



20 марта 2012

**Развитие технологии ВТСП-лент 2-го поколения  
в ЗАО СуперОкс**

## Развитие технологии ВТСП-лент 2-го поколения в ЗАО СуперОкс

Появление на рынке новых сверхпроводящих материалов – проводов 2-го поколения на основе редкоземельных ВТСП привело к заметному росту активности в области технического применения сверхпроводниковых технологий. Как известно, наряду с высокой плотностью критического тока, достигающей единиц  $\text{МА}/\text{см}^2$  при 77 К, эти материалы демонстрируют рекордную среди всех прочих сверхпроводников устойчивость криттока в магнитных полях. В этом состоит их принципиальное преимущество по сравнению с проводами первого поколения на основе висмутовых ВТСП. В последнее десятилетие происходило накопление мирового опыта в технологии ВТСП-лент 2-го поколения, приведшее к появлению лент длиной в сотни метров с токонесущей способностью, достигающей 500 А при 77 К. Казалось бы, путь к широкому техническому применению открыт, однако сегодня, как и несколько лет назад, основным препятствием для этого остается их высокая стоимость. Технологический прогресс и возникающая конкуренция производителей способствуют постепенному снижению цены ВТСП-провода, однако она все еще остается намного выше цены ВТСП-провода 1-го поколения. Сегодня ВТСП-провод 2-го поколения шириной 4 мм можно купить за 60 \$/м, что соответствует ~ 400 \$/кА\*м при 77К, тогда как соответствующие показатели для провода 1-го поколения примерно в 2-3 раза ниже. Сохранению высокой цены ленты способствует небольшой объем мирового производства этих материалов, едва ли превышающий 500 км/год. Этого явно недостаточно даже для удовлетворения сегодняшних потребностей, которые пока еще ограничиваются только демонстрационными проектами электроэнергетического и научного оборудования. В то же время, перспективы ВТСП-материалов 2-го поколения вполне оптимистичны: технически обоснованный прогноз показывает, что их цена может стать сопоставимой с ценой электротехнической меди (тогда как для ВТСП-проводов 1-го поколения она не может опуститься ниже стоимости входящего в них серебра), а потребности рынка будут неуклонно расти и в стоимостном выражении достигнут в ближайшие годы нескольких миллиардов долларов США.

Многие из этих тезисов звучали пять лет назад, когда была создана компания СуперОкс. Учитывая их, в компании был взят курс на реализацию технологических решений, позволяющих не только получать ВТСП-ленты требуемого качества, но и заметно снизить их стоимость. Предпочтение было отдано технологической концепции RABiTS – MOCVD, т.е. в качестве металлической основы были выбраны ленты с кубической текстурой, полученные с помощью прокатки, а в качестве способа нанесения буферных слоев и слоя ВТСП был выбран метод химического осаждения из паров металлоорганических соединений. В сравнении с более отработанными, но более дорогостоящими, высоковакуумными физическими методами напыления, MOCVD отличается простотой оборудования, что обуславливает его широкую распространенность в промышленности, в первую очередь, в производстве полупроводниковой электроники. Стратегически важным было также решение развивать свою технологию на немагнитной подложке, продиктованное необходимостью снижения потерь на переменном токе. Отметим, что, несмотря на множественные попытки, пока еще ни одной из компаний или лабораторий в мире не удалось получить ВТСП-провод 2-го поколения на немагнитной металлической ленте с кубической текстурой, хотя привлекательность этой идеи очевидна многим.

Столь же важным (с точки зрения независимости компании, масштаба и стоимости продукции) явилось исходное решение реализовать производство холоднокатаной металлической подложки на одном из российских металлургических заводов, а не производить ее в лабораторных условиях или закупать за рубежом. Дальнейшую подготовку прокатанной ленты,

также как и всю последовательность технологических операций нанесения функциональных слоев, было признано необходимым развивать внутри компании, делая при этом ставку на активные научные исследования и разработку рациональных, экономически эффективных подходов. Хотя наши поиски наилучших решений еще не завершены, они уже привели к появлению заслуживающих внимания результатов, некоторые из которых рассмотрены в настоящей заметке.

### **Металлическая подложка**

Среди ГЦК-металлов, склонных к образованию кубической текстуры, наилучшие перспективы для использования в качестве подложки имеют твердые растворы на основе никеля. Чистый металлический никель обладает малой прочностью и ферромагнитен ( $T_c$  выше 600 К). Понизить температуру Кюри и одновременно повысить прочность металла помогает легирование. Наибольшего повышения прочности можно добиться, вводя элементы, сильно отличающиеся по размеру атома от никеля, в частности, вольфрам. Наибольшего «размагничивания» можно достигнуть, вводя в сплав ванадий, хром, молибден и тот же вольфрам. Концепция СуперОкс с самого начала основывалась на использовании немагнитного при 77 К тройного сплава никеля с хромом и вольфрамом. Для выбора состава сплава принимались во внимание данные, полученные в ходе сотрудничества с Институтом физики металлов УрО РАН, научные результаты других групп, представления о механических свойствах конечной ленты, а также стоимость исходного сырья.

