

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ НАУКОВИЙ ЦЕНТР
«ХАРКІВСЬКИЙ ФІЗИКО–ТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ»

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ НАУКОВИЙ ЦЕНТР
«ХАРКІВСЬКИЙ ФІЗИКО–ТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ»

Кваліфікаційна наукова праця
на правах рукопису



Сунгуров Марат Сергійович

УДК 669.017:539.16

ДИСЕРТАЦІЯ
ФІЗИЧНІ ОСНОВИ СТВОРЕННЯ ТЕКСТУРОВАНИХ ПІДКЛАДОК
НА БАЗІ ПАРАМАГНІТНИХ СПЛАВІВ NI-W ДЛЯ
ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНИХ НАДПРОВІДНИКІВ ДРУГОГО
ПОКОЛІННЯ

01.04.07 - фізика твердого тіла

Природничі науки

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

Науковий керівник: **Фінкель Віталій Олександрович**, доктор фізико-математичних наук, професор

Харків – 2019

АНОТАЦІЯ

Сунгуров М.С. Фізичні основи створення текстурованих підкладок на базі парамагнітних сплавів Ni-W для високотемпературних надпровідників другого покоління. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 – фізика твердого тіла – Національний Науковий Центр «Харківський фізико-технічний інститут» Національної Академії Наук України. – Національний Науковий Центр «Харківський фізико-технічний інститут» Національної Академії Наук України. – Харків, 2019.

Стратегія створення довгомірних стрічкових високотемпературних надпровідників другого покоління може бути розвинута на підставі 1) дослідження структури, електрофізичних, магнітних та інших властивостей сплавів системи Ni-W; 2) дослідження впливу хімічного складу, умов механічної та термічної обробки на структуру і властивості стрічки зі сплавів $Ni_{(1-x)}W_x$; 3) встановлення природи та механізмів процесів фазо- і текстуротворення, що протікають на межі розділу «стрічка-підкладка – буферне покриття».

Враховуючи вищесказане, в роботі були досліджені фазова діаграма та електрофізичні властивості сплавів Ni-W у широкому діапазоні температур; оптимізовано методи синтезу сплавів $Ni_{(1-x)}W_x$ у широкому діапазоні концентрацій x та умови механічної і термічної обробки стрічок на їх основі; розроблено схему отримання підложок на основі гцк сплавів $Ni_{(1-x)}W_x$ з TiN покриттям; досліджено умови впливу тиску азота P_{N_2} при випаровуванні титану та часу осадження покриття на кристалічну структуру й процеси фазо- і текстуротворення в обох компонентах тонкошарової системи $Ni_{(1-x)}W_x / TiN$; розроблено та експериментально реалізовано алгоритми дослідження текстури та напруженого стану в двошарових композиціях $Ni_{(1-x)}W_x / TiN$.

Внаслідок проведених досліджень за темою дисертаційної роботи одержані наступні наукові результати:

1. Розроблено та експериментально реалізовано алгоритм дослідження електрофізичних властивостей двокомпонентних сплавів, заснований на безперервній зміні одного з параметрів експерименту - температури, дискретній зміні другого параметра - складу сплавів, постійному значенні третього параметра - густини вимірювального струму та подальшому перетворенні результатів вимірювань за схемою «політерма \rightarrow ізотерма». Вперше виявлений новий перколяційний ефект - ефект впливу температури на кінетику процесу протікання електричного струму в двофазній суміші ГЦК $Ni_{(1-x)}W_x$ + ОЦК $Ni_{(1-x)}W_x$.

2. Розвинуто нові алгоритми дослідження текстури та напруженого стану в одно- ($Ni-W$) та двошарових ($Ni-W / TiN$) стрічках, що забезпечують можливість вивчення анізотропних ефектів в 3- і 2 вимірному просторі. Встановлено, що в двошарових системах $Ni_{(1-x)}W_x / TiN$ ступінь досконалості текстури шарів нітриду титану істотно перевищує ступінь досконалості текстур металевих підкладок.

3. Виявлено новий рентгенооптичний ефект аномального посилення інтенсивності дифракційних ліній підкладки з гцк парамагнітного сплаву $Ni_{0.905}W_{0.095}$ при збільшенні товщини покриття TiN , наявність якого вказує на протікання процесів контр-епітаксії - корельованого текстуротворення в обох компонентах двошарової стрічкової системи $Ni_{0.905}W_{0.095} / TiN$.

4. На основі порівняльного вивчення структури тонкошарових композицій «феромагнітний сплав $Ni_{0.95}W_{0.05}$ / буферний шар TiN » та «парамагнітний сплав $Ni_{0.905}W_{0.095}$ / буферний шар TiN » вперше встановлено, що рушійною силою процесів формування кубічної текстури в обох компонентах двошарової системи $Ni_{(1-x)}W_x / TiN$ є перерозподіл рівня напруженого стану по обидва боки міжфазної межі.

5. На підставі фундаментальних досліджень кристалічної структури, електрофізичних, магнітних та інших властивостей ГЦК сплавів $Ni_{(1-x)}W_x$ і

стрічкових двошарових композицій $Ni_{(1-x)}W_x / TiN$ розроблена стратегія створення біаксіально текстурованих підкладок для високотемпературних надпровідників другого покоління 2G HTS з високою струмоносівною здатністю.

Основні наукові результати роботи можуть бути використані для подальшого розвитку фізичних основ створення підкладок для високотемпературних надпровідників другого покоління з високою струмонесною здатністю. Крім того, практичне значення отриманих результатів полягає у розвитку нового алгоритму дослідження електрофізичних і магнітних властивостей матеріалів у широкому діапазоні температур, що забезпечує велику точність та достовірність, та базується на використанні кількох типів даних (неперервних, дискретних, та незмінних); а також розвитку та вдосконалення методів вивчення текстури та внутрішніх напружень матеріалів за допомогою рентгеноструктурного аналізу, зокрема у тонких двошарових композиціях «підкладка – покриття».

За темою дисертації здобувачем у співавторстві опубліковано 21 наукову працю. Серед них 10 статей у вітчизняних та міжнародних наукових журналах та 11 тез доповідей на міжнародних наукових конференціях.

Дисертаційна робота складається з анотацій, переліку умовних позначень і скорочень, вступу, 5 розділів, висновків, переліку використаних літературних джерел та одного додатку. Обсяг дисертації складає 162 сторінки. Робота ілюстрована 60 рисунками та 7 таблицями. Список використаних джерел, викладений на 22 сторінках, містить 181 бібліографічних найменувань.

Ключові слова: сплави $Ni_{(1-x)}W_x$, нітрид титану, металеві стрічки, двошарові системи $Ni_{(1-x)}W_x / TiN$, електрофізичні властивості, магнітні властивості, текстура, міжфазні напруження, низькі температури, 2G HTS.

Список наукових праць у яких опубліковано **основні результати роботи:**

1. V.A. Finkel, A.M. Bovda, V.V. Derevyanko, V.M. Khoroshikh, S.A. Leonov, M.S. Sungurov, T.V. Sukhareva, Yu.N. Shakhov. Researches and developments on production of Ni – W alloy based substrates for second generation high-temperature superconductors // *Functional Materials*. 2012. V. 19. № 1. P. 109 – 115.
2. V.A. Finkel, V.V. Derevyanko, M.S. Sungurov, T.V. Sukhareva, Yu.N. Shakhov. Production of textured ribbons based on paramagnetic Ni-W alloys // *Functional Materials*. 2013. V. 20. №1. P. 103 - 109.
3. M.S.Sunhurov, S.A.Leonov, T.V.Sukhareva, V.V.Derevyanko, V.A.Finkel, Yu.N.Shakhov. Research on processes of texture formation in "NiW substrate and TiN coating" system and creation of the new type textured paramagnetic substrates for HTS based on $YBa_2Cu_3O_7$ // *Functional Materials*. 2017. V. 24. № 1. P. 63 – 67.
4. M.S.Sunhurov, S.A.Leonov, T.V.Sukhareva, V.V.Derevyanko, V.A.Finkel, Yu.N.Shakhov. Structural aspects of the phase and texture formation processes in thin-layer Ni-W/TiN systems which are perspective for creating high-temperature superconductors of the second generation // *Functional Materials*. 2017. V. 24. № 3. P. 353 – 359.
5. V.V. Derevyanko, M.S. Sunhurov, T.V. Sukhareva, V.A. Finkel, Yu.N. Shakhov Crystal structure and electrical resistance of Ni-W alloys // *Functional Materials*. 2018. V. 25. No. 1. P. 48 – 53.
6. M.S. Sungurov, T.V. Sukhareva, V.A. Finkel. Mechanisms of texture formation in thin-film systems « $Ni_{1-x}W_x / TiN$ » // *Functional Materials*. 2018. V. 25. № 3. P. 1 – 8.
7. M.S. Sungurov, V.A. Finkel. Texturing in a Ni–W / TiN Thin-Film System // *Technical Physics*. 2018. V. 63. №. 8. P. 1182–1188.
8. V.V. Derevyanko, M. S. Sungurov, T. V. Sukhareva, V. A. Finkel. Phase transitions in a MgB_2 granular BCS superconductor in weak magnetic fields // *Physics of the Solid State*. 2017. V. 59. №. 2. P. 229 – 235.

9. V.V. Derevyanko, M.S. Sungurov, T.V. Suchreva, V.A. Finkel, Yu.N. Shakhov. Effect of the Composition and the Crystal Structure on the Electrophysical Properties of the $Ni_{1-x}W_x$ System at Low Temperatures // Physics of the Solid State. 2018. V. 60. № 10. P. 1930–1934.

10. M. S. Sungurov. Substrates with a cubic texture based on paramagnetic Ni-W alloy ribbons with thin TiN coating for second-generation high-temperature superconductors // Technical Physics Letters. 2014. V. 40. № 9. P. 797 – 800.

Список публікацій, які засвідчують **апробацію** матеріалів дисертації:

11. V. V. Derevyanko, V. A. Finkel, T. V. Sukhareva, M. S. Sunhurov. Evolution of vortex structure of two-level granular high temperature superconductor $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ under influence of temperature, magnetic field, and transport current // IEEE Xplore Digital Library. 2017 IEEE International Young Scientists Forum on Applied Physics and Engineering (YSF). 2017. P. 171 – 174 (доповідач).

12. M. S. Sunhurov, T. V. Sukhareva, V. A. Finkel. Investigations and developments of the new type strongly textured paramagnetic Ni-W substrates with buffer coating TiN for creating the second generation high temperature superconductors // IEEE Xplore Digital Library. 2016 II International Young Scientists Forum on Applied Physics and Engineering (YSF). 2016. P. 96-99 (доповідач).

13. M. S. Sunhurov, V. V. Derevyanko, T. V. Sukhareva, V. A. Finkel. Phase transitions for MgB_2 granular BCS - superconductor in weak magnetic fields // IEEE Xplore Digital Library. 2016 II International Young Scientists Forum on Applied Physics and Engineering (YSF). 2016. P. 92-95 (доповідач).

14. M.S. Sunhurov, T.V. Sukhareva, V.A. Finkel. Investigation of crystal structure and electrophysical properties of Ni-W alloys: Percolation processes // IEEE Xplore Digital Library. 2017 IEEE International Young Scientists Forum on Applied Physics and Engineering (YSF). 2017. P. 167 – 170 (доповідач).

15. М.С. Сунгуров. Текстурированные подложки для нанесения ВТСП покрытий // 2 Міжнародна конференція «Високочисті матеріали: отримання, застосування, властивості» (17 – 20 вересня 2013 р). Харків.: матеріали доп. / Харків, 2013. С. 56 (доповідач).

16. М. С. Сунгуров. Природа и механизмы формирования текстуры в тонкослойной двухкомпонентной системе «NiW / TiN» // XII Міжнародна наукова конференція «Фізичні явища у твердих тілах» (1 – 4 грудня 2015 р). Харків.: матеріали доп. / Харків, 2015. С. 168 (доповідач).

17. М. С. Сунгуров. Дослідження процесів отримання текстурованих підложок для створення високотемпературних надпровідників другого покоління (2G HTS) // 9-та Міжнародна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених «Перспективні технології на основі новітніх фізико-матеріалознавчих досліджень та комп'ютерного конструювання матеріалів» (14 – 15 квітня 2016 р.) Київ.: матеріали доп. / Київ, 2016. С. 78 (заочно).

18. А.М. Бовда, В.В. Деревянко, С.А. Леонов, М.С. Сунгуров, Т.В. Сухарева, В.А. Финкель, В.М. Хороших, Ю.Н. Шахов. Подложки на основе сплавов Ni–W для получения ВТСП-проводников второго поколения // 1 Міжнародна конференція «Високочисті матеріали: отримання, застосування, властивості» (15 – 18 вересня 2011 р). Харків.: матеріали доп. / Харків, 2011. С. 51 (доповідач).

19. В.В. Деревянко, С.А. Леонов, М.С. Сунгуров, Т.В. Сухарева, В.А. Финкель, Ю.Н. Шахов. Получение текстурированной ленты из парамагнитных сплавов Ni-W с высоким содержанием вольфрама для создания высокотемпературных сверхпроводников второго поколения // XX Internatioa conference on physics of radiation phenomena and radiation material science / Международная конференция по физике радиационных явлений и радиационному материаловедению (10 — 15 сентября, 2011 г). Алушта, Крым.: труды конф. / Алушта, 2011. С. 300 — 301 (доповідач).

20. В.В. Деревянко, М.С. Сунгуров, Т.В. Сухарева, В.А. Финкель, Ю.Н. Шахов. Структура и электрофизические свойства сплавов $Ni_{(1-x)}W_x$ // 5

Міжнародна конференція «Високочисті матеріали: отримання, застосування, властивості» (10 – 13 вересня 2019 р). Харків.: матеріали доп. / Харків, 2019. С. 103 — 104 (доповідач).

21. В.В. Дервянко, М.С. Сунгуров, Т.В. Сухарева, В.А. Финкель, Ю.Н. Шахов. Получение и исследование подложек для ВТСП второго поколения (2G HTS) // 5 Міжнародна конференція «Високочисті матеріали: отримання, застосування, властивості» (10 – 13 вересня 2019 р). Харків.: матеріали доп. / Харків, 2019. С. 105 — 106 (доповідач).

ABSTRACT

Sungurov M. S. "The physical basis for the creation of textured substrates based on paramagnetic alloys Ni-W for the second generation high temperature superconductors". – Qualification scientific paper, manuscript.

Thesis for the scientific degree of candidate of physical and mathematical sciences (Ph.D.) by specialty 01.04.07 - solid state physics. – National Science Center "Kharkov Institute of Physics and Technology" NAS of Ukraine. – National Science Center "Kharkov Institute of Physics and Technology" NAS of Ukraine. – Kharkiv, 2019.

The important scientific problem is solved in the thesis – investigation of the fundamental properties of $\text{Ni}_{(1-x)}\text{W}_x$ alloys and the development on this basis the principles to creating the textured substrates based on Ni-W alloys with paramagnetic structure for the second generation high-temperature superconductors.

The strategy of creating elongated ribbon-type substrates can be developed due to study of the structure, electrophysical, magnetic and other properties of Ni-W system; investigation of the influence of the chemical composition, the conditions of mechanical and thermal treatment on the structure and properties of $\text{Ni}_{(1-x)}\text{W}_x$ tapes; the establishment of the nature and mechanisms of the processes of phase and texture formation, proceeding at the boundary of the interface "substrate – buffer coating".

The newest methods for investigating the fundamental physical properties of multilayer and multicomponent materials based on the combination of diffraction and absorption spectroscopy in a single experiment and low temperature resistometry using three types of data are developed.

Based on the research of the crystal structure and the electrophysical properties of $\text{Ni}_{(1-x)}\text{W}_x$ alloys in the wide range of concentrations ($x = 0 - 0.5$) and temperatures (50 – 270 K), the main mechanisms of the flow of electric current in

eutectic mixture of crystallites with an FCC and BCC crystal structures are established. At relatively high temperatures at concentrations of tungsten below the value corresponding to the percolation threshold, electric current flows exclusively through the grains of the FCC phase with an increased specific electrical resistance. When the percolation threshold is reached the electric charge transfer occurs mainly through continuous channels formed by Ni-W grains with BCC structure of lower resistance. The effect of temperature on the percolation mechanism of electric current flow in a two-phase system FCC Ni-W + BCC Ni-W is found and developed the insights about its nature. When the temperature decreases, on the one hand, the resistance of the FCC phase decreases, on the other hand, the percolation channels of current flow expand, i.e. the contribution of the BCC phase to the total electrical conductivity of alloys increases significantly.

The following factors have been shown to influence the crystalline structure and morphology of the two-layer $\text{Ni}_{(1-x)}\text{W}_x / \text{TiN}$ system: the chemical composition, magnetic state, and the stacking fault energy.

It is shown that the X-ray diffraction and absorption spectra for the $\text{Ni}_{(1-x)}\text{W}_x / \text{TiN}$ systems based on ferromagnetic $\text{Ni}_{0.95}\text{W}_{0.05}$ and paramagnetic $\text{Ni}_{0.905}\text{W}_{0.095}$ alloys have fundamentally different behavior. It is shown that the dynamics of the change in the character of the diffraction pattern in the $\text{Ni}_{0.95}\text{W}_{0.05} / \text{TiN}$ system which possesses stable cubic texture are almost completely determined by the absorption processes of characteristic X-rays, while the morphology of the system naturally does not change.

In the $\text{Ni}_{0.905}\text{W}_{0.095} / \text{TiN}$ system, for the first time were observed the anomalous X-ray optical effect – an increase in the intensity of the diffraction lines of the substrate with growth of the coating thickness; and the effect of counter epitaxy — the correlated formation of a cubic texture of (100) [001] type in both components of a two-layer composition. It is established that the process of structural adjustment takes place in a very narrow range of coating thickness TiN ($\Delta h_{\text{TiN}} = 0 - 1 \mu\text{m}$).

The nature and mechanisms of the detected effects are established. The driving force of the process associated with changes in the morphology of the system $\text{Ni}_{0.905}\text{W}_{0.095}$ / TiN that is the reorientation of the crystallites in the laboratory coordinate system are strains arising at the interface between materials with different values of the parameters of the crystal lattices.

Key words: alloys $\text{Ni}_{(1-x)}\text{W}_x$, titanium nitride, two-layer systems $\text{Ni}_{(1-x)}\text{W}_x$ / TiN, electrophysical properties, texture, metal tapes, buffer layers, interphase stresses, low temperatures, magnetic properties, 2G HTS.

ЗМІСТ

	Стор.
СПИСОК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ ТА СКОРОЧЕНЬ.....	16
ВСТУП.....	18
РОЗДІЛ 1. НОВІТНІ НАДПРОВІДНІ МАТЕРІАЛИ	
(ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ)	25
1.1 Архітектура високотемпературних надпровідників другого покоління (2G HTS).....	25
1.1.1 Шляхи реалізації архітектури 2G HTS.....	30
1.1.2 Підкладки для 2G HTS надпровідників.....	32
1.2 Структура та властивості сплавів Ni-W.....	36
1.2.1 Фазова діаграма системи Ni-W.....	36
1.2.2 Магнітні властивості гцк сплавів Ni-W.....	38
1.2.3 Енергія дефектів упаковки та текстура сплавів Ni-W з гцк структурою	38
1.3 Синтез та властивості буферних покриттів на основі нітриду титану TiN.....	41
1.3.1. Методи осаждения покриттів TiN.....	41
1.3.2 Фазова діаграма, склад, та мікроструктура тонких плівок TiN.....	44
1.3.3 Електричні властивості TiN.....	46
1.4 Висновки до літературного огляду	47
РОЗДІЛ 2. ОБ'ЄКТИ ДОСЛІДЖЕННЯ ТА МЕТОДИ ПРОВЕДЕННЯ ЕКСПЕРИМЕНТІВ.....	49
2.1 Отримання матеріалів для проведення досліджень.....	49
2.1.1 Синтез сплавів $Ni_{(1-x)}W_x$ ($0 < x < 0.5$).....	50
2.1.2 Отримання і обробка стрічки зі сплавів $Ni_{(1-x)}W_x$	56
2.1.3 Нанесення тонких шарів нітриду титану на стрічки зі сплавів $Ni_{(1-x)}W_x$ з різною магнітною структурою.....	59

2.2	Методи дослідження	61
2.2.1	Рентгенографія	62
2.2.1.1	Рентгеноструктурний аналіз.....	62
2.2.1.2	Розробка методичних аспектів дослідження внутрішніх напружень у двошарових системах «підкладка - покриття»...	64
2.2.1.3	Рентгеноабсорбційна спектроскопія.....	66
2.2.2	Апаратура і методика для вивчення резистивних властивостей сплавів $Ni_{(1-x)}W_x$ при низьких температурах.....	68
2.2.2.1	Загальна схема програмно-вимірювального комплексу(ПВК)	68
2.2.2.2	Програмне забезпечення для ПВК.....	69
2.2.3	Вимірювання комплексної магнітної сприйнятливості сплавів $Ni_{(1-x)}W_x$ різного складу.....	70
2.4	Висновки до розділу 2.....	71
РОЗДІЛ 3. ДОСЛІДЖЕННЯ КРИСТАЛІЧНОЇ СТРУКТУРИ, ЕЛЕКТРОФІЗИЧНИХ І МАГНІТНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ СПЛАВІВ $Ni_{(1-x)}W_x$.....		
		72
3.1	Рентгеноструктурний аналіз сплавів $Ni_{(1-x)}W_x$	72
3.2	Електрофізичні властивості сплавів $Ni_{(1-x)}W_x$	76
3.3	Вимірювання комплексної магнітної сприйнятливості сплавів $Ni_{(1-x)}W_x$	78
3.4	Обговорення результатів.....	80
3.4.1	Природа і механізми процесів перебудови кристалічної структури сплавів $Ni_{(1-x)}W_x$	81
3.4.2	Природа і механізми впливу хімічного і фазового складу на процеси перенесення електричного заряду в сплавах системи $Ni-W$	82
3.4.2.1	Зв'язок зміни структурних та електрофізичних властивостей в одно- та двофазних сплавах $Ni_{(1-x)}W_x$	82

3.4.2.2	Вплив магнітної структури на залишковий електричний опір в одно- та двофазних сплавах $Ni_{(1-x)}W_x$	83
3.4.3	Природа і механізми впливу температури на процеси перенесення електричного заряду в сплавах Ni-W.....	84
3.4.3.1	Розробка алгоритму перетворення даних резистивних вимірювань.....	85
3.4.3.2	Обробка і аналіз експериментальних даних.....	85
3.5	Висновки до розділу 3.....	88
РОЗДІЛ 4. ЕВОЛЮЦІЯ КРИСТАЛІЧНОЇ СТРУКТУРИ СТРИЧОК НА ОСНОВІ ГЦК СПЛАВІВ $Ni_{(1-x)}W_x$ У ПРОЦЕСІ ЇХ ОТРИМАННЯ, МЕХАНІЧНОЇ ТА ТЕРМІЧНОЇ ОБРОБКИ.....		90
4.1	Вивчення динаміки еволюції текстури деформації стрічок при зміні хімічного складу і умов механічної обробки сплавів $Ni_{(1-x)}W_x$	91
4.2	Вивчення динаміки еволюції текстури рекристалізації при зміні хімічного складу сплавів $Ni_{(1-x)}W_x$	93
4.3	Порівняльний аналіз динаміки зміни структури стрічки з ГЦК парамагнітного сплаву Ni-W одержаної згідно з різними сценаріями механічної та термічної обробки	96
4.4	Обговорення результатів.....	99
4.4.1	Розвиток методів аналізу «сильних» текстур в ГЦК сплавах Ni-W (алгоритми і їх реалізація).....	100
4.4.1.1	Метод кривих гойдання.....	101
4.4.1.2	Метод кругових діаграм.....	101
4.4.2	Вивчення та аналіз текстури в стрічках із сплавів $Ni_{(1-x)}W_x$ різного складу.....	102
4.5	Висновки до розділу 4.....	106

РОЗДІЛ 5. ПРИРОДА І МЕХАНІЗМИ ПРОЦЕСІВ**ТЕКСТУРОУТВОРЕННЯ В ТОНКОШАРОВИХ СИСТЕМАХ**

		107
Ni_(1-x)W_x / TiN		
5.1	Еволюція структури композиції Ni-W / TiN при зміні умов формування двошарової системи.....	109
5.1.1	Вплив тиску азоту при випаровуванні титану на структурні особливості обох компонентів системи Ni _{0.905} W _{0.095} / TiN.....	109
5.1.2	Вплив часу осадження TiN на структурні особливості обох компонентів двошарових систем Ni _{0.95} W _{0.05} / TiN та Ni _{0.905} W _{0.095} / TiN.....	113
5.2	Процеси розсіювання та поглинення рентгенівського випромінювання в тонкошаровій системі Ni _(1-x) W _x / TiN.....	116
5.2.1	Алгоритм дослідження.....	116
5.2.2	Аналіз кривих θ -2 θ сканування.....	118
5.3	Текстура та напруження в тонкошарових системах Ni _{0.95} W _{0.05} / TiN і Ni _{0.905} W _{0.095} / TiN.....	124
5.3.1	Текстурний аналіз двошарових систем Ni _(1-x) W _x / TiN.....	124
5.3.1.1	Криві гойдання двошарових систем Ni _(1-x) W _x / TiN.....	124
5.3.1.2	Кругові діаграми двошарових систем Ni _(1-x) W _x / TiN.....	126
5.3.2	Напружений стан в двошарових системах Ni _(1-x) W _x / TiN.....	128
5.3.1.2	Експериментальне вивчення напружень в системах Ni _{0.95} W _{0.05} / TiN і Ni _{0.905} W _{0.095} / TiN.....	128
5.4	Обговорення результатів	132
5.5	Висновки до розділу 5.....	134
ВИСНОВКИ		135
ПЕРЕЛІК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ		137
ДОДАТОК А. СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ...		159

СПИСОК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ ТА СКОРОЧЕНЬ

- ВТНП – високотемпературний надпровідник
- 2G HTS – високотемпературні надпровідники другого покоління
- ГЦК – гранецетрована кубічна кристалічна гратка
- ОЦК – об’ємноцентрована кубічна гратка
- RD – напрям прокатки
- TD – поперечний напрям
- 2θ – кут дифракції
- φ – азимутальний кут повороту навколо нормалі до площини зразка
- ψ – зенітний кут нахилу зразка відносно осі гоніометра
- T_C – ферромагнітна температура Кюрі
- T_c – критична температура
- j_c – критична щільність транспортного струму
- j_t – щільність транспортного струму
- ρ – питомий електричний опір
- RRR – залишковий питомий опір
- d – макроскопічна щільність
- h – товщина шару
- τ_{TiN} – час осаження TiN
- $p(N_2)$ – тиск парів азоту
- σ_b – межа міцності
- σ_f – межа плинності
- k_{TiN} – лнійний коефіцієнт поглинання рентгенівського випромінювання у шарах TiN
- I_{hkl} – інтенсивність дифракційної лінії з відповідними індексами Міллера
- χ'' – уявна частина комплексної магнітної сприйнятливості речовини
- χ^2 – статистичний критерій перевірки деякої гіпотези
- E_{sf} – енергія дефектів упаковки
- YBCO – високотемпературний надпровідник $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$

Σ — сумарний рівень питомого електричного опору

Face - “лицьовий” бік підкладки для нанесення покриття вакуумно-дуговим методом

Back - “тіньовий” бік підкладки для нанесення покриття вакуумно-дуговим методом, тобто такий, що знаходиться поза прямою видимістю катодного пучка

ВСТУП

Актуальність теми. За більш ніж тридцять років, що минули з часу відкриття явища високотемпературної надпровідності, практично не вирішеними залишаються дві проблеми першорядної важливості: *фундаментальна* – встановлення природи фізичного явища та *прикладна* – створення технічних надпровідників для потужнострумової техніки на основі високотемпературних надпровідних (ВТНП) матеріалів.

Для успішного функціонування таких енергетичних пристроїв, як лінії електропередач, обертальні електричні машини, та ін., необхідно суттєвим чином знизити рівень енергетичних втрат, що виникають у процесі протікання електричного струму, за рахунок використання новітніх ВТНП матеріалів на основі сполуки $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, котрі працюють при температурі рідкого азоту ($T = 77.4 \text{ K}$).

На даний час найбільш актуальною проблемою у даній області досліджень є пошук оптимальної «архітектури» високотемпературних надпровідників другого покоління (2G HTS). Загалом композиція 2G HTS складається з трьох основних елементів, точно орієнтованих між собою, а саме: металеві стрічки-підкладки, системи буферних шарів, квазімонокристалічної плівки надпровідника.

Для забезпечення високої струмонесучої спроможності на рівні $j_c = 10^5 - 10^6 \text{ A/cm}^2$ (у нульовому магнітному полі) підкладка повинна мати досконалу кубічну текстуру типу $\langle 100 \rangle (001)$, для забезпечення епітаксійного росту плівки ВТНП; знаходитися у парамагнітному стані для зниження рівня феромагнітних втрат при протіканні змінного транспортного струму; мати високий рівень міцності для протидії деформаціям, що виникають під впливом пондеромоторних сил.

Стратегія створення стрічкових підкладок може бути розвинута на підставі дослідження кристалічної структури, електрофізичних, магнітних та інших властивостей сплавів системи Ni-W, що посідають центральне місце в будові 2G HTS; дослідження впливу хімічного складу, умов механічної і

термічної обробки сплавів $Ni_{(1-x)}W_x$ на структуру та властивості стрічок на їх основі; глибокого вивчення та встановлення природи і механізмів процесів фазо- й текстуроутворення, котрі протікають на межі розділу в системі типу «підкладка – покриття».

Таким чином, усе вище сказане дає загальне уявлення про основні проблеми, розглянуті в дисертаційній роботі, і свідчить про **актуальність** та **важливість** даного напрямку досліджень в області сучасної фізики твердого тіла як у фундаментальному, так і в прикладному аспектах.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота виконана у Національному науковому центрі «Харківський фізико-технічний інститут» НАН України. Тема дисертації пов'язана з наступними програмами досліджень і проектів, у виконанні яких автор приймав безпосередню участь у якості виконавця: «Фундаментальні дослідження структури, електронних, магнітних і пружних властивостей металевих, оксидних та напівпровідних матеріалів з особливими фізичними характеристиками, що необхідні для створення нових приладів та систем ядерної фізики, атомної й термоядерної енергетики та інших галузей сучасної техніки» (2006 – 2010 рр., № держреєстрації 080906UP0010), «Фундаментальні дослідження структури та фізичних властивостей надпровідних, магнітних і напівпровідних матеріалів, що перспективні для створення нових приладів та систем атомної енергетики, зокрема для транспортування, перетворення та накопичування енергії АЕС України» (2011 – 2015 рр., № держреєстрації 0111U009717), «Фундаментальні наукові дослідження зі створення конструкційних та функціональних матеріалів з керованою структурою на основі чистих та надчистих металів (Zr, Hf, Be, Mg, Nb, Cd, Zn, Ag, Te, РЗМ та ін.) з властивостями, що забезпечують сталий розвиток та конкурентоспроможність ядерної енергетики та інших галузей економіки України» (2016 – 2020 рр., № держреєстрації № 0116U006366), проект УНТЦ «Нанотехнологія новітньої генерації ВТНП покритих провідників (BNL-T2-368-UA)» (2010 – 2012 рр., STCU Project № P424).

Окрім того, роботу було підтримано стипендією Президії НАН України за наукові роботи молодих вчених в області фізики (2017 – 2019 рр.).

Мета та завдання дослідження. Метою роботи є встановлення природи та механізмів процесів еволюції кристалічної структури та фундаментальних фізичних властивостей сплавів $Ni_{(1-x)}W_x$ і розробка фізичних основ створення парамагнітних підкладок з кубічною текстурою для високотемпературних надпровідників другого покоління з високою струмонесучою здатністю.

Для досягнення поставленої мети в дисертаційній роботі вирішувалися **наступні завдання:**

1. Вдосконалення методів синтезу (очищення вихідних компонентів сплаву від домішок, оптимізація хімічного складу, умов механічної і термічної обробки) та атестація сплавів $Ni_{(1-x)}W_x$ отриманих у широкому діапазоні концентрацій x .

2. Вивчення фазової діаграми й електрофізичних властивостей сплавів $Ni_{(1-x)}W_x$ у широкому діапазоні температур і концентрацій.

3. Розробка та вдосконалення методів отримання (холодна прокатка) та атестація стрічок на основі сплавів $Ni_{(1-x)}W_x$ різного складу.

4. Встановлення природи впливу «геометрії нанесення» (мається на увазі осадження покриття на лицевий та тіньовий, тобто той, що знаходиться поза зоною прямої видимості катодної плями, боки підкладки), тиску азоту P_{N_2} та часу осадження покриття на кристалічну структуру і процеси фазо- та текстуроутворення в обох компонентах системи $Ni_{(1-x)}W_x / TiN$.

5. Розробка стратегії вивчення процесів еволюції структури в двошарових системах $Ni_{(1-x)}W_x / TiN$ на основі поєднання в єдиному експерименті методів абсорбційної і дифракційної спектроскопії.

Об'єкти дослідження: сплави $Ni_{(1-x)}W_x$ різного складу ($0 \leq x \leq 0.5$), тонкі стрічки зі сплавів $Ni_{(1-x)}W_x$, і двошарові композиції $Ni_{(1-x)}W_x / TiN$.

Предмет дослідження: процеси фазо- і текстуроутворення в обох компонентах двошарової системи $Ni_{(1-x)}W_x / TiN$.

Методи дослідження. При дослідженнях були використані добре апробовані методи фізики твердого тіла, а також числові методи та комп'ютерне моделювання. У роботі застосовувалися сучасні експериментальні методи препарування, дослідження та атестації сплавів $Ni_{(1-x)}W_x$ і стрічок на їх основі (у тому числі з покриттям TiN):

1. Високотемпературний синтез сплавів $Ni_{(1-x)}W_x$ у вакуумі.
2. Механічна та термічна обробка сплавів $Ni_{(1-x)}W_x$ і стрічок на їхній основі.
3. Вакуумно-дугове осадження покриттів TiN.
4. Вимірювання електричного опору зразків $Ni_{(1-x)}W_x$ у широкому діапазоні температур та концентрацій x .
5. Рентгенографічний аналіз.
6. Вимірювання макроскопічної щільності зразків сплавів методом гідростатичного зважування (піднометрія).
7. Оптична мікроскопія.
8. Вимірювання механічних властивостей.

Наукова новизна одержаних результатів. До найбільш суттєвих нових наукових результатів, **вперше** одержаних здобувачем, належать такі:

1. Розроблено та експериментально реалізовано алгоритм дослідження електрофізичних властивостей двокомпонентних сплавів, котрий базується на неперервній зміні температури, дискретній зміні хімічного складу сплавів та незмінному значенні щільності вимірюваного струму, й подальшого перетворення політерм температурних залежностей електричного опору в ізотерми концентраційних залежностей електроопору.

2. На підставі вивчення кристалічної структури, електрофізичних та магнітних властивостей сплавів $Ni_{(1-x)}W_x$ уперше виявлено ефект впливу температури на механізм переносу електричного заряду в евтектичній суміші ГЦК та ОЦК фаз Ni-W поблизу порогу перколяції.

3. Розвинуто оригінальну методологію дослідження будови двошарових об'єктів шляхом поєднання дифракційної та абсорбційної

спектроскопії в єдиному експерименті. Вперше на прикладі системи $Ni_{(1-x)}W_x / TiN$ виявлено рентгенооптичний ефект аномального посилення інтенсивності дифракції від підкладки з ростом товщини покриття.

4. На підставі вивчення динаміки еволюції структури та властивостей систем $Ni_{0.905}W_{0.095} / TiN$ вперше виявлено ефект контррепітаксії, що полягає в узгодженому формуванні кубічної текстури в обох компонентах двошарової композиції «підкладка — покриття».

5. Розроблено концепцію створення текстурованих підкладок на основі парамагнітних ГЦК сплавів $Ni_{(1-x)}W_x$ для стрічкових високотемпературних надпровідників другого покоління 2G HTS, засновану на керуванні складом та взаємною орієнтацією обох компонентів двошарової системи $Ni_{(1-x)}W_x / TiN$.

Практичне значення одержаних результатів. Основні наукові результати дисертаційної роботи можуть бути використані:

1. Для розробки технології одержання підкладок для високотемпературних надпровідників другої генерації з високою струмовідною здатністю.

2. Для впровадження алгоритму обробки багатofункціональних залежностей, що базується на використанні кількох типів даних (неперервних, дискретних, постійних) з метою вивчення електрофізичних, магнітних, оптичних та інших властивостей твердих тіл.

3. Для розвитку новітніх методів дослідження процесів еволюції структури двошарових композицій типу «підкладка-покриття», що поєднують обидва канали взаємодії рентгенівського випромінювання з речовиною, а саме дифракцію та абсорбцію рентгенівських квантів.

Особистий внесок автора. Здобувач приймав безпосередню участь в отриманні всіх представлених у роботах [1-21] експериментальних результатів, у постановці мети і завдань дисертаційної роботи. Здобувач самостійно провів пошук та аналіз літературних джерел за темою дисертаційного дослідження.

В опублікованих роботах за темою дисертації її автору належить:

- Участь у розробці програми дослідження кристалічної структури, електрофізичних та інших властивостей сплавів $Ni_{(1-x)}W_x$ та стрічок на їх основі з покриттям TiN [1-7,9,10,12,14,18, 19, 20, 21].
- Участь у розробці та реалізації сучасних методів обробки одержаних експериментальних результатів [5,7-11,13,14].
- Участь у розробці оптимальних шляхів синтезу сплавів Ni-W, та отриманні зразків для проведення досліджень [1-7,9,10,12,14-21].
- Участь у розробці шляхів отримання (механічна та термічна обробка заготовок) стрічок на основі сплавів Ni-W та одержання зразків для проведення рентгеноструктурних та ін., досліджень [1,2,16,19-21].
- Розробка засобів оптимізації способів нанесення покриття TiN на поверхню стрічок зі сплавів Ni-W [1,3,4,6,7,10,12,17,21].
- Проведення рентгеноструктурного аналізу об'єктів дослідження [1-21].
- Участь у проведенні вимірювань електрофізичних властивостей об'єктів дослідження [4,5,8,9,11,13,14,20].
- Участь у проведенні пікнометричних досліджень сплавів Ni-W [14].

При підготовці всіх публікацій і доповідей по матеріалам проведених досліджень за темою дисертаційної роботи здобувач брав участь в аналізі, систематизації та узагальненні отриманих результатів, на основі яких він, спільно з науковим керівником, сформулював висновки дисертаційної роботи.

Апробація результатів дисертації. Матеріали дисертаційної роботи доповідалися, обговорювалися та отримали позитивну оцінку на всеукраїнських та міжнародних наукових конференціях і симпозіумах: I Міжнародна конференція «Високочисті матеріали: отримання, застосування, властивості», присвячена пам'яті академіка В.М. Ажажі, 15-18 листопада 2011р., Україна, м. Харків; XX International Conference on Physics of Radiation Phenomena and Radiation Material Science, ICPRP-XX, September 10 – 15, 2012, Alushta, Crimea, Ukraine; II Міжнародна конференція «Високочисті

матеріали: отримання, застосування, властивості», присвячена пам'яті академіка В.М. Ажажі, 17-20 вересня 2013р., Україна, м. Харків; Дев'ята міжнародна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених «Перспективні технології на основі новітніх фізико-матеріалознавчих досліджень та комп'ютерного конструювання матеріалів», 14 – 15 квітня 2016 р., Київ, Україна; II International Young Scientists Forum on applied physics and engineering «YSF – 2016», October 10-14, 2016, Ukraine, Kharkiv; 2017 IEEE International Young Scientists Forum on applied physics and engineering, October 17-20, 2017, Ukraine, Lviv; XII Міжнародна наукова конференція «Фізичні явища у твердих тілах», 1 – 4 грудня 2015 р., Харків, Україна. 5-а Міжнародна конференція «Високочисті матеріали: отримання, застосування, властивості», присвячена пам'яті академіка В.М. Ажажі, 10-13 вересня 2019р., Україна, м. Харків.

Публікації. Основні результати, що увійшли у дисертацію, опубліковано у 21 науковій роботі: у 10 статтях [1-10] та 11 матеріалах і тезах доповідей на наукових конференціях [11-21]. Всі зазначені статті опубліковано у спеціалізованих фахових наукових виданнях, 4 статті опубліковано у спеціалізованих фахових наукових виданнях іноземних держав [7-10]. Статті [1-10] опубліковано у наукових виданнях, які включені до міжнародних наукометричних баз Scopus та Web of Science.

Структура та об'єм дисертації. Дисертаційна робота складається з анотацій, переліку умовних позначень і скорочень, вступу, 5 розділів, висновків, переліку використаних літературних джерел та одного додатку. Обсяг дисертації складає 162 сторінки. Робота ілюстрована 60 рисунками та 7 таблицями. Список використаних джерел, викладений на 22 сторінках, містить 181 бібліографічних найменувань.

