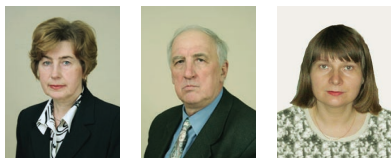


## Эпитаксиальные подложки из сплавов Ni-Pd и Ni-W-Pd для высокотемпературных сверхпроводников второго поколения

Гервасьева И.В., Родионов Д.П., Хлебникова Ю.В., Досовицкий Г.А., Кауль А.Р.



**Показана возможность формирования кубической текстуры в никелевых сплавах  $Ni_{94}Pd_6$  и  $Ni_{92.5}Pd_5W_{2.5}$ . Изучены закономерности сегрегационных явлений, подтверждено сильное влияние сегрегации на процессы эпитаксиального роста при использовании этих сплавов в качестве подложек для нанесения буферных слоев и слоев из высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП) в технологии изготовления сверхпроводящих кабелей второго поколения.**

Одним из перспективных направлений материаловедения является разработка технологии сверхпроводящих кабелей второго поколения на основе ВТСП. Первичным элементом для таких кабелей являются тонкие пленки сверхпроводника  $RBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  ( $R=Y$  или РЗМ), нанесенные на тонкие металлические ленты-подложки поверх оксидного буферного слоя. Наиболее распространенный вариант технологии состоит в использовании лент сплавов ГЦК-металлов с кубической текстурой, формируемой путем холодной прокатки с высокой степенью деформации и последующего отжига. Несмотря на то, что в настоящее время предложены никелевые сплавы, дающие возможность развивать это технологическое направление, актуален поиск сплавов, не подверженных высокотемпературному окислению при нанесении буферных слоев.

В ряде работ отмечены сегрегационные явления в сплавах Ni-Pd, приводящие к обогащению поверхности палладием. Поскольку острая кубическая текстура отжига никелевых сплавов приближается к монокристаллической структуре, можно ожидать, что в текстурованных сплавах Ni-Pd сегрегационное обогащение поверхности ленты палладием будет служить своеобразным защитным слоем от проникновения атомов никеля в сверхпроводящий слой  $YBa_2Cu_3O_{\delta-x}$  при технологических операциях нанесения функциональных слоев.

Изготовлены сплавы  $Ni_{94}Pd_6$  и  $Ni_{92.5}Pd_5W_{2.5}$  с целью дополнительного твердорастворно-

го упрочнения ленты. Степень холодной деформации при прокатке заготовок превышала 98%. Текстура сплавов после деформации и рекристаллизационного отжига при  $1000^\circ\text{C}$ , 1ч представлена на *рис.1*. В исследуемых сплавах острая кубическая текстура начинает формироваться при отжиге выше  $900^\circ\text{C}$  и сохраняется до  $1100^\circ\text{C}$ .

Ленты-субстраты из сплавов  $Ni_{94}Pd_6$  и  $Ni_{92.5}Pd_5W_{2.5}$  магнитны.

Легирование никеля палладием и комплексное легирование палладием и вольфрамом приводит к существенному твердорастворному упрочнению (*табл.1*).

Сплав, ат. %	$\sigma_{0.2}$ , МПа	$\sigma_B$ , МПа
Ni-6 Pd	152	310
Ni-5 Pd-2.5 W	166	436
Ni	25	138

Значительный интерес представляет исследование химического состава поверхности ленты после рекристаллизационного (текстурного) отжига ( $(1000-1100)^\circ\text{C}$ , 1ч) и дополнительных отжигов в защитной атмосфере (аргон) при более низких температурах ( $600^\circ\text{C}$ , 6ч).

Получены данные, свидетельствующие об обогащении поверхностного слоя ленты Pd по отношению к среднему содержанию Pd в сплаве (до 18 ат. %, что соответствует трехкратному обогащению поверхности). Степень обогащения поверхности Pd в 4-5 раз ниже, чем для монокристалла сплава близкого состава.

