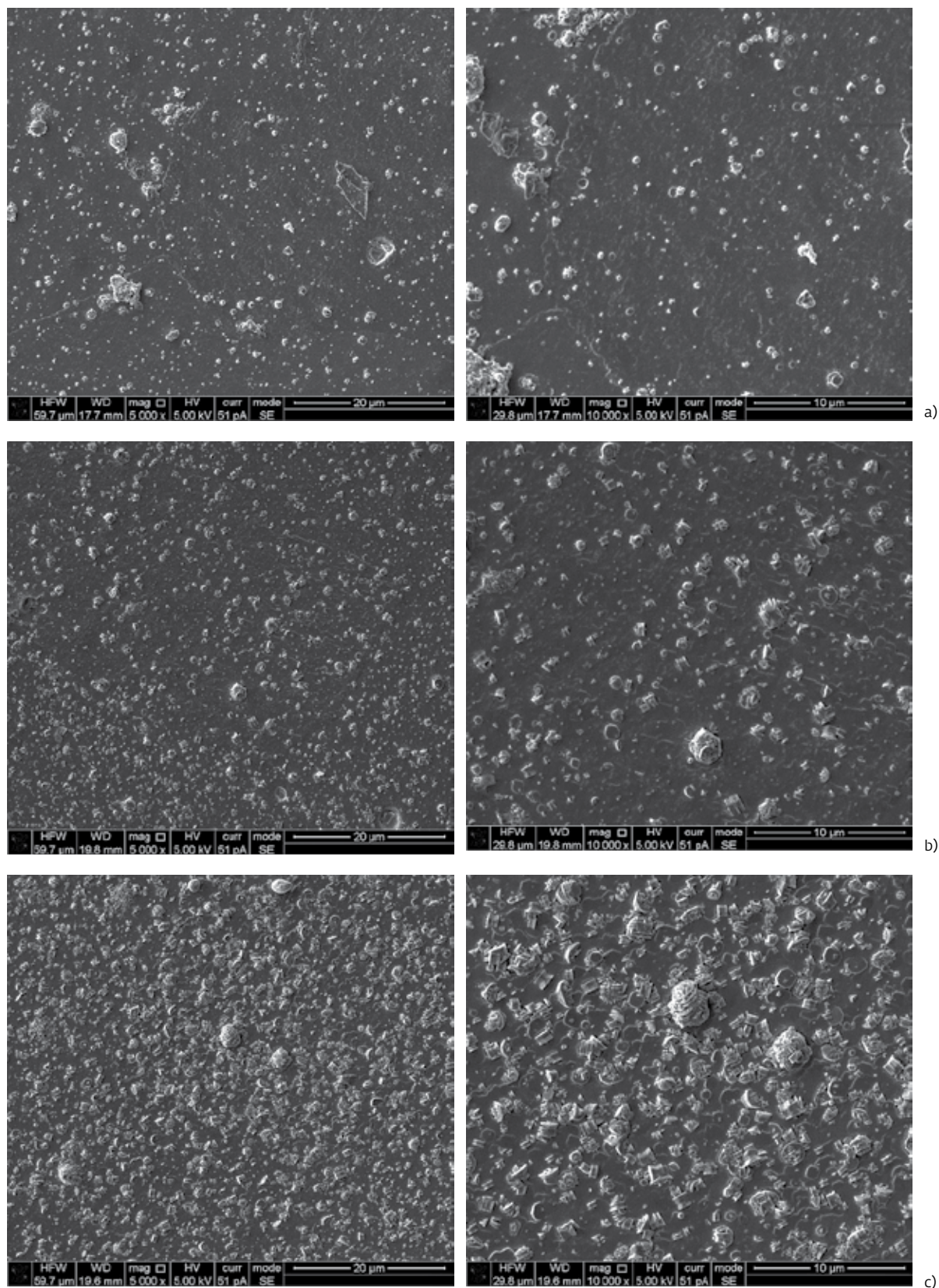
**Рис.9.** Температурный профиль нагревателя вдоль движения ленты

**Fig. 9.** Temperature profile of the heater along the tape movement

8) (the diagram shows the heater temperature with the growth of 6–10 layers for 1500 nm film and 10–13 layers for 1950 nm film), but a further increase in thickness to 1950 nm has only led to a drop in the critical current. SEM images (Fig. 7) show completely overgrown films; the appearance of  $\alpha$ -oriented crystallites (in the form of rectangles) is seen on the surface.