На Рис.1 представлены наши и литературные данные по текстуре и магнитным свойствам тройных сплавов Ni-Cr-W. Наиболее перспективная, с нашей точки зрения, область составов ограничена выделенным треугольником. В итоге компромисса способности к образованию кубической текстуры и магнитных свойств, для развития технологии СуперОкса был выбран сплав состава Ni-9.2 ат.%Cr – 2.4 ат.%W, обладающий температурой Кюри около 50К [1].

Стоит отметить, что кубическая текстура может быть получена и в сплавах с более высоким, чем показано на рис.1, содержанием вольфрама, вплоть до Ni-9 ат.%W. Эти сплавы отличаются пониженным ферромагнетизмом и более высокой прочностью. В то же время, высокое содержание вольфрама заметно повышает их стоимость, ведь в сплаве Ni-9 ат.%W весовая доля вольфрама составляет 25%, а необходимость применять особые (к тому же недостаточно изученные) режимы прокатки и термообработки дополнительно усложняют технологию. Поэтому мы считаем, что выбор именно тройного сплава Ni-Cr-W был нашим удачным решением. Данные, представленные в Табл.1, показывают, что по ряду других физических свойств, важных для технологии и применения ВТСП-лент, тройной сплав Ni-Cr-W находится в промежутке между наиболее популярным в технологии RABiTS бинарным сплавом Ni-5ат.%W и сплавом хастеллой C276, применяющимся в технологии IBAD.

Заводское производство лент-подложек имеет свои особенности. С одной стороны, наличие полного металлургического цикла от вакуумной выплавки металла до холодной прокатки тонких лент позволяет производить подложку в большом количестве и с хорошей воспроизводимостью качества продукции, так как заводские условия подразумевают высокую степень стандартизованности выполняемых операций. Несомненно также, что стоимость ленты, изготовленной на заводе, ниже, чем у ленты, прокатанной в лабораториях и в условиях опытных производств. Типичной продукцией, изготавливаемой на заводе по заказу СуперОкса, являются

ленты шириной 80-100 мм и длиной единичного куска около 1.4 км. Основная исследовательская работа проводится на лентах шириной 1 см, полученных продольной резкой таких широких лент.

Поступая с завода в компанию, холоднокатанные ленты сначала отмываются от технологической смазки, а затем проходят высокотемпературный текстурирующий отжиг. В условиях масштабной заводской прокатки трудно обеспечивать необходимый уровень гладкости ленты, соответствующий 12-14 классам чистоты. Этот факт поставил нашу компанию перед необходимостью полирования ленты для снижения её шероховатости. Эта операция осуществляется в компании вслед за текстурированием. Эти, также как и все последующие этапы получения сверхпроводящих лент, осуществляются в разработанных нами агрегатах, обеспечивающих режим протяжки ленты со стабилизацией скорости.

Оптимизация текстуры лент из сплава Ni-Cr-W велась в компании в течение нескольких лет с использованием всего необходимого для этого арсенала аналитических средств: рентгеновской дифракции, электронной микроскопии, дифракции обратноотраженных электронов. Эта работа проводилась сразу по нескольким направлениям, включая оптимизацию режимов прокатки, термообработки и состава газовой среды для отжига. Особенно стоит отметить последний момент, так как хром-содержащий сплав чрезвычайно подвержен поверхностному окислению, для предотвращения которого необходимо использовать атмосферу с низким парциальным давлением кислорода. Достигнутые в результате оптимизации текстурные показатели, иллюстрируемые Рис.2, соответствуют лучшим результатам по лентам типа RABiTS, опубликованным в литературе. Следующая за текстурирующим отжигом операция электрополирования в непрерывном режиме снижает среднеквадратичную шероховатость (показатель Ra) лент с 20-50 нм до менее 5 нм.