РОЗДІЛ 1. НОВІТНІ НАДПРОВІДНІ МАТЕРІАЛИ (ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ)

У літературному огляді розглядається наступне коло питань: 1) Архітектура високотемпературних надпровідників другого покоління стрічкового типу (2G HTS): аналізується зв'язок архітектури надпровідникових матеріалів з механізмом формування їх електрофізичних властивостей. 2) Структура та властивості сплавів Ni-W, що розглядаються в якості підкладок в архітектурі 2G HTS: унікальний характер фазової діаграми відкриває перспективи дослідження фундаментальних властивостей твердих розчинів з ГЦК і ОЦК кристалевими ґратками. 3) Структура, властивості та способи одержання тонкошарового покриття на основі нітриду титану TiN, що може бути використаний у якості основного буферного шару в архітектурі 2G HTS, типу $[100]_{\text{Ni-W}} \parallel [100]_{\text{TiN}} \parallel [001]_{\text{HTSC}}$

1.1. Архітектура високотемпературних надпровідників другого покоління (2G HTS)

Відкриття купратного високотемпературного надпровідника (ВТНП) $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (YBCO) з $T_c \sim 93 \text{ K}$ в 1987 році ознаменувало початок нової ери досліджень [22] в області не лише фундаментальної надпровідності, але й в сфері потенційного прикладного застосування подібних надпровідних матеріалів. Мова йде про створення силових кабелів з високою пропускною здатністю для сучасних ліній електропередач, генераторів, надпровідних магнітів, обмежувачів струму короткого замикання, низькоомних і високоефективних трансформаторів, накопичувачів електричної енергії, а також іншого надпровідного електротехнічного обладнання, що працює при охолодженні рідким азотом [23-27].

Порівнюючи з іншими купратними надпровідниками, насамперед з $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+x}$ (BSCCO), у якого критичний струм дуже швидко падає з ростом напруженості зовнішнього магнітного поля (незважаючи на відносну легкість виготовлення ВТНП на основі вісмута зі структурами Bi-2212 та Bi-

2223 мають досить низькі поля незворотності (B_{irr}), що накладає суттєві обмеження на їхнє застосування в сильному магнітному полі при 77 К), YBCO надпровідники характеризуються високою щільністю надпровідного струму у власному магнітному полі та здатністю переносити електричний струм у сильних магнітних полях (Рис. 1.1), і на сьогодні розглядаються у якості найбільш перспективних ВТНП матеріалів. Згідно з даними, що наводяться в роботах [26,27-30], величина верхнього критичного поля H_{c2} при 0 К для YBCO надпровідників знаходиться в діапазоні 80 — 180 Т. Зокрема в таблиці 1.1 наведено дані щодо прямих вимірів H_{c2} для купратних надпровідників в залежності від рівня діркового допування (hole-doping). Рівень допування p визначався на підставі даних вимірювання T_c [28].

Експерименти по дослідженню критичної щільності транспортного струму, виконані на масивних керамічних зразках, відомих як високотемпературні надпровідники першого покоління показали, що досягнути високу струмоносівну здатність в таких матеріалах практично неможливо [29,31].

Таблиця 1.1.

Зразки, що використовувалися у резистивних дослідженнях [32]
(допування p ; вміст кисню y ; критична температура T_c при $H = 0, 15, 30$ Т;
верхнє критичне поле H_{c2} при $T = 0$ К)

Doping	y	$T_c(0)$ (К)	$T_c(15T)$ (К)	$T_c(30T)$ (К)	H_{c2} (Т)
0.063	6.35	19.5	2.0	0	30 ± 5
0.078	6.45	45.0	11.5	4.9	50 ± 5
0.102	6.51	59.0	12.4	0	30 ± 2
0.109	6.54	61.3	7.8	0	24 ± 2
0.120	6.67	66.0	10.5	0	24 ± 2
0.135	6.80	78.5	28.7	—	35 ± 5
0.140	Y124	80.0	30.8	11.8	45 ± 2
0.151	6.86	91.0	52.1	31.9	70 ± 10
0.161	6.92	93.5	67.9	51.0	115 ± 15
0.173	6.99	93.0	69.1	56.0	140 ± 20
0.180	6.998	90.5	69.3	57.6	150 ± 20
0.190	Ca-1.4%	87.0	65.2	53.3	140 ± 20
0.205	Ca-5%	77.0	49.2	36.4	100 ± 20
0.225	Tl-2201	59	—	—	63 ± 5
0.248	Tl-2201	33	—	—	20 ± 2
0.257	Tl-2201	20	—	—	14 ± 2
0.260	Tl-2201	15	—	—	10 ± 3

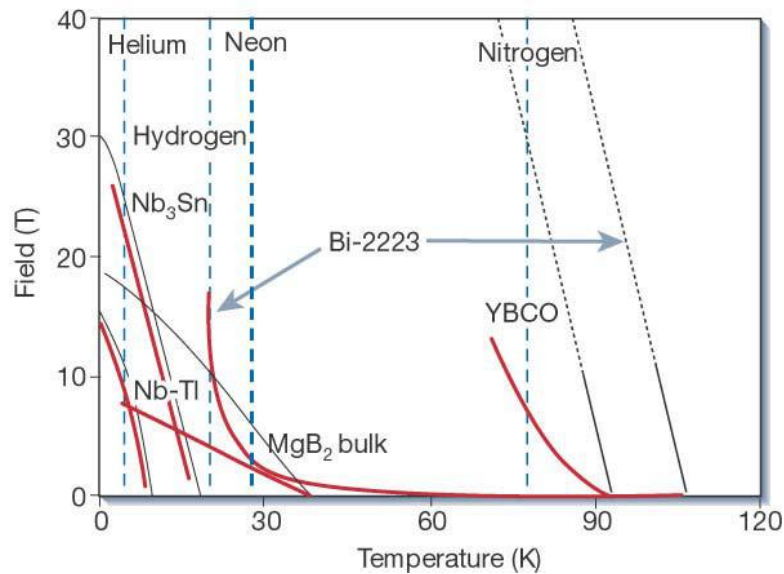


Рис. 1.1. Діаграма “магнітне поле-температура” для деяких надпровідників (адаптовано на підставі роботи Larbalestier et al. [23]), чорна лінія: верхнє критичне поле H_{c2} і червона лінія: поле незворотності B_{irr}

Наявність висококутових меж зерен істотно обмежує величину надпровідного струму, особливо в магнітному полі, оскільки неупорядкована структура індукує локалізацію заряду на границях зерен в купратних високотемпературних надпровідниках з d-хвильовим спарюванням [35]. Як показано на Рис. 1.2, для досягнення високих щільностей транспортного струму необхідно забезпечити наявність малокутових границь між зернами YBCO [25-27].

Цілком очевидно, що найбільш сприятливим для застосування в потужнострумовій техніці є використання тонких квазімонокристалічних плівок ВТНП. В останні роки високотемпературні надпровідники другого покоління (2G HTS) на основі плівок YBCO з біаксіально текстурою викликають величезний інтерес у всьому світі [34-38].

В роботах [39,40] повідомляється, що в купратних плівках осаджених на невеликі ($\sim 10 \times 10 \times 0.5$ mm) монокристалічні підкладки (Y_2O_3 , $SrTiO_3$, $LaAlO_3$), існує принципова можливість досягнути критичну щільність

«надструму» на рівні $j_c \sim 10^6 \text{ A/cm}^2$. Вище сказане, дає підстави для розвитку ідеї осадження ВТСП-плівок на гнучку, довгомірну металеву текстуровану стрічку-підкладку.

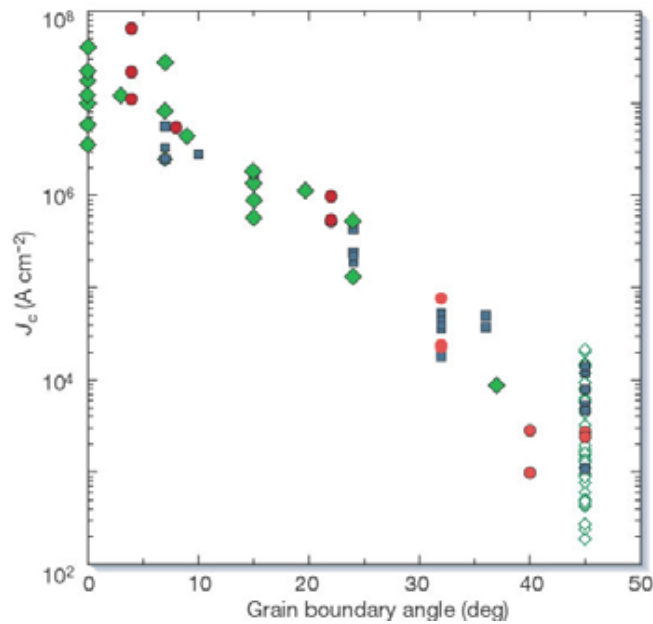


Рис. 1.2. Критична щільність транспортного струму, виміряна при $T = 4,2 \text{ K}$ в тонких плівках YBCO, вирощених на $\langle 001 \rangle$ орієнтованих монокристалічних підкладках SrTiO_3 [41]

У роботах [42-45] повідомляється, що комбінування біаксіальної та нанокмпозитної структури, мова йде про осадження монокристалічного шару надпровідника, шляхом гетероепітаксійного зростання на підкладці, що має досконалу кубічну текстуру типу $(100)\langle 001 \rangle$, і введенні в YBCO штучних центрів піннінга (наночастинок або нанострижнів), з метою стабілізації вихрової структури відкривають абсолютно нові можливості для розробки технічних надпровідників для сучасних енергосистем, що працюють в сильних магнітних полях у тому числі й на змінному (AC) струмі. Підвищення щільності критичного струму в YBCO матеріалах при $T = 77 \text{ K}$, як показано на Рис. 1.3, обумовлено двома великими науковими проривами в міру розвитку 2G HTS: (1) створення кубічної текстури в металевих підкладках і (2) створення нанокмпозитної структури в провідниках з надпровідним покриттям (CCs). Як видно, коли обидва підходи

(1) і (2) об'єднані, 2G HTS надпровідники при температурі ~ 77 К, виявляються більш ефективними, ніж надпровідники NbTi і Nb₃Sn при $T = 4,2$ К [47-49].

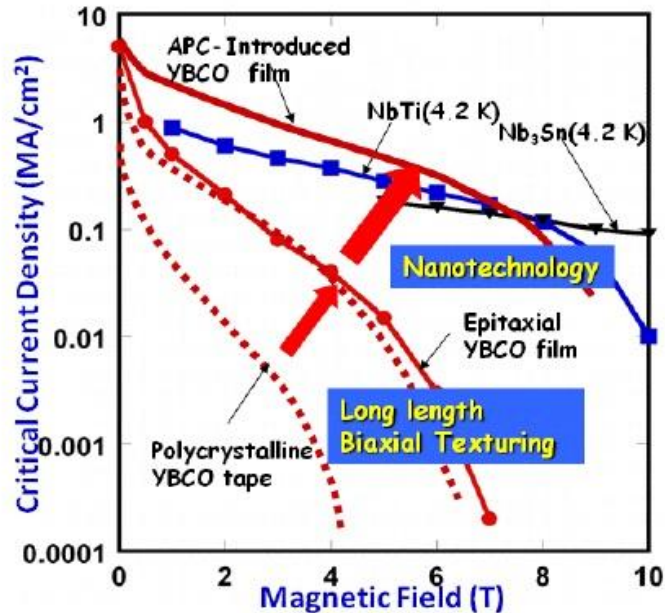


Рис 1.3. Польова залежність $J_c(B)$ для різних типів надпровідних матеріалів [46].

На рис. 1.4 наведено, фактори, які слід враховувати при створенні ефективних надпровідників другого покоління. Вкрай важливо, щоб надпровідний шар YBCO осаджувався на стрічку-підкладку як з «in plane», так і «out of plane» текстурою. Біаксіальна орієнтація зерен перш за все необхідна для того, щоб запобігти формуванню кристалітів YBCO з висококутовими границями, котрі як було показано вище (див. Рис. 1.2) створюють «слабкі ланки», що обможеють перебіг транспортного електричного струму. Окрім цього при отриманні надпровідних плівок YBCO на текстурованих підкладках потрібно забезпечити в них стехіометричний вміст кисню та його рівномірний розподіл по об'єму плівки [50].

Таким чином, більшість ключових етапів розробки довгомірних високотемпературних надпровідників другого покоління мають бути зосереджені навколо трьох основних елементів в архітектурі 2G HTS: 1)

металева підкладка, що відіграє роль основи і є базою для створення кубічної текстури; 2) буферний шар, котрий зокрема слугує для передачі текстури від підкладки до ВТНП надпровідника; 3) квазімонокристалічний шар $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, що є носієм надпровідного струму.

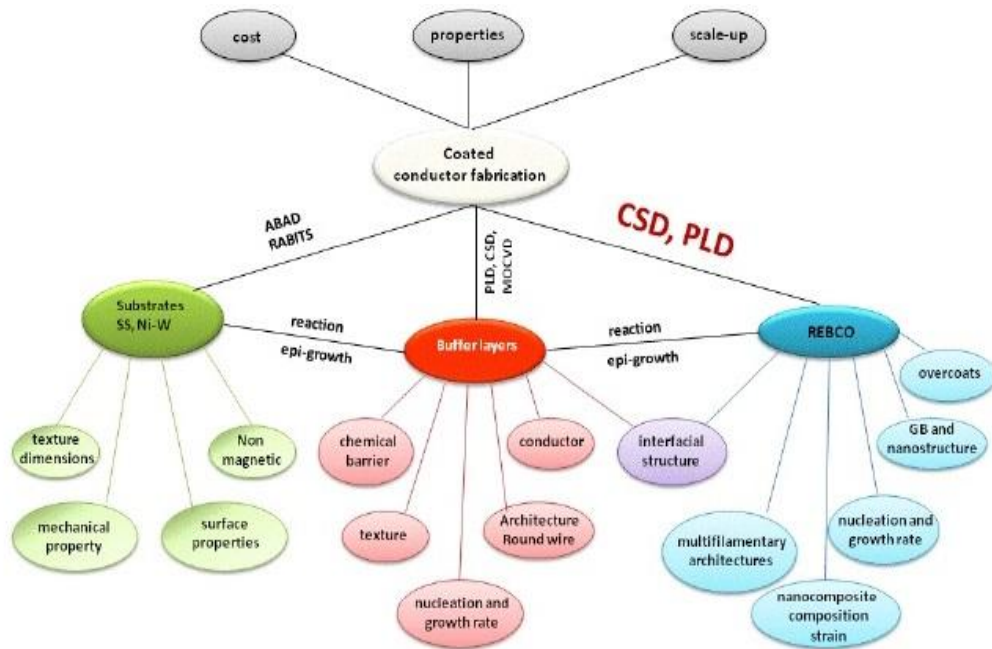


Рис. 1.4. Фактори, які слід враховувати при створенні стрічкових 2G HTS надпровідників [41].

1.1.1. Шляхи реалізації архітектури 2G HTS

На сьогодні створено та активно розвивається два основних напрямки генерації кубічної текстури в ключових елементах (металева підкладка і буферний шар) складної архітектури високотемпературних надпровідників другого покоління, а саме RABiTs (rolling assisted biaxially textured substrate) [52-61] та IBAD (ion beam assisted deposition) [62-66].

Умовна схема процесу RABiTs показана на Рис. 1.5. Ідея створення підкладок полягає в утворенні текстури в металевій стрічці в результаті механічної та термічної обробки. Найбільшою складністю є отриманням стрічки з досконалою біаксіальною текстурою. Підхід RABiTs був вперше застосований Hitachi на текстурованій стрічці Ag [25] і Національною лабораторією Oak Ridge (ORNL) на текстурованих стрічках Ni і Ni-сплавів

[26, 27]. Слід зазначити, що пошуки оптимального матеріалу, та умов термомеханічної обробки стрічки ще до кінця не завершені.

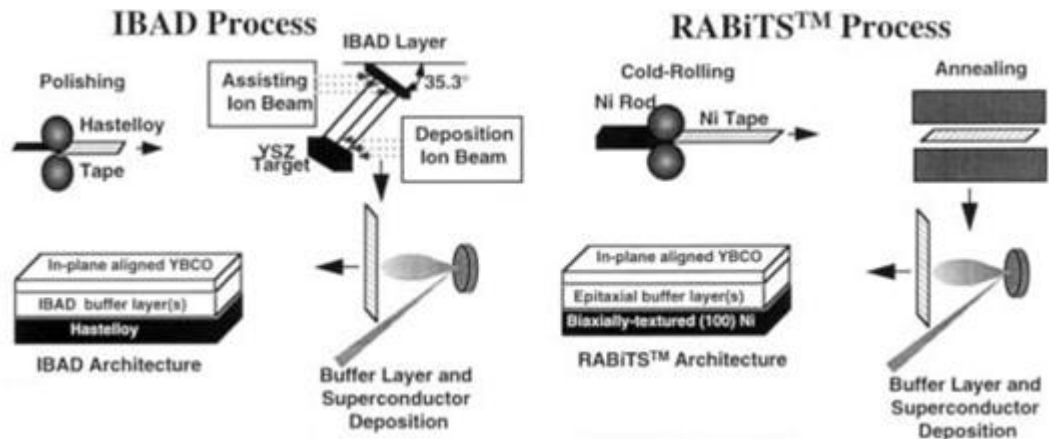


Рис. 1.5. Технологічний процес RABiTS та IBADE (адаптовано на основі робіт [113,117])

Згідно з RABiTS осадження текстурованих буферних шарів являє собою процес розширення текстури підкладки на шар покриття. Проміжні та ВТНП покриття отримують за допомогою різноманітних методів фізичного осадження з газової фази (PVD) [67-72], зокрема методом лазерної абляції (PLD) [67,70,72], а також з використанням методів хімічного парофазного осадження (CVD) [73-77].

Оскільки архітектура [26,79-81] стрічкових ВТНП матеріалів є складною, багатокомпонентною системою, актуальною проблемою в області створення ефективних 2G HTS залишається також пошук оптимальних матеріалів буферних шарів. Крім того, одним із головних завдань у цій області досліджень є зменшення їхньої кількості. Згідно з наявними літературними даними [82-91], у якості буферних шарів для 2G HTS розглядають такі сполуки, як: YSZ (оксид ZrO_2 стабілізований Y_2O_3), SeO_2 , $La_2Zr_2O_7$, MgO та ін. Нещодавно були продемонстровані перспективи використання нітриду титану TiN [159], у якості основного буферного шару в архітектурі 2G HTS.

Навідміну від RABiTS у підході IBADE використовуються виключно полікристалічні нетекстуровані підкладки на основі різних Ni-містких

сплавів, таких як: Hastelloy X, Inconel 601, Rene 41, нержавіюча сталь SS304 та ін. [62,64-66]. Необхідна текстура буферного шару формується у процесі осадження плівки, що супроводжується йонним асистуванням, мається на увазі бомбардування підкладки під чітко визначеним кутом спрямованим на неї пучком йонів аргону (див. Рис. 1.5).

Основними недоліками технології IBAD у порівнянні з RABiTS є: 1) складність апаратури; 2) труднощі прецизійної підтримки кута падіння іонів на рухомому металеву стрічку протягом досить довгого часу; 3) низька швидкість процесу генерації кубічної текстури.

1.1.2. Підкладки для 2G HTS надпровідників

Підкладка, що також включає буферні шари, є базовим елементом будь-якого типу (Сс) провідників [92-96]. Співпадіння кристалевих ґраток та належна кристалографічна орієнтація кристалітів підкладки є фундаментальними передумовами для епітаксійного зростання плівки ВТНП [97-101]. Серед інших виживих факторів, слід виділити наступні: електричні та магнітні властивості підкладок, коефіцієнти теплового розширення усіх елементів архітектури 2G HTS, температурну стабільність, хімічну сумісність (зокрема, підкладка має бути хімічно інертною до шару ВТНП у ході високотемпературного технологічного процесу), механічні властивості (пластичність та міцність), а також геометрія підкладки [102-111]. В залежності від напрямку прикладного застосування підкладки можна умовно розділити на дві категорії: діелектричні і металеві [112]. В таблицях 1.2 і 1.3 наведені дані про деякі властивості матеріалів, що використовуються для створення підкладок.

В мікрохвильових, оптичних, та мікроелектронних компонентах використовуються різні підкладкові матеріали, такі як титанат стронцію (SrTiO_3), оксид магнію (MgO), стабілізований ітрієм цирконат (YSZ) та алюмінат лантану (LaAlO_3), що належать до категорії діелектричних

підкладок. Ці матеріали широко використовувались при розробці надпровідних пасивних та активних мікрохвильових компонентів та схем.

Стосовно до 2G HTS подібні матеріали слід розглядати у якості буферних шарів в діелектричних архітектурах. Також монокристали типу YSZ, SrTiO₃ (STO), LaAlO₃ (LAO) та MgO використовуються у якості підкладок для вивчення і демонстрації властивостей тонкоплівкових купратних надпровідників у лабораторних умовах.

Таблиця 1.2.

Властивості деяких металевих підкладок для 2G HTS [41]

Table 1. Room temperature properties of the commonly used materials for substrates and buffer layers

Materials	Crystal structure	Lattice constant (nm)	Plane Space d (nm)	Misfit to YBCO (%)	Dielectric Constant ϵ	α (10 ⁻⁶ /°C)	<i>m.p.</i> (°C)
YBa ₂ Cu ₃ O _{6.88}	Orthorhombic	a=0.3817 b=0.3883 c=1.1633	(a+b)/2 =0.385	0		7.9 (11) 16 (33)	1150
Zr _{0.8} Y _{0.2} O _{1.9}	Cubic	0.5147	0.3640	-5.45	27	10.3	2680
Zr _{0.85} Y _{0.15} O _{1.85}	Cubic	0.5139	0.3636	-5.56			2730
CeO ₂	Cubic (CaF ₂)	0.5411	0.3826	-0.62	15	9.9-13.2	2600
SrTiO ₃	c.p.	0.3905	0.3905	+1.43	300	10.4	2080
LaAlO ₃	r.p.	0.3792	0.3792	-1.51	25.4	9.2	2100
LSAT	c.p.	0.3868	0.3868	+0.47	22	10	1840
LaMnO ₃	c.p.	0.3880	0.3880	+0.78			
La ₂ Zr ₂ O ₇	c.p.	1.0786	0.3813	-0.96			
BaZrO ₃	c.p.	0.4193	0.4193	+8.91			
BaCeO ₃	c.p.	0.4377	0.4377	+13.7			
Y ₂ O ₃	Cubic (Mn ₂ O ₃)	1.055	0.3723	-3.30	13	8.5	2410
MgO	Cubic (Al ₂ MgO ₄)	0.4216	0.4216	+9.35	9.8	8.0-12.8	2852
NdGaO ₃	o.p.	a=0.543 b=0.550 c=0.770	0.384 0.389	-0.26 +1.04	25	7.8	1600
NiO	cF8 (NaCl)	0.4177	0.4177	+8.49	~10		1990
Si	CF8 (C)	0.543	0.384	0.27	11-12	3.12	1410
SiO ₂ (Quartz)		a=0.515 c=1.386			3.8	0.59	1720
Al ₂ O ₃ (Sapphire)	Hexagonal	a=0.4758 c=1.299			11.5-9.4	8.31-9.03	2040

Keys: values at room temperature unless otherwise stated;

α : coefficient of thermal expansion

m.p.: melting point;

o.p.: orthorhombic perovskite;

c.p.: cubic perovskite;

r.p.: rhombohedral perovskite;

f.c.c.: face-centred cubic

В мікрохвильових, оптичних, та мікроелектронних компонентах використовуються різні підкладкові матеріали, такі як титанат стронцію (SrTiO₃), оксид магнію (MgO), стабілізований ітрієм цирконат (YSZ) та алюмінат лантану (LaAlO₃), що належать до категорії діелектричних підкладок. Ці матеріали широко використовувались при розробці надпровідних пасивних та активних мікрохвильових компонентів та схем.

Стосовно до 2G HTS подібні матеріали слід розглядати у якості буферних шарів в діелектричних архітектурах. Також монокристали типу YSZ, SrTiO₃ (STO), LaAlO₃ (LAO) та MgO використовуються у якості підкладок для вивчення і демонстрації властивостей тонкоплівкових купратних надпровідників у лабораторних умовах.

Таблиця 1.3.

Властивості деяких металевих підкладок для 2G HTS [41]

Table 2. Properties of some of the commonly used metallic substrates

Materials	Crystal structure	Lattice constant (nm)	d (nm)	Misfit to YBCO (%)	Curie T (K)	α (10 ⁻⁶ /°C)	σ_y (MPa)	m.p. (°C)
YBa ₂ Cu ₃ O _{6.88}	Orthorhombic.	a=0.3817 b=0.3883 c=1.1633	(a+b)/2 =0.385	0		7.9(11) 16(33)		1150
Ag	cF4	0.4086	0.4086	+6.13	0	18.9-25		961
Cu	cF4	0.3615	0.3615	-6.10	0	17	75	1083
Ni	cF4	0.3524	0.3524	-8.57	627	13-17.4	59*	1455
Ni-7 at.%Cr	cF4				250		64	~1430
Ni-9 at.%Cr	cF4				124		87	~1430
Ni-11 at.%Cr	cF4				20		102	~1430
Ni-13 at.%Cr	cF4				0		157*	~1430
Ni-V	cF4	0.3520	0.3520	-8.57		11		~1425
Ni-Fe	cF4	0.3590	0.3590	-6.75		~12		~1450
Ni-5%W	cF4				334		254*	
Ni-2%Fe-3%W	cF4					12.9	183*	
Inconel 601	cF4						337	1384
Hastelloy	cF4						360	1370

Keys: values at room temperature unless otherwise stated;

*: denotes values at 76 K[178]

Однак існує кілька факторів, котрі є серйозною перешкодою на шляху до практичного застосування керамічних підкладок, а саме: незадовальні механічні характеристики, та фактична відсутність можливості забезпечити належний розмірний фактор, тобто отримати монокристалічну підкладку великої протяжності [112,113].

Металеві підкладки мають очевидні переваги при створенні довгомірних і гнучких стрічок для осадження буферних шарів та плівок надпровідника [113]. Для зниження феромагнітних втрат при протіканні змінного (ac) струму по 2G HTS надпровіднику, металева стрічка має знаходитися в не магнітному стані [135]. Крім того, металева основа має

володіти досконалою кубічною текстурою, для забезпечення епітаксійного зростання проміжних шарів і ВТНП плівки (див., вище П. 1.1.1)

Срібло (Ag) є привабливим кандидатом, оскільки текстурована стрічка Ag, як правило, не потребує осадження буферного шару. Крім того цей матеріал є немагнітним, та інертним до сполук типу ReBCO. Проте, срібло має суттєві недоліки, а саме: низька температура плавлення ($\sim 961^\circ \text{C}$) та надзвичайну м'якість після відпалу. Складність отримання високоякісних біаксіальних текстур є ще одним недоліком підкладок зі срібла.

Залізо та сплави на його основі зазвичай не розглядаються у якості кандидатів в підкладки для Cc провідників, оскільки більшість з них належать до групи магнітних матеріалів, і не можуть протистояти окисненню при високій температурі під час утворення YBCO.

У ряді робіт [114-116] продемонстровано, що нікель (Ni) та деякі Ni - сплави можуть формувати високоякісну кубічну текстуру за допомогою методики RABiTS, наприклад у випадку стрічки з чистого нікеля ступінь кубічної текстури досягає $\sim 99\%$. Крім того подібні матеріали мають дуже високу стійкість до окислення при підвищеній температурі. Також у роботах [117-120] розглянуто механічні та магнітні властивості різних типів Ni сплавів, серед яких слід виділили сплави системи Ni-Cr та Ni-W (див. Табл. 2).

Слід зауважити, що більшість досліджень проводиться на сплаві Ni-5at% W. Стрічки на його основі мають досконалу кубічну текстуру, та задовільні механічні властивості і вже використовуються у якості підкладок для 2G HTS. Однак, сплав Ni-5at% W є феромагнітним з температурою Кюрі $T_C \sim 334 \text{ K} (> 77 \text{ K})^1$. Для сплавів Ni-Cr температура Кюрі знижується нижче точки кипіння рідкого азоту (77 K), коли вміст Cr вище 10 ат.%. Сплав Ni-W з

¹ Однак магнітні втрати в Ni - 5 at. % W на рівні 0.086 Вт / КА-м на частоті 60 Гц, в 5 разів менше, ніж у Ni підкладки[37].

концентрацією W порядку 9.5% є парамагнітними у всьому діапазоні низьких температур (див., далі П. 1.2).

В якості підкладки для провідників з надпровідним покриттям також були запропоновані немагнітні стрічки на основі міді (Cu) [117]. В роботі [118] повідомляється, про отримання мідної стрічки з кубічною текстурою, ступінь розсіяння FWHMs якої складає 9° та 8° для “кривих гойдання” (rocking curve) і “фі-сканування” (phi-scan). Але основним їх недоліком є те, що Cu набагато більш сприйнятливий до окислення ніж Ni і володіє недостатніми механічними характеристиками.

Щоб забезпечити сприятливі умови для обробки 2G HTS провідника на різних етапах його створення (під час і після осадження проміжних і надпровідних шарів) необхідно використовувати тонку (але міцну) підкладку. В даний час широко використовуються підкладки товщиною 50 - 100 мкм [119-121], що набагато перевищує товщину надпровідного шару YBCO та буферних шарів (зазвичай <3 мкм). Щоб уникнути механічних пошкоджень надпровідного шару, при виборі матеріалу для створення металевої підкладки, необхідно звертати увагу на величину межі текучості.

1. 2. Структура та властивості сплавів Ni-W

Сплави системи Ni-W представляють суттєвий інтерес як з точки зору фундаментальної науки так і для практичного застосування, оскільки поєднують в собі унікальну комбінацію електричних, магнітних, механічних і інших властивостей. Сплави системи Ni-W знаходять широке застосування в різних областях сучасної техніки, зокрема і в якості складової частини «архітектури» високотемпературних надпровідників другого покоління (2G HTS).

1.2.1. Фазова діаграма системи Ni-W

Один із сучасних варіантів фазової діаграми сплавів Ni-W [122] наведеної на Рис. 1.7 має наступні особливості:

- при температурі $T > 1450$ °С сплав знаходиться в рідкому стані. Згідно з результатами останніх досліджень [122,123] при затвердінні рідини за відносно низької концентрації вольфраму ($x < \sim 0.2$) у сплаві реалізується однофазна область твердого розчину Ni-W з ГЦК (гранецентрована кубічна) кристалічною структурою.

- при подальшому підвищенні вмісту вольфраму в умовах затвердіння сплаву утворюється евтектична суміш кристалітів Ni-W з ГЦК і ОЦК (об'ємноцентрована кубічна) кристалічними ґратками.

Також система Ni-W містить наступні метастабільні фази:

- стехіометрична сполука Ni_8W з температурою розпаду ~ 800 К;
- сполука N_4W з температурою розпаду ~ 1275 К [124];
- стехіометрична сполука Ni_3W з температурою розпаду ~ 850 К [125];

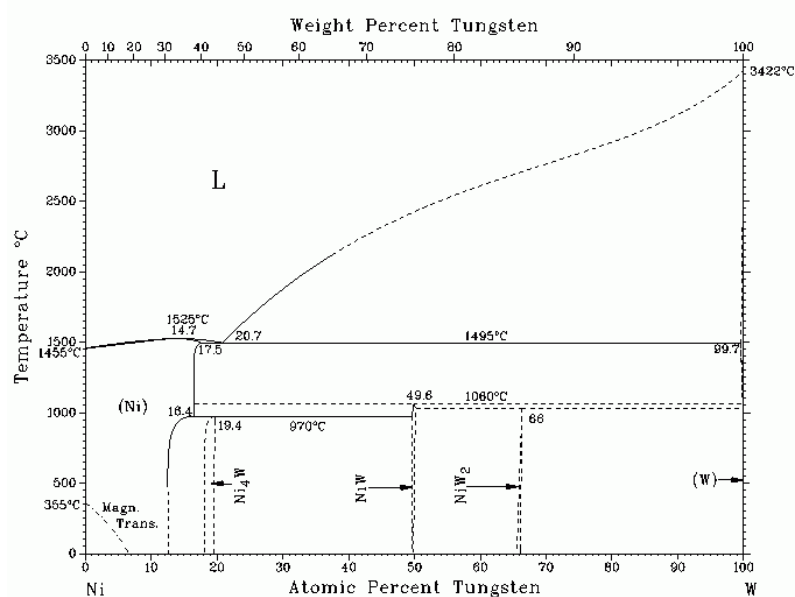


Рис. 1.7 Фазова діаграма сплавів системи Ni-W [122].

Своєрідний вигляд фазової діаграми, безумовно, повинен позначитися на характері концентраційних залежностей електрофізичних, магнітних і інших властивостей, а також на особливостях механізмів переносу електричного заряду в сплавах $Ni_{(1-x)}W_x$. Слід зазначити, що для досягнення мети роботи дуже важливо те, що в однофазній ГЦК області в діапазоні

концентрацій вольфраму $0 < x < \sim 0.12$ має місце феромагнітне упорядкування сплавів $\text{Ni}_{(1-x)}\text{W}_x$ [126-128] (див. нижче П. 1.2.2).

1.2.2. Магнітні властивості ГЦК сплавів Ni-W

Перш за все слід нагадати про те, що дослідження магнітних властивостей сплавів системи Ni-W було розпочато в кінці 19-го сторіччя [57].

У роботах [129-134] досліджувалися магнітні властивості серії сплавів $\text{Ni}_{(1-x)}\text{W}_x$ різного складу. На Рис. 1.8, наведено концентраційну залежність намагніченості насичення $M_{\text{sat}}(x)$ сплавів $\text{Ni}_{(1-x)}\text{W}_x$. Дані отримані при $T = 5 \text{ K}$ в магнітних полях, напруженістю \mathbf{H} до 10 кОе. Як видно, залежність $M_{\text{sat}}(x)$ носить практично лінійний характер. Лінійна екстраполяція на $M_{\text{sat}} = 0$ перетинає вісь x при критичній концентрації W $x_c \sim 0.1$

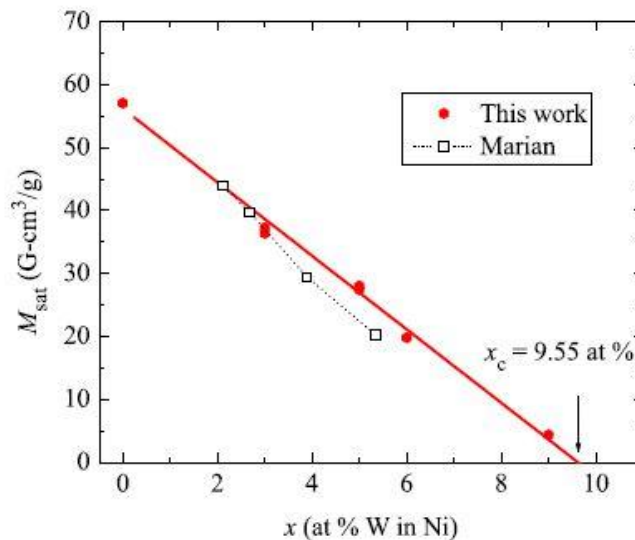


Рис.1.8. Концентраційна залежність намагніченості насичення сплавів $\text{Ni}_{1-x}\text{W}_x$. [131]

1.2.3. Енергія дефектів упаковки і текстура сплавів Ni-W с ГЦК структурою

Як зазначалося вище, використання сплавів Ni-W з підвищеним вмістом вольфраму у якості матеріалу підкладки для створення ефективних 2G HTS надпровідників дозволяє істотно знизити температуру Кюрі. Незважаючи на

ту обставину що при концентрації вольфраму $x > 0.09$ в сплаві реалізується парамагнітний стан у всьому діапазоні низьких температур [135,148], при цьому з ростом вмісту вольфраму значно знижується ступінь кубічної текстури після рекристалізаційного відпалу.

Для металів і сплавів з ГЦК структурою теоретично показано й експериментально підтверджено [140-143], що тип утворюваної текстури багато в чому залежить від можливості здійснення при деформації поперечного ковзання дислокацій. Ковзання відбувається в певній кристаллографічній системі $\{hkl\} \langle uvw \rangle$: в найбільш щільно упакованих атомами площинах $\{hkl\}$, і напрямках $\langle uvw \rangle$, уздовж яких відстань між атомами мінімальна.

Як відомо, характер і розвиток пластичної деформації в металах і сплавах залежать також від можливості утворення в них дефектів упаковки (ДУ). ДУ обумовлені порушенням порядку в укладанні шарів атомів, виникають при розщепленні повної дислокації на часткові в площині ковзання. Вони з'являються з тим більшою ймовірністю, чим нижча енергія необхідна для їх утворення. Енергія дефектів упаковки E_{sf} для металів і сплавів з ГЦК кристалічною решіткою може змінюватися в широкому діапазоні значень [141,142].

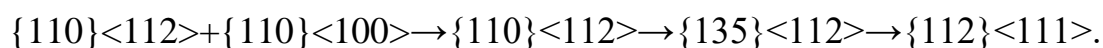
Встановлено [141-146], що для холоднокатаних матеріалів зі ступенями обтиску 70-80%, для яких ковзання відбувається в октаедричній системі $\{111\} \langle 110 \rangle$, характерні три основні типи текстури деформації:

1. «Текстура латуні» - $\{110\} \langle 112 \rangle$, що спостерігається для матеріалів з дуже низькою E_{sf} , наприклад для сильнолегованих сплавів на основі міді або нікелю, нержавіючої сталі та ін. для них через наявність великої кількості дефектів упаковки поперечне ковзання практично не розвивається (див. Табл. 1.4). Двійникування ж призводить до появи компоненти $\{111\} \langle 110 \rangle$, яка слабшає і переходить в $\{110\} \langle 112 \rangle$ у міру розвитку деформації.

2. «Текстура міді» - $\{135\}\langle 112\rangle$ або «текстура металу» $\{146\}\langle 112\rangle$ характерна для металів із середнім значенням E_{sf} (наприклад слабо леговані тверді розчини на основі нікеля). слід враховувати поперечне ковзання дислокацій, що приводить до додаткових поворотам решітки дислокацій, приводящее к дополнительным поворотам решетки.

3. Текстура $\{112\}\langle 111\rangle$ характерна для матеріалів з дуже високим значенням E_{sf} . (чистий нікель, або алюміній). В цьому випадку поперечне ковзання дислокацій відбувається легко.

Такі фактори, як зниження концентрації легуючих елементів, збільшення ступеня деформації і температури подальшої термічної обробки, сприяють поперечному ковзанню дислокацій в матеріалах з ГЦК граткою і реалізації текстурного переходу в послідовності:



Для одного і того ж металу-розчинника відповідний текстурний перехід відбувається при тим більш низької концентрації легуючого елемента, чим крутіше знижується енергія дефектів пакування при легуванні.

Як відомо [137-139], текстура рекристалізації металів і сплавів багато в чому залежить від вихідної текстури деформації. Додатковий вплив надають режим відпалу (температура, час, атмосфера, швидкість нагріву і охолодження), а також легування домішками і величина вихідного зерна.

Таблиця 1.4.

Енергія дефектів пакування E_{sf} деяких металів [165]

Матеріал	E_{sf} , x1000 Дж/м ²	текстура			
		деформації		рекристалізації	
		основна	додаткова	основна	додаткова
Al	Висока (>150)	$\{112\}\langle 111\rangle$	$\{135\}\langle 112\rangle$	$\{100\}\langle 100\rangle$	-
Ni		$\{135\}\langle 112\rangle$	$\{112\}\langle 111\rangle$	$\{100\}\langle 100\rangle$	-
Cu, Cu - <2.5% Al, Ni — 10÷20%Cr, Ni — 20÷35%Co	Середня (50 — 100)	$\{135\}\langle 112\rangle$	$\{112\}\langle 111\rangle$	$\{100\}\langle 100\rangle$	-
Cu — 0.1 ÷ 0.4 % P, Cu — 1 ÷ 2 % Ge	Середня (30 — 50)	$\{135\}\langle 112\rangle$	$\{110\}\langle 112\rangle$	$\{100\}\langle 100\rangle$	$\{113\}\langle 112\rangle$
Ni - ≥ 55% Co, Ag, Au, 12X18H10T, Cu - >10%Zn	Низька (<30)	$\{110\}\langle 112\rangle$	$\{110\}\langle 100\rangle$	$\{113\}\langle 112\rangle$	-

Ступінь кубічної текстури рекристалізації тим вищий, чим більша величина енергії дефектів пакування. Так, наприклад, легуючий доданок до

міді тим сильніше пригнічує кубічну текстуру і відповідно підсилює орієнтацію $\{113\}\langle 112\rangle$, чим різкіше при цьому знижується E_{sf} основного металу.

Таким чином, легування металу з утворенням твердого розчину заміщення знижує енергію дефектів пакування основного компонента. Для матеріалів з ГЦК структурою, зниження E_{sf} тим значніше, чим більша концентрація і валентність легуючого елемента і нижча енергія дефектів пакування для металу розчинника [132,136].

1.3. Синтез та властивості буферних покриттів на основі нітриду титану

На сьогодні нітрид титану TiN є фактично одним з найбільш затребуваних матеріалів для створення покриттів. Володіючи винятковими механічними і хімічними властивостями, сполука TiN знаходить широке застосування, а саме: синтез захисних та інших н функціональних покриттів для деталей машин або ріжучих інструментів, а також створення дифузійних бар'єрів для напівпровідникової електроніки [150-153].