The results obtained show low values of electrical characteristics of superconducting films. Simultaneous formation of  $\alpha$ -oriented crystallites and fused regions in thick films may indicate non-uniform distribution of the heater temperature. Therefore, the temperature profile along the heater was measured (Fig. 9). The temperature in the film deposition area turned out to be lower than at the periphery of the heater, which adversely affects the epitaxial growth of the film: when the tape moves, the formed film leaves the growth area, enters the area with a higher temperature, and therefore it is partially melted and recrystallized with arbitrary orientation.

After increasing the distance  $X$  between the heater and the screen by 15, 20, 25 and 30 mm (Fig. 3), the temperature profile was significantly leveled, but it is not possible to obtain a linear distribution due to design features, and despite the small temperature difference, it was possible to significantly increase the electrical parameters of the superconducting coatings. Thus, HTSC layer as thick as 750 nm, a



**Рис.10.** РЭМ-изображения поверхности пленок толщиной 750 (а), 1500 нм (б) и 1950 нм (с) после модернизации камеры  
**Fig. 10.** SEM images of film surface 750 (a), 1500 nm (b) and 1950 nm (c) thick after the chamber has been modernized.

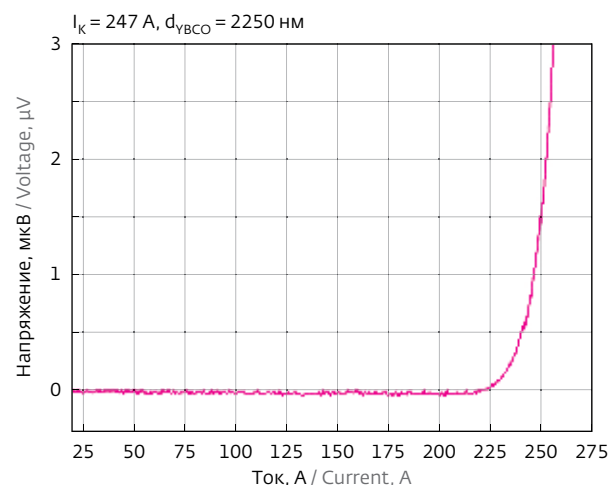
ние кристаллического качества формируемых сверхпроводящих покрытий, что в свою очередь привело к росту электрических характеристик до 70%.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящее время отработаны режимы осаждения длинномерных сверхпроводящих пленок YBCO различной толщины на подложки NiW с высокими электрическими характеристиками. Незначительное изменение стандартной заводской конструкции позволило увеличить критический ток сверхпроводящих покрытий на 70% (до 247 А). Аналогичные результаты достигнуты и на отечественной мишени производства ВНИИНМ им. Бочвара. Однако фундаментальная проблема падения плотности критического тока с увеличением толщины ВСП покрытия не позволяет получить однослойные пленки с критическим током более 300 А на подложках Ni W. Ранее была показана возможность увеличения электрических характеристик ВСП лент за счет формирования многослойных эпитаксиальных структур  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ -интерслои- $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  [16], поэтому следующим этапом работы будет создание длинномерных многослойных ВСП лент с высокими электрическими параметрами.

## ЛИТЕРАТУРА

1. **Bednorz J.G., Müller K.A.** Possible high T<sub>c</sub> superconductivity in the Ba–La–Cu–O system. – Ten Years of Superconductivity: 1980–1990. – Springer Netherlands, 1986, с. 267–271.
2. **Rey C. (ed.).** Superconductors in the Power Grid: Materials and Applications. – Elsevier, 2015., Xie Y.Y. et al. Second generation high-temperature superconducting wires for fault current limiter applications. – IEEE Transactions on Applied Superconductivity, 2007, v.17, № 2, p. 1981–1985.
3. **Malozemoff A.P. et al.** Progress in high temperature superconductor coated conductors and their applications. – Superconductor Science and Technology, 2008, v.21, № 3, p. 034005.
4. **Rupich M.W.** Second-generation (2G) coated high-temperature superconducting cables and wires for power grid applications. – Superconductors in the Power Grid: Materials and Applications, 2015, p. 97.
5. **Goyal A., Paranthaman M.P., Schoop U.** The RABITS approach: Using rolling-assisted biaxially textured substrates for high-performance YBCO superconductors. – MRS bulletin, 2004, v.29, № 08, p. 552–561.
6. **Vorobieva A.E. et al.** Development of Composite RABITS Tapes for Coated Conductors. – IEEE Transactions on Applied Superconductivity, 2015, v.25, № 3, p. 1–4.
7. **Arendt P.N., Foltyn S.R.** Biaxially textured IBAD-MgO templates for YBCO-coated conductors. – MRS bulletin, 2004, v.29, № 08, p. 543–550.
8. **Xiong X. et al.** High throughput processing of long-length IBAD MgO and epi-buffer templates at SuperPower. – IEEE Transactions on Applied