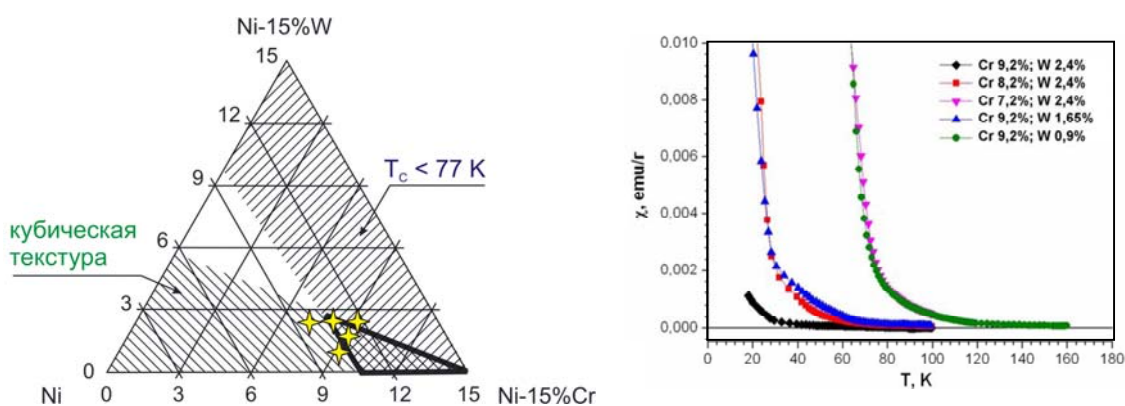


Рис.1 Треугольник составов сплавов Ni-Cr-W. Звездочками отмечены исследованные нами сплавы

Табл.1. Свойства сплавов, используемых для изготовления подложек для ВТСП-лент

Сплав	КТР (20°C), 10 <sup>-6</sup> К <sup>-1</sup>	КТР (800°C), 10 <sup>-6</sup> К <sup>-1</sup>	С <sub>p</sub> (300К), Дж/(моль К)	С <sub>p</sub> (77К), Дж/(моль К)	ρ (300К), мкОм*см	ρ (77К), мкОм*см
Ni-9.2ат.%Cr- 2.4ат.%W	10.8	18.6	28.0	12.5	68	~ 62
Ni-5ат.%W	10.7	16.7	Нет данных	Нет данных	35	Нет данных
Хастеллой С-276	~ 11.2 [2]	~ 19.4 [2]	25.2 [3]	10.7 [3]	128 [3]	123 [3]

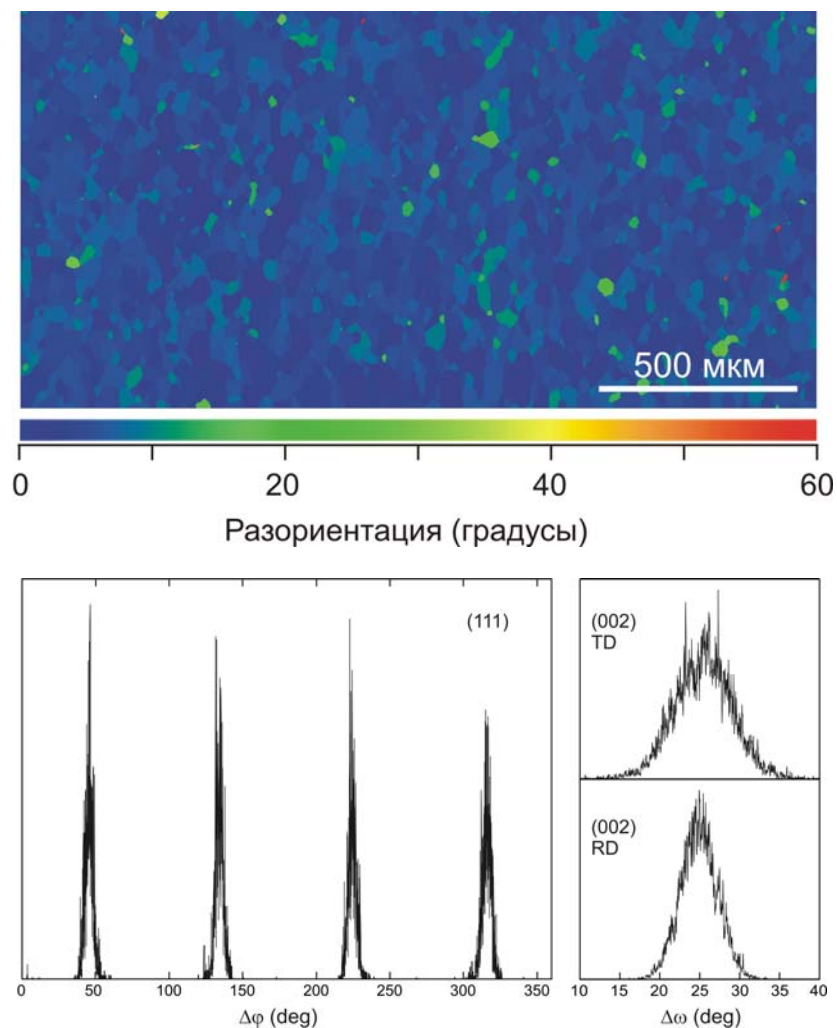


Рис.2 Данные диффракции обратно отраженных электронов и рентгеновской диффракции для немагнитной текстурированной ленты, получаемой в СуперОкс. Однородность окраски поверхностных кристаллитов говорит об их малой разориентации, т.е. является мерой остроты кубической текстуры, которая подтверждается данными рентгеновской диффракции