Однією з головних переваг нітриду титану на додаток до високої твердості і хімічної стабільності є електрична провідність [158]. Ця обставина відкриває перспективи для використання нітриду титану у якості елемента основного буферного шару в складній архітектурі високотемпературних надпровідників другого покоління. Наявність провідного шару, що виконує роль електричного шунта в композиції 2G HTS у першу чергу необхідно для запобігання ефекту термічного руйнування надпровідника в разі перевантаження по струму [154].

1.3.1. Методи осаження покриттів

На сьогодні розвинуто безліч шляхів отримання покриттів (тонкі плівки на металевих підкладках) на основі нітридів перехідних металів, зокрема TiN. У першу чергу необхідно виділити дві окремі групи методів осаження, а саме PVD (Physical vapour deposition, в пер. з англ. "Фізичне

осадження з парової фази") і CVD (chemical vapour deposition - "Хімічне осадження з газової фази ") [156,157,159].

При фізичному осадженні (PVD) матеріал покриття переходить з твердого стану в газову фазу в результаті випаровування під впливом теплової енергії або в результаті розпилення за рахунок кінетичної енергії зіткнення частинок матеріалу. Існують різні варіанти реалізації методів фізичного осадження: в залежності від способу переведення матеріалу з твердої фази в газоподібну - використовують процеси випаровування і розпилення [155].

CVD є плазмохімічним процесом [151], який використовується для отримання твердих матеріалів з різною структурою. Як правило, при процесі CVD підкладка поміщається в пари однієї або декількох речовин, які, вступаючи в реакцію та/чи розкладаючись, створюють на поверхні підкладки необхідну речовину. Основним недоліком даної групи методів є порівняно висока температура процесу ($T = 300 - 1100 \text{ }^{\circ}\text{C}$). Ця умова істотно обмежує число матеріалів, на які можна нанести покриття методом CVD.

Крім того, деякі прекурсори та побічні продукти хімічної реакції можуть бути токсичними. Тоді як, PVD методи не вимагають використання спеціальних прекурсорних матеріалів, і мають більш широкий спектр матеріалів, доступних для осадження. Більш того, в окремих випадках, PVD процес має явну перевагу в управлінні на атомному рівні хімічним складом, товщиною плівки і різкістю переходу, зокрема коли мова йде про синтез багат шарових покриттів. В таблиці 1.5 наведено класифікацію різноманітних PVD методів осаждения покриття.

Унікальні можливості вакуумно-дугового методу осадження функціональних покриттів (Cathodic Arc-deposition) зумовлені особливостями використовуваної в ньому вакуумної дуги як основного технологічного інструменту [160]. Розряд в парах металу, з якого виготовлений катод, генерує потоки високоіонізованої плазми з енергією іонів в десятки електронвольт. Плазма емітується катодною плямою,

температура якої досягає $\sim 15\,000\text{ }^\circ\text{C}$, що викликає інтенсивне випаровування і звернення в плазму будь-яких металів, в тому числі і тугоплавких. Високий ступінь іонізації плазми, що досягає для деяких матеріалів майже 100%, дозволяє за допомогою магнітних полів керувати рухом плазмових потоків (фокусувати, транспортувати, відхиляти), а за допомогою електричного поля, прикладаючи негативний потенціал до підкладки, - регулювати в широких межах енергію конденсованих іонів. Це, в свою чергу, забезпечує можливість синтезувати покриття з заданими електрофізичними, хімічними та механічними властивостями, в ряді випадків - унікальними.

Таблиця 1. 5.

PVD методи осадження покриттів

Найменування метода	Умови реалізації метода	Основні види покриттів	Переваги метода	Недоліки метода
Резистивне випаровування	Робоче середовище: вакуум $10^{-2} - 10^{-3}$ Па Випаровування металів резистивним нагрівання	Металеві покриття: Al, Ag, Cu, Zn, Cd, Cr, Ni, Co, Si	Висока швидкість. Можливість отримувати товсті покриття	Недостатньо щільна структура покриттів. Невисокі механічні властивості
Електронно-променеве випаровування	Робоче середовище: вакуум $10^{-3} - 10^{-4}$ Па Реактивні гази: N_2, O_2 Випаровування металів сфокусованим пучком + додаткова іонізація	Металеві покриття: Al, Ag, Cu, Zn, Cd, Cr, Ni, Co, Si Керамічні покриття: TiN, ZrN, TiC, ZrC, $\text{TiO}_2, \text{SiO}_2, \text{Al}_2\text{O}_3, \text{ZrO}_2, \text{Y}_2\text{O}_3$	Висока швидкість осадження. Висока чистота покриттів	Складність в забезпеченні рівномірності товщини та стехіометрії
Лазерне випаровування (абеляція)	Робоче середовище: вакуум $10^{-5} - 10^{-4}$ Па Випаровування матеріалів лазерним імпульсом	$\text{Y}_2\text{O}_3, \text{Sr}_2\text{TiO}_3, \text{GaAs}, \text{YBCO}$ та ін.	Отримання покриттів на основі складних з'єднань. Висока чистота покриттів	Складність технічної реалізації на výroбах складної конфігурації
Вакуумно-дугове	Робоче середовище:	Різноманітні	Щільна мікро	Наявність у структурі

випаровування	вакуум $10^{-3} - 10^{-2}$ Па Реактивні гази: N_2 , O_2 , Ar_2 $P = 0.01 - 1$ Па $T = 300 - 600$ °C Випаровування металів в катодній плямі дугового розряду. Осадження покриттів з високим ступенем йонної взаємодії	металеві покриття: Ti , Na , Ta , Cr , Zr , Ni , $Si...$ Керамічні покриття: TiN , ZrN , $TiAlN$, TiC , $TiCN$, TiO_2 , $AlCrN...$ Нанокompозити: DLC-покриття, $TiAlN/Si_3N_4$, $AlCrN/ Si_3N_4$, та ін.	(нано) структура покриттів. Ефективна йонна очистка поверхні матеріалу перед нанесенням покриття Високі механічні властивості покриттів Широкий спектр покриттів. Висока швидкість осадження	покриттів мікро крапельної фази.
Магнетронне розпилення	Робоче середовище: вакуум $10^{-3} - 10^{-2}$ Па Реактивні гази: N_2 , O_2 , Ar_2 $P = 0.05 - 1$ Па $T = 60 - 600$ °C Йонно розпилення металів в магнетронному розряді. Осадження покриттів з різним ступенем йонної взаємодії	металеві покриття: Al , Ti , Na , Ta , Cr , Zr , Ni , $Si...$ Керамічні покриття: TiN , ZrN , $TiAlN$, TiC , $TiCN$, TiO_2 , $AlCrN...$ Нанокompозити: DLC-покриття, $TiAlN/Si_3N_4$, $AlCrN/ Si_3N_4$, $TiN/CrN...$	Щільна мікро (нано) структура покриттів. Можливість осадження покриттів на термочутливі матеріали. Високі механічні властивості покриттів. Висока швидкість осадження	Відносна складність технічної реалізації при отриманні реактивних(керамічних) покриттів.

Таким чином, при контакті потоку іонів Ti з підкладкою в присутності реакційного газу (в даному випадку - N_2) на її поверхні в процесі конденсації металеві плазми синтезується шар з'єднань металу з даними газом (TiN). Товщина шару (плівки, покриття) пропорційна щільності іонного потоку на підкладку і часу експозиції [164].

1.3.2. Фазова діаграма, склад, та мікроструктура тонких плівок TiN

Сполука нітрид титану відноситься до групи тугоплавких нітридів на основі перехідних металів. Температура плавлення TiN стехіометричного складу становить 2949 °C. Згідно з літературними даними одні з перших

спроб побудови діаграми станів нітриду титану були виконані ще в 1965 році [151]. Як видно з фазової діаграми (див. Рис. 1.9) При $T = 882\text{ }^{\circ}\text{C}$ титан зазнає поліморфне перетворення - ГПУ кристалічна решітка перетворюється в ОЦК структуру. Підвищення концентрації металоїда (N_2) призводить до утворення в системі Ti-N твердих розчинів азоту в матрицях β - і α - Ti, а також до формування стабільних нітридів γ -Ti₂N і TiN_x. [164]

Фаза γ -Ti₂N, що має тетрагональну решітку з параметрами $a = 0.49428$ нм та $c = 0.30357$ нм, існує при дуже специфічному співвідношенні титану й азоту [34 – 36], й кристалізується в анти-TiO₂ структуру (P4 - 2/mnm), в котрій атоми N заповнюють половину доступних октаедричних позицій в ОЦК гратці Ti. Фактично атоми N займають вершини деформованого октаедра ($\frac{3}{4}$, $\frac{1}{4}$, 0, ...). Так як ці міжвузля набагато вужчі ніж октаедричні, атоми Ti суміжні з атомом N повинні бути помітно зміщені для того, щоб сформувати тетрагональну кристалеву гратку з дуже невеликим співвідношенням осей.

Далі, δ -фаза TiN існує в широкому діапазоні концентрації азоту і представлена як TiN_x зі структурою типу NaCl (Fm-3m), в якій атоми Ti розташовані в вузлах ГЦК решітки, а атоми N займають октаедричні міжвузольні позиції (0, $\frac{1}{2}$, 0 и т.д.). Варто відзначити, що зміщення атомів Ti, котрі оточують атом N, незначне.

Описані вище структурні відмінності дають підставу припускати, що природа зв'язку між атомами Ti і N може суттєво різнитися. Оскільки атом азоту має тільки два найближчих сусідніх атоми титану, то для сполуки γ -Ti₂N характерним є сильний хімічний зв'язок з іншого боку, TiN_x може володіти металевими властивостями (див., нижче), оскільки при такій конфігурації структури атом N має шість найближчих атомів-сусідів Ti, розташованих на майже однаковій відстані. Повідомляється, що положення, зайняті атомами Ti заповнені повністю, тоді як вакансії існують тільки в підгратці N. Оскільки фаза TiN_x залишається стабільною в широкому діапазоні складів [161,162], щільність дефектів може досягати дуже високих

значень за рахунок зростання числа вакансій і міжвузлових атомів в підгратках титану та азоту. Таким чином, стає очевидним той факт, що властивості TiN сильно залежать від його фактичного складу. Цей ефект найбільш яскраво виражений в тонких плівках

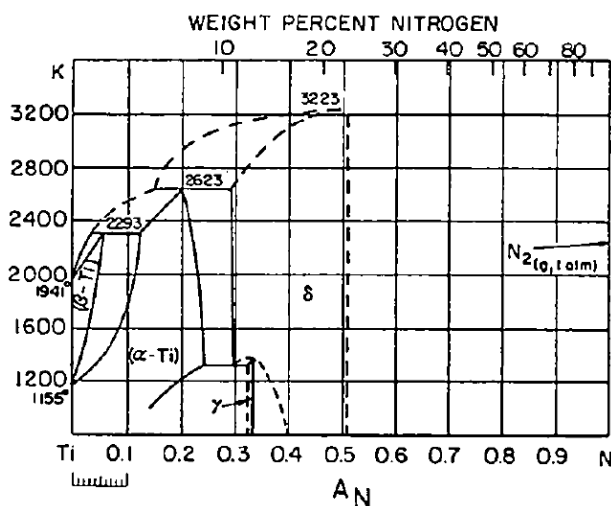


Рис. 1.9 Фазова діаграма системи Ti-N [151]

В ході проведення комплексних досліджень покриттів на основі нітриду титану, що були отримані методом вакуумно-дугового осадження [див., напр., 160,167] встановлено, що склад TiN істотним чином залежить від ряду параметрів, що керують процесом осадження покриття: струм дуги I_A , потенціал зміщення на підкладці U , температура підкладки, і тиск азоту p_{N_2} всередині вакуумної камери. Крім того в роботах [155] з магнетронного розпилення TiN було показано, що окрім технологічних параметрів, які регулюють процес осадження шару покриття, на мікроструктуру і переважну орієнтацію кристалітів синтезованої плівки TiN також може впливати параметр часу розпилення.

1.3.3. Електричні властивості TiN

Як відомо, нітрид титану TiN має дев'ять валентних електронів на пару атомів. Вісім з них заповнюють зв'язуючі стани, в той час як додатковий електрон займає незв'язаний стан. Дана обставина істотно не змінює властивості хімічного зв'язку, але робить сполуку металевою [162]. У монокристалічному стані резистивність TiN при кімнатній температурі

становить $\sim 18 \mu\Omega$. Резистивні властивості полікристалічних плівок змінюються в широкому діапазоні ($25 - 1000 \mu\Omega$ [161,162].) Зростання питомого електричного опору пов'язується з посиленням вкладу механізму розсіювання електронів на границях зерен та на дефектах кристалічної структури (дислокації, домішки, та ін.)[161].

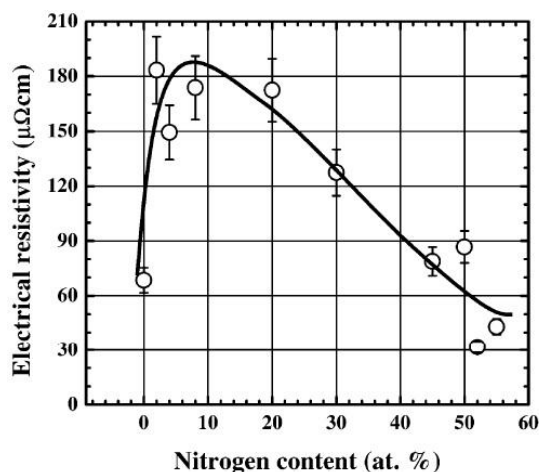


Рис. 1.10. Залежність питомого електричного опору в системі Ti-N від вмісту азоту [158]

Зміна електричного опору нітриду титану також обумовлена зміною фазового складу TiN. На Рис. 1.10 наведено залежність питомого опору TiN від вмісту азоту. При концентрації 8-10 ат. % в ході залежності спостерігається максимум (див. Рис. 1.10). Слід вважати, що підвищення резистивності обумовлене збільшенням концентрації домішкових дефектів. Подальше ж збільшення концентрації азоту призводить до помітного зниження величини електричного опору, що пов'язується з перебудовою кристалічної структури по схемі $\text{Ti} \rightarrow \text{Ti}_2\text{N} \rightarrow \text{TiN}$. Необхідно підкреслити, що при температурі $\sim 4.5 \text{ K}$ нітрид титану перебуває в надпровідному стані [164].

1.4. Висновки до літературного огляду

Не дивлячись на те, що в останні роки були досягнуті суттєві успіхи в області створення 2G HTS надпровідників, до сих пір існує велика кількість наукових і технологічних проблем, які мають бути вирішені перш ніж будуть

отримані комерційно доступні довгомірні ВТНП покриті провідники з високою струмонесною здатністю J_c .

Аналіз стану досліджень (див. П. 1.1 - 1.3) показав, що для досягнення мети даної дисертаційної роботи, а саме: «встановлення природи та механізмів процесів еволюції кристалічної структури та фундаментальних фізичних властивостей сплавів $Ni_{(1-x)}W_x$ і розробки фізичних основ створення парамагнітних підкладок з кубічною текстурою для високотемпературних надпровідників другого покоління з високою струмонесною здатністю», - необхідно вирішити наступні фундаментальні за своєю суттю завдання:

1. Всебічно дослідити кристалічну структуру, електричні і магнітні властивості сплавів Ni-W, що розглядаються у якості найбільш перспективних матеріалів для створення підкладок - базового елемента архітектури ВТНП покритих провідників новітньої генерації.

2. Підвищити функціональні властивості стрічок на основі парамагнітних сплавів Ni-W у результаті оптимізації хімічного складу, механічної та термічної обробки сплавів, що має сприяти підвищенню величини енергії дефектів пакування E_{sf} і як наслідок забезпечити належні умови для формування кубічної текстури (100)<001> в металевій стрічці-підкладці.

3. Розробити принципово нові шляхи керування процесами текстуротворення в усіх компонентах архітектури 2G HTS (стрічка Ni-W / буферне покриття TiN / надпровідник $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$). Фактично мова йде про вивчення природи та механізмів формування кубічної текстури в обох компонентах тонкошарової системи Ni-W / TiN.

Розв'язок всіх завдань буде послідовно виконаний у розділах 3, 4, та 5 оригінальної частини дисертаційної роботи.

РОЗДІЛ 2. ОБ'ЄКТИ ДОСЛІДЖЕННЯ ТА МЕТОДИ ПРОВЕДЕННЯ ЕКСПЕРИМЕНТІВ

У даному розділі розглядаються методичні аспекти дисертаційної роботи. Фактично мова йде про два тісно пов'язаних питання:

1. Розробка методів синтезу об'єктів дослідження (П. 2.1): отримання сплавів $Ni_{(1-x)}W_x$ різного складу; отримання стрічок на базі сплавів $Ni_{(1-x)}W_x$, що грають роль металевої основи в архітектурі 2G HTS; отримання двошарових текстурованих композицій $Ni_{(1-x)}W_x / TiN$, призначених для нанесення квазімонокристалічного шару ВТНП надпровідника $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$.

2. Розвиток ефективних методів дослідження кристалічної структури, електрофізичних, магнітних та інших властивостей матеріалів, необхідних для досягнення мети дисертаційної роботи (П. 2.2): рентгеноструктурний аналіз, резистометрія в широкому діапазоні температур, вимірювання магнітних властивостей у широкому діапазоні температур, тощо.

Основні результати розділу опубліковані в роботах [1,2,8] і доповідалися на конференціях [11-13,15,17-19,21].

2.1. Отримання матеріалів для проведення досліджень

Розроблена в даній роботі загальна схема отримання підкладок для високотемпературних надпровідників другого покоління показана на Рис.

2.1. Як видно, процес отримання стрічкових підкладок включає три етапи:

1. Синтез сплавів $Ni_{(1-x)}W_x$.
2. Отримання, механічна та термічна обробка стрічки.
3. Нанесення буферного покриття на основі нітриду титану TiN на поверхню стрічки зі сплаву $Ni_{(1-x)}W_x$.

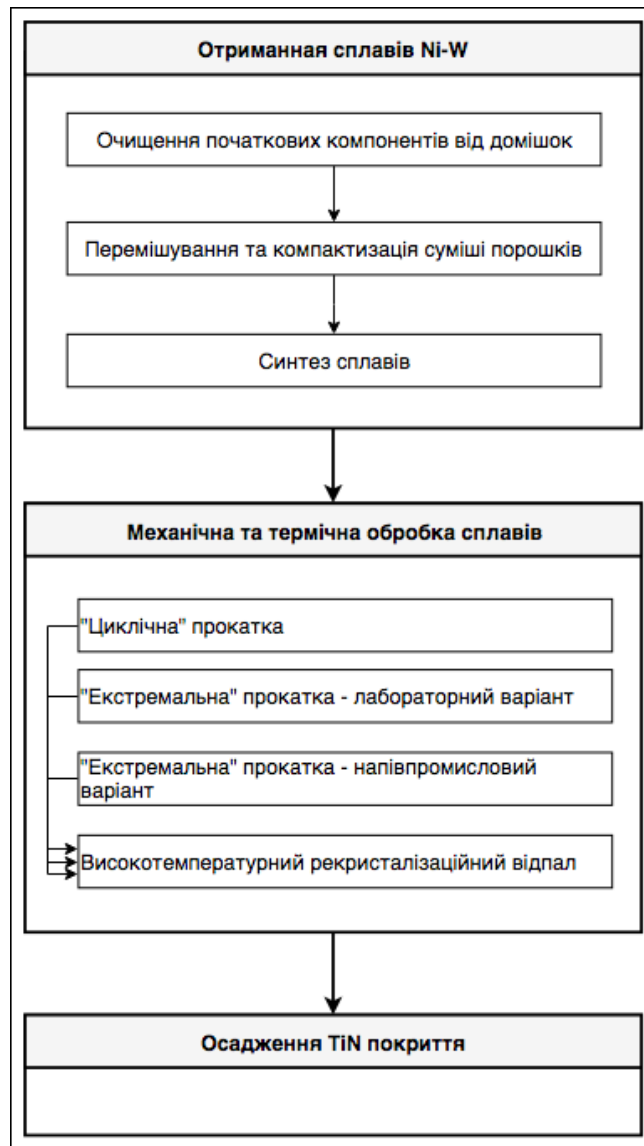


Рис. 2.1. Загальна схема отримання підкладок для 2G HTS надпровідників

2.1.1. Синтез сплавів $Ni_{(1-x)}W_x$ ($0 < x < 0.5$)

Підкреслимо, що в даній роботі дослідження велися в двох напрямках:

1. Розробка науково обґрунтованої стратегії одержання високотемпературних надпровідників другого покоління – у даному випадку діапазон концентрацій вольфраму в сплаві $Ni_{(1-x)}W_x$ порівняно низький і становить $0 \leq x \leq 0.095$.

2. Проведення фундаментальних досліджень в галузі фізики металів і сплавів, що вимагало розширити діапазон концентрацій W до $0 \leq x \leq 0.5$.

Процес отримання сплавів містить наступні процедури: а) глибоке очищення порошків Ni та W від газових домішок; б) перемішування

порошків та компактизація суміші Ni + W; в) синтез сплавів Ni-W методом порошкової металургії.

В якості вихідних матеріалів використовувалися порошки нікелю і вольфраму чистотою 99.98 – 99.99 % (по металевих домішках). Основною домішкою в цих порошках є кисень, присутній у вигляді оксидів нікелю та вольфраму. Як відомо, оксид нікелю NiO розкладається на елементи в інтервалі температур 330 – 850. Враховуючи цю обставину для очищення порошку нікелю від газових домішок застосовувався метод термообробки у вакуумі при температурах понад 850 °С. Для очищення порошку вольфраму від кисню, що входить до складу численних оксидів, застосовувалося два методи:

1. Хімічна очистка за допомогою розчинів різних кислот²;
2. Високотемпературний відпал (~ 1000 – 1200 °С) у потоці відновної газової суміші Ar + 5% H₂.

Очищення проводилася за допомогою спеціально створеної трубчастої печі, показаної на Рис. 2.2, через яку пропускався потік газової суміші під тиском, дещо більшим за атмосферний. Ефективність очищення контролювалася за допомогою методів оптичної мікроскопії: поверхня порошків W мала дзеркальний вигляд і зберігалася в такому стані протягом декількох місяців.

Порошки Ni і W після очищення від газових домішок ретельно перемішувалися в необхідних співвідношеннях за допомогою млина-ступки Pulverizette. Для подальшої обробки порошкові суміші компактизувалися шляхом пресування.

Синтез сплавів Ni-W здійснювали методом порошкової металургії в глибокому вакуумі ($p \sim 10^{-5} - 10^{-6}$ Torr) у печі опору з молібденовою обмоткою, вміщеної в вакуумну камеру великого обсягу (установка «ВУМ 10» [q], що наведена на Рис. 2.3).

2 У зв'язку з тим, що спроби застосування хімічних методів очищення порошків W від оксидів виявилися менш ефективними, надалі цей шлях не розглядався.

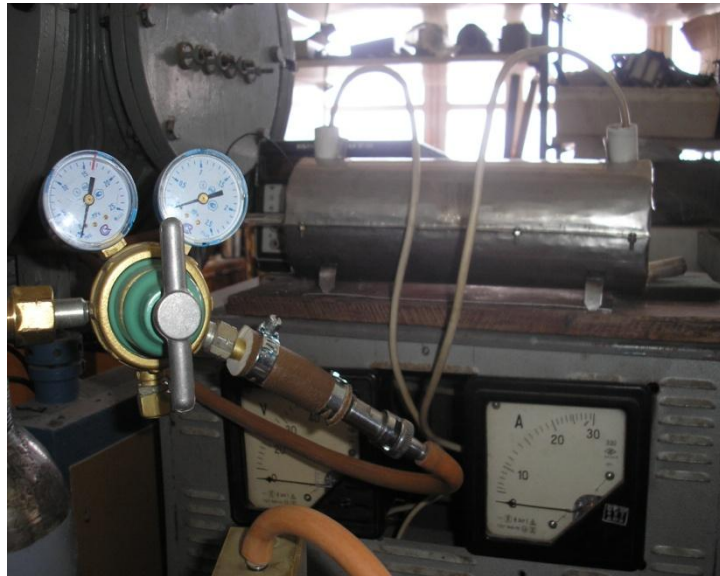


Рис. 2.2. Установка для очищення вихідних порошків від газових домішок і термічної обробки матеріалів у середовищі 95 % Ar + 5 % H₂ на різних стадіях отримання об'єктів дослідження



Рис. 2.3. Камера «ВУМ 10» для високотемпературної обробки матеріалів у вакуумі [166]

Пресовані таблетки масою до ~ 5 g поміщали в горизонтальні алунові тиглі ("човники"). Спикання проводили при температурі $T \sim 1250$ °C протягом $t = 8$ годин. Кінцевим результатом операції синтезу були сплави $Ni_{(1-x)}W_x$ 14 різних складів. В таблиці 2.1, наведено експериментальні дані щодо хімічного складу, кристалічної структури, параметру кристалічної ґратки,

макроскопічної щільності, та питомого опору отриманих сплавів системи Ni-W при кімнатній температурі.

Для встановлення зв'язку хімічного складу і умов отримання сплавів $Ni_{(1-x)}W_x$ з їх мікроструктурою і властивостями проводився мікроаналіз зразків за допомогою металографічного мікроскопу “МИМ - 8” і мікротвердоміру “ПМТ-3М”. Для прикладу на Рис. 2.4 наводяться фотографії мікрошліфів — зразків сплавів $Ni_{(1-x)}W_x$ різного складу: $0 \leq x \leq 0.095$. Навіть при візуальному спостереженні має місце зменшення розміру зерна з підвищенням вмісту вольфраму в сплаві.

Нижче показано концентраційні залежності мікротвердості (див. Рис. 2.5) і розміру зерна (див. Рис. 2.6) для деяких сплавів $Ni_{(1-x)}W_x$. Наведені дані однозначно вказують на те, що ріст концентрації вольфраму в сплаві призводить до подрібнення зеренної структури сплавів, а також до значного зростання мікротвердості.

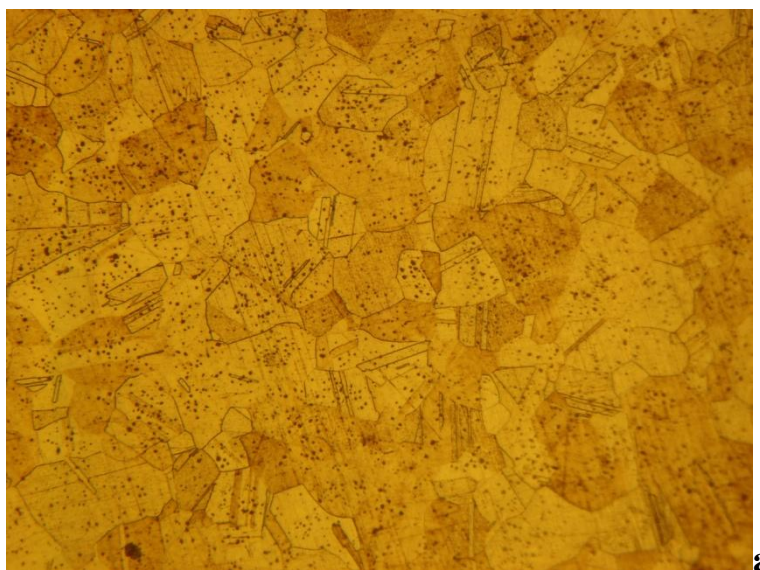
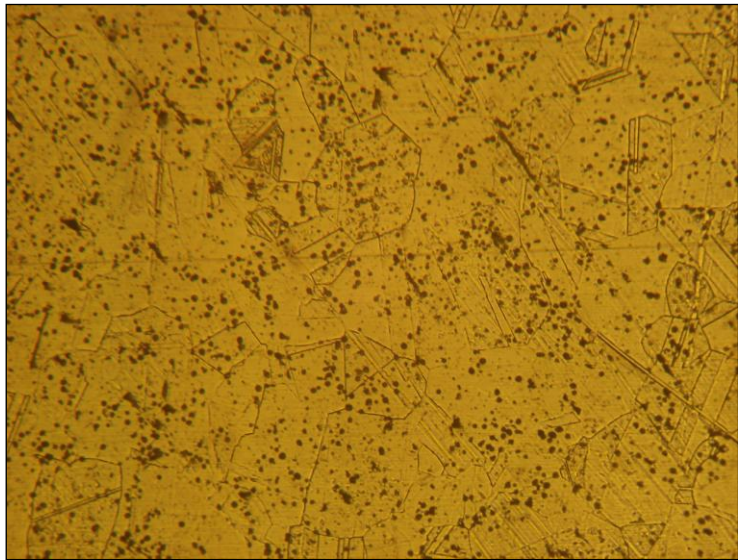
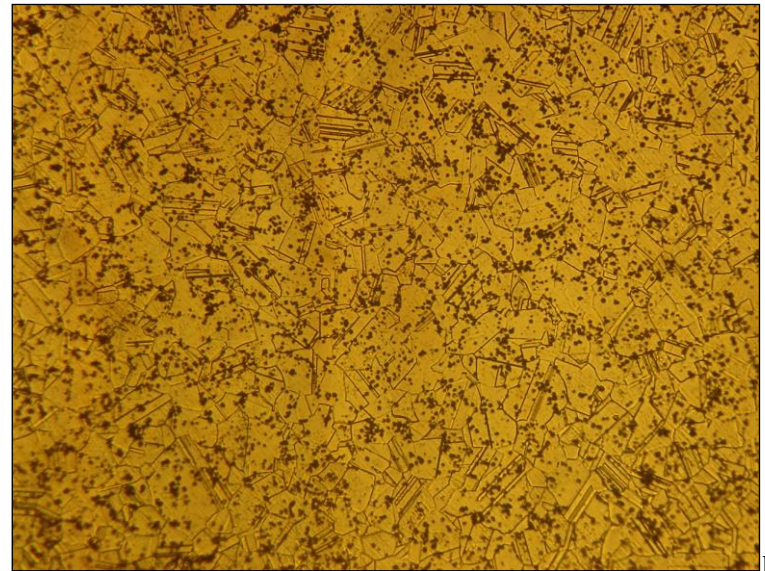


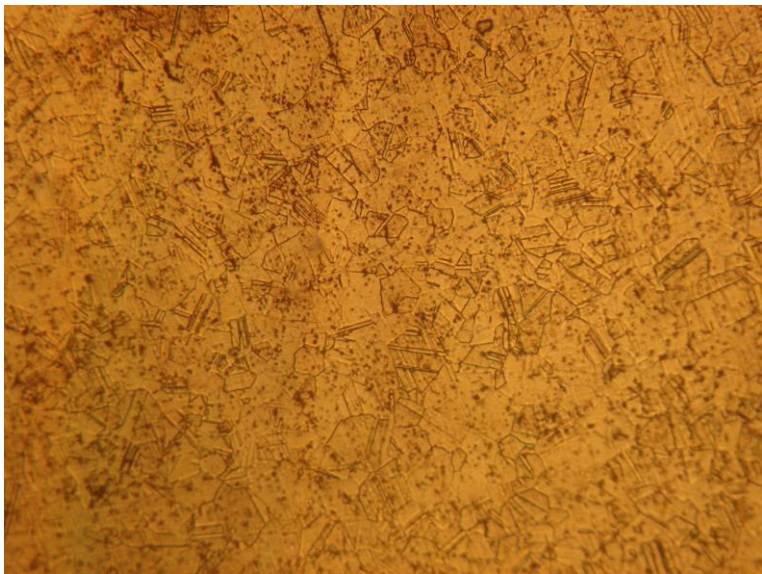
Рис. 2.4. Металографічне дослідження сплавів $Ni_{(1-x)}W_x$ різного складу: а) $x = 0$; б) $x = 0.025$; в) $x = 0.05$; г) $x = 0.075$; д) $x = 0.095$. Збільшення $\times 100$. (Початок)



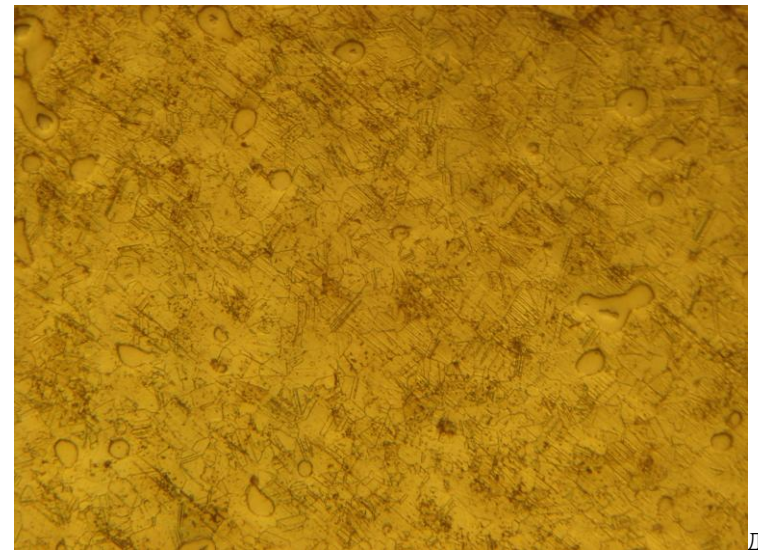
б



в



г



д

Рис. 2.4. Металографічне дослідження сплавів $Ni_{(1-x)}W_x$ різного складу: а) $x = 0$; б) $x = 0.025$; в) $x = 0.05$; г) $x = 0.075$; д) $x = 0.095$.
Збільшення $\times 100$. (Продовження)

Синтез та атестація сплавів системи Ni-W

№	Склад сплавів $Ni_{(1-x)}W_x$	Тип структури	Параметр кристалеві гратки		Питомий електроопір ρ при $T_{комн}$, $\mu\Omega\cdot cm$	Макроскопічна щільність D , g/cm^3
			$a_{ГЦК}$, Å	$a_{ОЦК}$, Å		
1	Ni	ГЦК	3,5243		7,8173	8,757
2	$Ni_{0.975}W_{0.025}$	ГЦК	3,5305		18,2367	8,802
3	$Ni_{0.95}W_{0.05}$	ГЦК	3,5431		35,1537	9,521
4	$Ni_{0.925}W_{0.075}$	ГЦК	3,5481		34,421	9,573
5	$Ni_{0.915}W_{0.085}$	ГЦК	3,5594		60,2941	9,608
6	$Ni_{0.905}W_{0.095}$	ГЦК	3,5605		64,464	9,766
7	$Ni_{0.89}W_{0.11}$	ГЦК	3,5672		82,4008	9,881
8	$Ni_{0.87}W_{0.13}$	ГЦК	3,5668		97,1623	10,016
9	$Ni_{0.85}W_{0.15}$	ГЦК+ОЦК	3,5722	-	87,9186	10,53
10	$Ni_{0.8}W_{0.2}$	ГЦК+ОЦК	3,5819	3,1628	85,1827	10,954
11	$Ni_{0.75}W_{0.25}$	ГЦК+ОЦК	3,5862	3,1636	80,6282	11,288
12	$Ni_{0.7}W_{0.3}$	ГЦК+ОЦК	3,5929	3,1648	83,1449	12,183
13	$Ni_{0.6}W_{0.4}$	ГЦК+ОЦК	3,5929	3,1669	68,9668	13,049
14	$Ni_{0.5}W_{0.5}$	ГЦК+ОЦК	3,5949	3,1688	50,4709	13,871

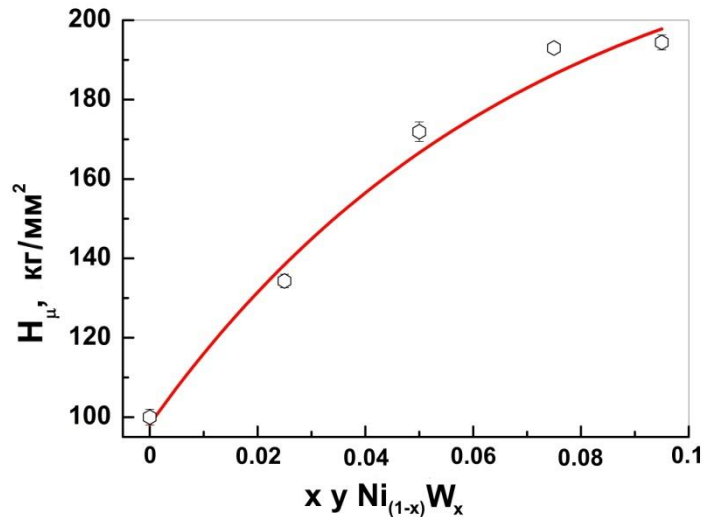


Рис. 2.5. Концентраційна залежність мікротвердості сплавів $Ni_{(1-x)}W_x$: $x = 0$ — 0.095

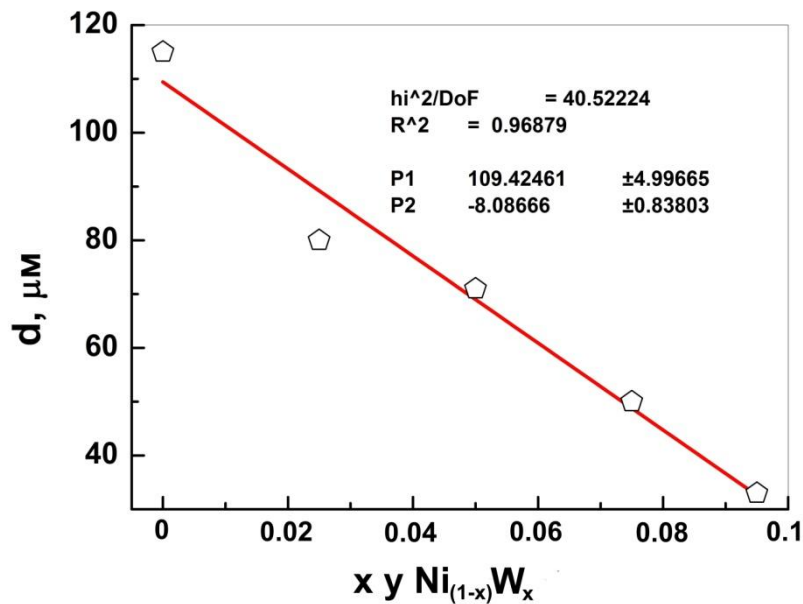


Рис. 2.6. Залежність розміру зерна від концентрації W в сплаві $Ni_{(1-x)}W_x$: $x = 0$ — 0.095

2.1.2. Отримання і обробка стрічки зі сплавів $Ni_{(1-x)}W_x$

Для відшукування найбільш оптимального способу отримання металевієї стрічки в рамках виконання дисертаційної роботи було проведено ряд експериментів. Зразки сплавів $Ni_{(1-x)}W_x$ з характерними розмірами $2 \times 10 \times 50$ мм³, отримані за єдиною технологією, деформувалися за кількома сценаріями

механічної обробки. Після прокатки незалежно від маршруту механічної обробки стрічки піддавалися фінальному високотемпературному відпалу в вакуумі або атмосфері 95% Ar + 5% H₂ в діапазоні температур $T = 950 - 1200$ °C протягом $t = 1 - 4$ години.

Маршрут №1 «Циклічна прокатка». Холодна прокатка сплавів Ni_(1-x)W_x з вмістом вольфраму $0 \leq x \leq 0.095$ на спеціально розробленому малогабаритному лабораторному прокатному стані (діаметр валків ~ 30 мм), показаному на Рис. 2.7, шляхом проведення декількох циклів: «деформація ~ 10% - проміжний відпал 600 °C / 1 година в вакуумі (установка "ВУМ 10")» до отримання стрічки заданої товщини.

Маршрут №2 «Екстремальна прокатка» - лабораторний варіант. Холодна прокатка сплавів Ni_(1-x)W_x з вмістом вольфраму $0 \leq x \leq 0.095$ на лабораторному прокатному стані. В ході механічної обробки, попередня деформація зразків закінчувалася на товщині заготовки $h_{NiW} \sim 1$ мм. Після операції проміжного відпалення (600 °C / 1 година), необхідного для зняття механічних напружень, зразки деформувалися в безперервному режимі (без проведення проміжних відпалів) аж до отримання стрічки заданої товщини (для отримання стрічки товщиною $h_{NiW} = 100 \pm 5$ μm з парамагнітного сплаву Ni_{0.905}W_{0.095} потрібно було виконати ~ 1000 проходів).



Рис. 2.7. Лабораторний прокатний стан

Маршрут №3 «Екстремальна прокатка» - напівпромисловий варіант. Даний режим механічної обробки, подібно сценарію №2 включає проведення попередньої деформації заготовок і одноразовий проміжний відпал за умов $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ / 1 година для зняття механічних напружень. Далі двостадійна холодна прокатка сплавів здійснювалася на промисловому прокатному обладнанні. Так для отримання стрічки товщиною $h_{\text{NiW}} = 100 \pm 5\text{ }\mu\text{m}$ з парамагнітного сплаву $\text{Ni}_{0.905}\text{W}_{0.095}$ механічна обробка виконувалася в два етапи: 1) деформація заготовки на прокатному стані 280×200 (10 проходів, $h_{\text{NiW}} = 420\text{ }\mu\text{m}$); 2) прокатка на стані $55/260 \times 200$ (14 проходів, $h_{\text{NiW}} = 100\text{ }\mu\text{m}$).

Основним методом атестації зразків на даному етапі досліджень служив рентгеноструктурний аналіз. У якості ілюстрації на Рис. 2.8 наведені типові залежності параметра кристалічної решітки стрічки зі сплаву $\text{Ni}_{0.905}\text{W}_{0.095}$ отриманої згідно маршруту №1 від температури $a(T)$ (див. Рис. 2.8 а) і часу $a(t)$ (див. Рис. 2.8 б) рекристалізаційного відпалу. Як видно, хід обох залежностей носить монотонний характер.