**Рис. 11.** ВАХ сверхпроводящей ленты с толщиной ВСП слоя 2250 нм после модернизации камеры  
**Fig. 11.** CVC characteristics of superconducting tape HTSC layer as thick as 2250 nm after the chamber has been modernized

critical current of 150 A was reached, which in the previous factory configuration of the growth chamber could not be achieved for 1950 nm film (Fig. 10). For 1500 nm coatings formed at a constant temperature, the maximum current is 166 A, which is slightly higher than the value for 750 nm coatings. In such a film, the fraction of  $\alpha$ -oriented crystallites is large, and therefore, periodically increasing the temperature of the heater directly in the growth process, it is possible to improve the crystalline perfection of the superconducting film being formed. Thus, with an increase in temperature by 45 °C, the critical current rises to 218 A. A further increase in the film thickness up to 1950 and 2250 nm yields a current value of 243 and 247 A, respectively. For films 750 nm thick, the increase in current was 63%, for 1500 nm – 48%, and for 1950 nm – 73%.

The surface of films 750 and 1500 nm thick, obtained with a lowered thermal screen (x+30), has a less developed morphology (Fig. 10). On a 1500 nm film, separate  $\alpha$ -oriented crystallites are observed, in contrast to the film as thick as 1950 nm. The current-voltage characteristic of a high-temperature superconductor tape with the highest current is shown in Fig. 12. As can be seen from the figure, this technology helped to obtain critical current values of 247 A.

The modernization of the growth chamber made it possible to equalize the temperature of the heater in the direction of the belt motion, which provided



- Superconductivity, 2007, v. 17, № 2, p. 3375–3378.
9. **Ko K.P. et al.** Fabrication of highly textured IBAD-MgO template by continuous reel-to-reel process and its characterization. – *Physica C: Superconductivity and its applications*, 2007, v. 463, p. 564–567.
  10. **Stringfellow G.B.** *Organometallic Vapor-Phase Epitaxy, Second Edition: Theory and Practice. Organometallic Vapor-Phase Epitaxy, Second Edition / G.B. Stringfellow.* – San Diego: Academic Press, 1998.
  11. Reactive Co-Evaporation of YBCO as a Low-Cost Process for Fabricating Coated Conductors / V. Matias [et al.]. – *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*, 2009, v.19, № 3, p. 3172–3175.
  12. **Lee J.H. et al.** RCE-DR, a novel process for coated conductor fabrication with high performance. – *Superconductor Science and Technology*, 2014, v.27, № 4, p. 044018.
  13. **Greer J.A.** History and current status of commercial pulsed laser deposition equipment. – *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2013, v 47, № 3, p. 034005.
  14. **Khoryushin A.V. et al.** Yttrium-enriched  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  thin films for coated conductors fabricated by pulsed laser deposition. – *Physica C: Superconductivity*, 2013, v. 485, p. 39–46.
  15. **Y. Shiohara, M. Yoshizumi, T. Izumi et al.** Present status and future prospect of coated conductor development and its application in Japan. – *Supercond. Sci. Technol.*, № 21, 2008, p. 034002 (7pp).
  16. **Гапаева М.Я. и др.** Разработка подхода формирования эпитаксиальных структур  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  – интерслой–  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  с высокой токонесящей способностью. – *Письма в Журнал технической физики*, 2014, № 40, с. 47–53.

an improvement in the crystalline quality of the superconducting coatings formed, which in turn led to an increase in electrical characteristics up to 70%.

## CONCLUSIONS

The deposition regimes of long-dimensional superconducting YBCO films of various thicknesses on NiW substrates with high electrical characteristics have been mastered. A slight change in the standard factory design allowed to increase the critical current of superconducting coatings by 70% (up to 247 A). Similar results have been achieved for domestic target production at A.A.Bochvar All-Russian Scientific Research Institute for Inorganic Materials. However, the fundamental problem of the critical current density drop with an increase in the coating thickness of the coating cannot help in obtaining single-layer films with a critical current of more than 300 A on NiW substrates. Earlier, it was shown the possibility of increasing the electrical characteristics of HTSC tapes due to the formation of multilayer epitaxial structures  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ -interlayer- $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  [16], so the next stage of work will be the creation of long-length multilayer HTSC tapes with high electrical parameters.