В ряде исследований, в том числе выполненных в нашем коллективе [4], показано, что наследование кубической текстуры металлической подложки эпитаксиальным оксидным буферным слоем происходит успешно тогда, когда на поверхности металла создается сверхструктура атомов серы. В связи с этим нами подробно исследованы процессы сегрегации и адсорбции монослоя атомов серы на поверхности текстурированной ленты, и в итоге предложен оригинальный способ создания в реакционном газе очень низкой (около 10<sup>-5</sup> мбар), но точно

заданной концентрации серосодержащих компонентов, что существенно облегчает проведение контролируемой адсорбции на поверхности металлических лент.

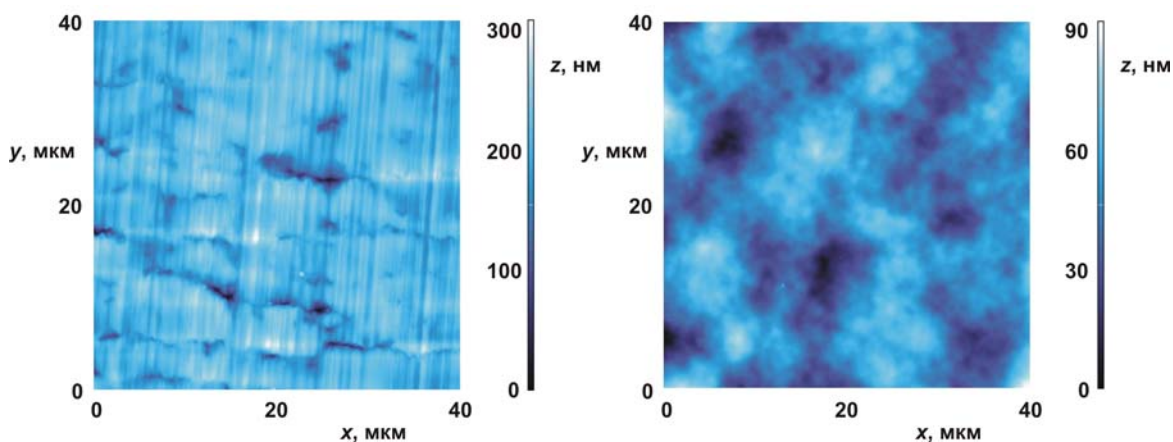


Рис.3 Поверхность ленты после прокатки ( $R_a = 20-50$  нм) и текстурированной ленты после электрополирования ( $R_a = 5$  нм). Данные атомно-силовой микроскопии

### МОСVD буферных и сверхпроводящих оксидных слоев

Помимо компании СуперОкс, метод химического осаждения из паровой фазы металлоорганических соединений (МОСVD) в технологии ВТСП-лент применяют зарубежные компании SuperPower, MetOx (США) и PercoTech (Германия). SuperPower – сегодняшний лидер продаж ВТСП-провода 2-го поколения, использует его для роста слоев ВТСП с криттоком 200 - 250 А на лентах длиной более 1 км, что убедительно доказывает потенциал этого метода применительно к данной проблеме.

Костяк научной группы компании СуперОкс составляют воспитанники лаборатории координационных соединений МГУ им. Ломоносова - единственного в России коллектива, развивающего направление химического газофазного осаждения тонких пленок и покрытий разнообразных сложнооксидных функциональных материалов, в том числе ВТСП. За 25 лет работы в этом направлении были получены и изучены тонкие пленки (в большинстве своем эпитаксиальные) множества оксидных систем, опубликовано около 150 работ в ведущих журналах, защищены 18 кандидатских и 2 докторских диссертации. По тематике ВТСП был выполнен большой цикл исследований по росту тонких пленок YBCO и его редкоземельных аналогов, пленок висмутовых, ртутных и свинцовых сверхпроводников на монокристаллических подложках. Опыт группы уникален тем, что он касается всех аспектов технологии МОСVD: от синтеза и свойств летучих металлоорганических соединений до изучения взаимосвязей функциональных свойств пленок с особенностями их микроструктуры. Непрерывно проводится работа по совершенствованию и изготовлению нового оборудования, предназначенного для МОСVD пленочных материалов различного назначения. Молодые специалисты, воспитанные в лаборатории, работают в США, Франции, Англии и Германии, в том числе над технологией сверхпроводящих лент 2-го поколения.

