

Обмен опытом

КОНТРОЛЬ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СЛОЕВ ВТСП-2 С ПОМОЩЬЮ ТЕКСТУРНОЙ ПРИСТАВКИ РЕНТГЕНОВСКОГО ДИФРАКТОМЕТРА «ДИФРЕЙ-401»

Статья поступила 21 августа 2015 г.

Функциональные слои высокотемпературных сверхпроводников 2-го поколения (ВТСП-2), текстуру которых необходимо контролировать в процессе производства, включают последовательно нанесенные на металлическую ленту-подложку буферный YSZ (толщина до 2 мкм), согласующий CeO_2 (0,05 мкм) и сверхпроводящий $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (толщина 1 – 3 мкм) слои.

Контроль остроты текстуры необходим для выявления структурных дефектов, которые в свою очередь влияют на критическую плотность тока j_c сверхпроводника [1]. В оксидных сверхпроводниках типа YBCO ($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$) перенос тока происходит в слоях CuO_2 , поэтому нарушение последовательности и ориентации слоев приводит к снижению величины критического тока. Существующие промышленные образцы ВТСП-2 допускают разориентацию кристаллитов сверхпроводящего слоя до 6° [2].

Наиболее распространенный метод изучения текстуры напыленных тонких мульткристаллических слоев — рентгеноструктурный анализ — не требует специальной подготовки образца. Параметры текстуры оценивают методом определения полюсных фигур на плоских образцах, снимаемых на отражение. Для этого образец закрепляют на столике, который обеспечивает его поворот в плоскости, перпендикулярной падающему рентгеновскому лучу (опция «Качание»), и вращение в этой плоскости по азимуту (опция «Азимут»).

Для определения параметров текстуры функциональных слоев ВТСП-2 разработана автоматизированная текстурная приставка ТПР-1 для настольного дифрактометра «Дифрей-401».

За последние 10 лет дифрактометры серии «Дифрей» (АО «Научные приборы», Россия) зарекомендовали себя как высокоэффективные и экономичные настольные приборы для экспрессного рентгенофазового анализа [3]. Отличительная их особенность — использование линейного или изогнутого газонаполненного высокочувствительного детектора с большим углом одновременной регистрации рентгеновского излучения в сочетании с источником рентгеновского излучения малой мощности.

С помощью ТПР-1 (рис. 1) методом наклона измеряют спектры «на отражение». При этом обычно используют массивные образцы и пленки, толщина которых более $1/\mu$ (массового коэффициента поглощения образца) [4]. Это позволяет при рентгеноструктурном анализе построить значительную часть полюсной фигуры и не учитывать поправки на поглощение лучей при изменении угла наклона.

Как и большинство современных приставок, ТПР-1 полностью автоматизирована и управляется при помощи специального ПО (Diffract Lab). Диапазон азимутальных поворотов в плоскости образца составляет $0 \dots 360^\circ$ (шаг $0,001^\circ$), наклон образца в его плоскости — $-60 \dots 90^\circ$ (шаг $0,0006^\circ$). В табл. 1 приведены сравнительные технические характеристики текстурных приставок различных производителей.

Дифрактометр «Дифрей-401» оснащен автоматизированным устройством перемещения источника рентгеновского излучения (положение от 0 до 60° , шаг $0,0014^\circ$). Регистрирующий прибор — газонаполненная проволочная камера в форме сектора с угловой протяженностью 30° .

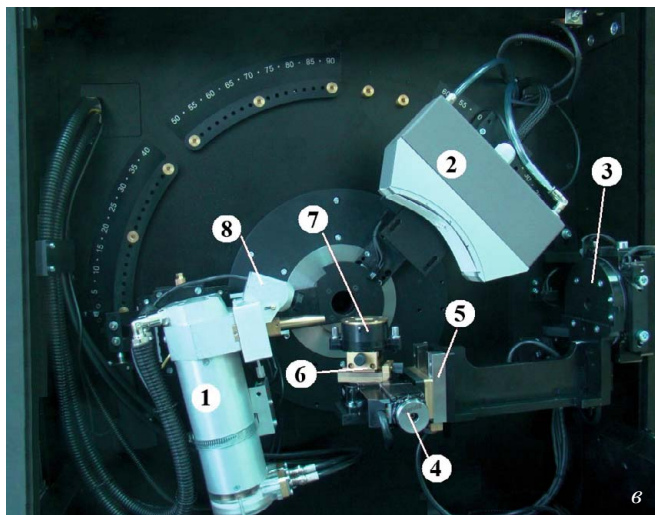
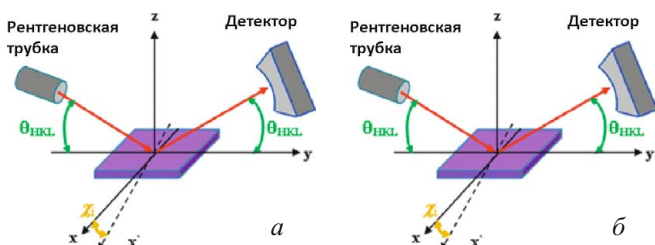