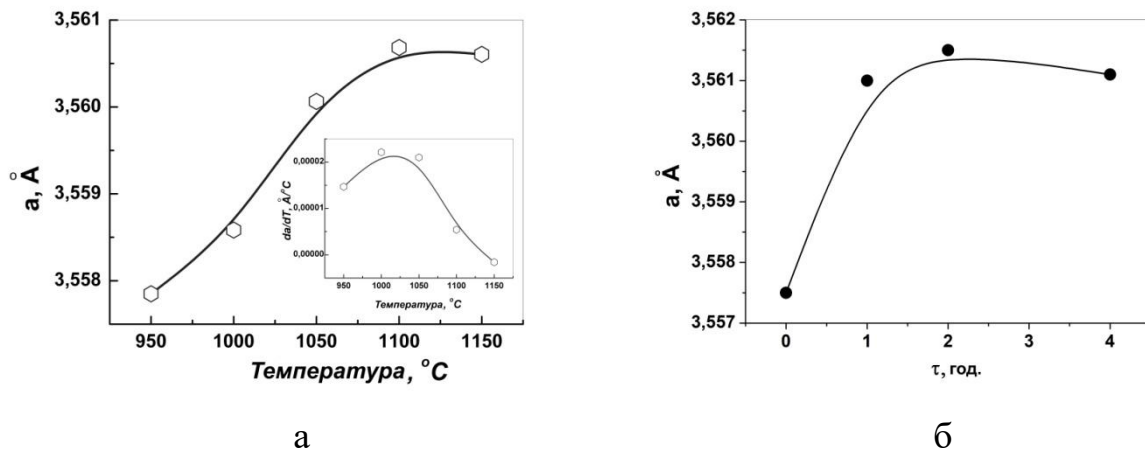


Рис. 2.8. Залежності величини параметра кристалічної решітки стрічки на основі сплаву $\text{Ni}_{0.905}\text{W}_{0.095}$ від (а) температури T (час відпалу 1 година), і (б) часу фінального відпалу τ при $T = 1100\text{ }^{\circ}\text{C}$. На врізці залежність похідної da/dT параметра решітки $\text{Ni}_{0.905}\text{W}_{0.095}$ від температури

На Рис 2.9 наводяться залежності відносної інтенсивності дифракційної лінії від кубічної (200) кристалографічної площини стрічки зі сплаву

$\text{Ni}_{0.905}\text{W}_{0.095}$ від температури $I_{(200)}(T)$ (див. Рис. 2.9 а) і часу відпалу $I_{(200)}(\tau)$ (див. Рис. 2.9 б). Можна бачити, що в ході обох залежностей виникає тенденція до появи максимумів, які вказують на перебіг процесів утворення й інтенсивного зростання кристалітів Ni-W з кубічною орієнтацією. Проведені дослідження дають підставу встановити наступні оптимальні параметри фінального рекристалізаційного відпалення стрічок на основі сплавів $\text{Ni}_{(1-x)}\text{W}_x$: температура відпалу $T = 1000$ °C, час відпалу $t = 1$ година.

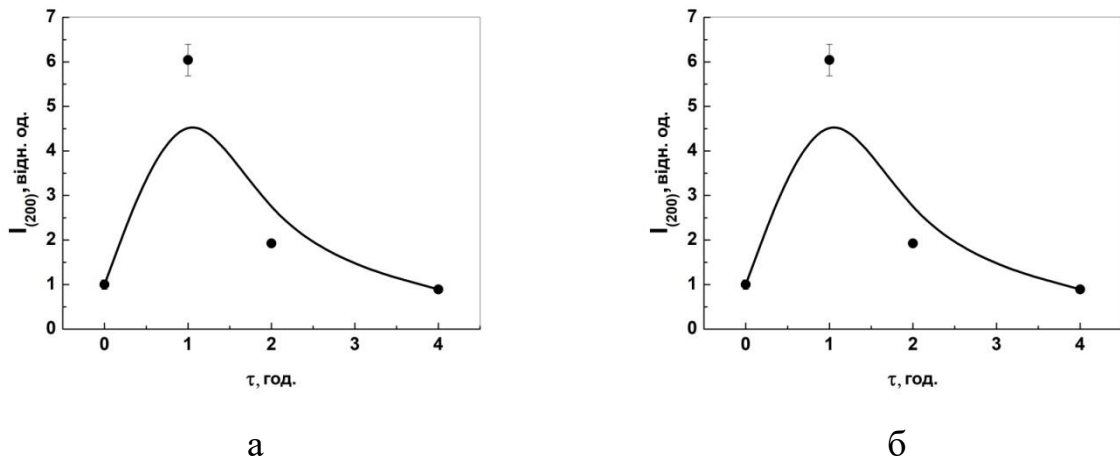


Рис. 2.9. Залежності інтенсивності дифракційної лінії $I_{(200)}$, що є маркером розвитку кубічної текстури в стрічці Ni-W від температури (а) і часу рекристалізаційного відпалу (б)

2.1.3. Нанесення тонких шарів нітриду титану на стрічки зі сплавів $\text{Ni}_{(1-x)}\text{W}_x$ з різною магнітною структурою

Для нанесення покриття з нітриду титану TiN на поверхню стрічок зі сплавів $\text{Ni}_{(1-x)}\text{W}_x$ різного складу використовували метод конденсації речовини з плазмового потоку, що генерується дугою низького тиску [167]. Необхідно враховувати, що даний метод дозволяє проводити попередню обробку поверхонь високоенергетичними йонами, котрі екстрагуються з плазми шляхом подачі на підкладку високого негативного потенціалу U , який забезпечує ефективну очистку поверхневого шару стрічки від забруднення і домішок, обумовлюючи високі адгезійні властивості покриттів. На Рис. 2.10

наведена принципова схема установки для осадження покриттів TiN вакуумно-дуговим методом.

Основним недоліком, що обмежує сферу застосування вакуумно-дугового методу осадження покриттів TiN на стрічку зі сплаву Ni - W - підкладок для ВТНП-надпровідників другого покоління, є присутність в плазмовому потоці макрочасток - крапель і твердих осколків матеріалу катода. Наявність подібних дефектів може перешкоджати протіканню бездисипативного надпровідного струму, тобто призводити до зниження струмонесучої здатності 2G HTS надпровідників. Зазвичай для видалення макрочасток з потоку конденсованого матеріалу при їх русі від катода на вихід джерела плазми використовуються різного роду електромагнітні системи повороту заряджених частинок [168]. Для досягнення мети дисертаційної роботи першочерговим завданням було встановлення принципової можливості використання плазмових покриттів TiN в архітектурі 2G HTS. Варто зазначити, що проблема технологічної оптимізації процесу осадження безкрапельних покриттів повністю виходить за рамки досягнення мети даної роботи. У зв'язку з цим методи отримання покриттів за допомогою плазмових фільтрів практично не застосовувалися.

Альтернативою [169] згаданому вище методу може слугувати процес осадження покриттів при підвищеному тиску робочого газу, зокрема азоту $p(\text{N}_2) > 8 \cdot 10^{-3} \text{ Torr} (> 1 \text{ Pa})$. При таких значеннях тиску, осадження покриттів можна проводити з хаотичного плазмового потоку на підкладку, розташовану поза зоною прямої видимості катода джерела плазми («тіньова» сторона підкладки), що дозволяє отримувати безкрапельні покриття без застосування систем сепарації плазми (при цьому щільність потоку плазми на «тіньовому» боці підкладки є помітно нижчою ніж на «лицьовому»).

В експериментах з нанесення покриття TiN використовували стрічки з феромагнітного сплаву $\text{Ni}_{0.95}\text{W}_{0.05}$ і парамагнітного сплаву $\text{Ni}_{0.905}\text{W}_{0.095}$ (див. П. 1.2 і П. 2.1.2) товщиною $h_{\text{NiW}} \sim 100 \mu\text{m}$. Зразки розташовувалися по центру

вакуумної камери на осі поворотного пристрою, і мали можливість обертатися навколо нормалі до поверхні.

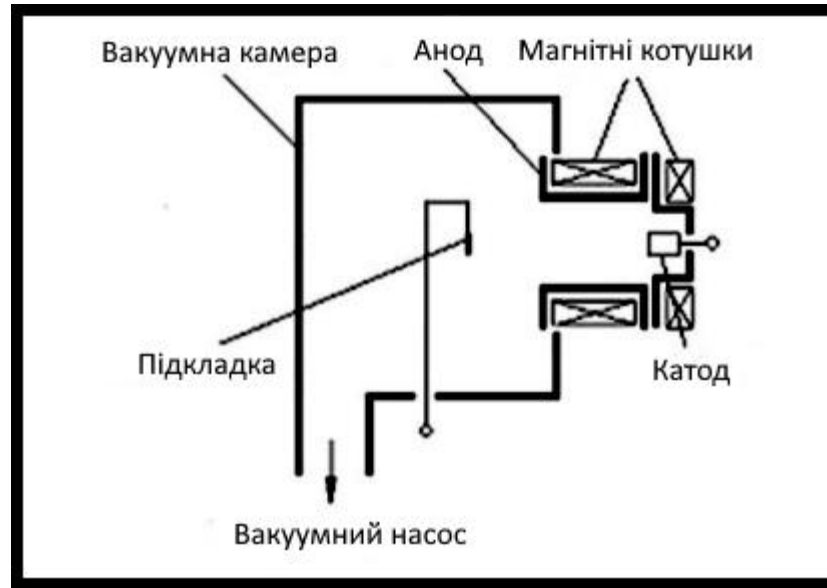


Рис. 2.10. Принципова схема установки для осадження покриття на основі нітриту титану TiN [169]

В якості катодного матеріалу використовували титан марки ВТ-1. Діаметр катода становив ~ 60 mm. Анод діаметром ~ 180 mm і довжиною ~ 20 mm був виконаний з нержавіючої сталі. Струм дуги в джерелі плазми становив $I_A = 80$ А. Потенціал зміщення, що подається на підкладку $U = -300$ V. Тиск азоту у вакуумній камері по ходу виконання експериментів варіювався в діапазоні $P_{N_2} = 1.2 \cdot 10^{-2} \div 6.2 \cdot 10^{-2}$ Торр. Час осадження TiN варіювався в діапазоні $\tau_{TiN} = 60 - 900$ сек.

2.2. Методи дослідження

У даній роботі було використано широкий арсенал сучасних фізичних методів дослідження, серед яких в першу чергу необхідно виділити рентгенографію та низькотемпературну резистометрію.

Рентгенографічні дослідження були представлені двома напрямками: 1) рентгеноструктурний аналіз - метод дослідження структури речовини, в основі якого лежить явище дифракції рентгенівських променів на тривимірній кристалічній решітці; та 2) рентгеноабсорбційна спектроскопія -

метод дослідження матеріалів, заснований на ефекті поглинання рентгенівського випромінювання при його проходженні крізь речовину.

Крім того, застосовувалися магнітні методи досліджень, в першу чергу мається на увазі вимірювання комплексної магнітної сприйнятливості об'єктів дослідження при низьких та високих температурах. Інформацію стосовно магнітних властивостей сплавів системи Ni-W отримували також на підставі вимірів залишкового електричного опору RRR (див., нижче розділ 3).

2.2.1. Рентгенографія

Усі рентгенівські дослідження проводилися за допомогою стаціонарного рентген-апарату ДРОН УМ-1 оснащеного гоніометром ГУР-8, і призначеного для широкого кола рентгеноструктурних досліджень різних кристалічних матеріалів.

Програмне управління гоніометром і виконавчими механізмами, а також збір і обробка інформації з подальшим виведенням на реєструюче обладнання здійснювалося за допомогою спеціально розробленого програмно-вимірювального комплексу на базі мікрокомп'ютера Raspberri Pi, який включав блок керування двигуном гоніометра, блок реєстрації, блок обробки вхідних сигналів і ін. Таким чином морально застарілий обчислювальний комплекс "ІСКРА 1256" і блок цифрового друку, які входили в стандартну комплектацію дифрактометра (рік випуску 1982) були повністю замінені на сучасне обладнання.

Для обробки експериментальних даних застосовувалося наступне програмне забезпечення: OriginLab, FullProfSuite, Match, MatLab, MTEX і ін. Для аналізу фазового складу використовувалися кристалографічні бази даних: COD, PDF2, і PCPDFWIN.

2.2.1.1. Рентгеноструктурний аналіз. З технічної точки зору все зроблене зводилося до вивчення положення, форми та інтенсивності дифракційних ліній. Більшість вимірювань було проведено в мідному $\text{Cu K}\alpha$ -

випромінюванні з використанням спеціальної гоніометричної приставки ГП-14, що допускає обертання зразка навколо двох взаємно перпендикулярних осей³ і призначеної також для дослідження на рентгенівському дифрактометрі текстурованих зразків (метод зйомки на відображення та на провіт) [165]. Для видалення K_{β} - лінії, що є присутня в характеристичному спектрі рентгенівського випромінювання перед зразком на шляху падаючого променя розташовувався селективно поглинаючий $Ni_{K\beta}$ - фільтр завтовшки $d_f = 21 \mu m$.

Положення дифракційних ліній фіксувалося з точністю $\Delta 2\theta \sim 10^{-2} \text{ deg}$, що дозволяло при високих значеннях кута дифракції 2θ вимірювати параметри кристалічної решітки з точністю $\Delta a \sim 10^{-4} \text{ \AA}$.

Для ілюстрації високого рівня рентгеноструктурних вимірювань на Рис. 2.11 представлений типовий фрагмент рентгенограми зразка відпаленої стрічки зі сплаву $Ni_{0.95}W_{0.05}$. Відповідні дані математичної обробки дифракційного піку з індексами hkl - (4 0 0) наведені в таблиці 2.2. Як видно, $K\alpha$ -лінія розщеплюється у вигляді дублета, при цьому $I_{K\alpha 1} \approx 2 \cdot I_{K\alpha 2}$. Параметри кристалічної решітки, розраховані по $K\alpha 1$ і $K\alpha 2$ збігаються з точністю $\Delta a = 0.00015$ та є рівними $a_{K\alpha 1} = 3,54518 \text{ \AA}$, $a_{K\alpha 2} = 3,54503 \text{ \AA}$ відповідно.

Методичні аспекти дослідження текстури і внутрішніх напружень будуть розглянуті в оригінальній частині роботи (див. Розділ 4 та Розділ 5).

3 У якості осей повороту вибираються: напрямок прокатки - вісь Z, що збігається з віссю гоніометра, нормаль до поверхні зразка - вісь X (забезпечує обертання зразка на 360°), і вісь Y, перпендикулярна першим двом (поворот зразка на будь-який кут до 70°)

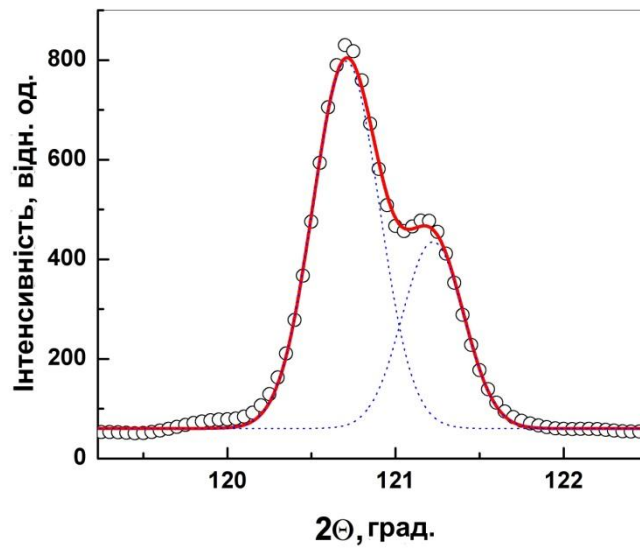


Рис. 2.11. Дифракційна лінія (4 0 0) зразка текстурованої стрічки з феромагнітного сплаву $Ni_{0.95}W_{0.05}$

Таблиця. 2.2.

Параметри математичної обробки профілю дифракційної лінії у вигляді згортки двох функцій Гаусса.

Рівняння:	
$y=y_0 + (A/(w*\sqrt{PI/2}))*\exp(-2*((x-x_c)/w)^2)$	
Параметр $R^2 = 0.99054$	
Пік дифракції № 1	Пік дифракції № 2
$x_{c1} = 120.7305 \pm 0.00527$	$x_{c2} = 121.32494 \pm 0.01174$
$w_1 = 0.46038 \pm 0.0076$	$w_2 = 0.588 \pm 0.01866$
$A_1 = 520.52016 \pm 10.31879$	$A_2 = 270.90593 \pm 10.37611$

2.2.1.2. Розробка методичних аспектів дослідження внутрішніх напружень у двошарових системах «підкладка - покриття». Ефективним шляхом визначення макронапружень (напруження першого роду) слід вважати застосування відомого « $\sin^2\psi$ » методу [173]. У даній роботі метод був модернізований відповідно до визначення макронапружень в обох компонентах тонкошарової двокомпонентної системи $Ni_{(1-x)}W_x / TiN$.

Загалом, напружений стан зразка зручно представити за допомогою наступного рівняння:

$$\varepsilon_{\varphi,\psi} = ((1 + \nu)/E) \cdot \sigma_{\varphi} \sin^2 \psi - (\nu/E) \cdot (\sigma_1 + \sigma_2) = - \operatorname{ctg} \theta_0 (\theta_{\varphi,\psi} - \theta_0) \quad (2.1)$$

де, $\varepsilon_{\varphi,\psi}$ – деформація зразка в заданому напрямку; ν и E – відповідно коефіцієнт Пуасона та модуль Юнга; $\theta_{\varphi,\psi}$ – кут дифракції; θ_0 – кут дифракції для зразка в не напруженому стані; σ_{φ} – напруження в заданому напрямку; $(\sigma_1 + \sigma_2)$ – сума головних нормальних напружень в площині зразка. Прийнято вважати, що компонента $\sigma_3 \approx 0$, оскільки рентгенівські промені проникають в зразок лише на малу частину його товщини. Рівняння (2.1) можна звести до вигляду:

$$\theta_{\varphi,\psi} = \theta_0 + (\nu/E) \cdot \operatorname{tg} \theta_0 \cdot (\sigma_1 + \sigma_2) - ((1 + \nu)/E) \cdot \operatorname{tg} \theta_0 \cdot \sigma_{\varphi} \sin^2 \psi \quad (2.2)$$

Відповідно до кількості компонент двошарової композиції $\text{Ni}_{(1-x)}\text{W}_x / \text{TiN}$, рівняння (3) перетворюється на систему рівнянь:

$$\Delta \theta_{\text{TiN}} = (\theta_{\varphi,\psi} - \theta_{\psi=0})_{\text{TiN}} = - (1 + \nu_{\text{TiN}})/E_{\text{TiN}} \cdot \sigma_{\varphi(\text{TiN})} \cdot \sin^2 \psi \cdot \operatorname{tg} \theta_{\psi=0} \quad (2.3)$$

$$\Delta \theta_{\text{Ni-W}} = (\theta_{\varphi,\psi} - \theta_{\psi=0})_{\text{Ni-W}} = - (1 + \nu_{\text{Ni-W}})/E_{\text{Ni-W}} \cdot \sigma_{\varphi(\text{Ni-W})} \cdot \sin^2 \psi \cdot \operatorname{tg} \theta_{\psi=0}$$

На дифрактометрі Дрон УМ-1 (Cu K α – випромінювання) за допомогою гоніометричної приставки ГП-14 у режимі сканування з кроком 0.01 deg реєструвалися інтенсивності дифракційних ліній типу (h 0 0) для обох компонент системи $\text{Ni}_{(1-x)}\text{W}_x / \text{TiN}$ при кількох значеннях зенітного кута ψ (використовувався метод похилих зйомок). Кут нахилу ψ приймав значення в межах 0 – 10 deg. Настільки вузький діапазон був обраний у зв'язку з наявністю сильної текстури в обох підсистемах двошарової композиції $\text{Ni}_{(1-x)}\text{W}_x / \text{TiN}$, що накладає значні обмеження на зняття інформації (при більших ψ інтенсивність характерних рентгенівських відбитків повністю згасала).

Профілі дифракційних ліній для визначення кутового положення центра тяжіння апроксимувалися функцією Гауса: для лінії (4 0 0)_{NiW} при кутах $2\theta \sim 120$ deg., застосовувалась згортка двох функцій Гауса для K α_1 і K α_2 компонент випромінювання; лінія (2 0 0)_{TiN} при $2\theta \sim 42$ deg була апроксимована однією функцією Гауса. Відповідно до системи рівнянь (2.3)

будувалися кутові залежності зміщення положення кута дифракції $\Delta 2\theta$ ($\sin^2\psi$) для обох компонент тонкошарової системи і спрямлялися методом найменших квадратів. Аналіз отриманих функціональних залежностей дозволяє визначити знак та величину напружень, що виникають в досліджуваній системі.

Необхідно враховувати, що прямому застосуванню класичного методу визначення напружень першого роду за допомогою $\sin^2\psi$ методу перешкоджають два фактори:

- Композиція $\text{Ni}_{(1-x)}\text{W}_x / \text{TiN}$ є двошаровою.
- В обох компонентах системи «підкладка-покриття» присутня відносно сильно виражена текстура (див., нижче, напр. П. 5.2).

Слід зазначити, що з урахуванням цих обставин метод « $\sin^2\psi$ » дає змогу досліджувати напружений стан лише в напрямку **TD**, тобто в напрямку, перпендикулярному до напрямку прокатки, у якому текстура може бути виражена дещо слабкіше. Крім того, метод напевно забезпечує визначення знаку напружень, тоді як самі значення можуть бути визначені з точністю до постійних множників (потрібно враховувати і те, що як правило для конкретних сильно текстурованих об'єктів, визначення пружних констант супроводжується значними труднощами).

2.2.1.3. Рентгеноабсорбційна спектроскопія. Для досягнення мети роботи, необхідно з досить високою точністю визначити товщину шарів покриття нітриду титана TiN нанесеного на поверхню стрічки зі сплавів Ni-W. Використовуваний в роботі метод [170,174,175] визначення товщини TiN побудований на вимірюванні інтенсивності рентгенівських інтерференцій від матеріалу плоскої підкладки з нанесеним на неї покриттям. Конкретні питання абсорбційної спектроскопії буде розглянуто в П. 5.2.

Оскільки коефіцієнт поглинання є полярним тензором другого рангу (\mathbf{k}_{ij}), то загалом поверхня поглинання є еліпсоїдом [171,172]. Однак для кристалів вищої сингонії коефіцієнт поглинання μ вироджується в скаляр і

перестає залежати від напрямку [176]. Ця обставина вказує на можливість визначення товщини покриття незалежно від наявності можливої текстури в підкладці і покритті.

Щоб уникнути помилок при визначенні товщини, пов'язаних з можливістю протікання процесів текстуротворення в стрічці-підкладці, експерименти проводилися одночасно на двох зразках, які перебувають в ідентичних умовах. У даній роботі в якості тест-об'єкту для визначення товщини шару покриття h_{TiN} служив стрічковий зразок на основі феромагнітного сплаву $\text{Ni}_{0.95}\text{W}_{0.05}$ що володіє досконалою кубічною текстурою рекристалізації. Точність вимірювання h_{TiN} складала близько $\sim 10\%$. Так як товщина покриття варіювалася в діапазоні $h_{\text{TiN}} \sim 0 - 5 \mu\text{m}$, це дало можливість проводити рентгеноструктурні дослідження як покриття, так і підкладки.

На Рис. 2.12 наведено розрахункові залежності відносної інтенсивності деяких дифракційних ліній підкладки від товщини покриття на основі нітриду-титану.

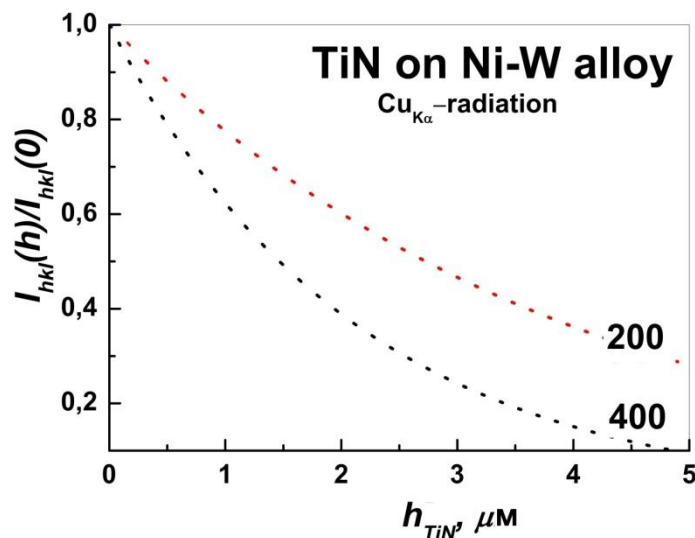


Рис. 2.12. Математичне модулювання залежності відносної інтенсивності деяких рентгенівських інтерференцій $I_{(hkl)}(h) / I_{(hkl)}(0)$ від стрічки зі сплаву $\text{Ni}_{0.95}\text{W}_{0.05}$ від товщини покриття TiN для $\text{Cu K}\alpha$ -випромінювання.

2.2.2. Апаратура і методика вивчення резистивних властивостей сплавів $Ni_{(1-x)}W_x$ при низьких температурах

Для вирішення основних завдань цієї роботи (див. Вступ) необхідно було розробити і створити апаратуру, яка дозволяє на сучасному рівні проводити прецизійні вимірювання резистивних властивостей сплавів Ni-W різного складу в широкому діапазоні температур ($\sim 15 - 273$ К). Діяльність по створенню та вдосконаленню вимірювальної техніки, а також відповідного програмного забезпечення для проведення високоякісних вимірювань електрофізичних властивостей матеріалів з особливими фізичними властивостями є невід'ємною частиною цієї роботи. Те ж саме, безумовно, відноситься до створення і вдосконалення методів отримання та обробки експериментальних даних.

2.2.2.1. Загальна схема програмно-вимірювального комплексу (ПВК). При створенні ПВК для вимірювань електрофізичних властивостей були використані сучасні високоякісні вимірювальні прилади. Завдяки тому, що всі прилади мали однаковий інтерфейс IEEE488, більш відомий також як GPIB (General Purpose Interface Bus - інтерфейс на шині загального призначення, вдалося об'єднати всі прилади в автоматизований вимірювальний комплекс, наведений на Рис. 2.13., і який має адаптер цього інтерфейсу, і використовується для управління програмно-вимірювальним комплексом (ПВК) і обміном інформацією з РС через стандартний СОМ-порт РС.

У якості вимірювача температури в ПВК використовувався Pt термометр опору типу ССТ-68. Вимірювальний прилад 3478А (Hewlett Packard) дає можливість проводити вимірювання електроопору за чотирьохточковою схемою. За допомогою кубічної сплайн апроксимації стандартної градуовальної таблиці для ССТ-68 забезпечується точність вимірювань температури не нижче ніж ~ 0.02 К. Значення вимірювального струму (1 - 20 мА) визначається за допомогою мультиметра 34410 (Agilent) з точністю \sim

0.01%. Падіння напруги на зразку, що досліджується, визначається за допомогою нановольтметра 34420 (Agilent), який має чутливість $\sim 10^{-9}$ V. Це дозволяє вимірювати електроопір з точністю 0.01% (для зразків гранулярних ВТНП).

Головний наслідок розробки ПВК - заміна морально застарілих вітчизняних приладів В7-21А на сучасні прилади 34420А і 34410А дозволило приблизно в 100 разів підвищити точність електрофізичних вимірів. Використання сучасної вимірювальної та електронно-обчислювальної техніки дозволяє істотно підвищити якість і точність вимірювань зовнішніх параметрів - температури, тиску, магнітного поля тощо - й електрофізичних і магнітних властивостей матеріалів.

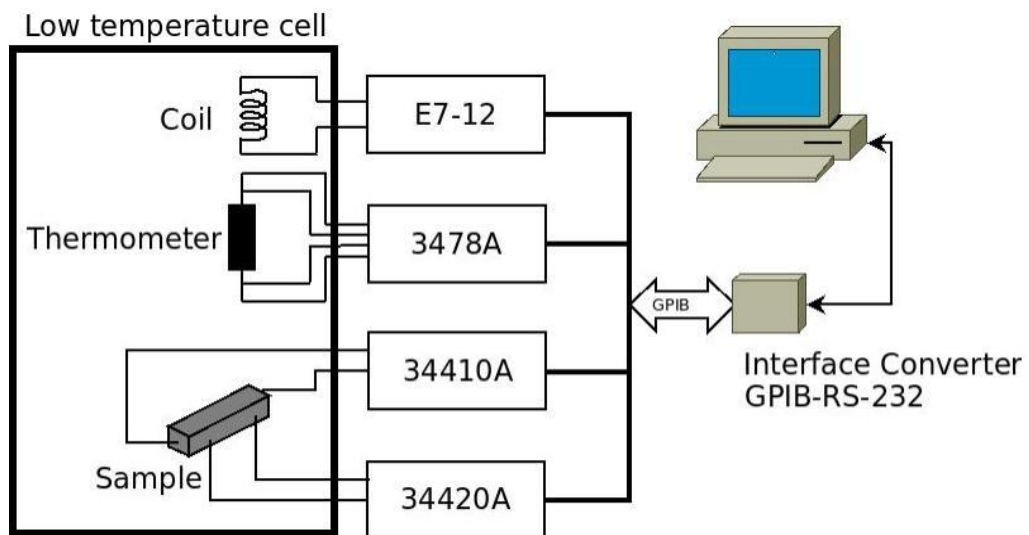


Рис. 2. 13. Приладно-вимірювальний комплекс (схема).

2.2.2.2. Програмне забезпечення для ПВК. Під час проведення вимірювань, за допомогою інтерфейсу USB / GPIB 82257В дані надходять в комп'ютер. Інформація про хід експерименту виводиться на монітор в текстовому і графічному вигляді і зберігається для подальшої обробки. Вид вікна, спеціально створеної програми для виведення даних процесу вимірювань, наведено на Рис. 2.14.

Програмне забезпечення, розроблене для ефективного функціонування ПВК дозволяє:

1. Перемикати напрямок струму через досліджуваний зразок.
2. обробляти інформацію, що надходить з усіх вимірювальних приладів,
3. підтримати необхідну швидкість охолодження і нагрівання зразків
4. візуалізувати процеси вимірювання та ін.
5. Всі програми написані мовою C ++ в пакеті Qt.

2.2.3. Вимірювання комплексної магнітної сприйнятливості сплавів $Ni_{(1-x)}W_x$ різного складу

За допомогою установки, описаної вище (п. 2.2.2) крім вимірювання електроопору можна проводити вимірювання індуктивності катушки, всередині якої знаходиться зразок, як при низьких так і при високих температурах. Для вимірювання комплексної магнітної сприйнятливості при високих T зразок з катушкою містився в спеціально сконструйовану піч опору.

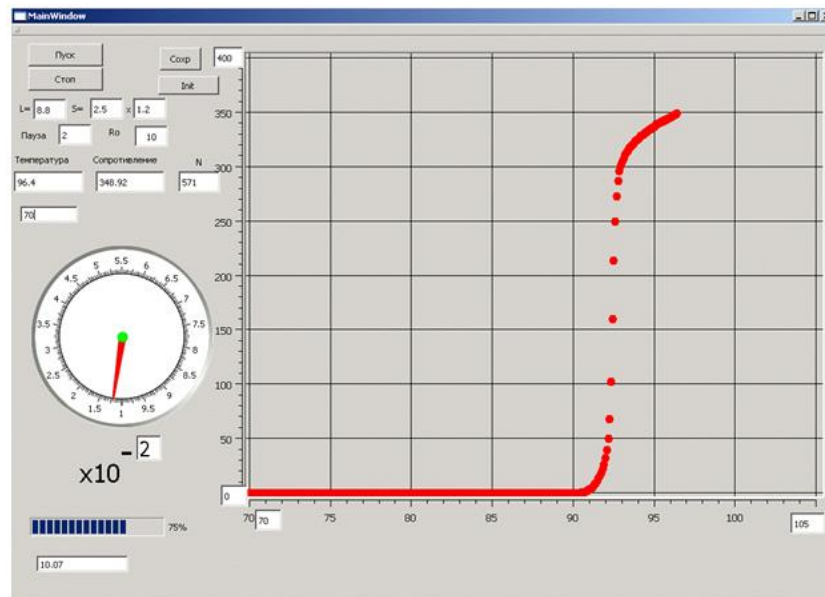


Рис. 2. 14. Схема програмного інтерфейсу для ПК. Візуалізація експерименту по вимірюванню температурної залежності електроопору в околиці T_c для гранулярного ВТНП $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$

Міст змінного струму E7-12 (див. Рис. 2.13) дозволяє вимірювати як індуктивність μ , так і тангенс кута магнітних втрат $tg\psi$. Вимірювання температурних залежностей μ і $tg\psi$ катушки зі зразком і без зразка

дозволяють визначити дійсну і уявну компоненти тензора комплексної магнітної сприйнятливості.

2.4. Висновки до розділу 2

Для досягнення мети даної дисертаційної роботи було розроблено комплексну програму дослідження кристалічної структури і властивостей сплавів $Ni_{(1-x)}W_x$ різного складу, металевих стрічок, отриманих на їх основі, та тонкошарових композицій $Ni_{(1-x)}W_x / TiN$. Дана програма досліджень включає:

1. Розвиток методів отримання сплавів $Ni_{(1-x)}W_x$ з різною кристалевою та магнітною структурою.
2. Розвиток шляхів отримання металевих стрічок Ni – W.
3. Розвиток сучасних методів отримання двошарових композицій на основі стрічок $Ni_{(1-x)}W_x$ з TiN покриттям.
4. Адаптацію багатофункціонального програмно-вимірювального комплексу на базі криогенератора Leybold - до вимірів електричних та магнітних властивостей матеріалів, що досліджувалися.
5. Модернізацію конструкції промислового дифрактометра Дрон УМ-1 та розвиток на цій основі сучасних методів прецизійного визначення інтенсивності, положення та форми рентгенівських дифракційних ліній.
6. Розвиток прецизійної методики визначення товщини покриття TiN, заснованої на ефекті поглинення рентгенівського випромінювання речовиною.

РОЗДІЛ 3. ДОСЛІДЖЕННЯ КРИСТАЛІЧНОЇ СТРУКТУРИ, ЕЛЕКТРОФІЗИЧНИХ І МАГНІТНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ СПЛАВІВ $Ni_{(1-x)}W_x$

Даний розділ дисертації присвячений встановленню природи та механізмів впливу хімічного і фазового складу сплавів Ni-W на їхню кристалічну структуру та магнітні властивості, а також на особливості процесів перенесення електричного заряду. Вирішення цих питань має принципове значення для фізики твердого тіла (зокрема для фізики металів та сплавів) бо, як буде показано далі, по-перше змінюється характер магнітної структури сплавів у вузькому діапазоні концентрацій домішки вольфраму; по-друге змінюються механізми та кінетика перебігу електричного струму в залежності від фазового складу та магнітного стану сплавів.

Основні результати розділу опубліковані в роботах [1,4,5,9] і доповідалися на конференціях [11,13,14,20].

3.1. Рентгеноструктурний аналіз сплавів $Ni_{(1-x)}W_x$

На Рис. 3.1 наведено частину дифрактограм одержаних сплавів $Ni_{(1-x)}W_x$ різного складу ($0 \leq x \leq 0.5$), котрі дають повну картину, щодо фазового стану сплавів.

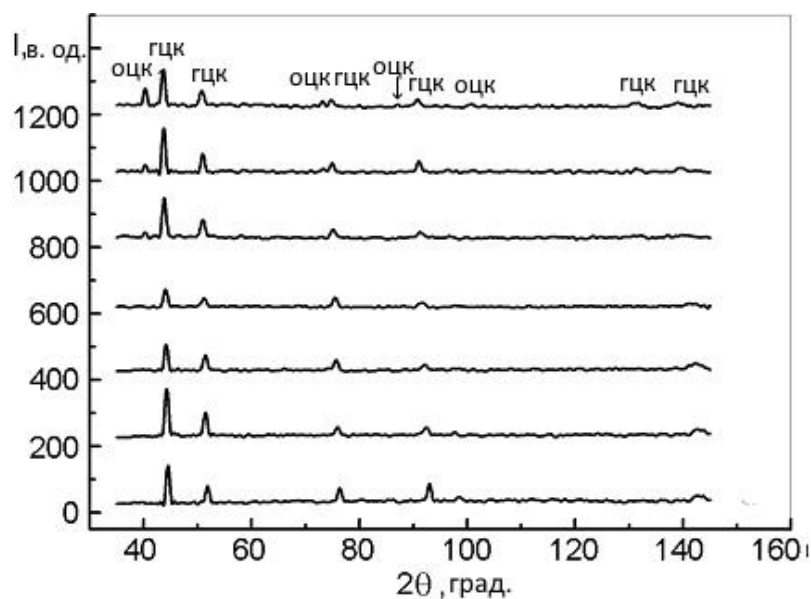


Рис. 3.1. Дифрактограми сплавів $\text{Ni}_{(1-x)}\text{W}_x$ різного складу: $x = 0, 0.05, 0.095, 0.13, 0.15, 0.20, 0.25$, (знизу догори)

В межах концентрацій $0 \leq x < \sim 0.15$ на рентгенограмах присутня лише система дифракційних ліній, яка належить однофазному твердого розчину $\text{Ni}(\text{W})$ з ГЦК кристалічною решіткою. При концентрації вольфраму в сплаві понад $x \geq \sim 0.15$ на рентгенограмах з'являються і посилюються дифракційні лінії характерні для ОЦК фази твердого розчину $(\text{Ni})\text{W}$.

Як відомо, інтенсивність дифракційних ліній для однофазного твердого розчину має наступний вигляд [171,172]:

$$I_{hkl} \sim PLG \cdot H \cdot F_{hkl}^2 \quad (3.1)$$

де, PLG – добуток геометричних множників, котрі залежать в куди дифракції;
 H – множник повторюваності (число еквівалентних кристалографічних

площин $\{hkl\}$); $F_{hkl} = \sum_{j=1}^l f_j \cdot \exp[-2\pi(h \cdot x_j + k \cdot y_j + l \cdot z_j)]$ – структурна амплітуда;

$f_j \left(\frac{\sin \theta_{hkl}}{\lambda} \right)$ – фактор атомного розсіювання; λ – довжина хвилі рентгенівських променів; x_j, y_j, z_j – координати атомів в кристалічній решітці.

На Рис. 3.2. наведено концентраційні залежності інтенсивностей найбільш сильних дифракційних ліній ГЦК (а) і ОЦК (б) фаз сплавів $\text{Ni}_{(1-x)}\text{W}_x$. Як видно, при концентраціях $0 \leq x < \sim 0.15$ величина $I_{111}(x)$ для ГЦК фази $\text{Ni}_{(1-x)}\text{W}_x$ монотонно зростає, досягаючи максимуму при $x = \sim 0.15$. Далі, в діапазоні концентрацій $\sim 0.15 < x \leq 0.5$ величина інтенсивності дифракційної ліній I_{111} зменшується з ростом x .

Як відзначалося вище при номінальному складі сплаву $\text{Ni}_{(1-x)}\text{W}_x$, який відповідає концентрації $x \approx 0.15 - 0.20$ на дифрактограмах з'являються дифракційні ліній ОЦК фази твердого розчину $(\text{Ni})\text{W}$. Можна бачити, що при концентраціях $\sim 0.15 < x \leq 0.5$ інтенсивність характерної дифракційної ліній I_{110} ОЦК фази монотонно зростає на всьому діапазоні складів, при яких сплав $\text{Ni}-\text{W}$ знаходиться у двофазному стані.

На Рис. 3.3. представлені концентраційні залежності параметрів кристалічних ґраток твердих розчинів $Ni_{(1-x)}W_x$ з ГЦК структурою (крива з індексом а) та ОЦК структурою (крива з індексом б). У випадку сплавів, що відповідають концентраціям W в діапазоні $0 \leq x < \sim 0.15$ залежність $a_{ГЦК}(x)$ має практично лнійний характер.

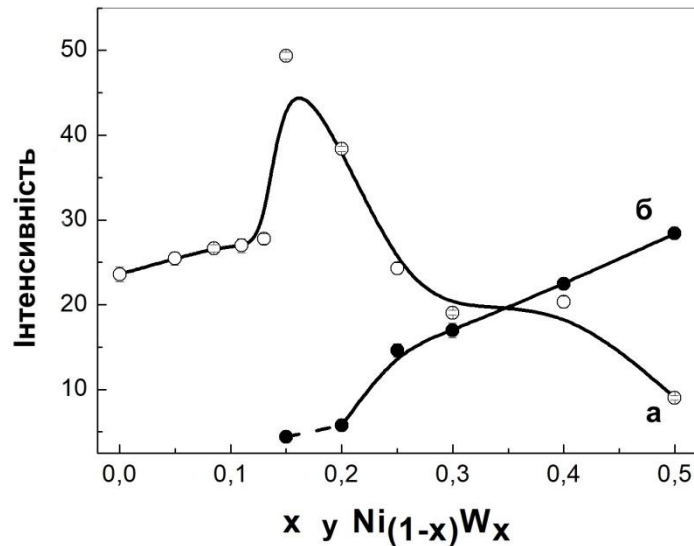


Рис. 3.2. Зміна інтенсивності деяких дифракційних ліній $Ni - W$ в залежності від концентрації вольфраму в сплаві: а) гцк $I_{111}(x)$, б) оцк $I_{110}(x)$

При переході в двофазну область у вузькому діапазоні концентрацій $x \approx 0.15 - 0.2$ з'являється тенденція до суттєвого зменшення нахилу кривої $a_{ГЦК}(x)$. При $x > 0.2$ хід функціональної залежності $a_{ГЦК}(x)$ практично не залежить від змісту вольфрама в сплаві. Залежність же параметра кристалічної решітки для ОЦК фази $a_{ОЦК}(x)$ монотонно зростає на всьому діапазоні існування двофазної області ГЦК $NiW - ОЦК NiW$ ($\sim 0.15 < x \leq 0.5$).