Этот большой опыт успешно применяется в работе компании СуперОкс, ориентированной на развитие МОСVD-технологии не только слоев YBCO, но и буферных слоев с различной

архитектурой. Ряд важных усовершенствований процесса позволил нам найти путь осаждения на хром-содержащую подложку буферных слоев с необходимой степенью текстуры (Рис.4). Заметим, что, хотя публикации по разработке немагнитных текстурированных подложек встречаются в литературе, больших успехов в осаждении на них буферных и ВТСП-слоев, каким бы то ни было методом, не имеется. В СуперОксе рост оксидных слоев проводится методом MOCVD при скорости движения ленты более 10 м/ч в нескольких установках оригинальных конструкций. К настоящему моменту в этом вопросе накоплен необходимый технический опыт, позволяющий перейти к созданию установок большего масштаба, в которых линейная скорость осаждения будет повышена в 5 раз.

В качестве летучих веществ (прекурсоров) в методе MOCVD наиболее часто используются бета-дикетонаты металлов. Синтез прекурсоров и контроль их качества сосредоточены также в рамках компании (другие компании, использующие этот метод, вынужденно пользуются покупными прекурсорами). Это снижает технологические затраты, а при увеличении масштаба производства позволит снизить цену летучих веществ до уровня, почти не влияющего на стоимость готовой ВТСП-ленты.

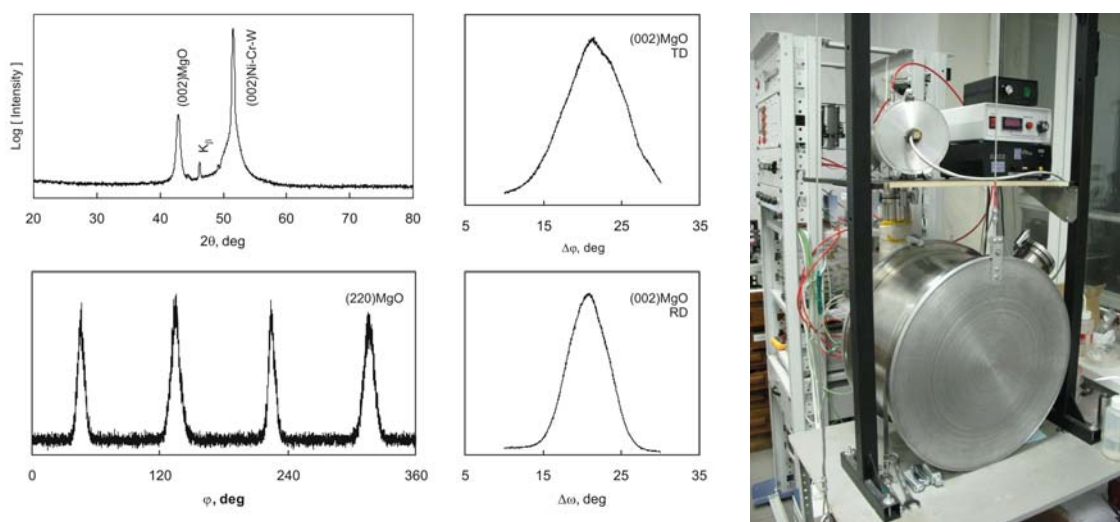


Рис.4 Данные рентгеновского исследования буферного слоя MgO, осажденного на текстурированную ленту Ni-Cr-W методом MOCVD. Справа – установка MOCVD для осаждения буферных слоев

Еще раз отметим, что метод MOCVD реализуется в относительно простом низковакуумном оборудовании и не требует периодической замены дорогих элементов установок, что выгодно отличает его от всех физических методов осаждения. На настоящем этапе развития это преимущество кажется не очень существенным, особенно если принять во внимание тот факт, что физические методы осаждения, являясь более развитыми, обычно быстрее приводят к желаемому качеству покрытий. Однако при серьёзном масштабировании производства, к которому стремится компания СуперОкс, стоимость эксплуатации оборудования сыграет свою роль.