Рис. 1. Схема измерения параметров текстуры при углах наклона образца $\chi = 0^\circ$ (а) и $\chi = 30^\circ$ (б). ТПР-1 (в): 1 — блок рентгеновской трубки; 2 — изогнутый позиционно-чувствительный детектор; 3 и 4 — поворотные платформы «Качание» и «Азимут»; 5 и 6 — перемещение по осям Z и X-Y; 7 — держатель образца; 8 — видекамера

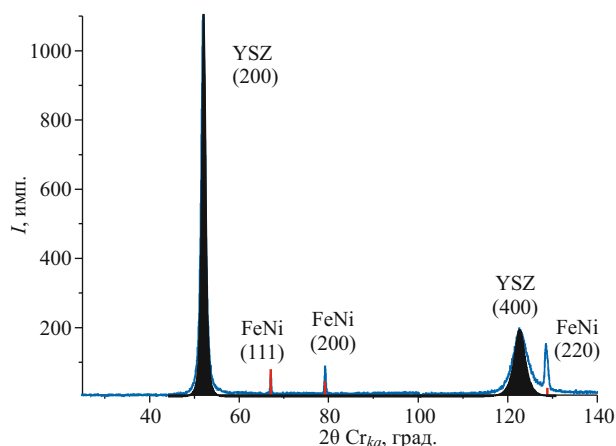


Рис. 2. Обзорная дифрактограмма сверхпроводника YBCO

Результаты, полученные при исследовании функциональных слоев ВТСП-2 с помощью ТПР-1 и Rigaku Smart Lab (Япония), сравнивали между собой. На обоих приборах использовали одну и ту же методику: остроту текстуры определяли по полуширине на половине высоты (ПШПВ) дифракционных пиков, полученных при ω - и ϕ -сканировании от плоскости (111) кристаллов двуокиси циркония, стабилизированной иттрием (YSZ) и осажденной на металлическую ленту-подложку в качестве буферного слоя ВТСП-2 (табл. 2). Образцы размером 4×20 мм представляли собой отрезки металлической ленты-подложки (толщина до 0,1 мм) с буферным слоем YSZ (толщина до 2 мкм).

Биаксиальная текстура YBCO обусловлена упорядоченностью зерен первого буферного (YSZ) и второго (CeO_2) слоев, причем разориентированность от нижнего слоя к верхнему уменьшается. Острота текстуры, определяемая по полуширине пиков, меняется