Дані, котрі наведено на Рис. 3.3 дозволяють отримати інформацію про зміну об'єму v , що припадає на формульну одиницю при переході від однофазної області (ГЦК фаза $Ni_{(1-x)}W_x$) у двофазну (ГЦК фаза $Ni_{(1-x)}W_x - ОЦК фаза $Ni_{(1-x)}W_x$).$

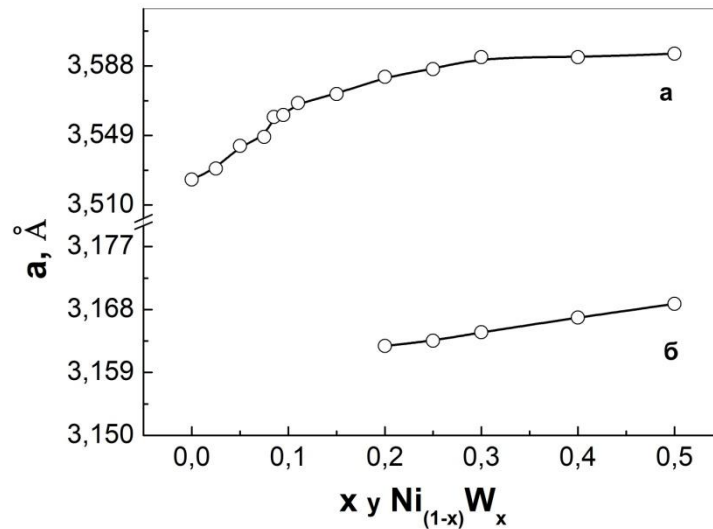


Рис. 3.3. Параметри кристалічних ґраток твердих розчинів $Ni_{(1-x)}W_x$ з різною кристалічною структурою: а) ГЦК NiW; б) ОЦК NiW

Як відомо, величина формульного об'єму в залежності від типу кристалічної решітки (ГЦК або ОЦК) описується наступним чином:

$$v_{\text{ГЦК}} = a_{\text{ГЦК}}^2 / 4 \quad (3.2)$$

$$v_{\text{ОЦК}} = a_{\text{ОЦК}}^2 / 2 \quad (3.3)$$

На рис. 3.4 показано залежності зміни величин формульних об'ємів гцк та оцк фази Ni-W від концентрації вольфраму в сплаві.

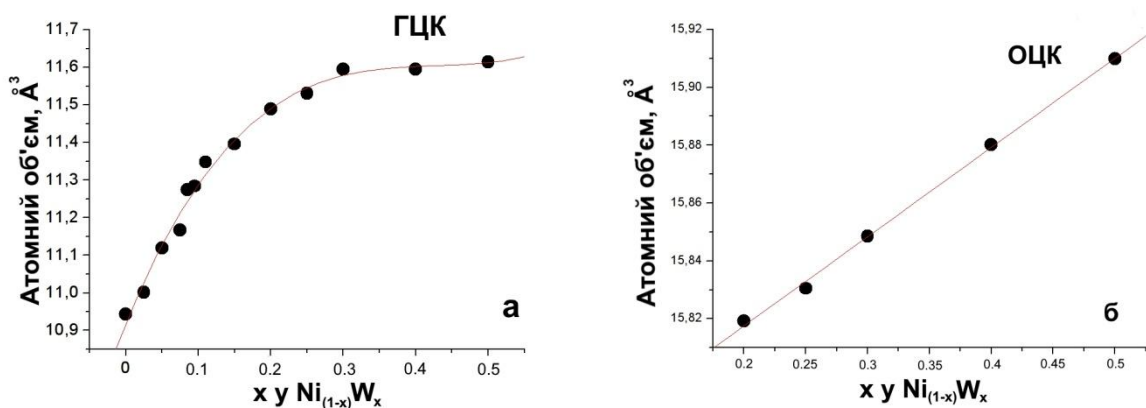


Рис. 3.4. Формульні об'єми v твердих розчинів Ni – W з різною кристалічною структурою: а) ГЦК $Ni_{(1-x)}W_x$; б) ОЦК $Ni_{(1-x)}W_x$

Очевидно, що хід залежності $v_{\text{ГЦК}}(x)$ в ГЦК однофазній області повністю узгоджується з поведінкою залежності $a_{\text{ГЦК}}(x)$ (див. Рис. 3.3),

оскільки величина постійної ґратки залежить лише від концентрації W . У двофазній області ГЦК Ni-W – ОЦК Ni-W у діапазоні концентрацій $\sim 0.15 < x \leq 0.5$ величина $v_{\text{ОЦК}} > v_{\text{ГЦК}}$. Слід вважати, що в двофазній області величини інтенсивностей дифракційних ліній і ряд інших параметрів залежать не лише від структурних модифікацій, але й від кількості тієї або іншої фази у твердому розчині Ni-W.

У зв'язку з цим інтерес представляють вимірювання макроскопічної щільності сплавів $\text{Ni}_{(1-x)}\text{W}_x$ в залежності від їхнього номінального складу. Відповідно до даних наведених на Рис. 3.5, в однофазній області існування ГЦК фази твердого розчину Ni – W, залежність $D(x)$ має практично лінійний характер. При $x > \sim 0.15$ спостерігається явно виражене відхилення в менший бік від початкового ходу кривої $D(x)$, обумовлене зростанням кількості ОЦК фази в сплаві $\text{Ni}_{(1-x)}\text{W}_x$, що володіє меншою щільністю (величина відхилення $d(x)$ перевищує можливі помилки вимірювання, котрі становлять $\delta_d \approx 0.1\%$)

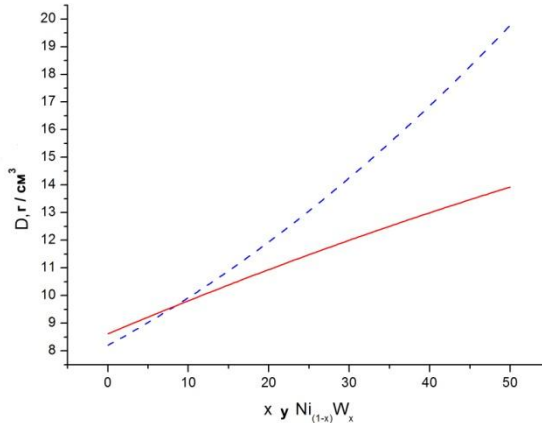


Рис. 3.5. Густина сплавів $\text{Ni}_{(1-x)}\text{W}_x$ в залежності від їх хімічного складу за даними гідростатичного зважування. Пунктирною лінією позначена розрахункова щільність для сплавів Ni-W з ГЦК структурою у всьому діапазоні концентрацій W .

3.2. Електрофізичні властивості сплавів $\text{Ni}_{(1-x)}\text{W}_x$

У даному підрозділі наведено результати вимірювань питомого електричного опору сплавів. Експериментальна частина досліджень полягала

у проведенні вимірів температурних залежностей питомого опору $\rho(T)$ зразків сплавів 14 різних складів (див. Табл. 2.1) в досить широкому діапазоні температур ($T = 50 - 270 \text{ K}$)⁴. Для досягнення максимально рівноважних умов проведення експериментів усі виміри відбувалися в умовах поступового підвищення температури (зі швидкістю нагріву 1 deg/min).

На Рис. 3.6 наведено всю сукупність температурних залежностей питомого електричного опору $\rho(T)$ досліджуваних сплавів. А їхні проекції на фронтальну площину X0Z показані на Рис. 3.7.

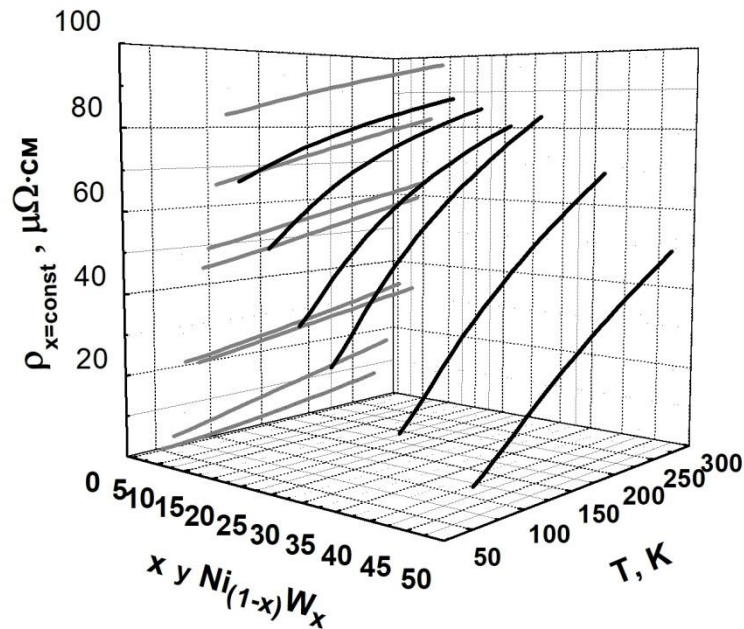


Рис. 3.6. Набір температурних залежностей питомого електричного опору $\rho(T)$ сплавів $\text{Ni}_{(1-x)}\text{W}_x$ ($x = 0 - 0.5$).

Як видно, в межах існування лише гцк фази ($x \leq 0.15$) криві $\rho(T)$ зсуваються в область більш високих значень ρ з ростом концентрації вольфраму в сплаві $\text{Ni}_{(1-x)}\text{W}_x$.

4 Як буде показано нижче, найбільш цікаві особливості поведінки питомого електричного опору реалізуються саме в цьому діапазоні значень T

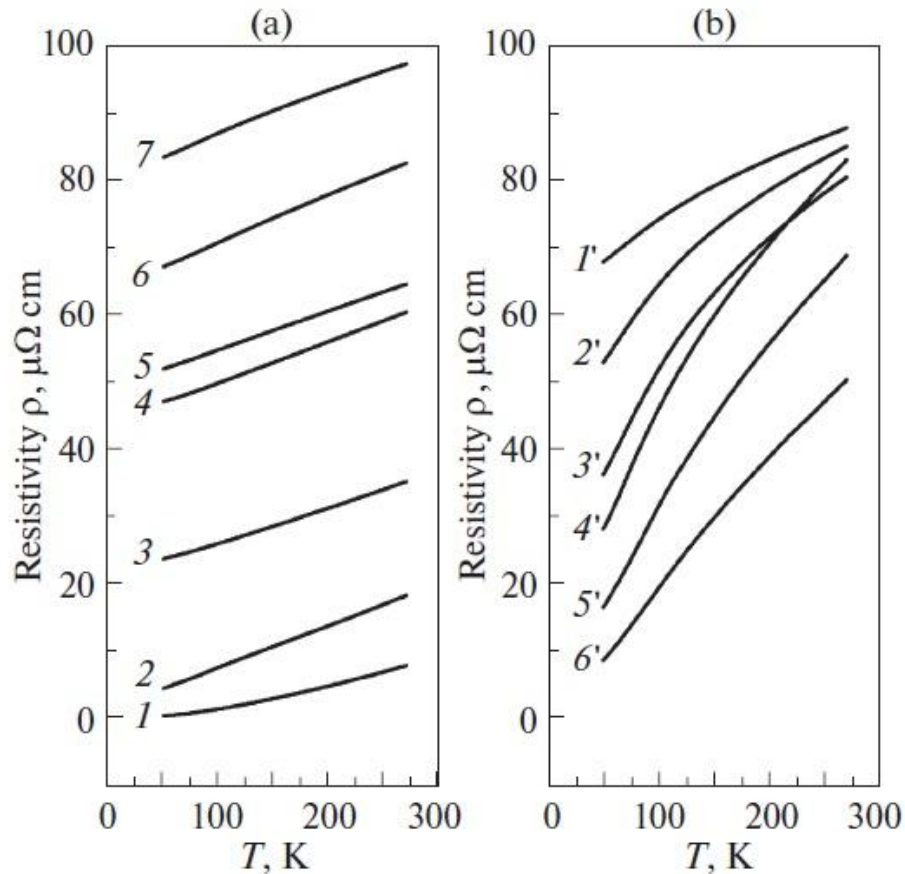


Рис. 3.7. Проекції залежностей $\rho(T)$ на площину XOZ

В області співіснування обох фаз ГЦК NiW — ОЦК NiW при концентраціях $x > 0.15$ залежності $\rho(T)$ набувають більш складний характер: у двофазній області кореляція між хімічним складом і резистивністю сплавів порушується. Звертає увагу та обставина, що при деяких температурах значення величин питомого електроопору сплавів $\text{Ni}_{(1-x)}\text{W}_x$ суттєво різного складу збігаються (див., рис. 3.7).

3.3. Вимірювання комплексної магнітної сприйнятливості сплавів $\text{Ni}_{(1-x)}\text{W}_x$

З метою виявлення особливостей магнітного стану для ряду однофазних сплавів Ni-W з гранецентрованою кубічною кристалічною ґраткою, в тому числі тих, що розглядаються в якості можливих конструкційних матеріалів для 2G HTS провідників, були проведені вибіркові вимірювання комплексної магнітної сприйнятливості індукційним

методом (див. П. 2.2.3). По суті, мова йде про встановлення величини феромагнітної точки Кюрі об'єктів дослідження.

На Рис. 3.8 представлені залежності зміни уявної компоненти комплексної магнітної сприйнятливості χ'' від температури для деяких сплавів χ'' . Як видно залежності $\chi''(T)$ носять складний немонотонний характер. На всіх кривих присутні явно виражені максимуми, котрі є характерними для точок Кюрі T_C сплавів $Ni_{(1-x)}W_x$ відповідного складу

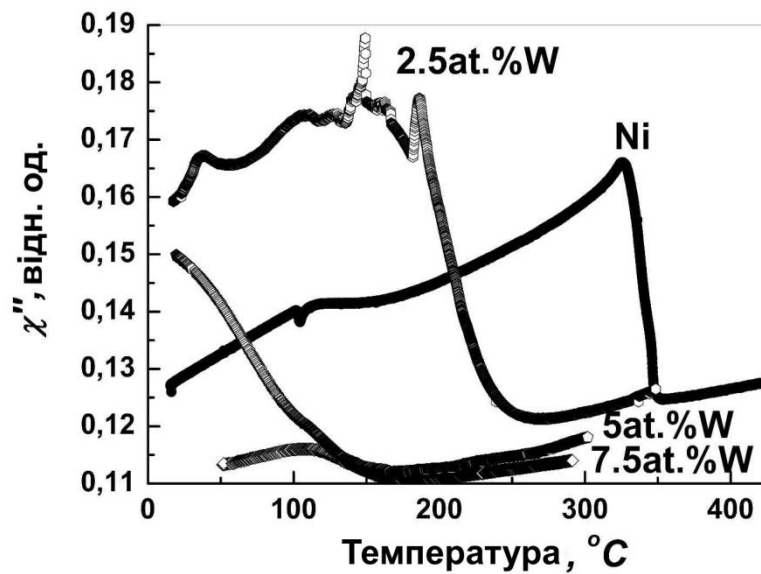


Рис. 3.8. Температурна залежність уявної компоненти комплексної магнітної сприйнятливості $\chi''(T)$ для сплавів $Ni_{(1-x)}W_x$ різного складу ($x = 0; 0.025; 0.05$)

Варто зазначити, що положення виявлених в експерименті піків магнітної сприйнятливості для сплавів $Ni_{(1-x)}W_x$ у діапазоні концентрацій $0 \leq x \leq 0.05$ знаходиться у високотемпературній області, а зростання вмісту W в сплаві призводить до зміщення T_C в область низьких температур.

На Рис. 3.9 наведено температурну залежність $\chi''(T)$ для сплаву $Ni_{0.925}W_{0.075}$. Можна бачити, що пік магнітної сприйнятливості, що відповідає T_C , виникає при $T \approx 150$ К. Необхідно підкреслити, що сплав $Ni_{0.905}W_{0.095}$ знаходиться в парамагнітному стані у всьому діапазоні низьких температур.

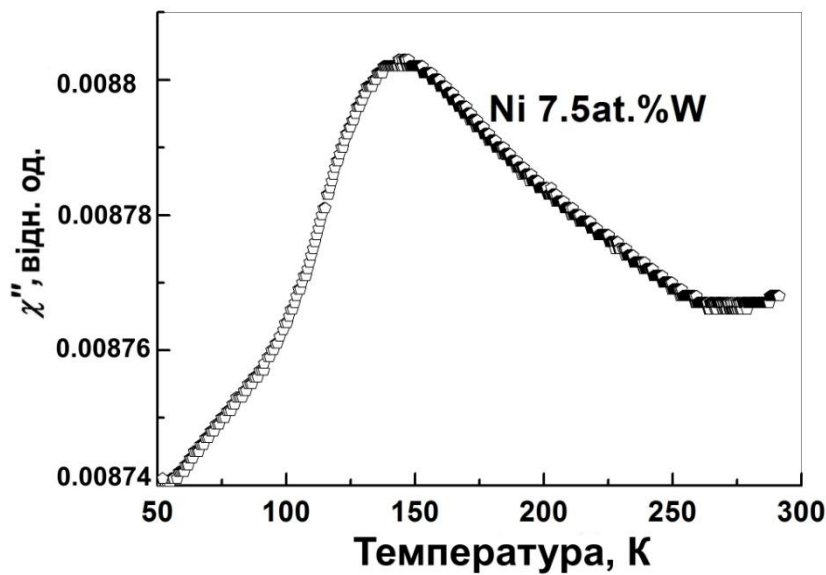


Рис. 3.9. Температурна залежність уявної компоненти комплексної магнітної сприйнятливості $\chi''(T)$ для сплаву $\text{Ni}_{0.925}\text{W}_{0.075}$

3.4. Обговорення результатів

Обговоренню підлягають наступні найважливіші результати, котрі були отримані при вивченні кристалічної структури, електрофізичних та інших властивостей сплавів системи $\text{Ni}_{(1-x)}\text{W}_x$: 1) виявлення і встановлення природи ефектів впливу хімічного складу на кристалічну структуру досліджуваних сплавів; 2) виявлення і встановлення природи ефектів впливу хімічного складу, фазового складу, і магнітної структури на поведінку електрофізичних властивостей досліджуваних сплавів; 3) виявлення і встановлення природи ефектів впливу хімічного і фазового складу на процеси перенесення електричного заряду в досліджуваних сплавах в широкому діапазоні температур.

3.4.1. Природа і механізми процесів перебудови кристалічної структури сплавів $\text{Ni}_{(1-x)}\text{W}_x$

Як показано на Рисунках 3.1 - 3.4, в залежності від вмісту вольфраму в сплавах Ni-W відбувається зміна фазового складу. Зростання інтенсивності найбільш сильної дифракційної лінії характерної для ГЦК фази в діапазоні

концентрацій $0 < x < \sim 0.15$ відповідно до рівняння $I_{111} \propto [(1-x) \cdot f_{Ni} + x \cdot f_W]^2$ обумовлено виключно збільшенням кількості частки більш важких атомів вольфраму в кристалічній гцк ґратці сплаву $Ni_{(1-x)}W_x$. З подібним ходом концентраційної залежності $I_{111}(x)$ природно узгоджується поведінка параметра кристалічної ґратки ГЦК фази (див., рис. 3.3а).

У двофазній області ($\sim 0.15 < x \leq 0.5$) зміна характеру залежності $I_{111}(x)$ супроводжується появою і зростанням інтенсивності дифракційних ліній ОЦК фази твердого розчину (див. Рис. 3.1, 3.2).

Слід вважати, що характер зміни дифракційної картини сплавів системи Ni-W обумовлений спільною дією двох різних механізмів впливу концентрації вольфраму на фазовий склад сплавів:

1. Збільшення сумарної кількості ОЦК фази в евтектичній суміші, на що вказує зростання інтенсивності дифракційних ліній ОЦК Ni-W з ростом вмісту вольфраму (див. Рис. 3.1 та Рис. 3.2);

2. Зростання вмісту W в ОЦК фазі, про що свідчить динаміка зміни параметру кристалічної ґратки оцк фази Ni-W (Рис. 3.3 б).

Незначне зростання параметру кристалічної ґратки гцк фази сплавів $Ni_{(1-x)}W_x$ може вказувати на можливий сценарій утворення ОЦК фази, внаслідок протікання коцентраційного фазового переходу ГЦК \rightarrow ОЦК в околиці концентрацій $x \sim 0.15 - 0.2$. Слід вважати, що можливий механізм фазоутворення в системі полягає у наступному: виділення ОЦК фази відбувається із перенасиченого вольфрамом твердого розчину з гцк структурою. Зокрема, на користь наявності коцентраційного фазового переходу свідчить поява ефекту зміни ходу концентраційної залежності макроскопічної щільності $d(x)$ досліджуваних сплавів (див. Рис. 3.5).

Однак, для встановлення кінетики фазової перебудови в системі Ni-W, необхідне проведення рентгеноструктурних досліджень при високих температурах, за яких може відбуватися дане фазове перетворення.

3.4.2. Природа і механізми впливу хімічного і фазового складу на процеси перенесення електричного заряду в сплавах системи Ni-W

Наведений нижче матеріал базується на даних, що отримані у процесі аналізу прямих вимірювань питомого електроопору сплавів $\text{Ni}_{(1-x)}\text{W}_x$ різного складу.

3.4.2.1. Зв'язок зміни структурних та електрофізичних властивостей в одно- та двофазних сплавах $\text{Ni}_{(1-x)}\text{W}_x$. З Рис 3.6 випливає, що зміна хімічного складу істотно впливає на хід залежностей $\rho(T)$. Очевидно, що інтегральним відгуком системи на перебіг електричного струму може служити величина загального рівня електричного опору Σ :

$$\Sigma = \int_{50}^{270} \rho(T) dT \quad (3.4)$$

На Рис 3. 10 показана концентраційна залежність $\Sigma(x)$ сплавів $\text{Ni}_{(1-x)}\text{W}_x$. Як видно, збільшення концентрації вольфраму в однофазній області існування ГЦК фази ($0 \leq x < 0.15$) призводить практично до лінійного росту загального рівня електричного опору, що якісно узгоджується з поведінкою концентраційної залежності $a_{\text{ГЦК}}(x)$ (див. Рис. 3.3).

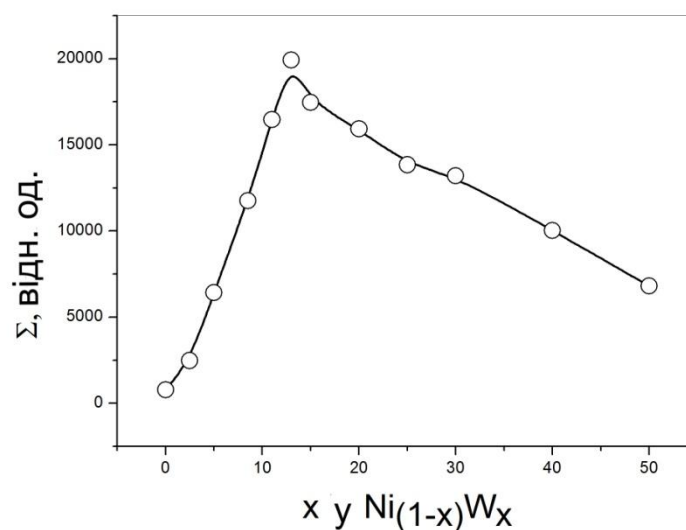


Рис. 3. 10. Зміна загального рівня електроопору Σ сплавів $\text{Ni}_{(1-x)}\text{W}_x$ в залежності від вмісту вольфраму.

Перехід в двофазну область співіснування ГЦК і ОЦК фаз при $x > \sim 0.15$ супроводжується зменшенням Σ . Дана обставина пов'язана з появою менш щільної фази з ОЦК кристалічною решіткою (див. Рис. 3.4)

3.4.2.2. Вплив магнітної структури на залишковий електричний опір в одно- та двофазних сплавах $\text{Ni}_{(1-x)}\text{W}_x$. Дані прямих вимірювань $\rho(T)$ (див. Рис. 3.6) дозволяють встановити внесок різних механізмів (домішкових, магнітних та ін...) на динаміку процесів протікання електричного струму в сплавах системи $\text{Ni}_{(1-x)}\text{W}_x$

На Рис. 3.11 наведено концентраційну залежність $RRR(x)$ «залишкового електричного опору» $\{RRR = \rho(270 \text{ К}) / \rho(50 \text{ К})\}$ сплавів $\text{Ni}_{(1-x)}\text{W}_x$ різного складу. В ході залежності виявлено наявність трьох різних типів поведінки RRR .

У діапазоні концентрацій $0 \leq x \leq 0.1$ має місце сильне падіння RRR , обумовлене зменшенням магнітного внеску (R_{magn}) в електричний опір при зниженні концентрації магнітоактивних атомів Ni в сплаві, а також зниженням феромагнітної точки Кюрі ($T_C = 631 \text{ К}$ для чистого Ni падає до $T_C = 0$ при $x \sim 0.1$) і, як наслідок, загального рівня намагніченості \mathbf{M} в діапазоні температур $T = 50 - 270 \text{ К}$ (див., напр., п. 3.3).

У діапазоні концентрацій $0.1 < x < \sim 0.15$, тобто в області існування «парамагнітної модифікації» ГЦК фази RRR практично не залежить від змісту вольфраму в сплаві. Така поведінка залишкового питомого опору обумовлена наявністю виключно механізму електрон-фонноної взаємодії.

При концентрації $x > \sim 0.15$ в області співіснування двох твердих розчинів з ГЦК і ОЦК кристалічними ґратками має місце помітне зростання RRR . Слід вважати, що такий хід залежності $RRR(x)$ пов'язаний з посиленням вкладу механізму електрон-фонноної взаємодії в електроопір сплавів Ni-W зі зростанням змісту ОЦК фази, що є менш щільною в порівнянні з ГЦК (див., напр. Рис. 3.4)

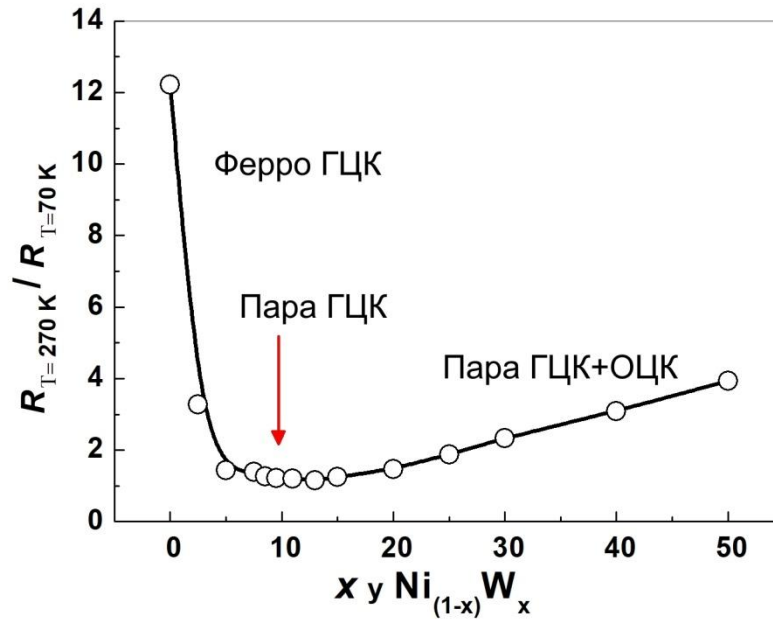


Рис. 3. 11. Концентраційна залежність $RRR(x)$ «залишкового електричного опору» сплавів $Ni_{(1-x)}W_x$.

3.4.3. Природа і механізми впливу температури на процеси перенесення електричного заряду в сплавах Ni-W

Як було показано вище (П. 3.4.2.2) вивчення прямих експериментальних залежностей $\rho(T)$ дозволило вирішити важливу задачу встановлення зв'язку між магнітною структурою та механізмом, що є відповідальним за перенесення електричного заряду в сплавах $Ni_{(1-x)}W_x$, фактично мова йде про зміну характеру електрон-фононного взаємодії при перебудові кристалічної ґратки (ГЦК \rightarrow ОЦК).

Однак аналіз прямих експериментальних даних далеко не завжди дає можливість встановити природу і механізми особливостей поведінки електрофізичних властивостей. Як показано на Рис. 3.7, при певних температурах, величини питомого електричного опору ρ сплавів $Ni_{(1-x)}W_x$ різного складу збігаються.

Очевидно, що для подальшого розвитку уявлень про природу і механізми впливу різних чинників на процеси протікання електричного струму в сплавах системи Ni-W необхідно розробити засоби переходу від

розгляду отриманих в експерименті політерм $\rho(T)$ при $x = \text{const}$ до вивчення ізотерм $\rho(x)$ при $T = \text{const}$.

3.4.3.1. Розробка алгоритму перетворення даних резистивних вимірювань. Основою розробки алгоритму є та обставина, що у всіх вимірюваннях беруть участь три типи змінних параметрів:

1. Неперервні - температура T . Безумовно температурний діапазон у всіх вимірах повинен бути постійним.

2. Дискретні – хімічний склад сплавів.

3. Незмінні – величина щільності вимірювального струму j^5 .

У зв'язку з цим у даній роботі була реалізована наступна програма перетворення даних, що отримані в експерименті:

- Інтерполяція залежностей прямих експериментальних даних $\rho(T)$ в широкому діапазоні температур.

- Транспонування отриманого після інтерполяції масиву даних — матриці $\{\rho(T)_{x=\text{const}}\}$ в матрицю $\{\rho(x)_{T=\text{const}}\}$.

- Порівняльний аналіз поведінки ізотерм $\rho(x)$ при різних значеннях T .

3.4.3.2. Обробка і аналіз експериментальних даних. Дані прямих вимірювань питомого електричного опору сплавів $\text{Ni}_{(1-x)}\text{W}_x$ різного складу (див. Рис. 3.6) були трансформовані відповідно до описаного вище (П. 3.4.3.1) алгоритму. Діапазон температур склав $T = 50 - 270$ К, крок інтерполяції $\Delta T = 1$ К, щільність вимірювального струму $j_t = 500 \text{ mA} / \text{cm}^2$. Хімічний склад досліджених сплавів вказаний у Таблиці. 2.1. Результати обернення експериментальних даних наведено на Рис. 3. 12.

5 Можлива ситуація, коли необхідно використовувати кілька значень j_t .

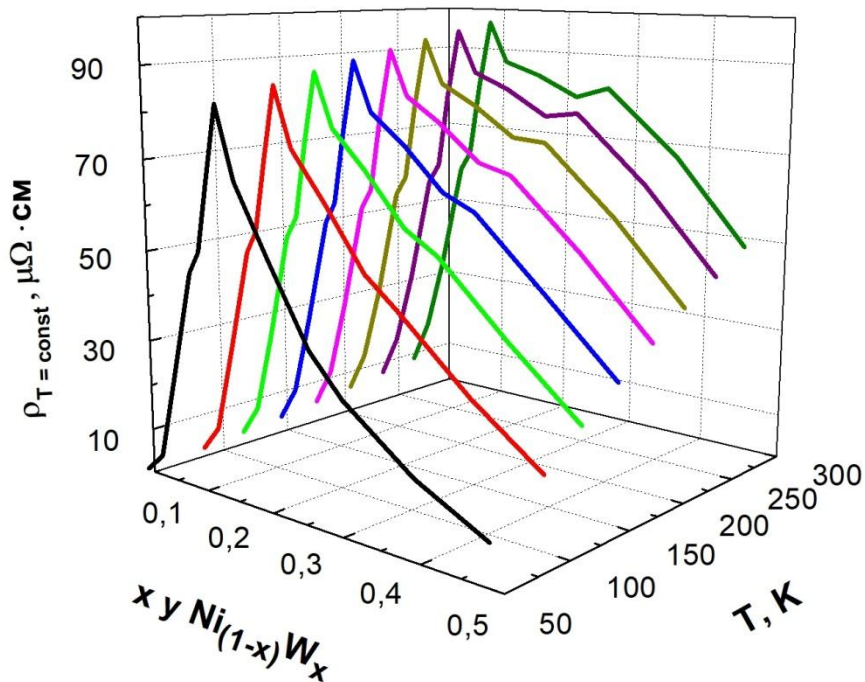


Рис. 3. 12. Концентраційні залежності питомого електричного опору $\rho(x)$ сплавів $\text{Ni}_{(1-x)}\text{W}_x$ при різних температурах $T=50$ — 270 К

Як видно, ізоТЕРМИ питомого електричного опору $\rho(x)$, отримані при різних температурах носять складний, немонотонний характер. При зниженні T від 270 К до 50 К у ході $\rho(x)$ відбуваються якісні зміни. Умовно весь діапазон температур можна розділити на три області:

1. Високотемпературна ($210 \leq T \leq 270$ К).
2. Проміжна ($180 \leq T < 210$ К).
- 3) Низькотемпературна ($50 \leq T < 180$ К).

У високотемпературній області на залежностях $\rho(x)$ з ростом концентрації W спостерігається три ділянки: область зростання ρ ; область, в якій ρ слабо залежить від x ; область різкого падіння ρ .

У діапазоні концентрацій вольфраму $0 \leq x < \sim 0.15$ хід залежності $\rho(x)$ корелює з наведеними вище результатами структурних досліджень (див. Рис. 3.3). Слід вважати, що помітне підвищення питомого опору з росом вмісту

вольфраму в сплаві обумовлене заміщенням частини атомів Ni більш важкими атомами W в ГЦК решітці. Варто зазначити, що такий характер поведінки концентраційної залежності питомого опору в області існування лише однофазного гцк твердого розчину $Ni_{(1-x)}W_x$ справедливий для всіх ізотерм, отриманих у діапазоні температур $T = 50 - 270$ К.

На ділянці $\sim 0.15 \leq x < \sim 0.3$ у двухфазній області співіснування ГЦК і ОЦК твердих розчинів Ni-W, має місце незначне зниження питомого електричного опору, очевидно, зумовлене тим, що в даному діапазоні концентрацій x , поширення електричного заряду відбувається переважно по зернам ГЦК фази, склад якої практично не змінюється (див., вище), і частково по «змішаним» маршрутам, в яких частина ГЦК зерен заміщена зернами ОЦК фази з меншим питомим опором.

Найбільш цікавий хід залежності питомого опору від хімічного складу сплаву $Ni_{(1-x)}W_x$ спостерігається в околиці концентрації $x \sim 0.3$, при якій має місце суттєве (більш ніж у два рази) зниження («стрибок») резистивності. Виявлений ефект вказує на кардинальну зміну характеру транспорту електронів в системі від «3d» маршруту (протікання струму по всій сукупності кристалітів з різною структурою і різним питомим опором), до «1d» маршруту (перенесення заряду по одновимірним ланцюжкам утвореним кристалітами з ОЦК структурою, з істотно меншим питомим опором: $\rho_{\text{оцк}} \ll \rho_{\text{гцк}}$). Є всі підстави вважати, що сумарна концентрація вольфраму в сплаві $x = \sim 0.3$ відповідає змісту ОЦК фази рівній $\sim 17\%$, тобто порогу перколяції [177]. Можна навести деяку аналогію між зміною характеру середовища (3d \rightarrow 1d) при переносі електронів з протіканням топологічного фазового переходу Березінського – Костерліца - Таулеса.

При зменшенні температури з'являється і суттєво посилюється тенденція щодо зниження рівня електричного опору в двофазній системі ГЦК NiW – ОЦК NiW. При цьому границі області, в межах якої реалізується механізм протікання помітно розмиваються.

Таким чином у даній роботі вперше виявлено ефект впливу температури на транспортні властивості обох компонент двофазної системи Ni-W та встановлена його мікроскопічна природа. Поскільки температурні залежності питомого електричного опору ГЦК і ОЦК фази Ni-W різняться, мова йде про посилення вкладу ОЦК фази з меншим питомим опором у процес переносу електричного заряду у двофазових сплавах $Ni_{(1-x)}W_x$ при зниженні температури.

3.5. Висновки до розділу 3

На підставі досліджень кристалічної структури та фізичних властивостей одно- та двофазних сплавів $Ni_{(1-x)}W_x$ ($0 \leq x \leq 0.5$) з різною кристалевою та магнітною структурою можна сформулювати наступні висновки:

1. Розроблено та апробовано стратегію дослідження електрофізичних та інших властивостей матеріалів, котра базується на використанні трьох типів даних (неперервних, дискретних, незмінних) і подальшому перетворенні величин, що залежать від неперервного параметру в величини, залежні від дискретного параметру (політерма \rightarrow ізотерма).

2. Розвинуто уявлення щодо ролі хімічного складу та магнітного стану сплавів $Ni_{(1-x)}W_x$ у формуванні кристалічної структури та електрофізичних властивостей.

3. На прикладі системи $Ni_{(1-x)}W_x$ встановлено основні механізми протікання електричного струму в евтектичній суміші кристалітів з ГЦК і ОЦК кристалічною структурою. При відносно високих температурах, при концентрації W нижче значення, що відповідає порогу перколяції $x < x_p$, електричний струм протікає виключно по зернам ГЦК фази. В околиці порогу протікання перенесення електричного заряду відбувається головним чином по перколяційним каналам утвореним зернами ОЦК фази.

4. Вперше знайдено ефект та встановлено природу впливу температури на кінетику процесу перколяційного переносу електричного заряду.

РОЗДІЛ 4. ЕВОЛЮЦІЯ КРИСТАЛІЧНОЇ СТРУКТУРИ СТРІЧКИ НА ОСНОВІ ГЦК СПЛАВІВ Ni-W У ПРОЦЕСІ ОТРИМАННЯ, МЕХАНІЧНОЇ ТА ТЕРМІЧНОЇ ОБРОБКИ

На підставі результатів дослідження фундаментальних фізичних властивостей сплавів $Ni_{(1-x)}W_x$, що наведені у попередньому розділі 3, може бути вирішене принципово важливе питання, щодо можливості використання парамагнітних сплавів Ni-W в архітектурі 2G HTS надпровідників.

Як відомо, процес отримання металеві стрічки складається з двох етапів: механічна обробка злитків шляхом холодної прокатки (в тому числі і з проведенням проміжного відпалення для зняття механічних напружень) і подальший високотемпературний відпал. Цілком очевидно, що при розробці архітектури 2G HTS для уникнення релаксації залишкових напружень на макроскопічних дефектах, таких як пори та включення, можуть бути використані лише ті металеві стрічки, в яких макроскопічна щільність є близькою до теоретичної. У ході виконання роботи було розроблено кілька сценаріїв (маршрутів) отримання стрічки Ni-W (див. П. 2.1.2):

1. «Циклічна прокатка» (Маршрут №1) - багатократне проведення циклів механічної обробки на високоточному лабораторному прокатному стані і проміжних відпалів при помірно високих температурах до отримання стрічки заданої товщини.

2. «Екстремальна прокатка - лабораторний варіант» (Маршрут №2) - неперервна механічна обробка на лабораторному прокатному стані до досягнення в стрічці заданої товщини без процедури проміжного відпалювання.

3. «Екстремальна прокатка - напівпромисловий варіант» (Маршрут №3) - механічна обробка на стандартному промисловому прокатному обладнанні.

У всіх випадках, заключною операцією в процесі отримання стрічки служив високотемпературний рекристалізаційний відпал. Порівняльний

аналіз результатів використання трьох сценаріїв обробки дає можливість вибрати і детально дослідити оптимальний маршрут отримання стрічки зі сплавів Ni-W з гцк решіткою.

У даному розділі буде розглянуто наступне коло питань:

1. Вивчення динаміки еволюції текстури деформації стрічок при зміні хімічного складу і умов механічної обробки сплавів.
2. Вивчення динаміки еволюції текстури рекристалізації стрічок при зміні хімічного складу і умов термічної обробки.
3. Порівняльний аналіз текстури стрічок, що відповідають різним сценаріям механічної та термічної обробки.
4. Розвиток і застосування сучасних методів аналізу «сильних» текстур (методи «кругових діаграм» і «кривих гойдання»).

Основні результати розділу опубліковані в роботах [1,2,10] і доповідалися на конференціях [15,17-19].

4.1. Вивчення динаміки еволюції текстури деформації стрічок при зміні хімічного складу і умов механічної обробки сплавів $Ni_{(1-x)}W_x$

Перш за все, необхідно відзначити, що експерименти з отримання стрічки згідно маршруту № 1 носять суто науково-дослідний характер. Ряд авторів [150,164] вважають, що при такому сценарії обробки в стрічці з парамагнітного ГЦК сплаву Ni - W може реалізуватися досить досконала кубічна текстура. Для встановлення справедливості цього міркування необхідно провести порівняльний аналіз структури стрічок отриманих за різними маршрутами (див. П. 4.3).