## Полный технологический цикл и его метрологическое обеспечение

На Рис.5 схематически показаны основные технологические стадии приготовления ВТСП-ленты в компании СуперОкс. Как описано выше, лишь самый первый этап осуществляется по заказу компании на металлургическом производстве. Для реализации всех последующих этапов силами компании разработано, создано и введено в строй такое разнообразное оборудование для непрерывной обработки ленты как ультразвуковая мойка, высокотемпературная печь текстурирования, установка электрохимического полирования, установки МОСVD, установка для магнетронного осаждения слоя серебра и установка гальванического осаждения стабилизирующего слоя меди. Опыт изготовления и практической эксплуатации этих установок в рамках единого коллектива способствовал значительному повышению технической квалификации. Концентрация всех технологических стадий в собственных руках позволяет нам оперативно выявлять причины возникновения тех или иных дефектов продукта, проследить их влияние на последовательных стадиях технологической цепочки и соответствующим образом модифицировать процесс.

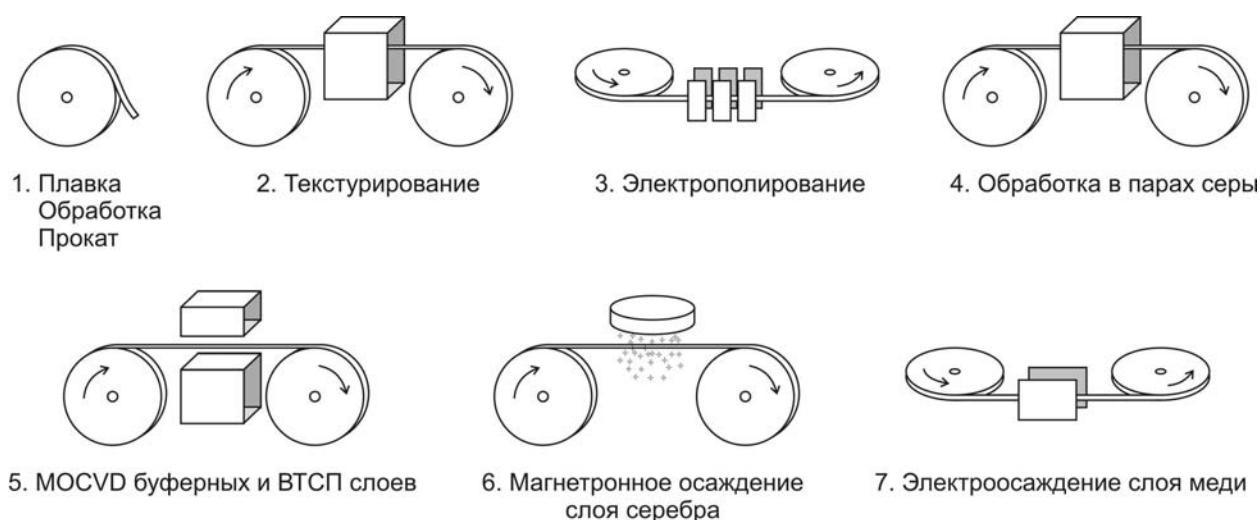


Рис.5 Технологические стадии получения ВТСП-провода 2-го поколения в компании СуперОкс

На разных этапах обработки ленты проходят тестирование с использованием целого спектра аналитических методов, среди которых выделим:

- рентгеновскую дифракцию в различных геометриях, осуществляемую на 4-хружном дифрактометре SmartLab (Rigaku), специализированном для исследования тонких пленок;
- электронную сканирующую микроскопию (EVO50, Carl Zeiss) с рентгеноспектральным микроанализом и современным программным обеспечением, позволяющим анализировать слоистые материалы;
- дифракцию обратно-отраженных электронов для анализа ориентаций поверхностных кристаллитов;
- атомно-силовую микроскопию.

Для измерения сверхпроводящих характеристик используются в основном магнитометрия на переменном токе (короткие образцы, расчет по модели Бина) и прямое измерение вольт-



амперных характеристик (на стационарных образцах длиной до 1 метра). Отдельно следует сказать об установке, разработанной в сотрудничестве со специалистами из МИФИ (доц. Руднев И.А. и Покровский С.В.), позволяющей измерять распределение критических токов в непрерывно перематываемой ленте по захвату магнитного потока с помощью датчиков Холла.

Многослойный характер разрабатываемого материала и необходимость сохранения эпитаксиальности большинства слоев при их последовательном нанесении определяют то, что высокие токонесущие характеристики могут быть получены только после наладки и оптимизации всех технологических стадий, предшествующих осаждению ВТСП. Эта задача успешно решалась нами в 2011 году, что привело к получению первых неплохих результатов, которые постоянно совершенствуются (Рис.6). Прогресс достигается путем множественных итераций, при которых время от времени приходится вносить изменения в предшествующие стадии, улучшая качество конечного продукта. В настоящее время отработка технологии ВТСП-слоев на подложках и буферных слоях собственного производства производится на длинах около 1 м, а достигаемые при этом критические токи (77 К, собственное поле) составляют ~100 А/см ширины. При использовании нами подложек с буферными слоями, полученными физическими методами нанесения, критический ток возрастает примерно вдвое, что говорит о том, что совершенствование системы буферных слоев содержит значительный потенциал повышения качества будущего продукта.