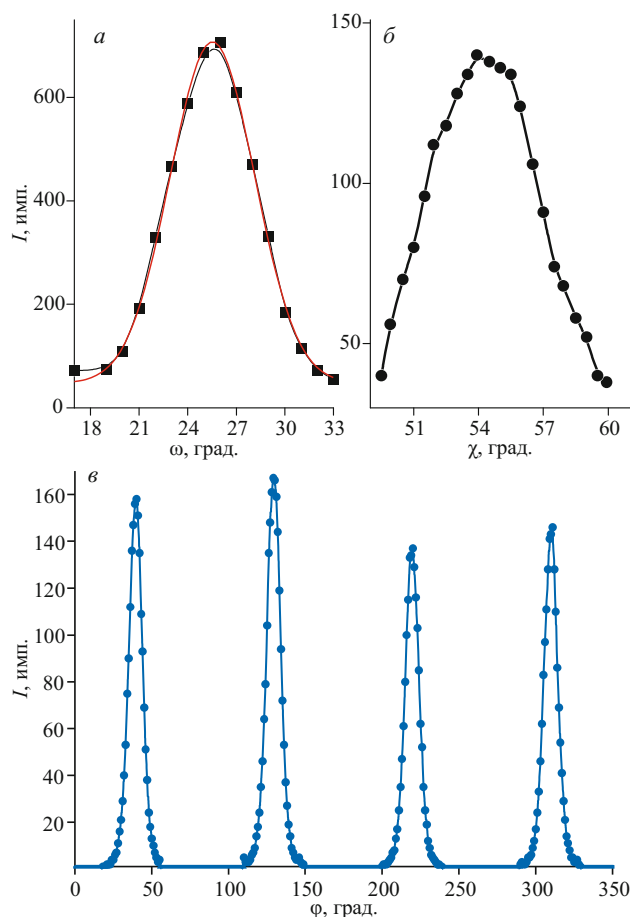


Рис. 3. Сканы рефлекса (111) YSZ: а – ω – ($2\theta_{Cr} = 51,81^\circ$, $d = 2,6219 \text{ \AA}$, диапазон $17 - 33^\circ$, шаг 1° , аппроксимация кривой качания функцией Гаусса), χ – (шаг $0,5^\circ$) и ϕ -сканы (диапазон $0 - 360^\circ$, шаг $0,5^\circ$, $\chi = 54^\circ$)

от $12,4$ (YSZ) до $5,7^\circ$ (YBCO). На рис. 2. приведена обзорная дифрактограмма сверхпроводника YBCO, по-

Таблица 1. Сравнительные характеристики текстурных приставок

Параметр	ТПР-1 «Дифрей-401»	ПТМ «Дрон-7» [3]	Bruker D8 Advance с текстурной приставкой Эйлера	Rigaku Smart Lab с приставкой XRD-Phi-Scan
ϕ -Диапазон	0 ... 360°/0,001°	0 ... 360°/0,5°	0 ... 360°/0,01°	0 ... 360°/0,005°
Угол наклона образца χ	-60 ... 90°/0,0006°	0 ... 70°/0,5°	-5 ... 95°/0,0001°	-5 ... 92°/0,002°
Тип детектора	Газонаполненный позиционно-чувствительный	Сцинтилляционный точечный NaI	Линейный позиционно-чувствительный VANTEC-1	Гибридный полупроводниково-пиксельный HyPix-400
Радиус гониометра (мм)	114	200	200 – 275	185 – 285

Таблица 2. Сравнительные характеристики дифрактометров при анализе остроты текстуры

Операция	Дифрей-401	Rigaku Smart Lab
θ - θ_1 -Скан	Диапазон — 30 – 135°, экспозиция — 5 мин/диапазон	Диапазон — 20 – 80°, экспозиция — 12 мин/диапазон
ω -Скан	Диапазон — 17 – 33° (шаг 1°), скорость — 66°/мин, ПШПВ — 4,69°	Диапазон — 5 – 30° (шаг $0,052^\circ$), скорость — 50°/мин, ПШПВ — 4,83°
ϕ -Скан	Диапазон — 0 – 360° (шаг 1°), скорость — 10°/мин, ПШПВ — 10,60°	Диапазон — 0 – 360° (шаг $0,02^\circ$), скорость — 5°/мин, ПШПВ — 10,64°
Время анализа, мин	26	85

лученная в режиме $\theta - \theta$ -сканирования. Видно, что помимо пиков от верхнего текстурированного буферного слоя (YSZ) толщиной около 1 мкм (зачерненные дифракционные максимумы аппроксимированы функцией Пирсона) присутствуют пики от подложки (FeNi) — ленты из жаропрочной нержавеющей стали.

Приведенные на рис. 3, а, б ω - и χ -сканы образца ленты-подложки с буферным слоем демонстрируют возможности ТПР-1 при технологическом контроле остроты текстуры.

Азимутальным сканированием в плоскости образца буферного слоя (см. рис. 3, в) при фиксированных положениях рентгеновского источника (в максимуме кривой качания), детектора и наклоне текстурной приставки ($\chi = 54^\circ$) можно получить ϕ -скан рефлекса (111) YSZ и рассчитать по полуширинам максимумов остроту текстуры.