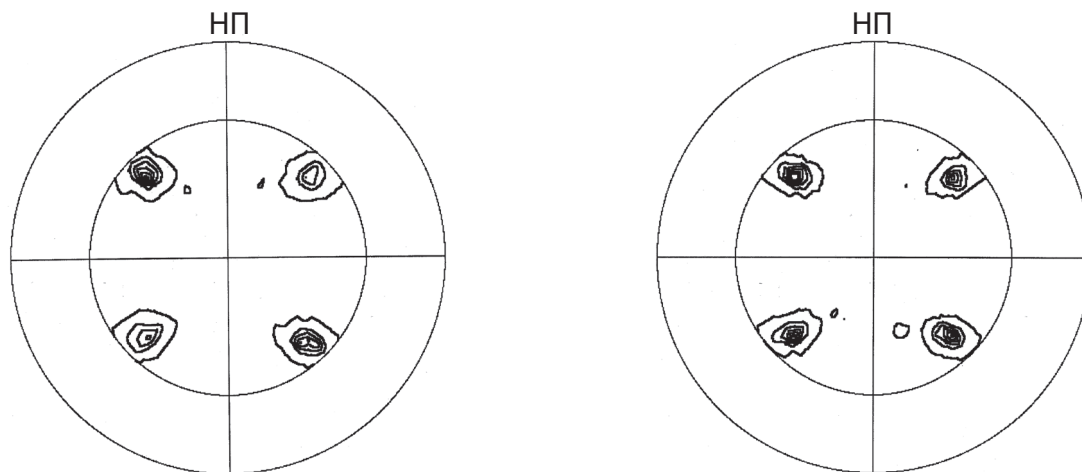


Рис. 2

Полюсные фигуры  $\{111\}$  для сплавов  $Ni_{94}Pd_6$  (слева) и  $Ni_{92.5}Pd_5W_{2.5}$  (справа) после отжига  $1000^\circ C$ , 1 ч. Толщина ленты: 60-65 мкм – (слева); 80 мкм – (справа)

Этот эффект, по-видимому, связан с состоянием поверхности текстурованной ленты: во-первых, для нее характерен достаточно развитый рельеф, что уменьшает информативность РФЭС спектров; во-вторых, в ленте присутствует развитая система малоугловых границ, которые также являются стоками горофильного Pd.

Исследование сегрегации на поверхности текстурованных лент из сплава  $Ni_{94}Pd_6$  проведено в процессе непрерывного нагрева и охлаждения в интервале  $(500-900)^\circ C$  с выдержками 10 мин методом Оже-электронной спектроскопии (ОЭС). Концентрация S, Pd и Ni возрастает в процессе нагрева. Что касается сегрегации Pd на поверхности ленты при ступенчатом нагреве от  $500$  до  $900^\circ C$  и обратном охлаждении, то отношение Pd/Ni составляет 12,5 %. Обогащение поверхности сплава палладием, выявленное при исследовании методом Оже-электронной спектроскопии, оказалось ниже, чем полученное нами при исследовании методом РФЭС. В первую очередь это может быть связано с различием во времени отжига образцов при проведении эксперимента: в случае ОЭС времена отжига были значительно меньше.

Особый интерес представляет сегрегация S на поверхности текстурованной ленты. Количество сегрегирующей серы на поверхности никеля зависит от времени сегрегации и укладывается в кинетическую модель Мас-Мена. Максимальная сегрегация серы при отжиге в интервале  $625-800^\circ C$  составляет  $\sim 45$  ат.%, что

соответствует заполнению более 1/2 монослоя серы и хорошо согласуется с литературными данными.

В зарубежных работах показана важная роль поверхностной сверхструктуры, которую образуют сегрегированные или адсорбированные атомы серы, при последующем наращивании текстурированного буферного слоя  $SeO_2$  на подложках никелевых сплавов с кубической текстурой. В нашем случае влияние серы ярко проявилось в ориентации буферного слоя MgO, осажденного на подложку  $Ni_{94}Pd_6$  из пара бета-дикетоната. В зависимости от термической истории подложки образуются два типа текстуры MgO: на подложках, прошедших только текстурообразующий отжиг ( $1000^\circ C$ ), образуется текстура с разворотом ячеек MgO в плоскости подложки по отношению к кубической ячейке Ni на угол  $45^\circ$ ; кубическая текстура с полным совпадением кристаллографических осей MgO и Ni (типа "куб-куб", благоприятная для последующего эпитаксиального роста сверхпроводящего слоя) возникает на подложках, прошедших сегрегационный отжиг при температуре  $600^\circ C$ , 2ч.

Кривая равновесной зависимости окисления  $P(O_2) - T$  в сплаве  $Ni_{92.5}Pd_5W_{2.5}$  имеет излом при  $700^\circ C$ , который был объяснен сменой механизма окисления W с внутреннего на диффузию через слой продукта при накоплении  $WO_3$  в приповерхностном слое при высоких температурах. Важная особенность лент сплава  $Ni_{94}Pd_6$  состоит в отсутствии такого излома.

<sup>1</sup> Родионов Д.П., Гервасьева И.В., Хлебникова Ю.В., Сазонова В.А., Соколов Б.К. ФММ. 99 (2005) 88

<sup>2</sup> Хлебникова Ю.В., Гервасьева И.В., Родионов Д.П., Сазонова В.А., Соколов Б.К. Известия Академии наук. Серия физическая 69 (2005)1052

<sup>3</sup> Счастливец В. М., Устинов В.В., Родионов Д.П., Соколов Б.К., Гервасьева И.В. и др. ДАН 395 (2004) 339