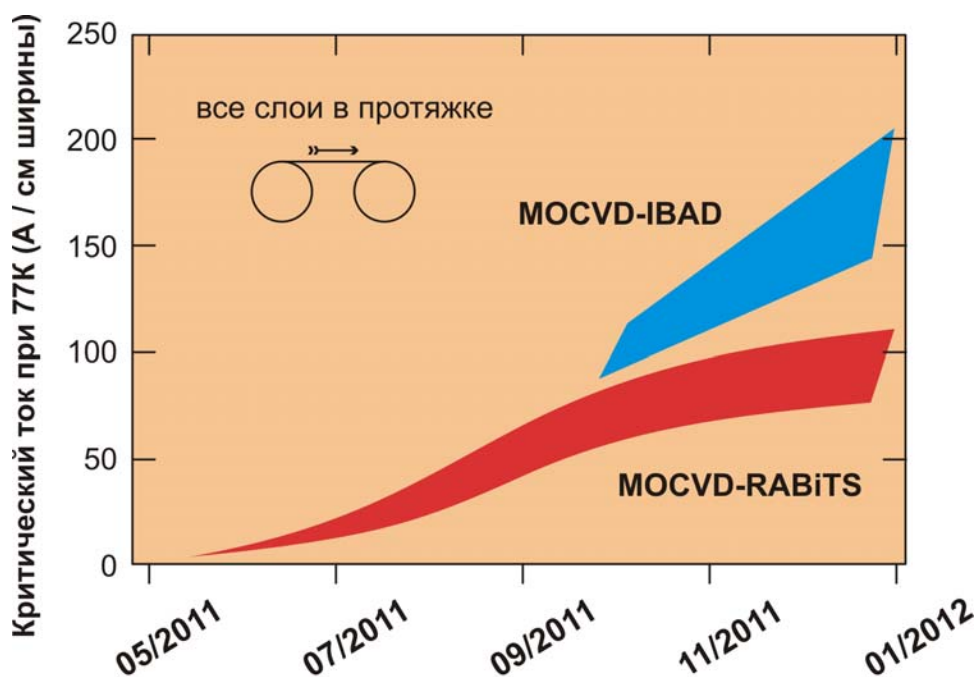


Рис.6 Прогресс токонесущих характеристик ВТСП-лент, полученных компанией СуперОкс в 2011 году

#### Научный поиск, новые начинания

Исследования фундаментального характера, имеющие отношение к развитию ВТСП-лент 2-го поколения, по заданию Суперокса выполняются в МГУ им. Ломоносова. Начиная с 2006-го года под эгидой сверхпроводникового проекта СуперОкса были защищены 5 кандидатских диссертаций и 5 дипломных работ (преимущественно выпускниками Факультета наук о

материалах). В исследовательский процесс традиционно для Университета тесно вовлечены и студенты младших курсов. Такой подход, с нашей точки зрения, является стратегически верным, так как способствует появлению молодых и квалифицированных исследователей, хорошо знакомых с основными процессами получения оксидных пленок, вопросами материаловедения ВТСП-лент, и определения их сверхпроводящих характеристик.

Одним из направлений исследований является испытание новых подложечных материалов, новых архитектур буферных слоев, а также различных технологий их нанесения. Естественно, не все попытки оказываются удачными, но определенная свобода научного поиска открыла в итоге путь к правильным решениям. Было обнаружено несколько интересных эффектов, в том числе сильное влияние тонкой прослойки из оксида РЗЭ, предотвращающее рост ВТСП-слоя в неблагоприятной для сверхпроводящего тока  $a$ -ориентации [5]. Подробно изучены процессы образования центров пининга – наночастиц  $BaZrO_3$ ,  $BaCeO_3$ ,  $Ba_2YNbO_6$  и  $R_2O_3$  в эпитаксиальной матрице сверхпроводника, определены токнесущие характеристики таких нанокompозитных пленок во внешнем магнитном поле [6], впервые обнаружены и количественно охарактеризованы напряжения в нановключениях и матрице сверхпроводника [7]. Появляющиеся в мировой литературе публикации последнего времени учитывают эти напряжения в физических моделях, описывающих пининг магнитных вихрей.