На Рис. 4.1 наведено набір дифрактограм холоднокатаних стрічок зі сплавів $Ni_{(1-x)}W_x$ різного складу ($0 \leq x \leq 0.095$) отриманих згідно з маршрутом № 1. Як видно, на всіх дифрактограмах присутня явно виражена текстура деформації: інтенсивність дифракційної лінії (2 2 0) носить аномально високий характер, а інтенсивності інших дифракційних рефлексів ГЦК

решітки виражені значно слабше. Наявність сильної дифракційної лінії I_{220} є притаманним для текстур деформації типу міді або латуні.

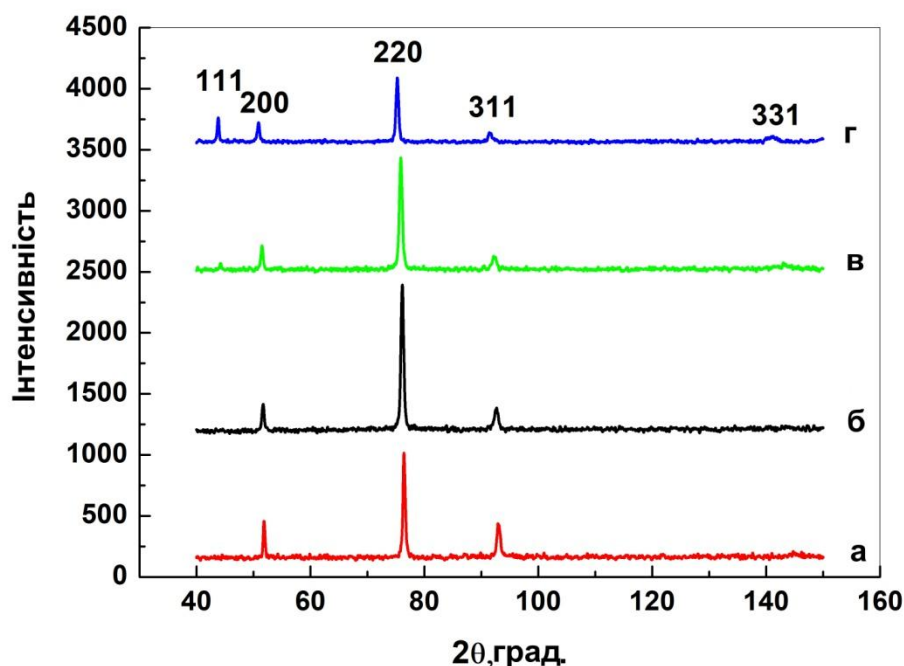


Рис. 4. 1. Рентгенограми стрічок зі сплавів $Ni_{(1-x)}W_x$ різного складу ($0 \leq x \leq 0.095$) після механічної обробки

На Рис. 4.2 показана залежність інтенсивності дифракційної лінії I_{220}^{eff} від концентрації вольфраму в сплаві. Для виключення ролі хімічного складу сплавів $Ni_{(1-x)}W_x$ у характері представлення динаміки зміни текстури прокатаних стрічок, на рисунку відображені значення зведеної інтенсивності $I_{220}^{eff} = I_{220}^{exp} / F_{220}^2$, де I_{220}^{exp} – інтенсивність лінії, що виміряна експериментально; F_{220} - структурна амплітуда.

Можно бачити, що при $x > 0.05$ інтенсивність I_{220}^{eff} зменшується з ростом вмісту вольфраму в сплаві. Не важко показати, що в разі відсутності явно вираженої текстури величина I_{220}^{eff} не повинна залежати від концентрації легуючої домішки в сплаві. Спостережуваний ефект зменшення інтенсивності I_{220}^{eff} вказує на зниження ступеня текстури деформації в стрічці зі сплавом $Ni_{(1-x)}W_x$ при зростанні x .

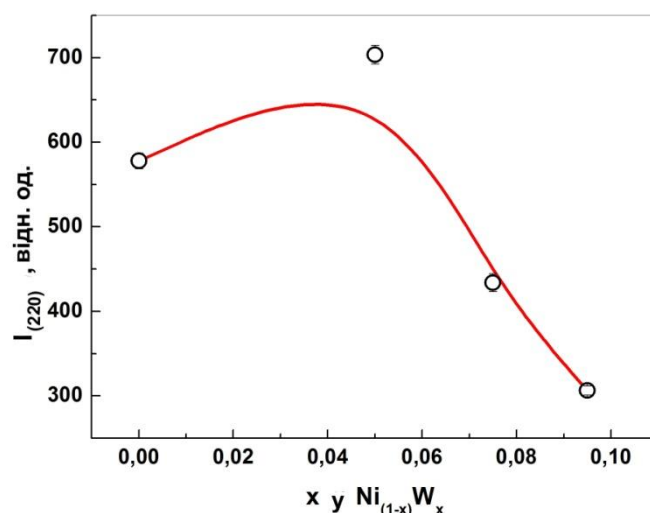


Рис. 4.2. Залежність зведеної інтенсивності дифракційної лінії I_{220}^{eff} від концентрації вольфраму в сплавi $\text{Ni}_{(1-x)}\text{W}_x$ з гцк кристалічною ґраткою.

4.2. Вивчення динаміки еволюції текстури рекристалізації при зміні хімічного складу сплавів $\text{Ni}_{(1-x)}\text{W}_x$

На Рис. 4.3 наведено набір дифрактограм стрічок зі сплавів $\text{Ni}_{(1-x)}\text{W}_x$ різного складу, отриманих за маршрутом №1, після рекристалізаційного відпалу^б при $T = 1000$ °C протягом $t = 1$ год. Як видно з рисунка, характер дифракційної картини в стрічках після рекристалізаційного відпалу принципово відрізняється від зразків після холодної прокатки. На всіх рентгенограмах спостерігаються аномально сильні відбиття від кубічних площин типу $(h\ 0\ 0)$ кристалічної ґратки Ni-W. Однак на рентгенограмі стрічки з парамагнітного сплаву $\text{Ni}_{0.905}\text{W}_{0.095}$ окрім дифракційних піків від “кубічної” площини, також присутні досить слабкі відбитки від площин $(2\ 2\ 0)$, $(3\ 1\ 1)$ та ін., що не характерні для кубічної текстури.

^б Як було показано в П. 2.1.2, за даних умов термічної обробки в усіх вивчених зразках досягається максимальна ступінь розвитку текстури. Найбільш істотно те, що досить високий ступінь кубічної текстури (дані, що кількісно характеризують цю обставину, будуть наведені в П. 4.4) формується і в стрічці зі сплаву $\text{Ni}_{0.905}\text{W}_{0.095}$, який перебуває в парамагнітному стані при робочій температурі застосування 2G HTS (77.3 K).

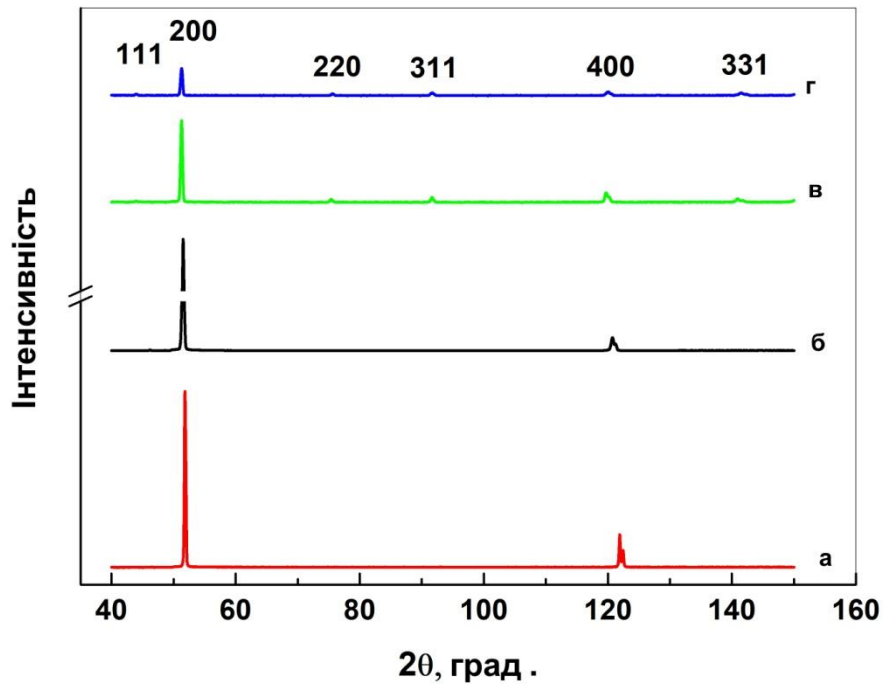


Рис. 4.3. Рентгенограми стрічок зі сплавів $Ni_{(1-x)}W_x$ різного складу ($0 \leq x \leq 0.095$) після високотемпературної термічної обробки

На Рис 4.4 показана залежність зведеної інтенсивності дифракційної лінії для кубічної площини $I_{200}(x)$ від складу сплавів $Ni_{(1-x)}W_x$. У першому наближенні, залежність носить експоненційний характер. Можна бачити, що інтенсивність дифракційної лінії I_{200} помітно спадає зі збільшенням концентрації вольфраму.

Таким чином, збільшення вмісту W у сплаві призводить не лише до зменшення ступеня текстури деформації (див. Рис. 4.2) а й до розмиття кубічної текстури рекристалізації (див. Рис. 4.3).

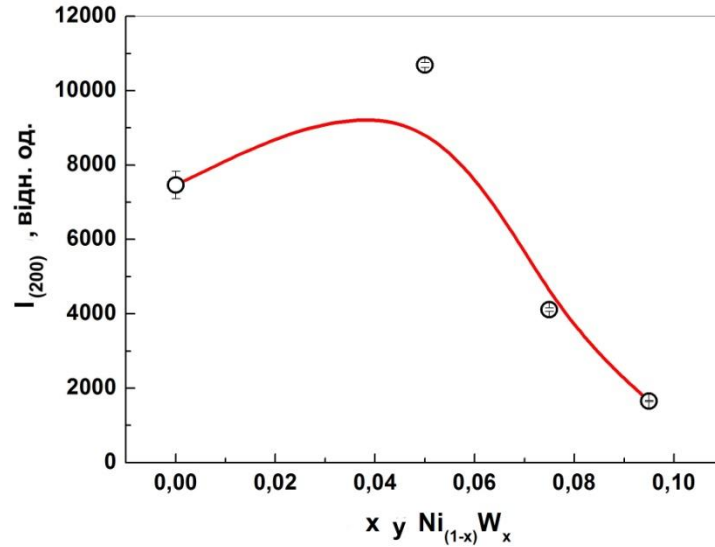


Рис. 4.4. Зміна зведеної інтенсивності дифракційної лінії від кубічної площини (200) гтк ґратки Ni-W в залежності від вмісту вольфраму в сплаві

На Рис. 4.5 наведено залежності межі плинності σ_f (Рис. 4.5 а) і межі міцності σ_b (Рис. 4.5 б) стрічок після високотемпературного відпалу від концентрації вольфраму в сплаві.

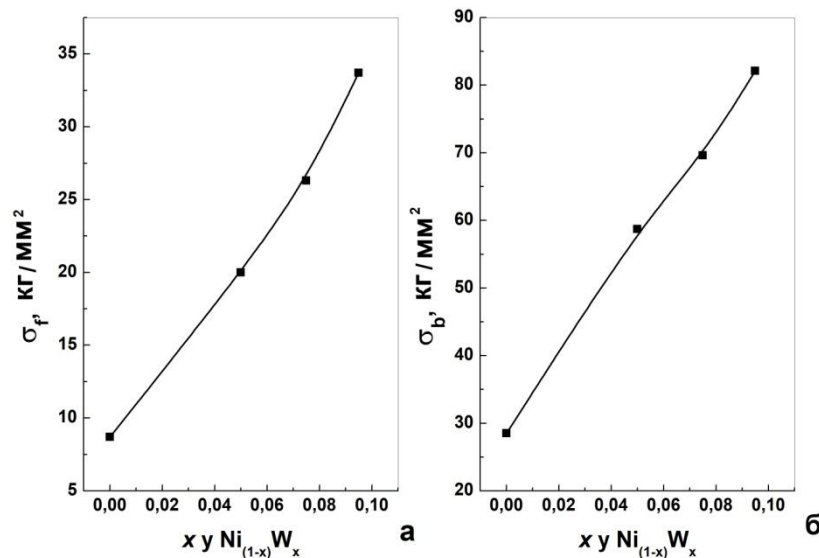


Рис. 4.5. Концентраційні залежності а) межі плинності та б) межі міцності стрічок Ni-W після термічної обробки

Як видно, ріст концентрації вольфраму призводить до підвищення σ_f та σ_b в стрічках. Результати механічних досліджень стрічок зі сплавів $Ni_{(1-x)}W_x$

повністю узгоджуються з результатами вимірів мікротвердості сплавів системи Ni-W, поданих на Рис. 2.5: ріст мікротвердості H_{μ} супроводжується зростанням меж плинності, та міцності.

4.3. Порівняльний аналіз динаміки зміни структури стрічки з ГЦК парамагнітного сплаву Ni-W одержаної згідно з різними сценаріями механічної та термічної обробки

Викладений у даному підрозділі матеріал відноситься до вивчення стрічки зі сплаву $Ni_{0.905}W_{0.095}$, що представляє найбільший інтерес для практичного застосування у зв'язку з наявністю потенційної можливості поєднання парамагнітних властивостей і кубічної текстури.

Необхідно підкреслити, що незалежно від сценарію обробки макроскопічна щільність стрічки зі сплавів $Ni_{(1-x)}W_x$ визначена на підставі прецизійного вимірювання геометричних розмірів зразків $\sim 100 \times 1 \times 0.001$ см практично повністю співпадає зі значенням розрахункової рентгенівської щільності. (див. Табл. 4.1)

Таблиця 4.1.

Макроскопічна густина стрічок зі сплавів $Ni_{(1-x)}W_x$

Стрічка зі сплаву $Ni_{(1-x)}W_x$	Макроскопічна щільність D_{exp} , г/см ³	Рентгенівська щільність D_{xrd} , г/см ³
$Ni_{0.95}W_{0.05}$	9.6	9.63
$Ni_{0.905}W_{0.095}$	9.81	9.85

Вище (П. 4.1, П. 4.2) йшлося про вплив деформації та температури на процеси текстуроутворення в стрічках зі сплавів $Ni_{(1-x)}W_x$. У плані оптимізації властивостей стрічки на базі парамагнітного сплаву $Ni_{0.905}W_{0.095}$ необхідно

було дослідити вплив її товщини⁷ h_{NiW} на динаміку розвитку кубічної текстури рекристалізації.

У зв'язку з цим маршрути отримання стрічки № 2 і №3 становлять безумовну зацікавленість. При цьому сценарій № 2 фізично ближчий до маршруту № 1, оскільки механічна обробка сплавів виконувалася на одному і тому ж обладнанні (див. Розділ 2).

На різних стадіях отримання стрічки зі сплаву $Ni_{0.905}W_{0.095}$ методом «екстремальної прокатки» (маршрут № 2), процес «безперервної» механічної обробки переривався, зі стрічки відрізали зразки певної товщини, і піддавали рекристалізації. Далі зразки досліджувалися за допомогою рентгеноструктурного аналізу. На Рис. 4.6 наведено набір дифрактограм стрічок $Ni_{0.905}W_{0.095}$ різної товщини ($60 \leq h_{NiW} \leq 500 \mu m$) після рекристалізаційного відпалу (умови фінального відпалу, $1000^\circ C / 1$ година, ті ж, що і для зразків, показаних на Рис. 4.3)

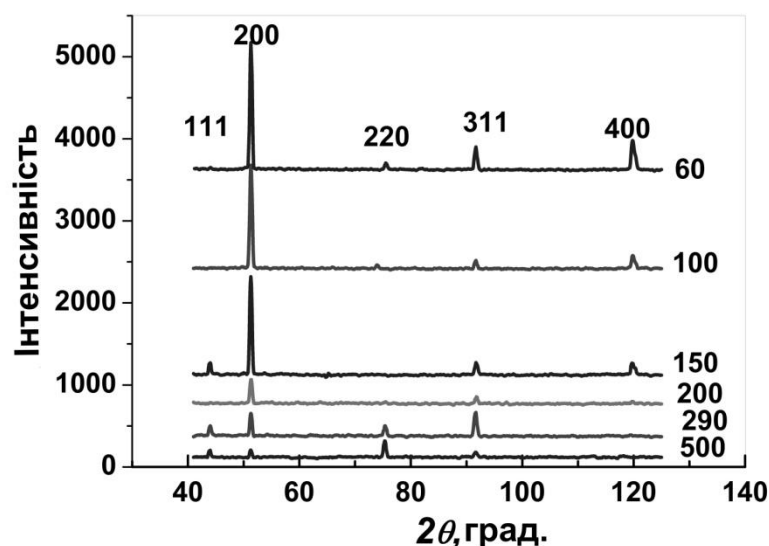


Рис. 4.6. Дифрактограми стрічок $Ni_{0.905}W_{0.095}$ різної товщини $60 \leq h_{NiW} \leq 500 \mu m$ (товщина зменшується догори) після відпалу $1000^\circ C / 1$ година

7 Зазвичай, у якості оптимальної товщини стрічки прийнято вважати $h_{NiW} \sim 50 - 100 \mu m$ [124,150].

Динаміка зміни дифракційної картини однозначно свідчить про наявність явно вираженої тенденції до посилення інтенсивностей дифракційних ліній від “кубічних” площин типу $(h\ 0\ 0)$ при зменшенні товщини стрічки, тобто, до підвищення ступеня кубічної текстури.

Це спостереження добре проілюстроване на залежності зведеної інтенсивності дифракційної лінії $(2\ 0\ 0)$ від товщини стрічки h_{NiW} , показаної на Рис. 4.7. Як видно хід залежності $I_{200}(h)$ монотонно зростає зі зниженням h_{NiW} .

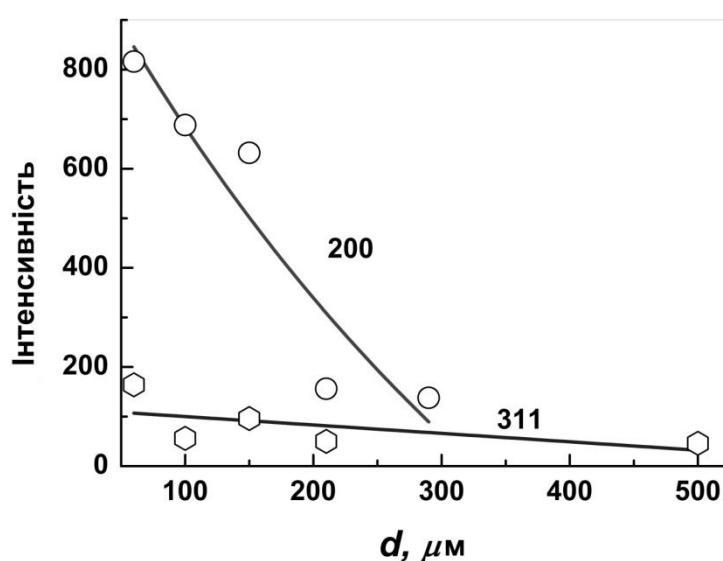


Рис. 4.7. Залежність зведеної інтенсивності дифракційної лінії для площини (200) та (311) від товщини стрічки на основі сплаву $Ni_{0.905}W_{0.095}$ з підвищеним вмістом вольфраму

Грунтуючись на даних, що наведено на Рис. 4.6 і Рис 4.7, подальші дослідження по створенню підкладок для 2G HTS провідників виконані у цьому Розділі та у Розділі 5, проводилися на стрічці Ni-W товщиною $h_{Ni-W} \sim 100\mu\text{m}$.

На Рис. 4.8 наведено дифрактограми стрічок з парамагнітного сплаву $Ni_{0.905}W_{0.095}$ після рекристалізаційного відпалу, отримані методом «екстремальної прокатки» за маршрутами: № 2 (лабораторний варіант) і № 3 (напівпромисловий варіант). Як зазначалося вище (див. П. 2.1.2), основною

особливістю маршруту № 3 є те, що прокатка виконувалася на промисловому прокатному стані з великим діаметром валків і меншим числом проходів. Як видно з рисунка, ступінь розвитку кубічної текстури в стрічці, прокатої згідно зі сценарієм № 3 помітно нижча ніж у стрічці, виробленої за сценарієм № 2.

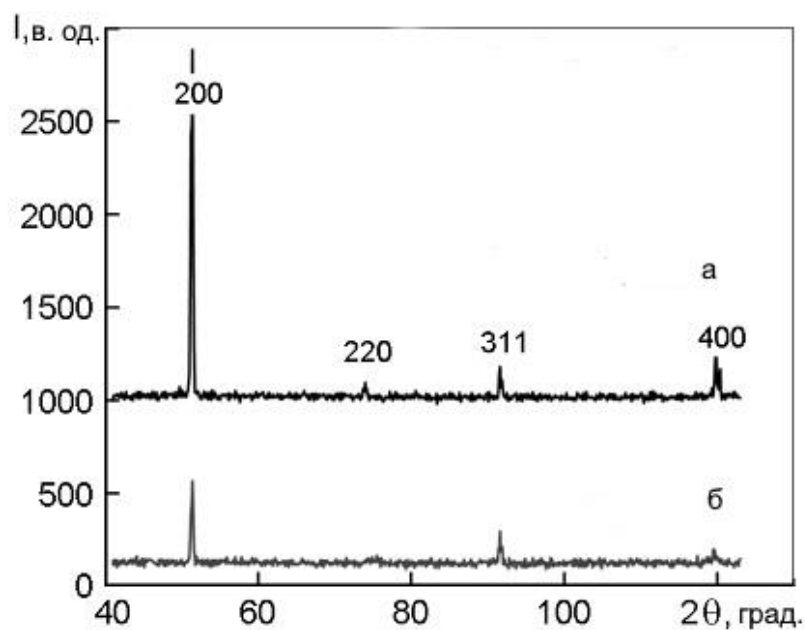


Рис. 4.8. Дифрактограми стрічок з парамагнітного сплаву $\text{Ni}_{0.905}\text{W}_{0.095}$ після рекристалізаційного відпалу, отримані методом «екстремальної прокатки» за маршрутами № 2 («а») і № 3 («б»)

Порівняльний аналіз рентгенограм стрічок зі сплаву $\text{Ni}_{0.905}\text{W}_{0.095}$ отриманих за маршрутами № 1 (див. Рис. 4.3 г) і № 2 (див. Рис. 4.8 а) однозначно вказує на відсутність будь-яких принципових відмінностей у ступені розвитку кубічної текстури досліджуваних зразків.

4.4. Обговорення результатів

Наведені в П. 4.1 і П. 4.2 відомості про еволюцію текстури зі сплавів $\text{Ni}_{(1-x)}\text{W}_x$ фактично засновані на суто якісних міркуваннях. Зокрема дані, наведені на Рис. 4.2 і Рис. 4.4 вказують на те, що між поведінкою текстур

деформації і рекристалізації існує явно виражена кореляція: розвиток текстури деформації по мірі збільшення концентрації вольфраму в сплаві супроводжується зниженням ступеня текстури рекристалізації після високотемпературного відпалу. Ймовірно, зниження енергії дефектів пакування E_{sf} при підвищенні вмісту вольфраму призводить не тільки до зниження ступеня текстури рекристалізації, а й ослаблення текстури деформації.

Очевидно, що для побудови адекватної моделі текстуроутворення в ГЦК сплавах $Ni_{(1-x)}W_x$ необхідне отримання кількісної інформації стосовно еволюції текстури в стрічках Ni-W, в тому числі й з тонкошаровими покриттями TiN, мова про які йтиме нижче (Розділ 5). У зв'язку з цим обговорення поділяється на два етапи: розвиток методики досліджень текстури стрічок (П. 4.4.1) та власне обговорення результатів, поданих в П. 4.1 - 4.3 на основі розвинутого алгоритму дослідження текстури.

4.4.1. Розвиток методів аналізу «сильних» текстур в ГЦК сплавах Ni-W (алгоритми і їх реалізація)

Оскільки класичні методи текстурного аналізу, такі як ФРО, ППФ, ОПФ та ін., розвинуто відповідно до вивчення відносно слабких текстур, що виникають при деформації, термообробці та інших операціях, і часто можуть виявитися недостатньо чутливими при дослідженні сильних текстур, в дисертаційній роботі було розвинуто два доповнюючих один одного алгоритми дослідження текстури:

1. Вивчення статистики розподілу переважних орієнтацій характерних кристалографічних площин $(h k l)$ в 3d - просторі (напрямок прокатки - **RD**, поперечний напрям - **TD**, нормаль до площини зразка - вектор оберненої ґратки H_{hkl}) - метод кривих гойдання (п 4.4.1.1)
2. Аналіз діаграм азимутального розподілу щільності нормалей до площини зразка $(h k l)$ - метод кругових діаграм (п 4.4.1.2)

Як було показано вище (див. П. 4.2), в стрічці з парамагнітного сплаву $\text{Ni}_{0.905}\text{W}_{0.095}$ реалізується відносно сильна кубічна текстура. У зв'язку з цим, для вивчення досить тонких змін текстури найбільший інтерес представляють побудови для «кубічної» площини типу $(h\ 0\ 0)$ кристалічної решітки Ni-W.

4.4.1.1. Метод кривих гойдання («омега сканування»). Для побудови кривих гойдання джерело та детектор рентгенівського випромінювання фіксуються таким чином, щоб кут між ними та поверхнею зразка задовольняв умові Брегга. Далі, зразок за допомогою спеціальної гоніометричної приставки ГП-14, призначеної для текстурних досліджень (див., п. 2.2.1.1), нахилився на кут ψ в діапазоні кутів $0 - 40$ град. з кроком $\Delta\psi = 5$ град. Природно припустити, що визначена в експерименті зміна інтенсивності дифракції рентгенівського випромінювання від відбивальної площини в залежності від величини зенітного кута нахилу зразка $I(\psi)$ носить нормальний характер і може бути описана функцією Гауса.

Вивчення кривих гойдання знятих в двох взаємно перпендикулярних напрямках **RD** та **TD** дозволяє встановити анізотропію розподілу щільності полюсів кубічної площини $(h\ 0\ 0)$ в 3d - просторі та дати кількісну оцінку ступеня розсіювання кубічної текстури. Очевидно, що чим вужча ширина кривої гойдання $\Delta\omega$ та чим менша різниця між величинами $\Delta\omega_{\text{RD}}$ і $\Delta\omega_{\text{TD}}$ тим досконаліша текстура формується.

4.4.1.2. Метод кругових діаграм. Для вивчення розподілу щільності нормалей в різних напрямках до площини яка знаходиться в бреггівському положенні у власній площині зразка, необхідно вимірювати інтенсивність дифракційних ліній, у випадку кубічної текстури - це $(h\ 0\ 0)$, при різних значеннях азимутального кута ϕ . Очевидно, що в разі формування ідеальної біаксіальної текстури інтенсивність дифракційних ліній не має залежати від кута повороту ϕ .

Для побудови діаграм використовувалися зведені значення інтенсивності $I_{\text{eff}} = I_{\text{exp}} / I_{\text{aver}}$, де I_{exp} — інтенсивність, визначена експериментально, а I_{aver} — інтенсивність, усереднена за всіма значеннями. У даній роботі «ф»-сканування виконувалося в діапазоні кутів $0 - 360 \text{ deg}$ з кроком $\Delta\varphi = 15 \text{ deg}$ за допомогою приставки ГП-14.

Критерієм достовірності початкової гіпотези щодо реалізації досконалої кубічної текстури служив відомий статистичний метод χ^2 [157]. Для обчислення χ^2 розглядалося $n = 23$ ступені свободи.

Звісно, що в разі формування ідеальної кубічної текстури, кутовий розподіл інтенсивності дифракції для кубічної площини $(h \ 0 \ 0)$ не повинен залежати від обраного зовнішнього напрямку (**RD** чи **TD**). У цьому випадку величина χ^2 , котра є мірою досконалості площинної текстури в двомірному просторі повинна тотожно дорівнювати 0.

4.4.2. Вивчення та аналіз текстури в стрічках із сплавів $\text{Ni}_{(1-x)}\text{W}_x$ різного складу

Вище були розвинуті уявлення про необхідність переходу від якісних до кількісних методів дослідження природи процесів текстуроутворення в стрічках Ni-W при зовнішніх впливах.

За допомогою розвинених алгоритмів текстурного аналізу була вивчена текстура стрічок із феромагнітного сплаву $\text{Ni}_{0.95}\text{W}_{0.05}$ з високим значенням енергії дефектів пакування E_{sf} і парамагнітного сплаву $\text{Ni}_{0.905}\text{W}_{0.095}$ з низькою E_{sf} на кінцевих стадіях оптимальної механічної і термічної обробки. Дифрактограми відповідних зразків показані на Рис. 4.1 (б, г) (холоднокатані стрічки) і Рис. 4.3 (в, г) (стрічки після високотемпературного відпалу). Дані, що наведені на Рис. 4.3 вже вказують на ту обставину, що текстури рекристалізації досліджуваних стрічкових зразків, будучи якісно подібними несуть кількісні відмінності. На дифрактограмі стрічки з $\text{Ni}_{0.95}\text{W}_{0.05}$ присутні відображення тільки від площин $(2 \ 0 \ 0)$ та $(4 \ 0 \ 0)$, що може свідчити про формування сильної кубічної текстури типу $(0 \ 0 \ 1) \langle 1 \ 0 \ 0 \rangle$, тоді як у разі

стрічки з $\text{Ni}_{0.905}\text{W}_{0.095}$ на дифрактограмі окрім піків, зазначених вище, також присутні слабо виражені рефлекси від інших кристалографічних площин.

На Рис. 4.9 подані криві гойдання дифракційної лінії від кубічної площини (2 0 0) стрічок на основі феромагнітного сплаву $\text{Ni}_{0.95}\text{W}_{0.05}$ і парамагнітного сплаву $\text{Ni}_{0.905}\text{W}_{0.095}$ після рекристалізаційного відпалу. Як і слід було очікувати форма кривих добре описується функцією Гауса.

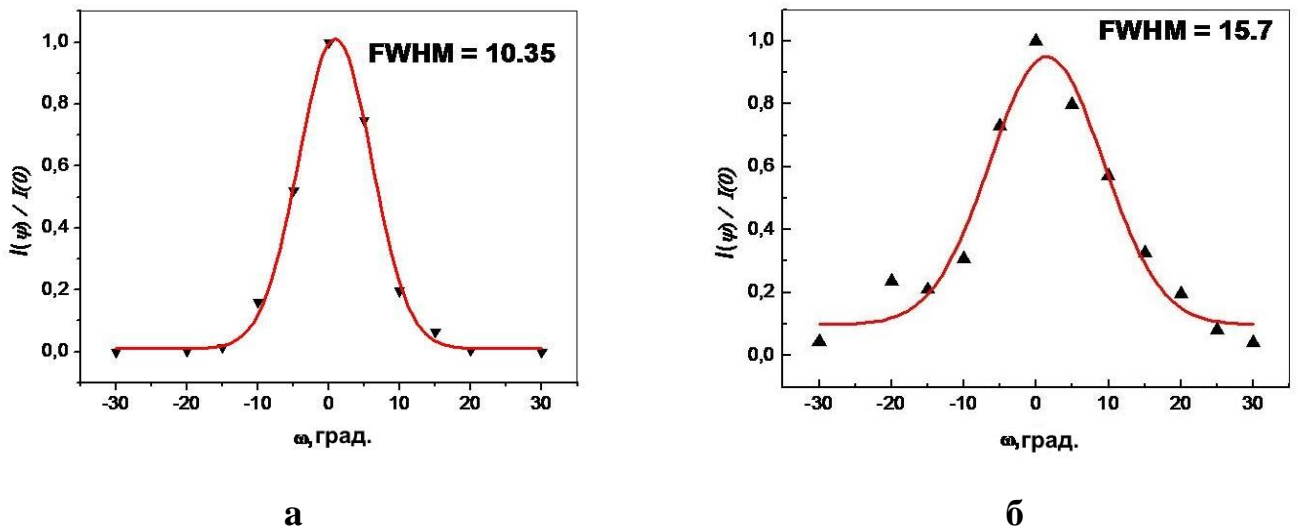


Рис. 4.9. Результати ω -сканування інтенсивності дифракції від кристалографічної площини (2 0 0) стрічок зі сплавів Ni-W з різною магнітною структурою після рекристалізаційного відпалу (1000 °C / 1 година) в напрямку **TD**: (а) стрічка із феромагнітного сплаву $\text{Ni}_{0.95}\text{W}_{0.05}$; (б) стрічка із парамагнітного сплаву $\text{Ni}_{0.905}\text{W}_{0.095}$

Можно бачити, що ширина кривої гойдання $\Delta\omega$ для зразка $\text{Ni}_{0.905}\text{W}_{0.095}$ (див. Рис. 4.9 б) помітно більша ніж у випадку зразка $\text{Ni}_{0.95}\text{W}_{0.05}$ (див., рис. 4.9 а.).

На Рис. 4.10 наведено «кругові діаграми» для кубічної площини (2 0 0) стрічок на основі феромагнітного сплаву $\text{Ni}_{0.95}\text{W}_{0.05}$ з високою E_{sf} і парамагнітного сплаву $\text{Ni}_{0.905}\text{W}_{0.095}$ з низькою E_{sf} .

Подані дані добре узгоджуються з результатами "кривих гойдання", продемонстрованих вище (див. Рис. 4.9). Як видно з рисунка, характер розподілу щільності нормалей до площини (200) свідчить про наявність

ефектів формування гострої кубічної текстури в стрічці зі сплаву $\text{Ni}_{0.95}\text{W}_{0.05}$ (див. Рис. 4.10 а): $I(\varphi) \approx \text{const.}$ У ході кутової залежності інтенсивності дифракційної лінії (200) для стрічки зі сплаву $\text{Ni}_{0.905}\text{W}_{0.095}$ спостерігаються принципові відмінності: на круговій діаграмі (див., Рис. 4.10 б) має місце явно виражена анізотропія кутового розподілу інтенсивності дифракції в напрямку поперечному до напрямку прокатки. Крім того, величина параметру χ^2 для стрічкового зразка $\text{Ni}_{0.95}\text{W}_{0.05}$ помітно менша ніж χ^2 для стрічки $\text{Ni}_{0.905}\text{W}_{0.095}$.

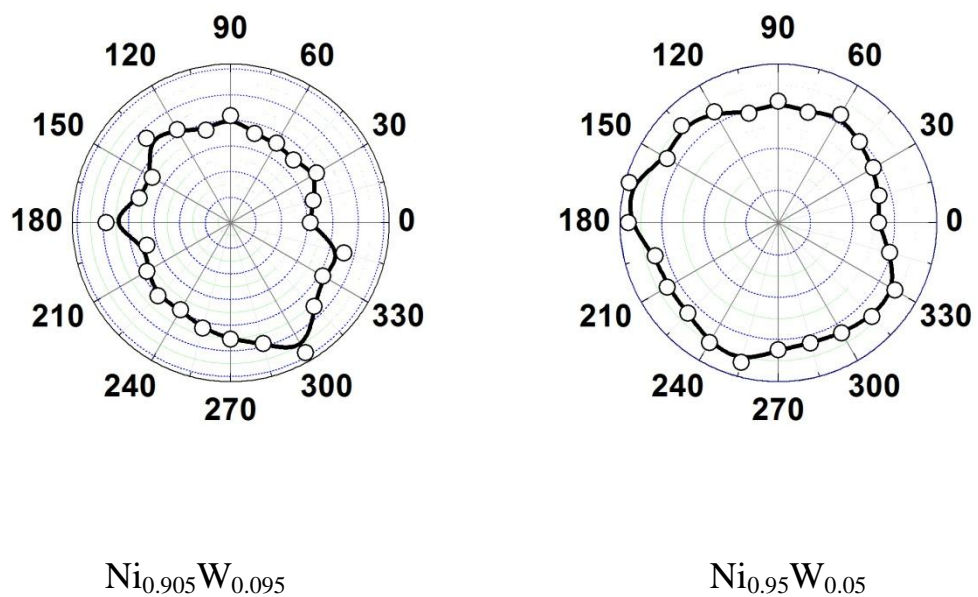


Рис. 4.10. Результати φ -сканування («кругові діаграми») інтенсивності дифракції від кристалографічної площини (2 0 0) стрічок зі сплавів Ni-W з різною магнітною структурою после рекристалізаційного відпалу (1000 °C / 1 година): стрічка із парамагнітного сплаву $\text{Ni}_{0.905}\text{W}_{0.095}$. (ліворуч); стрічка із феромагнітного сплаву $\text{Ni}_{0.95}\text{W}_{0.05}$; (праворуч)

У Таблиці 4.1 наведено параметри «кривих гойдання» та «кругових діаграм» для кубічної площини (2 0 0) стрічок зі сплавів $\text{Ni}_{(1-x)}\text{W}_x$ різного складу, котрі однозначно вказують на те, що в стрічці на основі парамагнітного сплаву $\text{Ni}_{0.905}\text{W}_{0.095}$ ступінь розвитку кубічної текстури рекристалізації помітно нижча ніж у стрічці з феромагнітного сплаву $\text{Ni}_{0.95}\text{W}_{0.05}$. Як видно, ширина кривих гойдання $\Delta\omega$ знятих у напрямку

прокатки **RD** і поперечному напрямку **TD** для зразка $Ni_{0.905}W_0$. помітно більша ніж у випадку зразка $Ni_{0.95}W_{0.05}$. Також звертає на себе увагу і те, що для досліджуваних стрічок $\Delta\omega_{RD} < \Delta\omega_{TD}$, тобто ступінь досконалості текстури у напрямку прокатки вищий ніж у поперечному напрямку. Даний анізотропний ефект більш виражений у разі стрічки з парамагнітного сплаву $Ni_{0.905}W_{0.095}$.

Таблиця 4.2.

Параметри отриманих «кривих гойдання» та «кругових діаграм» для кристалографічної площини (2 0 0) стрічки зі сплавів

$Ni_{0.95}W_{0.05}$ та $Ni_{0.905}W_{0.095}$

$Ni_{1-x}W_x$	Ω -сканування (криві гойдання), deg		Φ -сканування (кругові діаграми)
	$\Delta\omega_{RD}$	$\Delta\omega_{TD}$	χ^2
$Ni_{0.95}W_{0.05}$	9.75	10.35	~ 0,07
$Ni_{0.905}W_{0.095}$	13.4	15.7	~0,25

Таким чином, високий рівень легування сплаву W до концентрацій $x \sim 0.095$ призводить до суттєвого підвищення механічних характеристик та зміни магнітної структури стрічок. Однак на підставі даних, які наведено на Рис. 4.9, 4.10 і в Табл. 4.1 впливає, що за допомогою тільки деформаційних методів, а саме поєднання оптимізованих режимів механічної та термічної обробки, створити “ідеальну” кубічну текстуру в стрічці на базі парамагнітних гцк сплавів $Ni-W$ з високими механічними характеристиками, котрі представляють інтерес для використання в архітектурі стрічкових високотемпературних надпровідників другого покоління з високою струмоносівною здатністю, неможливо.

Очевидно, що для досягнення кінцевої мети роботи потрібний пошук принципово нових шляхів вирішення задачі створення біаксіальної текстури в парамагнітних сплавах $Ni-W$. Слід вважати, що забезпечити належні умови текстуроутворення можливо за рахунок створення високого рівня

“додаткових” напружень в стрічці Ni-W. Цим дослідженням буде присвячений розділ 5 даної дисертаційної роботи.

4.4. Висновки до розділу 4

На підставі результатів порівняльного аналізу структурних особливостей стрічок зі сплавів $Ni_{(1-x)}W_x$ - твердих розчинів різного складу з ГЦК структурою - в залежності від умов механічної і термічної обробки можна зробити наступні висновки:

1. Оптимізовано умови деформації і термічної обробки сплавів. Встановлено, що при будь-яких сценаріях механічної і термічної обробки в стрічках Ni-W формуються досить сильні текстури деформації і рекристалізації.

2. Запропоновано нові алгоритми дослідження текстури в металевій стрічці, що забезпечують можливість вивчення анізотропних ефектів в 3- і 2-вимірному просторі.

3. Встановлено, що характер текстури деформації і рекристалізації в стрічці залежить від хімічного складу і магнітної структури ГЦК сплавів $Ni_{(1-x)}W_x$. У феромагнітних сплавах формується досконала біаксіальна текстура рекристалізації. В парамагнітних сплавах в результаті механічної і термічної обробки кубічна текстура реалізується, однак ступінь її досконалості недостатня для застосування таких стрічок в архітектурі 2G HTS.

4. Сукупність отриманих результатів вказує на необхідність розробки принципово нових шляхів підвищення E_{sf} в стрічках на основі парамагнітних ГЦК сплавів $Ni_{(1-x)}W_x$, що має забезпечити формування біаксіальної кубічної текстури.

РОЗДІЛ 5 ПРИРОДА І МЕХАНІЗМИ ПРОЦЕСІВ ТЕКСТУРОУТВОРЕННЯ В ТОНКОШАРОВИХ СИСТЕМАХ Ni-W/TiN

Для досягнення кінцевої мети роботи: «...розробка принципів створення текстурованих підкладок...» необхідно в першу чергу встановити умови для забезпечення орієнтованого зростання квазімонокристалічного шару надпровідника на підкладці з парамагнітних сплавів $Ni_{(1-x)}W_x$ з гцк ґраткою.