По технологическим требованиям допустимая погрешность измерения остроты текстуры составляет $\pm 0,1^\circ$, поэтому полученные на разных дифрактометрах величины ПШПВ дифракционных максимумов сопоставимы. Кроме того, высокая скорость сканирования на ТПР-1 (шаг 1°) не сказалась на точности определения ПШПВ.

Таким образом, проведенное исследование показало, что текстурная приставка ТПР-1 в комплексе с настольным дифрактометром «Дифрей-401» удобна в работе и не уступает по ключевым параметрам западным аналогам. Программные и аппаратные характеристики прибора позволяют получать прецизионные результаты в режиме реального времени, что необходимо в условиях технологического контроля сверхпроводников на различных этапах производственного цикла.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Wu X. D., Foltin S. R., Arendt P. N., et al.** Properties of $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ thick films on flexible buffered metallic substrates / Appl. Phys. Lett. 1995. Vol. 67. P. 2397 – 2400.
2. **Arendt P. N., Foltin S. R., Wu X. D., et al.** Fabrication of biaxially oriented YSZ on polycrystalline substrates / AIP Conf. Proc. Vol. 824. P. 743 – 747.
3. **Стекольников А. А., Максимова Л. Н., Архипов С. Н., Пьянкова Л. А., Сидохин Е. Ф.** Рентгенодифрактометрический комплекс «ДИФРЕЙ-402» для определения криолитового отношения, фторидов кальция и магния в электролитах ВАЗА / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2006. Т. 72. № 9. С. 34 – 36.
4. **Лобанов М. Л., Юровских А. С., Кардонина Н. И., Русаков Г. М.** Методы исследования текстур в материалах: учеб.-метод. пособие. — Екатеринбург: Изд-во урал. ун-та, 2014. — 115 с.
5. **Шамрай В. Ф., Лифшиц В. А., Серебряный В. Н., Грушко О. Е., Гордеев А. С.** Опыт использования дифрактометра ДРОН-7 с приставкой ПТМ для исследования текстур / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2009. Т. 75. № 1. С. 32 – 35.

REFERENCES

1. **Wu X. D., Foltin S. R., Arendt P. N., et al.** Properties of $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ thick films on flexible buffered metallic substrates / Appl. Phys. Lett. 1995. Vol. 67. P. 2397 – 2400.
2. **Arendt P. N., Foltin S. R., Wu X. D., et al.** Fabrication of biaxially oriented YSZ on polycrystalline substrates / AIP Conf. Proc. Vol. 824. P. 743 – 747.
3. **Stekol'shchikov A. A., Maksimova L. N., Arkhipov S. N., P'yan-kova L. A., Sidokhin E. F.** Rentgenodifraktoметрический комплекс «DIFREI-402» dlya opredeleniya kriolitovogo otnosheniya, ftoridov kal'tsiya i magniya v elektrolitakh VAZA [X-ray diffractometer "DIFRAY-402" for determination of cryolite ratio, the concentration of calcium and magnesium fluorides in electrolytes VAZA] / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2006. Vol. 72. N 9. P. 34 – 36 [in Russian].
4. **Lobanov M. L., Yurovskikh A. S., Kardonina N. I., Rusakov G. M.** Metody issledovaniya tekstur v materialakh: ucheb.-metod. posobie [The research methods of textures in materials]. — Yekaterinburg: Izd. Ural. Univ., 2014. — 115 p. [in Russian].
5. **Shamrai V. F., Lifshits V. A., Serebryanyi V. N., Grushko O. E., Gordeev A. S.** Opyt ispol'zovaniya difraktometra DRON-7 s pristavkoi PGTM dlya issledovaniya tekstur [The experience of using a DRON-7 diffractometer with the attachment PGTM for texture analysis] / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2009. Vol. 75. N 1. P. 32 – 35 [in Russian].

© Л. А. Пьянкова¹, В. А. Елохин¹, С. Н. Архипов¹, А. А. Комиссаров¹, А. А. Авдиенко², О. В. Парфиров³, С. Е. Кривицкий³

¹ АО «Научные приборы», Санкт-Петербург, Россия; e-mail: difray@sinstr.ru

² АО «Русский сверхпроводник», Москва, Россия; e-mail: AAAvdienko@rosatom.ru

³ НИИ технической физики и автоматизации, Москва, Россия