В 2011 году Суперокс взял на себя большие обязательства по выполнению контракта от Министерства науки и образования, в том числе по новым направлениям исследований и технологических разработок: получение буферных слоев из растворов и получение слоев ВТСП методом импульсного лазерного нанесения. Технология растворного нанесения развивалась в СуперОксе и раньше [8] и новые обязательства призваны поднять имеющиеся разработки на новый технический уровень. В 2012-м году, с использованием оригинального оборудования и разработанных в компании растворов, на лентах из никель-вольфрамового сплава получены равномерные слои цирконата лантана с высоким текстурным совершенством (Рис.7).

Одновременно начаты работы по освоению технологии IBAD (альтернативной технологии RABiTS) с сопровождающим ее методом растворной планаризации лент поликристаллических (нетекстурированных) нержавеющей сталей. Во всех этих направлениях уже получены заметные успехи, а кадровый состав СуперОкса значительно расширился. Т.о. компания поддерживает исследования, направленные на улучшение технологии ВТСП-проводов и поиски принципиально новых подходов к их изготовлению. Ожидается, что сверхпроводящие ленты, полученные в компании Суперокс с помощью этих технологий, станут доступными потребителям уже в конце 2012г.

В заключение отметим, что очень большое значение в компании придается популяризации (в том числе среди руководящих органов) технологий сверхпроводимости, как будущего электроэнергетики. СуперОкс выступил инициатором и координатором программ развития, объединенных в единую технологическую платформу, к которой на сегодняшний день присоединились многие ведущие организации – разработчики сверхпроводящего электротехнического оборудования. В качестве благотворительной акции, стимулирующей развитие направления, силами сотрудников компании переведена на русский язык, издана и максимально широко распространена (120 библиотек и 200 научно-технических работников) коллективная монография, посвященная разным аспектам технологии ВТСП-лент 2-го поколения [9]. На обновленном сайте компании (<http://www.superox.ru>) регулярно помещаются новости из мира энергетики и сверхпроводимости, даются ссылки на появляющиеся статьи важного

содержания. Кроме того, на сайте действует – и постоянно развивается! – детская страничка, цель которой разъяснить молодому поколению в игровой форме основные вопросы, связанные с энергетикой и сверхпроводимостью.

У нас нет сомнения в том, что СуперОкс в ближайшие годы станет производителем ВТСП-лент второго поколения, заметным на российском и мировом рынках.

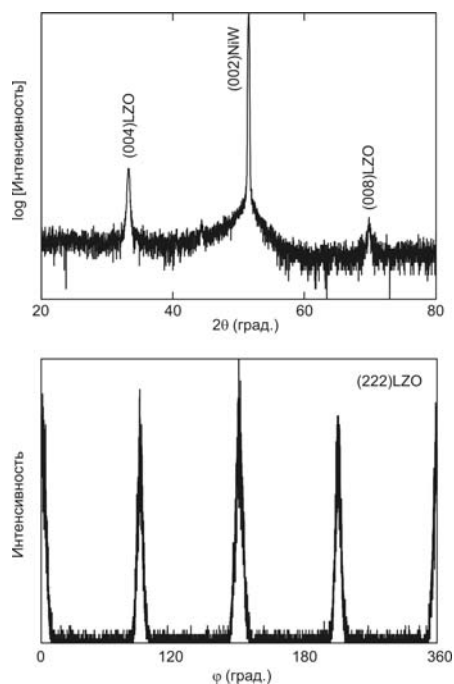


Рис.7. Буферный слой цирконата лантана  $La_2Zr_2O_7/Ni-5at.\%W$ , полученный методом осаждения из раствора в режиме лентопротяжки. Данные исследования методом рентгеновской дифракции свидетельствуют о высоком качестве текстуры слоя

1. Rodionov et al, Phys. Metals Metallogr. 109 (2010) 632.
2. [www.hightempmetals.com](http://www.hightempmetals.com)
3. Lu et al., J Appl Phys; 103: 064908
4. Досовицкий Г.А., Дисс. Канд. Наук, МГУ, 2009.
5. Markelov et al., IEEE Trans. Appl. Supercond. 21 (2011) 3066
6. Boytsova et al., J. Phys.: Conf Ser. 234 (2010) 012008
7. Samoilenkov et al., Supercond. Sci. Technol. 24 (2011) 055003
8. Kuzmina et al., Chem. Mater. 22 (2010) 5803
9. Токонесущие ленты второго поколения на основе высокотемпературных сверхпроводников, ред. пер. А.Р.Кауль, М., ЛКИ, 2009.

С.Самойленков, А.Кауль, А.Кучаев