Для створення високотемпературних надпровідників другого покоління стрічкового типу (2G HTS) з високою струмоносівною здатністю підкладка для нанесення надпровідника повинна: а) володіти досконалою біаксіальною текстурою типу $\{100\}\langle 001\rangle$, необхідною для реалізації епітаксійного зростання шару ВТНП; і б) перебувати в парамагнітному стані при низьких температурах ($T = 77.4$ К), щоб уникнути феромагнітних втрат при протіканні надпровідного струму.

На основі результатів проведених досліджень (див. Розділ 4) встановлено, що створити «ідеальну» кубічну текстуру в стрічці з парамагнітного сплаву $Ni_{0.905}W_{0.095}$ з низькою енергією дефектів упаковки E_{sf} шляхом тільки механічної і термічної обробки практично неможливо.

Труднощі носять не технічний, а принциповий характер. При низькому рівні легування вольфрамом, тобто в сплаві $Ni_{(1-x)}W_x$ з високим значенням E_{sf} належна кубічна текстура рекристалізації формується, проте сплав знаходиться в феромагнітному стані. При високому рівні легування, сплав знаходиться в парамагнітному стані, однак внаслідок зменшення E_{sf} , ступінь досконалості кубічної текстури в стрічці після високотемпературного відпалу помітно знижується.

У даному розділі дисертаційної роботи запропонована стратегія отримання ефективних текстурованих підкладок з парамагнітних гцк сплавів Ni-W, в основу розробки якої були покладені наступні міркування:

1. Незалежно від способу нанесення (PVD, CVD та інші методи) зростання монокристалічних шарів надпровідника принципово можливе не тільки на металевій підкладці, а й на поверхні проміжного буферного шару.

2. Можливий механізм формування кубічної текстури в системі «стрічка на основі парамагнітного сплаву $Ni_{(1-x)}W_x$ - буферний шар» пов'язаний з виникненням напружень на міжфазній границі, що можуть перевищувати рівень залишкових напружень в стрічці після механічної та термічної обробки.

3. Властивості двошарової композиції «металева стрічка $Ni_{(1-x)}W_x$ / буферний шар» істотно залежать від її архітектури⁸, що визначає рівень напружень в системі, і особливостей її створення. В якості матеріалу для проміжного шару був обраний нітрид титану TiN ⁹, що володіє металевою провідністю при робочій температурі застосування ВТСП покритих провідників.

У розділі розглянуто наступне коло питань:

1. Експериментальне дослідження впливу тиску азоту при випаровуванні титану на структурні особливості обох компонент двошарової системи $Ni_{(1-x)}W_x / TiN$ – визначення оптимального значення тиску азота.

2. Експериментальне дослідження впливу часу¹⁰ осадження TiN на структурні особливості обох компонентів двошарової системи $Ni_{(1-x)}W_x / TiN$ при оптимальній величині тиску азоту.

3. Експериментальне дослідження впливу геометрії осадження TiN на структурні особливості обох компонент двошарової системи $Ni_{(1-x)}W_x / TiN$.

4. Розробка методології вивчення рентгенооптичних ефектів, пов'язаних із взаємодією рентгенівського випромінювання з речовиною

8 Під архітектурою слід вважати співвідношення між товщинами підкладки та покриття.

9 Важливою обставиною на користь застосування TiN , є і те, що дослідження з фізики і технології створення покриттів на основі нітриду титану різного призначення успішно ведуться в ННЦ ХФТІ НАНУ впродовж багатьох років [173]

10 Фактично мова йде про товщину покриття TiN

(дифракційне розсіювання та поглинення) у двошарових системах типу «підкладка - покриття».

5. Експериментальне вивчення та встановлення природи процесів текстуроутворення в двошарових системах $\text{Ni}_{0.905}\text{W}_{0.095} / \text{TiN}$ та $\text{Ni}_{0.905}\text{W}_{0.095} / \text{TiN}$.

6. Розробка на основі фундаментальних досліджень принципів створення підкладок для високотемпературних надпровідників другої генерації.

Основні результати розділу опубліковані в роботах [1,3,4,6,7,10] і доповідалися на конференціях [12,15-18,21].

5.1. Еволюція структури композиції $\text{Ni}_{(1-x)}\text{W}_x / \text{TiN}$ при зміні умов формування двошарової системи

5.1.1. Вплив тиску азоту при випаровуванні титану на структурні особливості обох компонентів системи $\text{Ni}_{0.905}\text{W}_{0.095} / \text{TiN}$

Нижче наведено результати експериментів з нанесення покриття TiN методом йонно-плазмового осадження на «лицьовий» і «тіньовий» боки підкладки - стрічки з парамагнітного сплаву $\text{Ni}_{0.905}\text{W}_{0.095}$ товщиною 100 μm . Слід гадати, що подібна зміна геометрії експерименту по осадженню може вплинути як на кінетику фазоутворення TiN , так і на структурні особливості обох компонент системи $\text{Ni}_{1-x}\text{W}_x / \text{TiN}$ ¹¹. Важливо також те, що осадження нітриду титану на «тіньову» сторону підкладки дозволяє отримувати безкрапельні покриття, що безумовно становить інтерес з прикладної точки зору.

На Рис. 5.1 і Рис. 5.2 наведено дифрактограми стрічок зі сплаву $\text{Ni}_{0.905}\text{W}_{0.095}$ із покриттям TiN на «лицьовій» і «тіньовій» стороні відповідно, отримані при різних значеннях тиску азоту P_{N_2} . На всіх рентгенограмах при

11 Осадження покриття на тіньовий бік підкладки за інших рівних умов дозволяє отримувати покриття товщиною на ~ 30% менше, ніж при осадженні на лицьовий бік підкладки (див. Розділ 2)

$P_{N_2} > 0$ спостерігається дві системи дифракційних ліній: від сплаву Ni-W з ГЦК ґраткою і шару покриття TiN із ґраткою типу NaCl. Цілком природно, що збільшення P_{N_2} призводить до зростання інтенсивності дифракційних ліній TiN, однак разом з тим з'являється тенденція до перерозподілу інтенсивностей деяких дифракційних ліній в підсистемі $Ni_{0.905}W_{0.095}$.

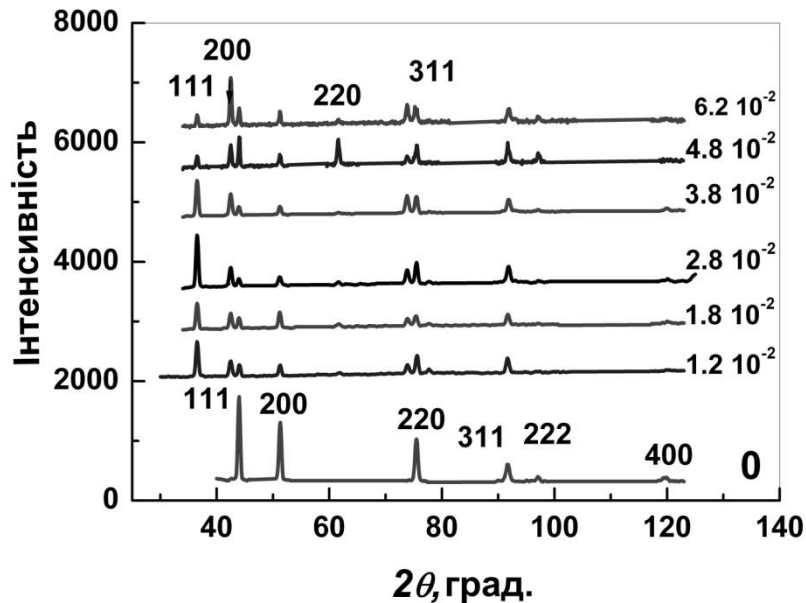


Рис. 5.1. Набір дифрактограм стрічок $Ni_{0.905}W_{0.095}$ з покриттями TiN, осадженими на «лицьовий» бік підкладки при різних значеннях тиску азоту: $P_{N_2} = 1.2 - 6.2 \cdot 10^{-2}$ Торр (знизу догори) і фіксованому часі осадження $\tau_{TiN} = 180$ sec. Цифри праворуч – величина тиску азоту при нанесенні TiN у Торр. 0 – шар TiN відсутній. Індокси угорі – кристалографічні індокси площин кристалічної ґратки TiN, внизу - ґратки сплаву $Ni_{0.905}W_{0.095}$

На Рис. 5.3 наведено залежності величин параметрів кристалічної ґратки a_{TiN} від тиску азоту P_{N_2} при осадженні покриття на «лицьову» (face) і «тіньову» (back) сторони підкладки. Як видно, у випадку back геометрії нанесення хід залежності $a_{TiN}(p)$ (див. Рис. 5.3, крива а) слабо залежить від величини тиску, тоді як для face-геометрії залежність $a_{TiN}(p)$ (див. Рис. 5.3, крива б) монотонно спадає у всьому діапазоні величин тиску азоту. Виявлені

розбіжності можуть бути пов'язані з відмінністю в механізмах і кінетиці фазоутворення нітриду титану при осадженні на face і back сторони стрічки зі сплаву Ni-W. Не виключено, що при цьому може змінитися порядок реакції взаємодії іонів Ti і N.

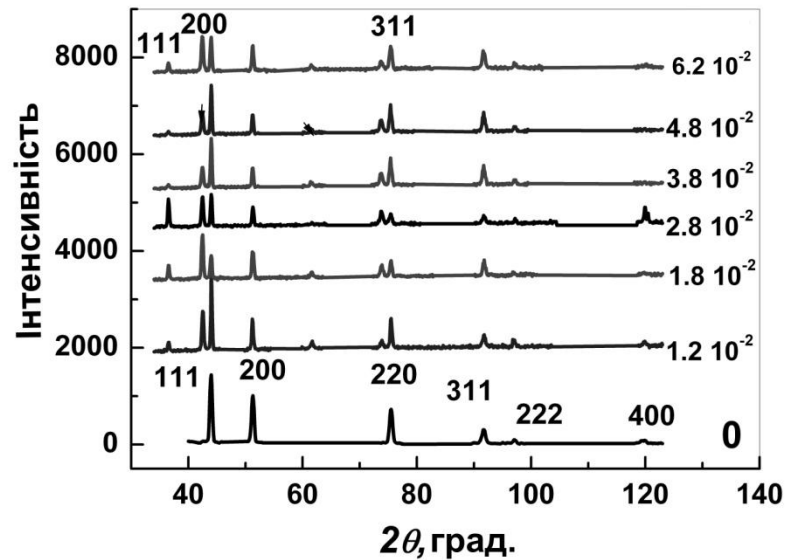


Рис. 5.2. Набір дифрактограм стрічок $\text{Ni}_{0.905}\text{W}_{0.095}$ з покриттями TiN, осадженими на «тіньовий» бік підкладки при різних значеннях тиску азоту: $P_{N_2} = 1.2 - 6.2 \cdot 10^{-2}$ Торр (знизу догори) і фіксованому часі осадження $\tau_{\text{TiN}} = 180$ sec. Цифри праворуч – величина тиску азоту при нанесенні TiN у Торр. 0 – шар TiN відсутній. Індекси угорі – кристалографічні індекси площин кристалічної ґратки TiN, внизу - ґратки сплаву $\text{Ni}_{0.905}\text{W}_{0.095}$

На Рис. 5.4 показана залежність "текстурного параметру" від тиску азоту в вакуумній камері при осадженні покриття TiN на face і back сторони підкладки з парамагнітного сплаву $\text{Ni}_{0.905}\text{W}_{0.095}$. У якості умовної міри розвитку кубічної текстури було обрано відношення інтенсивностей дифракційних ліній від кубічної (200) і призматичної (220) площин кристалічної ґратки підкладки Ni-W. Як видно з рисунка в ході обох залежностей має місце тенденція до появи максимуму при відносно "невисокому" значенні $P_{N_2} = 1.8 \cdot 10^{-2}$ Торр. Слід зауважити, що спостережуваний ефект підсилення інтенсивності дифракційної лінії від

"кубічної" площини підкладки більш виражений у разі осадження TiN на "тіньову" сторону підкладки, розташовану поза прямої видимості катодної плями (див. Рис. 5.4 б)

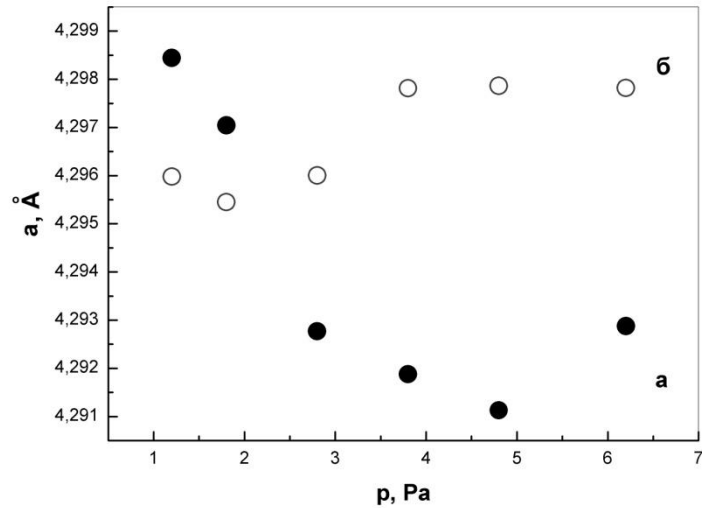


Рис. 5.3. Залежність параметру решітки a_{TiN} від величини тиску азоту P_{N_2} в системі при осадженні покриття на back (а) і face (б) сторони стрічки з парамагнітного сплаву $\text{Ni}_{0.905}\text{W}_{0.095}$

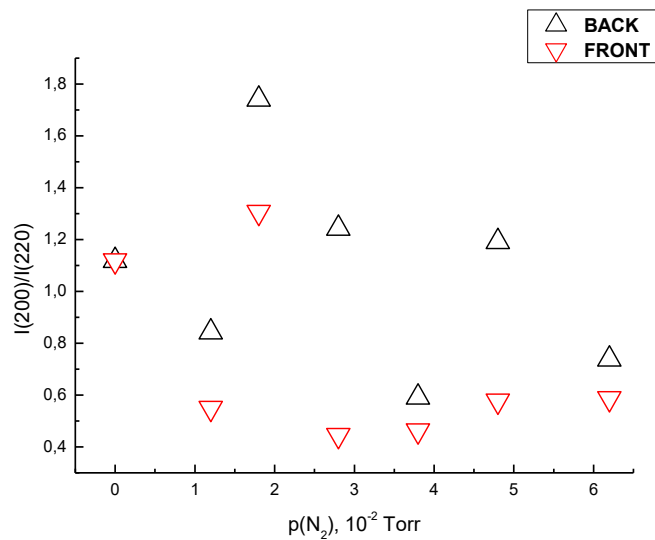


Рис. 5.4. Залежність «текстурного параметру» $\frac{I_{200}}{I_{220}}$ від величини тиску азоту P_{N_2} для стрічки на основі парамагнітного сплаву $\text{Ni}_{0.905}\text{W}_{0.095}$ з покриттям TiN при різній геометрії нанесення: а) back, б) face.

Таким чином, наведені вище дані (див. Рис. 5.1 - 5.4) дають підстави вважати, що в системі $\text{Ni}_{0.905}\text{W}_{0.095} / \text{TiN}$ при значенні тиску $P_{N_2} \sim 1.8 \cdot 10^{-2}$ Торр реалізуються найбільш сприятливі умови для розвитку кубічної текстури в стрічці-підкладці з парамагнітного сплаву $\text{Ni}_{0.905}\text{W}_{0.095}$, незалежно від способу нанесення покриття (на лицьовий чи тіньовий боки підкладки).

5.1.2. Вплив часу осадження покриття на структурні особливості обох компонентів двошарових систем $\text{Ni}_{0.95}\text{W}_{0.05} / \text{TiN}$ та $\text{Ni}_{0.905}\text{W}_{0.095} / \text{TiN}$

У П. 5.1.1 описана процедура оптимізації процесу осадження нітриду титану TiN на підкладку з парамагнітного сплаву $\text{Ni}_{0.905}\text{W}_{0.095}$ по параметру P_{N_2} . Нижче будуть представлені результати досліджень по оптимізації часу осадження τ_{TiN} , або інакше кажучи товщини покриття. В роботі експериментально встановлено, що найбільш сильна залежність інтенсивностей і положення дифракційних ліній підкладок зі сплавів $\text{Ni}_{(1-x)}\text{W}_x$ має місце при величині тиску азоту $P_{N_2} = 1.8 \cdot 10^{-2}$ Торр ((див. Рис. 5.1, Рис. 5.2) та «тіньовій» геометрії осадження покриття (див., напр. Рис. 5.4) У зв'язку з цим нижче буде наведена лише частина отриманих результатів, котрі відносяться до цих параметрів.

На Рис. 5.5 наведено результати θ - 2θ сканування (з фокусуванням дифрактометра по схемі Брега-Брентано) стрічкових двошарових композицій «стрічка з парамагнітного сплаву $\text{Ni}_{0.905}\text{W}_{0.095}$ - буферний шар TiN » (далі система P), отриманих при фіксованій величині $p = const$, різних значеннях часу осадження $0 \leq \tau_{\text{TiN}} \leq 15$ хв і *back* геометрії нанесення покриття. Як видно з рисунка на дифрактограмах присутні дві системи дифракційних ліній, що належать кристалічним решіткам сплаву $\text{Ni}_{0.905}\text{W}_{0.095}$ і з'єднання TiN (при $\tau_{\text{TiN}} > 0$).

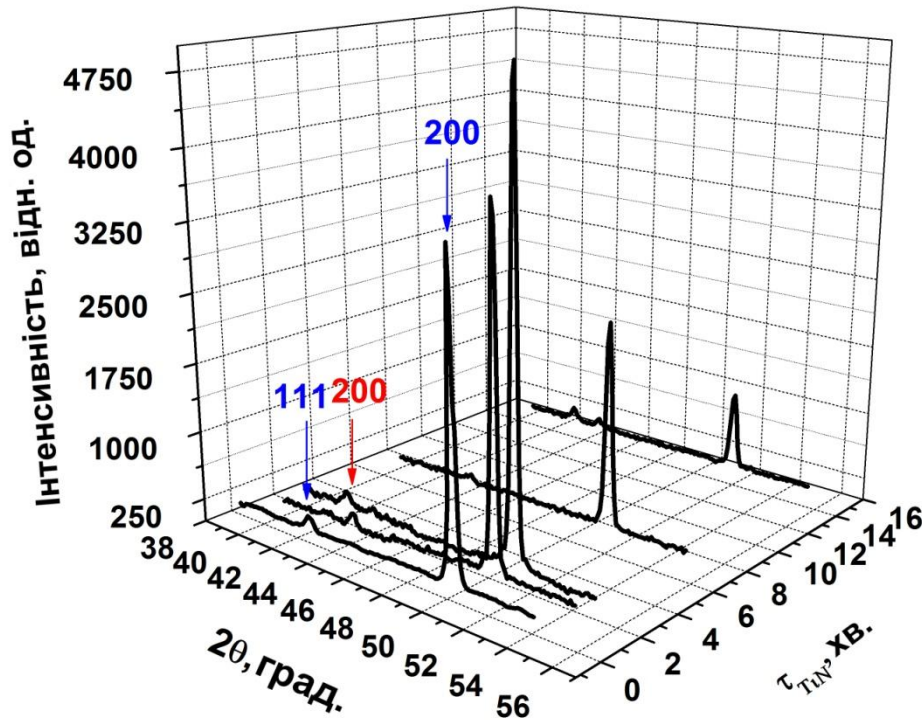


Рис. 5.5. Набір дифрактограм стрічок $\text{Ni}_{0.905}\text{W}_{0.095}$ з покриттям TiN , осадженим на "тіньову" (back) сторону підкладки при оптимізованому тиску азота $P_{\text{N}_2} = 1.8 \cdot 10^{-2}$ Torr. Час осадження варіювався в діапазоні $\tau_{\text{TiN}} = 0 - 15$ хв.

Як видно з рисунка:

1. При $\tau_{\text{TiN}} = 0$ на дифрактограмі крім відбитків від кубічної площини $(200)_{\text{NiW}}$ спостерігається слабкий рефлекс від діагональної площини $(111)_{\text{NiW}}$, що вказує на відносно невисокий рівень кубічної текстури підкладки в системі Р
2. При $\tau_{\text{TiN}} = 1$ хв інтенсивність дифракційного максимуму $I_{(200)_{\text{NiW}}}$ різко зростає, тоді як $I_{(111)_{\text{NiW}}}$ помітно зменшується.
3. При $\tau_{\text{TiN}} = 2$ хв тенденції щодо зростання $I_{(200)_{\text{NiW}}}$ та зменшення $I_{(111)_{\text{NiW}}}$ зберігаються. Крім того, з'являються відбитки $I_{(200)_{\text{TiN}}}$ від кубічної площини типу $(h\ 0\ 0)$ від покриття нітриду титану.

4. При $\tau_{TiN} \geq 7$ хв зростання $I_{(200)_{NiW}}$ змінюється на зменшення. Необхідно відмітити, що інтенсивність $I_{(111)_{NiW}}$ знаходиться рівні фону. Крім того з'являються дифракційні лінії TiN типу (hk0) та (hkl).

Для порівняння з результатами осадження TiN на стрічку з парамагнітного сплаву $Ni_{0.905}W_{0.095}$, нижче на Рис. 5.6 наводиться набір дифрактограм стрічок з феромагнітного сплаву $Ni_{0.95}W_{0.05}$ з покриттям TiN (далі система F), що були отримані в ідентичних умовах.

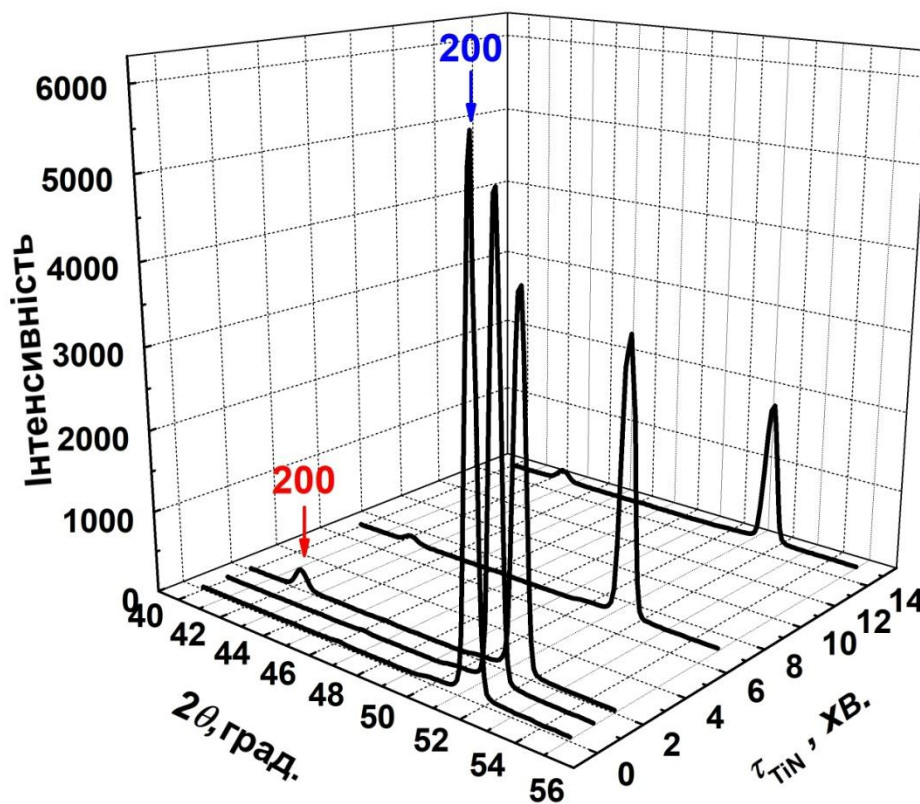


Рис. 5.6. Набір дифрактограм стрічок $Ni_{0.95}W_{0.05}$ з покриттям TiN, осадженим на "тіньову" (back) сторону підкладки при оптимізованому тиску азота $P_{N_2} = 1.8 \cdot 10^{-2}$ Torr. Час осадження варіювався в діапазоні $\tau_{TiN} = 0 - 15$ хв.

Як видно, в системі F якісних змін в характері дифракційних спектрів не відбувається, для обох підсистем двошарової системи « $Ni_{0.95}W_{0.05} / TiN$ » характерною є наявність дифракційних ліній виключно від кубічних площин

типу $(h\ 0\ 0)$. Інтенсивність дифракційних ліній $(200)_{\text{NiW}}$ закономірно зменшується в міру збільшення часу нанесення шару покриття τ_{TiN} . При $\tau_{\text{TiN}} > 1$ min на дифрактограмах з'являються відображення $(200)_{\text{TiN}}$ від покриття. Інтенсивність дифракційних ліній зовнішнього компонента двошарової системи TiN, до складу якого входять атоми з низькою розсіює здатністю, істотно нижче, ніж інтенсивність ліній від підкладки зі сплаву Ni-W. Крім того є всі підстави вважати, що зростання шарів TiN на підкладці з феромагнітного сплаву $\text{Ni}_{0.95}\text{W}_{0.05}$, яка володіє гострою кубічною текстурою рекристалізації носить епітаксціальний характер і відбувається за схемою: $\{h\ 0\ 0\} \text{NiW} \parallel \{h\ 0\ 0\} \text{TiN}$.

Таким чином, в експериментах із θ - 2θ сканування зразків, що досліджувалися отримано дані, які відносяться щодо кінетики зміни морфології двошарових систем F і P. Під «морфологією» в першу чергу слід розуміти характеристики розмірів і взаємної орієнтації компонентів двошарової системи.

5.2. Процеси розсіювання та поглинення рентгенівського випромінювання в тонкошаровій системі $\text{Ni}_{(1-x)}\text{W}_x / \text{TiN}$

Для встановлення природи процесів текстуро- та фазоутворення в двошарових системах типу «підкладка – покриття» необхідно розглянути деякі принципові аспекти проблеми взаємодії рентгенівського випромінювання з речовиною.

5.2.1. Алгоритм дослідження

Як відомо, в результаті такої взаємодії мають місце два явно виражені ефекти: розсіювання та поглинання рентгенівських квантів, а , також виникнення вторинного рентгенівського випромінювання (флуоресценція)

Когерентне розсіювання виникає в разі виконання рівняння дифракції: система трьох рівнянь Лауе для монокристалів [172]

$$\begin{aligned}
 H\lambda &= \mathbf{a}(\mathbf{s}_1 - \mathbf{s}_0), \\
 K\lambda &= \mathbf{b}(\mathbf{s}_1 - \mathbf{s}_0), \\
 L\lambda &= \mathbf{c}(\mathbf{s}_1 - \mathbf{s}_0),
 \end{aligned}
 \tag{5.1}$$

де ($H = nh$, $K = nk$, $L = nl$) - індекси площин кристала, λ - довжина хвилі, \mathbf{s}_i - вектор поширення рентгенівських променів, \mathbf{a} , \mathbf{b} , \mathbf{c} – осі кристала; або рівняння Вульфа-Брегга для полікристалів [172]

$$2d \cdot \sin \vartheta = n\lambda, \tag{5.2}$$

де, d – міжплощинна відстань, θ – кут падіння рентгенівських променів.

Інтенсивність пучка рентгенівських променів, які пройшли шар речовини товщиною h , описується експоненціальним рівнянням Ламберта-Бера [170,175]:

$$I_h = I_0 \cdot e^{-\mu h} \tag{5.3}$$

де I_h - інтенсивність пучка, що пройшов шар речовини з ефективною товщиною h , I_0 - інтенсивність падаючого пучка, μ – лінійний коефіцієнт поглинання. Коефіцієнт поглинання в загальному випадку є тензором другого рангу, але для кристалів з кубічною симетрією тензор μ_{ij} вироджується в скаляр [171,176].

Оскільки довжина хвилі, що відповідає краю смуги поглинення Ni є меншою за довжини хвиль обох компонентів Cu $K\alpha$ — випромінювання, що використовувалося в даній роботі ($\lambda_{Ni}^* = 1.488 \text{ \AA}$, $\lambda_{CuK\alpha 1} = 1.5405 \text{ \AA}$, $\lambda_{CuK\alpha 2} = 1.5444 \text{ \AA}$), ця обставина забезпечує відсутність вторинного флуоресцентного випромінювання в рентгенівській області спектру.

У роботі розроблений алгоритм дослідження будови тонкошарових систем «підкладка - покриття», заснований на одночасному вивченні процесів поглинання і дифракційного розсіювання рентгенівських квантів. Ідея спільного вивчення абсорбції і дифракції рентгенівських променів заснована на реалізації можливості одночасної реєстрації дифракційної картини від обох компонентів двошарової композиції «масивна підкладка –

покриття», а також ступеня поглинання монохроматичного рентгенівського випромінювання, що пройшов крізь зовнішній шар системи, тобто покриття. Застосування подібної стратегії експерименту вкрай важливо для встановлення природи і механізмів процесів фазо - текстуроутворення в двошарових системах $Ni_{(1-x)}W_x / TiN$.

5.2.2. Аналіз кривих θ - 2θ сканування

Для обговорення наведених вище (див. П. 5.1.2) результатів θ - 2θ сканування двошарових систем $Ni_{0.95}W_{0.05} / TiN$ і $Ni_{0.905}W_{0.095} / TiN$ необхідно перейти від розгляду суто кінетичних залежностей інтенсивностей і положення дифракційних ліній $Ni_{(1-x)}W_x$ і TiN від часу осадження покриття, до відновлення й аналізу залежностей характеристик (інтенсивність та положення дифракційних ліній) абсорбційного і дифракційного спектрів в функції h_{TiN} – товщини шару покриття TiN .

Для визначення товщини шару покриття TiN рівняння для поглинання рентгенівських променів (5.3) зручно надати в оберненому вигляді, а саме:

$$h_{TiN}(\tau) = -\frac{\sin(2\theta_{NiW} / 2)}{2\mu_{TiN}} \cdot \ln\left(\frac{I_h(\tau)}{I_0}\right) \quad (5.4)$$

Значення лінійного коефіцієнта поглинання μ_{TiN} в $CuK\alpha$ - випромінюванні було розраховано виходячи з відомих даних про атомні коефіцієнтах поглинання Ti і N_2 , а також величини параметра кристалічної решітки з'єднання TiN зі структурою типу $NaCl$. Товщина покриття h_{TiN} визначалася за допомогою формули (5.4) і табуляції залежностей відносної інтенсивності рентгенівських інтерференцій від площини $(h00)$ кристалічної решітки сплавів $Ni_{(1-x)}W_x$ від часу нанесення покриття.

У якості тест-об'єкту для встановлення кореляції між τ_{TiN} і h_{TiN} в системах $Ni_{(1-x)}W_x/TiN$ можуть бути використані виключно зразки зі *стабільною* кубічною текстурою. Дані подані на Рис. 5.6 однозначно свідчать про те, що ступінь текстури в підкладці $Ni_{0.95}W_{0.05}$ практично не залежить від товщини покриття. Слід гадати, що результати визначення h_{TiN} за допомогою

тест-об'єкта, конкретно мова йде про систему «Ni_{0.95}W_{0.05}/TiN» можуть бути перенесені на будь-яку двошарову систему «Ni_{1-x}W_x/TiN», зокрема на композицію «Ni_{0.905}W_{0.095}/TiN».

На Рис. 5.7 представлені залежності відносної інтенсивності дифракційних ліній від кубічної площині (200)_{NiW} в складі композицій Ni_{0.905}W_{0.095}/TiN (система Р) і Ni_{0.95}W_{0.05}/TiN (система F) від товщини шару покриття h_{TiN} . Як видно, характери залежностей $I_{(200)_{\text{NiW}}}(h_{\text{TiN}})$ для систем F і Р відрізняються корінним чином.

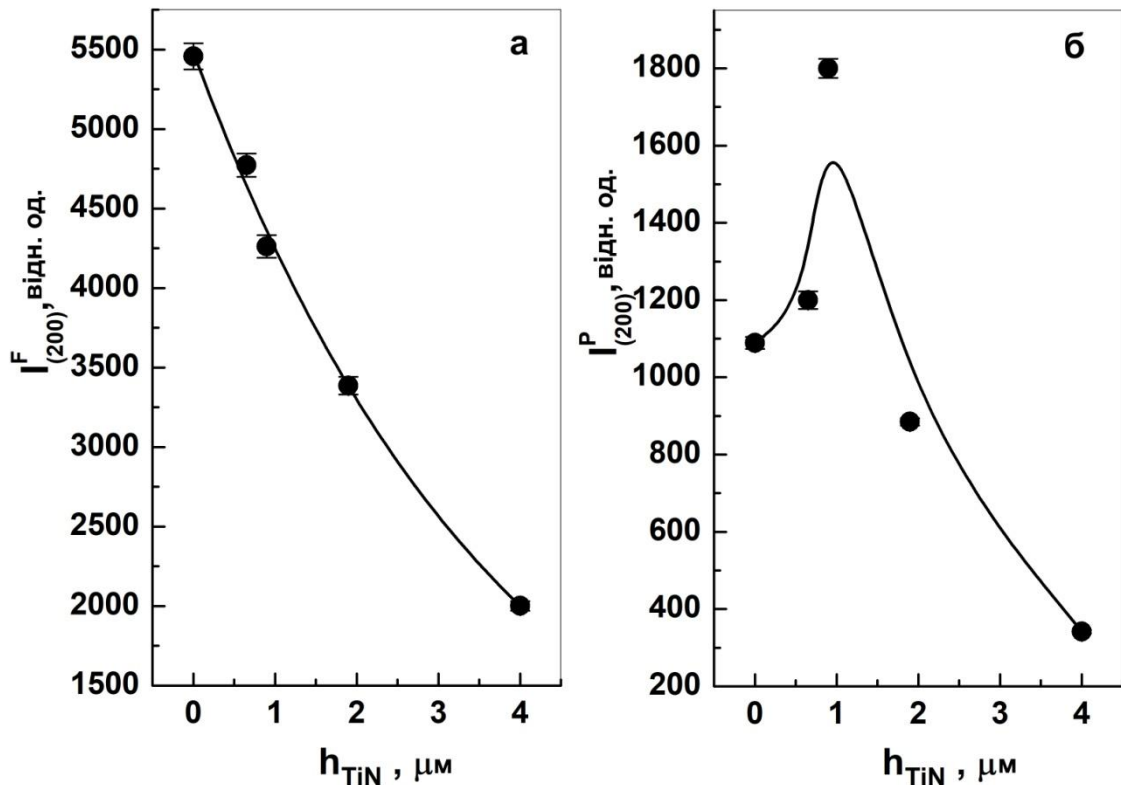


Рис. 5.7. Залежність інтенсивності «кубічної» дифракційної лінії (200)_{NiW} від товщини покриття TiN: а) система F «Ni_{0.95}W_{0.05} / TiN»; б) система Р «Ni_{0.905}W_{0.095} / TiN»

- Система Ni_{0.95}W_{0.05}/TiN (див. Рис. 5.7 а). Має місце зменшення інтенсивності дифракційної лінії (200)_{NiW} при збільшенні товщини покриття TiN. Залежність добре описується рівнянням Ламберта-Бера у вигляді: $y =$

$[0.99 \pm 0.006] \cdot \exp([-0.25 \pm 0.005] \cdot x)$; коефіцієнт кореляції [178] становить $R^2 = 0.99$.

- Система $\text{Ni}_{0.905}\text{W}_{0.095}/\text{TiN}$ (див. Рис. 5.7 б). Для системи Р залежність $I_{(200)\text{NiW}}^P(h_{\text{TiN}})$ складається з двох гілок. На висхідній гілці ($0 \leq h_{\text{TiN}} \leq \approx 1 \mu\text{m}$) спостерігається *аномальний рентгенооптичний ефект*, що полягає у збільшенні рефлекторної здатності, тобто посиленні інтенсивності дифракційних ліній типу $(h00)_{\text{NiW}}$ при зростанні товщини шару покриття. На нисхідній гілці ($h_{\text{TiN}} > 1 \mu\text{m}$) хід кривої $I_{(200)\text{NiW}}^P(h_{\text{TiN}})$ набуває характеру, подібного до поведінки залежності $I_{(200)\text{NiW}}^F(h_{\text{TiN}})$ для об'єктів системи F у всьому діапазоні товщин покриття: $y = [1.5 \pm 0.06] \cdot \exp([-0.35 \pm 0.07] \cdot x)$.

Таким чином характер взаємодії рентгенівського випромінювання з речовиною для об'єкта з високим значенням енергії дефектів пакування E_{sf} і стабільною кубічною текстурою матеріалу підкладки (система F) вказує на відсутність якісних змін в архітектурі двошарової композиції. Це означає, що динаміка еволюції дифракційної картини в даній системі повністю обумовлена процесами поглинання рентгенівського випромінювання: $I_{(200)\text{NiW}}$ залежить тільки від h_{TiN} .

Складний характер еволюції дифракційного спектра системи Р обумовлений накладенням двох різних ефектів:

- Поглинання рентгенівських променів в шарі TiN, що призводить до зниження інтенсивності дифракційних ліній.
- Увімкнення деякого механізму, що призводить до підвищення інтенсивності кубічної дифракційної лінії $I_{(h00)\text{NiW}}$.

До аномальному ходу залежності $I_{(200)\text{NiW}}^P(h_{\text{TiN}})$ можуть призводити процеси, пов'язані зі зміною морфології системи. В першу чергу мова йде про переорієнтацію кристалитів $\text{Ni}_{0.905}\text{W}_{0.095}$ в лабораторній системі координат. Очевидно рушійною силою процесу переорієнтації кристалічних зерен підкладки в двошарової системі $\text{Ni}_{0.905}\text{W}_{0.095} / \text{TiN}$ можуть служити

напруження, що виникають на міжфазній межі між матеріалами зі структурами ГЦК і NaCl відповідно, і різними значеннями параметрів кристалічних решіток (див., нижче).

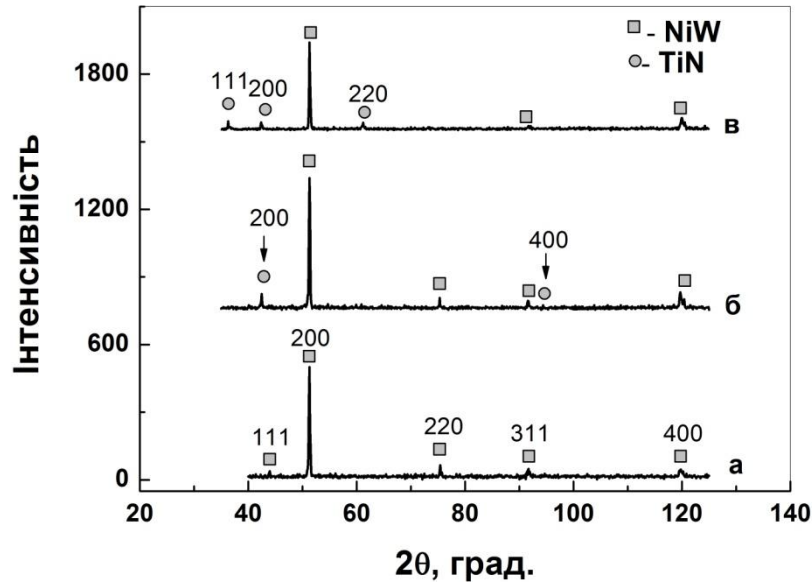


Рис. 5.8. Набір дифрактограм зразків двошарової системи $\text{Ni}_{0.905}\text{W}_{0.095} / \text{TiN}$ з покриттям TiN різної товщини: а) $h_{\text{TiN}} \sim 0.5$ мкм, б) $h_{\text{TiN}} \sim 0.9$ мкм; с) $h_{\text{TiN}} \sim 2$ мкм

Також необхідно зауважити (див. Рис. 5.8), що при $h_{\text{TiN}} \sim 1$ мкм в підсистемі дифракційних ліній TiN присутні рефлекси виключно від кубічних площин $(200)_{\text{TiN}}$ та $(400)_{\text{TiN}}$, що вказує на формування кубічної текстури $\{100\}\langle 001\rangle$ в зовнішньому шарі двошарової системи $\text{Ni}_{0.905}\text{W}_{0.095} / \text{TiN}$. При збільшенні h_{TiN} понад 1 мкм інтенсивність ліній типу $(h00)_{\text{TiN}}$ помітно зменшується, на дифрактограмах з'являються рефлекси типу $(hk0)_{\text{TiN}}$ та $(hkl)_{\text{TiN}}$, тобто ступінь досконалості кубічної текстури TiN різко зменшується.

У зв'язку з виявленням ефекту аномального поведінки інтенсивності дифракції рентгенівського випромінювання на кристалографічних площинах ГЦК решітки підкладки в системі « $\text{Ni}_{0.905}\text{W}_{0.095} / \text{TiN}$ » були проведені

вимірювання параметрів кристалевої решітки (a_{TiN} , a_{NiW}) обох компонентів двошарових композицій $\text{Ni}_{0.905}\text{W}_{0.095} / \text{TiN}$ і $\text{Ni}_{0.95}\text{W}_{0.05} / \text{TiN}$.

Залежності величин параметрів решітки TiN від товщини шару покриття, осадженого на підкладки зі сплавів $\text{Ni}_{1-x}\text{W}_x$ з різною магнітною структурою, наведені на Рис. 5.9. Як видно, з ростом h_{TiN} величина a_{TiN} зменшується. У першому наближенні обидві залежності $a_{\text{TiN}}(h)$ носять лінійний характер, максимальний ефект зміни величини a_{TiN} спостерігається в системі « $\text{Ni}_{0.95}\text{W}_{0.05} / \text{TiN}$ ».

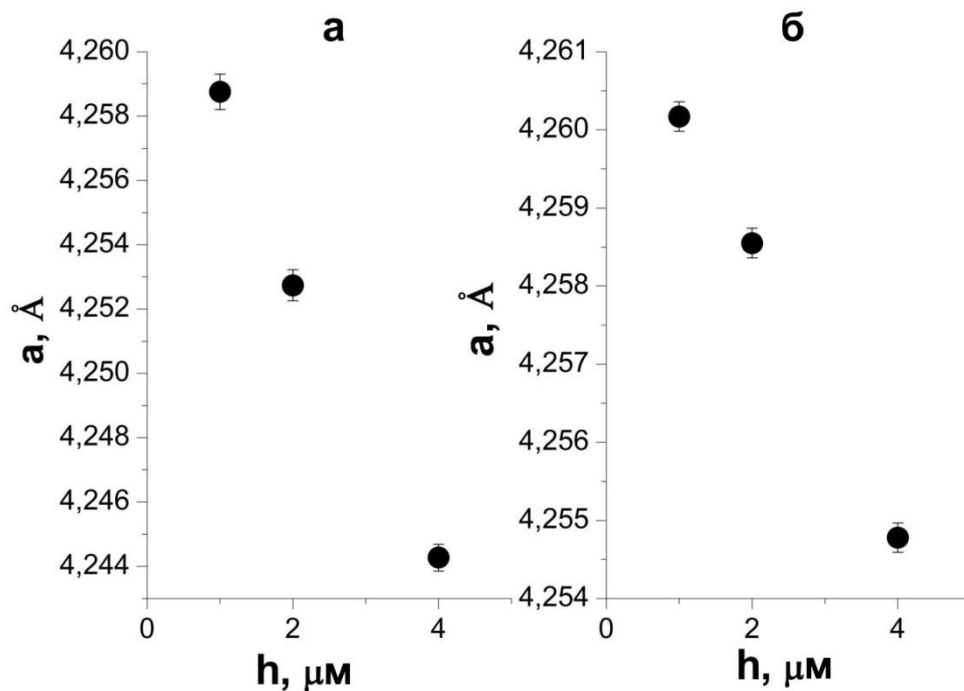


Рис. 5.9. Залежності параметра кристалічної решітки TiN від товщини покриття: а) осадження TiN на стрічку $\text{Ni}_{0.95}\text{W}_{0.05}$; б) осадження TiN на стрічку $\text{Ni}_{0.905}\text{W}_{0.095}$

На Рис. 5.10 наведено залежності параметрів кристалічної решітки a_{NiW} (виміряних в напрямку, паралельному до напрямку прокатки **RD**) стрічок зі сплавів $\text{Ni}_{1-x}\text{W}_x$ ($x = 0.05, 0.095$) від товщини шару TiN.

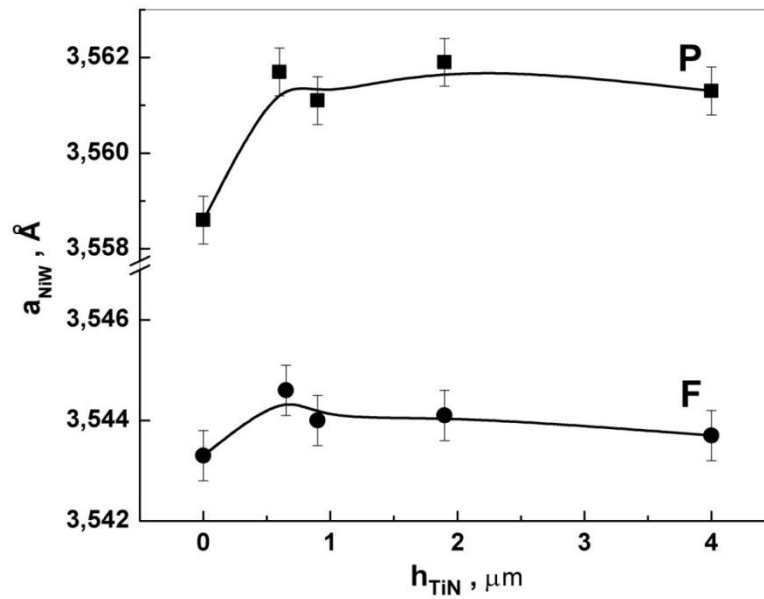


Рис. 5.10. Залежності параметра кристалічної ґратки $Ni_{1-x}W_x$ від товщини покриття TiN: F) осадження TiN на стрічку $Ni_{0.95}W_{0.05}$; P) осадження TiN на стрічку $Ni_{0.905}W_{0.095}$

Можна бачити, що отримані в роботі залежності $a_{NiW}(h_{TiN})$ для двошарових систем на основі підкладки з ферромагнітного сплаву (F) та підкладки з парамагнітного сплаву (P) носять принципово інакший характер:

- У системі F зміна величини параметра решітки практично не виходить за межі можливих похибок вимірювань ($\Delta a \approx 2 \cdot 10^{-4} \text{\AA}$).

- У системі P в діапазоні $0 \leq h_{TiN} < \approx 1 \mu m$ спостерігається помітне зростання величини параметра кристалічної ґратки $Ni_{0.905}W_{0.095}$. У діапазоні $1 < h_{TiN} \leq 4 \mu m$ значення a_{NiW} виходить на насичення. Симптоматично, що положення екстремума на залежності $a_{NiW}^P(h_{TiN})$ (див. Рис. 5.10, крива P) близьке до

положення максимуму на залежності $I_{(200)NiW}^P(h_{TiN})$ (див. Рис. 5.7 б). Природа спостережуваних ефектів буде розглянута нижче (П. 5.4)

5.3. Текстура та напруження в тонкошарових системах $\text{Ni}_{0.95}\text{W}_{0.05} / \text{TiN}$ і $\text{Ni}_{0.905}\text{W}_{0.095} / \text{TiN}$

Сукупність отриманих результатів поданих у П. 5.1 та П. 5.2 вказує лише на можливості для якісного судження щодо процесів формування текстури, які протікають в двошарових системах $\text{Ni}_{1-x}\text{W}_x / \text{TiN}$. Черговим кроком до встановлення природи та механізмів процесів еволюції текстури є отримання кількісної інформації щодо текстуроутворення та напруженого стану у двошарових системах $\text{Ni}_{0.95}\text{W}_{0.05} / \text{TiN}$ і $\text{Ni}_{0.905}\text{W}_{0.095} / \text{TiN}$.

5.3.1. Текsturний аналіз двошарових систем $\text{Ni}_{(1-x)}\text{W}_x / \text{TiN}$

Вище (див. П. 4.4), алгоритм дослідження текстури, що включає побудову й аналіз кривих гойдання (ω – сканування), та кругових діаграм, вже застосовувався для вивчення текстурних особливостей одношарових металевих стрічок зі сплавів Ni-W, і може бути модернізований стосовно аналізу текстури в двошарових системах Ni- W / TiN, обидві компоненти яких дають чітку дифракційну картину. Нижче наводяться результати порівняльного аналізу особливостей еволюції текстури в двошарових системах $\text{Ni}_{0.95}\text{W}_{0.05} / \text{TiN}$ і $\text{Ni}_{0.905}\text{W}_{0.095} / \text{TiN}$.

5.3.1.1. Криві гойдання двошарових систем $\text{Ni}_{(1-x)}\text{W}_x / \text{TiN}$. Для дослідження статистики розподілу «кубічних» площин ($h \neq 0$) обох компонентів двошарової системи «підкладка - покриття» в 3d - просторі застосовувався метод кривих гойдання. Як приклад на Рис. 5.11 наводяться результати ω -сканування (криві гойдання) для всіх елементів тонкошарових композицій « $\text{Ni}_{0.905}\text{W}_{0.095} / \text{TiN}$ » і « $\text{Ni}_{0.95}\text{W}_{0.05} / \text{TiN}$ » з покриттям товщиною $h_{\text{TiN}} \sim 1 \mu\text{m}$, при якій, як зазначалося вище (див. П. 5.1.2 та П. 5.2) в обох компонентах системи « $\text{Ni}_{0.905}\text{W}_{0.095} / \text{TiN}$ » протікають інтенсивні процеси текстуротворення:

1. Змінюється характер залежності інтенсивності дифракційних ліній підкладки від товщини покриття (див. Рис. 5.7).

2. У підсистемі дифракційних ліній TiN присутні відображення тільки від кубічних площин (див. Рис. 5.6, і Рис. 5.8).

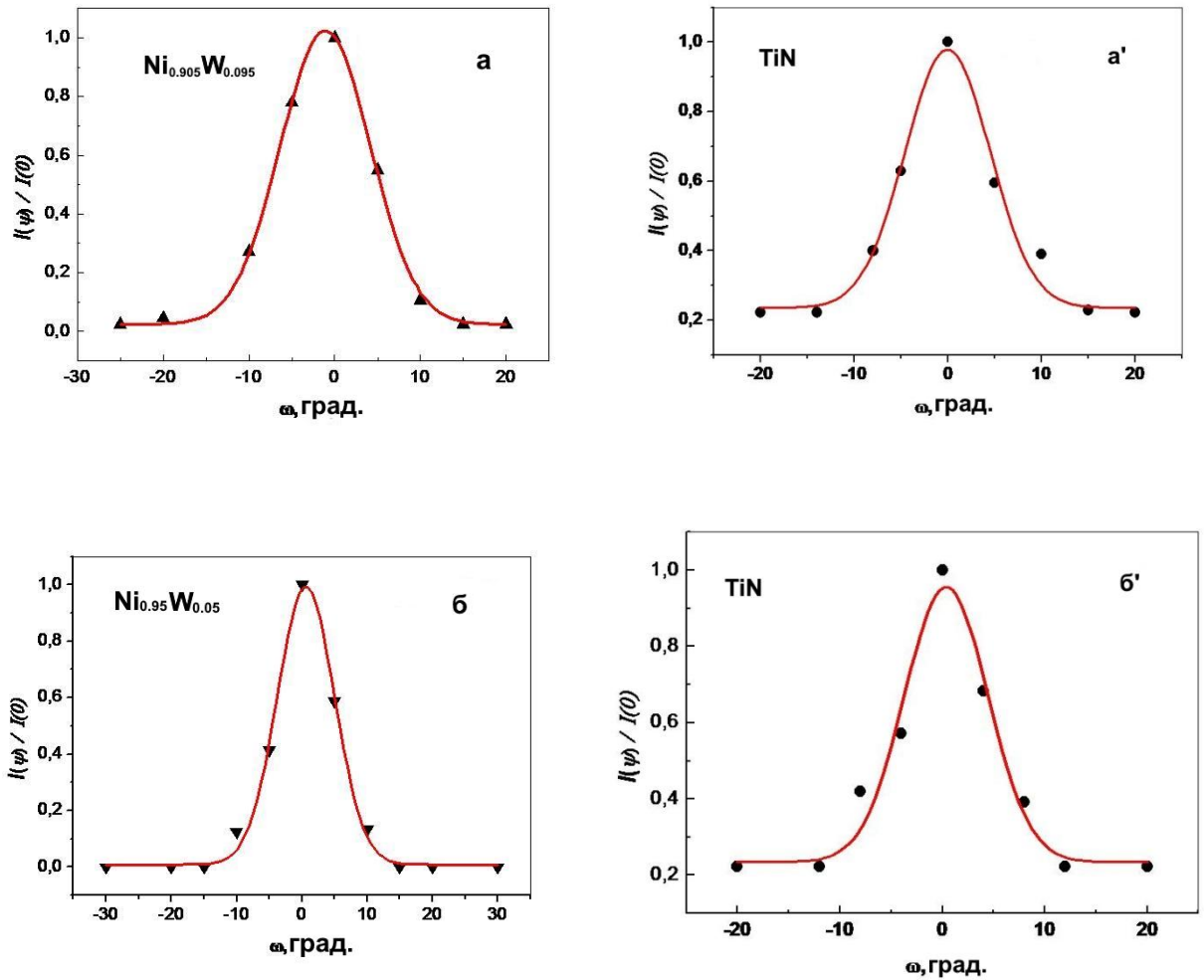


Рис. 5.11. Результати ω - сканування «кубічної» площини (2 0 0) від обох компонентів тонкошарової системи $Ni_{0.905}W_{0.095} / TiN$ (а, а') та $Ni_{0.95}W_{0.05} / TiN$ (б, б'), зняті в напрямку поперечному до напрямку прокатки **TD**

Як було показано вище (див. П. 4.4.1) «криві гойдання» можуть бути описані функцією Гауса. В таблиці 5.1 наводяться відповідні параметри отриманих кривих, а саме FWHM («full width at half maximum» - ширина кривої гойдання, надалі $\Delta\omega$, величина, що характеризує ступінь розсіювання текстури полікристалічного зразка.) для «кубічної» площини (2 0 0) від обох компонентів систем $Ni_{0.95}W_{0.05} / TiN$ і $Ni_{0.905}W_{0.095} / TiN$

Параметри кривих гойдання и кругових діаграм для обох компонентів двошарової системи «Ni_{1-x}W_x / TiN»

Композиція, Ni _{1-x} W _x / TiN	Підсистема	Ω-сканування (криві гойдання), deg		Φ-сканування (кругові діаграми)
		Δω _{RD}	Δω _{TD}	χ ²
Ni _{0.95} W _{0.05} / TiN	Ni _{0.95} W _{0.05}	9.75	10.35	~0.07
	TiN	9.55	9.55	~0.003
Ni _{0.905} W _{0.095} / TiN	Ni _{0.905} W _{0.095}	11.5	13.1	~0.1
	TiN	9.75	9.8	~0.005

Таким чином, дані подані на Рис. 5.11 і в таблиці 5.1 вказують на те, що:

1. У результаті осадження покриття завтовшки $h_{\text{TiN}} \sim 1 \mu\text{m}$ на стрічку-підкладку з парамагнітного сплаву Ni_{0.905}W_{0.095} криві гойдання для металеві (Ni-W) компоненти системи (див. Рис. 5.11а,а'), зняті в напрямку прокатки Δω_{RD} і в попереченому напрямку Δω_{TD} звужуються. Дане спостереження вказує на підвищення ступеня кубічної текстури в стрічці Ni_{0.905}W_{0.095}.

2. Незалежно від способу орієнтації зразка (**RD** чи **TD**) параметри кривих гойдання для підсистеми TiN виявляються помітно нижчими в порівнянні з підсистемою Ni_{1-x}W_x двошарової композиції: Δω_{TiN} < Δω_{NiW}. Ця обставина вказує на те, що в покритті отриманому за даних умов формується кубічна текстура, ступінь досконалості якої перевершує ступінь розвитку кубічної текстури в стрічці-підкладці.

3. Осадження TiN не чинить суттєвого впливу на зміну Δω в підсистемі Ni_{0.95}W_{0.05}, в якій, як неодноразово зазначалося, формується досконала кубічна текстура рекристалізації внаслідок механічної та термічної обробки стрічки.

5.3.1.2. Кругові діаграми двошарових систем Ni_(1-x)W_x / TiN. Для дослідження розподілу щільності нормалей в 2d просторі до кубічних

площин $(h\ 0\ 0)$ обох компонент тонкошарової системи «підкладка - покриття» застосовувався метод кругових діаграм (див. П. 4.4.1.2).

На Рис. 5.12 наведено результати ϕ -сканування (кругові діаграми) дифракційних ліній $(2\ 0\ 0)_{\text{NiW}}$ і $(2\ 0\ 0)_{\text{TiN}}$ від обох¹² компонентів двошарових систем $\text{Ni}_{0.95}\text{W}_{0.05} / \text{TiN}$ (див. Рис. 5.12 а, б) та $\text{Ni}_{0.905}\text{W}_{0.095} / \text{TiN}$ (див. Рис. 5.12а',б') з покриттям товщиною $h_{\text{TiN}} \sim 1$ мкм. Параметри кругових діаграм подані в таблиці 5.1 Слід нагадати, що в якості критерія досконалості кубічної текстури було використано статистичний параметр «хі-квадрат» χ^2 (див., П. 4.4.1.2).

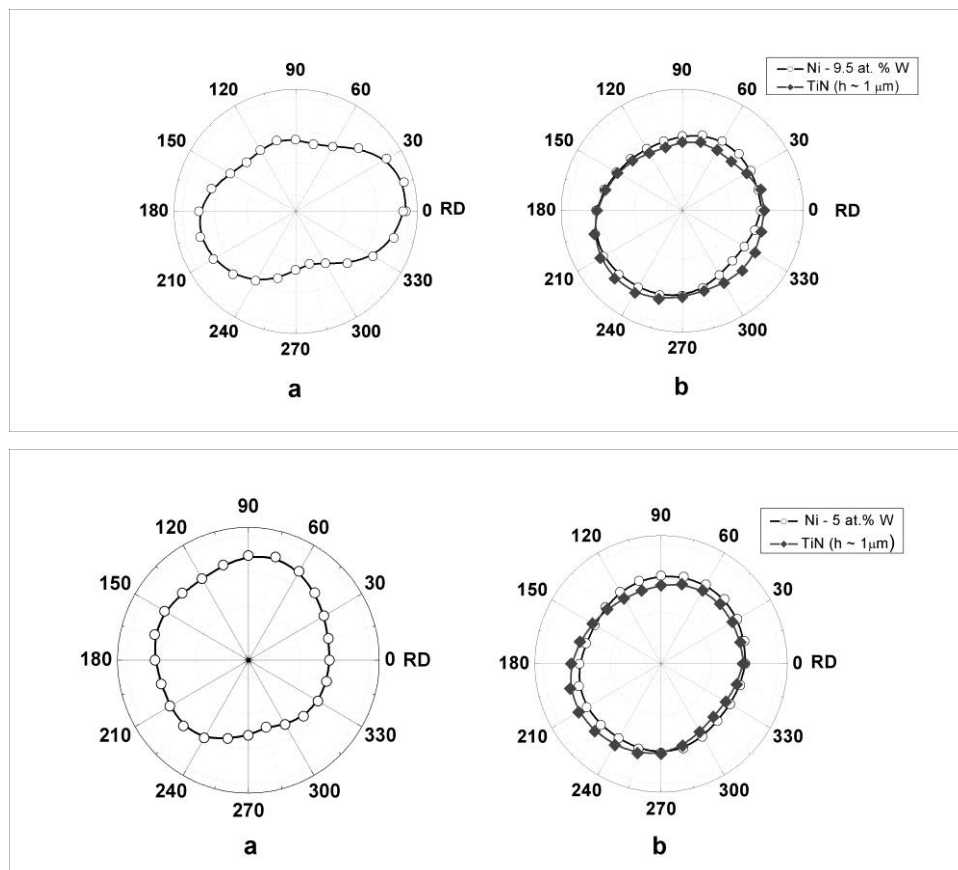


Рис. 5.12. Кругові діаграми для обох компонентів систем $\text{Ni}_{0.905}\text{W}_{0.095} / \text{TiN}$ (вгорі) та $\text{Ni}_{0.95}\text{W}_{0.05} / \text{TiN}$ (внизу)

Таким чином на підставі даних, що наведено на Рис. 5.12, Рис. 4.10, таблиць 4.2, і 5.1 було встановлено наступне:

12 Кругові діаграми для одношарових стрічок зі сплавів $\text{Ni}_{0.95}\text{W}_{0.05}$ і $\text{Ni}_{0.905}\text{W}_{0.095}$ були подані в П. 4.4.2.

1. Осадження покриття TiN призводить до вдосконалення кубічної текстури в металевій компоненті (Ni-W) двошарової системи «Ni_{1-x}W_x / TiN». Даний ефект значно сильніше проявляється в системі «парамагнітна стрічка Ni_{0.905}W_{0.005} - буферний шар TiN». Параметр «хі-квадрат» для стрічки зі сплаву Ni_{0.905}W_{0.095} після нанесення покриття TiN завтовшки ~ 1 μm виявляється значно меншим ніж χ^2 для непокритої стрічки.

2. В обох досліджених системах Ni_{0.905}W_{0.095} / TiN і Ni_{0.95}W_{0.05} / TiN у шарі покриття TiN при $h_{\text{TiN}} \sim 1 \mu\text{m}$ формується гостра кубічна текстура.

5.3.2. Напружений стан в двошарових системах Ni_(1-x)W_x / TiN

Сукупність отриманих даних, котрі наведено в пп. 5.1, 5.2 вказує на те, що процеси текстуротворення, які протікають в двошаровій композиції Ni_{0.905}W_{0.095} / TiN можуть бути пов'язані з напруженнями першого роду, що виникають по обидва боки міжфазної границі в системі NiW - TiN.

5.3.2.1. Експериментальне вивчення напружень в системах Ni_{0.95}W_{0.05} / TiN і Ni_{0.905}W_{0.095} / TiN. На підставі порівняльного вивчення еволюції структури в системах Ni_{0.905}W_{0.095} / TiN і Ni_{0.95}W_{0.05} / TiN, розробки та застосування модернізованої методики вивчення напруженого стану в двошарових композиціях (див. П. 2.2.1.2) необхідно було отримати докази того, що причиною всієї сукупності виявлених ефектів еволюції характеру текстури є виникнення міжфазних напружень у системі «підкладка Ni_{0.905}W_{0.095} - покриття TiN». Слід вважати, що товщина міжфазної межі не має перевищує величину порядку міжатомної відстані. Саме тому, у якості можливого способу їхньої оцінки варто розглядати порівняння величин напружень, що виникають по обидва боки від «віртуальної» міжфазної границі.

Система Ni_{0.95}W_{0.05} / TiN. На рис. 5.13 наведено дані, щодо зміни кута дифракції $\Delta 2\theta$ на кристалографічній площині з індексами типу (h 0 0) від величини $\sin^2\psi$ для металевієї стрічки Ni_{0.95}W_{0.05} та обох компонент

двошарової системи системи $\text{Ni}_{0.95}\text{W}_{0.05} / \text{TiN}$ (F) під дією залишкових напружень першого роду.

З рисунка видно (див. Рис. 5.13 а), що у вільній стрічці на основі феромагнітного сплаву $\text{Ni}_{0.95}\text{W}_{0.05}$ має місце зміщення центру мас дифракційної лінії від кубічної площини в бік менших значень 2θ зі зростанням $\sin^2\psi$, що вказує на наявність розтягувальних залишкових напружень. Помірний нахил кривої $\Delta 2\theta(\sin^2\psi)$ свідчить про відносно невисокі значення напружень, що локалізуються в металевій стрічці.

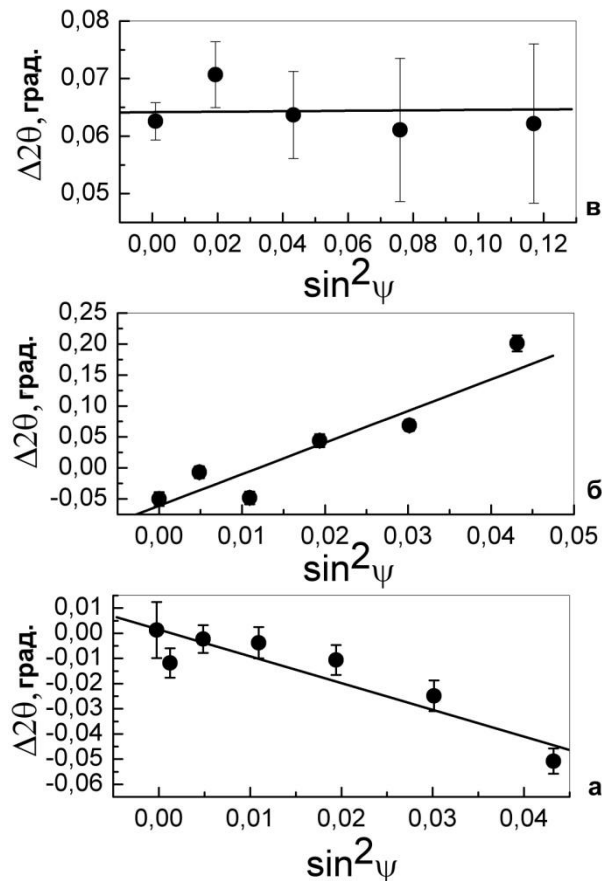


Рис. 5.13. Результати застосування $\sin^2\psi$ методу визначення напруженого стану для в двошаровій системі $\text{Ni}_{0.95}\text{W}_{0.05} / \text{TiN}$

Внаслідок осадження буферного покриття в підсистемі $\text{Ni}_{0.95}\text{W}_{0.05}$ реалізуються стискаючі напруження, про що свідчить зміна напрямку ходу кривої $\Delta 2\theta(\sin^2\psi)$ (див. Рис. 5.13 б). Однак залежність $\Delta 2\theta(\sin^2\psi)$ отримана

для TiN носить інакший характер. Наведені дані (див. Рис. 5.13 в) вказують на ту обставину, що в підсистемі TiN напруження практично відсутні.

Система Ni_{0.905}W_{0.095} / TiN. На Рис. 5.14 наведено залежності зміни кута дифракції $\Delta 2\theta$ від величини $\sin^2\psi$ на відбитку від кубічної кристалографічної площини (h 0 0) вільної металеві стрічки Ni_{0.905}W_{0.095} і обох компонент двошарової композиції Ni_{0.905}W_{0.095} / TiN (Р) під впливом внутрішніх напружень, що виникають у системі.

Як видно, у вільній стрічці на основі парамагнітного сплаву (див. Рис. 5.14 а) встановлюються розтягуючі напруження. Нижче буде показано (П. 5.4), що рівень напружень в стрічці Ni_{0.905}W_{0.095}, утворених внаслідок термомеханічної обробки, перевищує рівень напружень в стрічці Ni_{0.95}W_{0.05}.

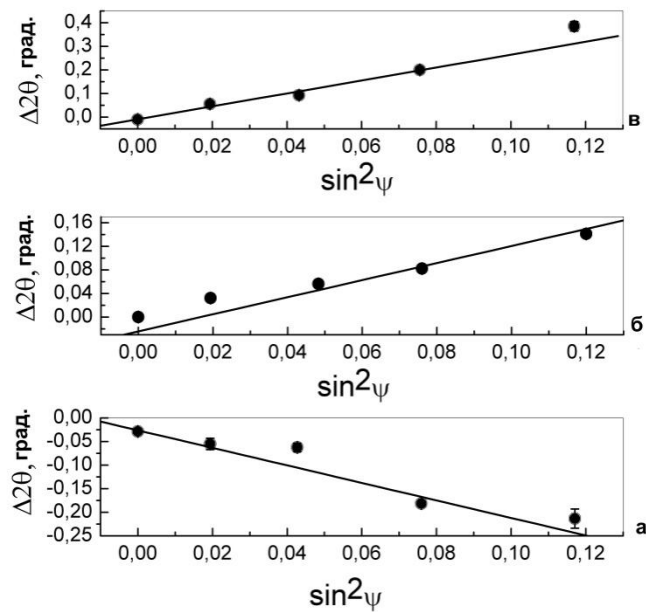


Рис. 5.14. Результати застосування $\sin^2\psi$ методу визначення напруженого стану для в двошаровій системі Ni_{0.905}W_{0.095} / TiN

В буферному шарі нітриду титану TiN, у результаті осадження на стрічку з парамагнітного сплаву Ni_{0.905}W_{0.095}, формуються стискальні напруження. Окрім того, напрямок ходу залежності $\Delta 2\theta(\sin^2\psi)$ знятої для металеві компоненти системи Ni_{0.905}W_{0.095} / TiN змінює знак (див. рис. 5.14б), що вказує на формування стискальних напружень і в стрічці. Таким

чином на підставі результатів порівняльного аналізу напруженого стану в системах F і P, поданих в Таблиці 5.2 впливає наступне:

Таблиця 5.2.

Результати аналізу напруженого стану в системах $Ni_{0.95}W_{0.05} / TiN$ і

$Ni_{0.905}W_{0.095} / TiN$

Система	Компонент системи	Параметр k^*
F	гола стрічка $Ni_{0.95}W_{0.05}$	-1.06
	підсистема $Ni_{0.95}W_{0.05}$	5.1
	підсистема TiN	0.01
P	гола стрічка $Ni_{0.905}W_{0.095}$	-1.7
	підсистема $Ni_{0.905}W_{0.095}$	1.12
	підсистема TiN	3.29

* - оскільки визначення значень пружних констант у напрямку $(h00)$ (мається на увазі модуль Юнга $E_{\{200\}}$ та коефіцієнт Пуассона $\nu_{\{200\}}$) для досліджуваних матеріалів супроводжується значними труднощами, величини напружень визначалися з точністю до постійних множників $\sigma_{\varphi} \approx k \cdot E_{\{200\}} / \nu_{\{200\}}$

1. У вільних стрічках на основі феромагнітного сплаву $Ni_{0.95}W_{0.05}$ з високою енергією дефектів пакування E_{sf} й парамагнітного сплаву $Ni_{0.905}W_{0.095}$ з низькою E_{sf} в результаті механічної та термічної обробки виникають напруження розтягу. При цьому рівень напружень в стрічці $Ni_{0.905}W_{0.095}$ перевищує рівень залишкових напружень в стрічці $Ni_{0.95}W_{0.05}$: $[d(\Delta 2\theta)/d(\sin^2\psi)]_{paramagnetic} > [d(\Delta 2\theta)/d(\sin^2\psi)]_{ferromagnetic}$;

2. Під впливом буферного шару TiN в металевих компонентах обох досліджуваних систем $Ni_{0.905}W_{0.095} / TiN$ і $Ni_{0.95}W_{0.05} / TiN$ виникають стискальні напруження, такі що: $[d(\Delta 2\theta)/d(\sin^2\psi)]_{paramagnetic|TiN} < [d(\Delta 2\theta)/d(\sin^2\psi)]_{ferromagnetic|TiN}$.

3. У підсистемі TiN двошарової композиції « $Ni_{0.95}W_{0.05} / TiN$ » макронапруження практично відсутні, тоді як у підсистемі TiN композиції

$\text{Ni}_{0.905}\text{W}_{0.095} / \text{TiN}$ виникають сильні стискальні напруження, при цьому:
 $[\text{d}(\Delta 2\theta)/\text{d}(\sin^2\psi)]^{\text{TiN}}_{\text{paramagnetic}} \gg [\text{d}(\Delta 2\theta)/\text{d}(\sin^2\psi)]^{\text{TiN}}_{\text{ferromagnetic}} / \text{TiN}$.

5.4. Обговорення результатів

Практично весь матеріал, наведений у цьому підрозділі, базується на гіпотезі про те, що досягнення мети роботи можливо внаслідок формування достатньо сильної текстури в обох компонентах двошарової системи «парамагнітна стрічка $\text{Ni}_{0.95}\text{W}_{0.05}$ - буферне покриття TiN ». Сукупність наведених вище (див., пп. 5.1 – 5.3) експериментальних результатів, одержаних за допомогою розвинутих в роботі нових та модернізації існуючих методів дослідження, дають можливість встановити природу і фізичні механізми процесів структури в двошарових системах « $\text{Ni}_{(1-x)}\text{W}_x / \text{TiN}$ ».

Фактично мова йде про вирішення основної задачі, що забезпечує досягнення мети дисертаційної роботи, а саме: «...розвиток фізичних основ отримання текстурованих підкладок на базі парамагнітних сплавів $\text{Ni} - \text{W}$ для високотемпературних надпровідників другого покоління (2G HTS) з високою струмонесучою спроможністю».

Виявлені уперше в роботі рентгенооптичний ефект аномального посилення інтенсивності дифракційних ліній (див. Рис. 5.8) стрічки-підкладки на основі парамагнітного сплаву $\text{Ni}_{0.905}\text{W}_{0.095}$ при збільшенні товщини покриття і та обставина, що при оптимізованій товщині покриття, в останньому формується сильна кубічна текстура (див. Рис. 5.9, 5.10, 5.11) дає всі підстави розглядати їх як вагомий доказ на користь існування фундаментального ефекту корельованої зміни текстури обох компонент тонкошарової системи «підкладка - покриття» - явища «контрепітаксія».

Це явище принциповим чином відрізняється від стандартного визначення епітаксії [158-160], тобто процесу «нарощування» монокристалічних шарів речовини на підкладку або кристал, при якому

кристалографічна орієнтація нарощуваного шару, повторює кристалографічну орієнтацію підкладки.

В даному випадку, на прикладі системи «парамагнітний сплав $\text{Ni}_{0.905}\text{W}_{0.095}$ - буферне покриття TiN » показано, що в обох компонентах двошарової композиції має місце формування кубічної текстури з високим ступенем досконалості. Для встановлення природи явища контрепітаксії було проведено порівняльний прецизійний аналіз (див. Рис. 5.13, 5.14, Табл. 5.1, 5.2) напруженого стану в тонкошарових системах « $\text{Ni}_{1-x}\text{W}_x / \text{TiN}$ ». У якості підкладок для нанесення шарів нітриду титану були використані стрічки з феромагнітного сплаву $\text{Ni}_{0.95}\text{W}_{0.05}$ з високою E_{sf} та парамагнітного сплаву $\text{Ni}_{0.905}\text{W}_{0.095}$ з низькою E_{sf} .

З аналізу наведених вище даних випливає, що характер взаємодії обох компонент системи “підкладка - покриття” якісно залежить від хімічного складу матеріалу підкладки і товщини шару покриття. По-перше, ефект контрепітаксія вкрай чутливий до товщини покриття. На цю обставину безпосередньо вказує те (див. Рис. 5.7), що аномальний хід залежності інтенсивності дифракції рентгенівського випромінювання на кубічній площині (200) Ni-W від товщини буферного шару в системі $\text{Ni}_{0.905}\text{W}_{0.095} / \text{TiN}$ при $h_{\text{TiN}} > \sim 1 \mu\text{m}$ змінюється нормальним (відповідно до закону Бугера - Ламберта - Бера). По-друге, розподіл напруженого стану між стрічкою-підкладкою і покриттям істотно змінюється при переході від системи “феромагнітна підкладка $\text{Ni}_{0.95}\text{W}_{0.05}$ — буферний шар TiN ” до системи “парамагнітна підкладка $\text{Ni}_{0.905}\text{W}_{0.095}$ — буферний шар TiN ”.

Принципова відмінність полягає в тому, що в двошаровій композиції $\text{Ni}_{0.95}\text{W}_{0.05} / \text{TiN}$ макронапруження локалізуються в металевій компоненті тонкошарової системи; тоді як в композиції $\text{Ni}_{0.905}\text{W}_{0.095} / \text{TiN}$, у якій реалізується ефект контрепітаксія, при критичному значенні товщини покриття $h_c \sim 1 \mu\text{m}$, напружений стан розподіляється по обом підсистемам. Слід гадати, що міжфазні напруження, котрі виникають в системі,

«працюють» на перебудову структури парамагнітної стрічки Ni-W, і формування сильної кубічної текстури в покритті TiN.

5.5 Висновки до розділу 5

На підставі дослідження еволюції структури в обох компонентах двошарової системи стрічкового типу $Ni_{(1-x)}W_x / TiN$ можна зробити наступні висновки:

1. Розроблено основи методології вивчення кристалевої структури в двошарових композиціях типу «підкладка/покриття», що базуються на поєднанні обох каналів взаємодії рентгенівського випромінювання з речовиною.

2. Розроблено шляхи керування архітектурою двошарових систем $Ni_{(1-x)}W_x / TiN$, що базуються на зміні величини тиску азоту при випаровуванні азоту, часу осадження, та геометрії нанесення покриття.

3. На підставі порівняльного аналізу текстури в двошарових системах $Ni_{(1-x)}W_x / TiN$ знайдено, що в системі $Ni_{0.905}W_{0.095} / TiN$ відбувається зміна орієнтації кристалітів підкладки зі сплаву $Ni_{0.905}W_{0.095}$ під дією напружень, що виникають в результаті взаємодії підкладки з покриттям.

4. Оптимізовано умови створення двошарових систем $Ni_{(1-x)}W_x / TiN$, що забезпечують можливість отримання кубічної текстури з високим ступенем досконалості в шарі покриття TiN, осадженого як на поверхню стрічки з феромагнітного сплаву з високим значенням E_{sf} , так і поверхню стрічки з парамагнітного сплаву з низькою E_{sf} .

ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі **розв'язане конкретне наукове завдання** - розробка фізичних основ створення парамагнітних підкладок з кубічною текстурою для ВТНП покритих провідників другого покоління з високою струмовідною здатністю на основі вивчення кристалічної структури та фундаментальних фізичних властивостей сплавів $Ni_{(1-x)}W_x$.

На підставі результатів проведених досліджень можуть бути сформульовані наступні висновки:

1. Розвинуто новітні методи дослідження фундаментальних фізичних властивостей багатошарових і багатокомпонентних матеріалів, що засновані на сполученні дифракційної та абсорбційної спектроскопії в єдиному експерименті, і резистометрії з використанням трьох типів даних (неперервних, дискретних, постійних).

2. Вперше виявлено ефект впливу температури на кінетику перколяційного перенесення електричного заряду в двофазових сплавах ГЦК Ni-W + ОЦК Ni-W, та розвинуто уявлення щодо природи ефекту - зміни ефективного перетину каналів розповсюдження електричного струму при зниженні температури.

3. Вперше виявлено аномальний рентгенооптичний ефект, що полягає в посиленні інтенсивності дифракційних ліній від підкладки при збільшенні товщини покриття внаслідок переорієнтації кристалітів підкладки у полі внутрішніх напружень.

4. Вперше знайдено ефект корельованого формування кубічної текстури в обох компонентах двошарової системи «парамагнітний сплав $Ni_{0.905}W_{0.095}$ - покриття TiN» (ефект контрепітаксії) під дією напружень, що виникають на міжфазній межі в системі «підкладка — покриття».

5. На підставі вивчення кристалічної структури, електрофізичних, магнітних, та механічних властивостей сплавів системи Ni-W, тонких стрічок на їх основі і композицій $Ni_{(1-x)}W_x$ / TiN розроблено стратегію

створення текстурованих підкладок на основі парамагнітних сплавів $Ni_{(1-x)}W_x$. Отримано дослідні партії підкладок для високотемпературних надпровідників другої генерації.

Основним підсумком даної роботи слід вважати експериментальне встановлення можливості реалізації кубічної текстури в обох компонентах двошарової системи «парамагнітний сплав $Ni_{0.905}W_{0.095}$ — покриття TiN», що забезпечує суттєве підвищення щільності критичного струму в високотемпературних надпровідниках другого покоління 2G HTS.

ПЕРЕЛІК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. V.A. Finkel, A.M. Bovda, V.V. Derevyanko, V.M. Khoroshikh, S.A. Leonov, M.S. Sungurov, T.V. Sukhareva, Yu.N. Shakhov. Researches and developments on production of Ni – W alloy based substrates for second generation high-temperature superconductors // *Functional Materials*. 2012. V. 19. № 1. P. 109 – 115.
2. V.A. Finkel, V.V. Derevyanko, M.S. Sungurov, T.V. Sukhareva, Yu.N. Shakhov. Production of textured ribbons based on paramagnetic Ni-W alloys // *Functional Materials*. 2013. V. 20. №1. P. 103 - 109.
3. M.S.Sunhurov, S.A.Leonov, T.V.Sukhareva, V.V.Derevyanko, V.A.Finkel, Yu.N.Shakhov. Research on processes of texture formation in "NiW substrate and TiN coating" system and creation of the new type textured paramagnetic substrates for HTS based on $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ // *Functional Materials*. 2017. V. 24. № 1. P. 63 – 67.
4. M.S.Sunhurov, S.A.Leonov, T.V.Sukhareva, V.V.Derevyanko, V.A.Finkel, Yu.N.Shakhov. Structural aspects of the phase and texture formation processes in thin-layer Ni-W/TiN systems which are perspective for creating high-temperature superconductors of the second generation // *Functional Materials*. 2017. V. 24. № 3. P. 353 – 359.
5. V.V. Derevyanko, M.S. Sunhurov, T.V. Sukhareva, V.A. Finkel, Yu.N. Shakhov Crystal structure and electrical resistance of Ni-W alloys // *Functional Materials*. 2018. V. 25. No. 1. P. 48 – 53.
6. M.S. Sungurov, T.V. Sukhareva, V.A. Finkel. Mechanisms of texture formation in thin-film systems « $\text{Ni}_{1-x}\text{W}_x$ / TiN» // *Functional Materials*. 2018. V. 25. № 3. P. 1 – 8.
7. M.S. Sungurov, V.A. Finkel. Texturing in a Ni–W / TiN Thin-Film System // *Technical Physics*. 2018. V. 63. №. 8. P. 1182–1188.

8. V.V. Derevyanko, M. S. Sungurov, T. V. Sukhareva, V. A. Finkel. Phase transitions in a MgB_2 granular BCS superconductor in weak magnetic fields // *Physics of the Solid State*. 2017. V. 59. №. 2. P. 229 – 235.
9. V.V. Derevyanko, M.S. Sungurov, T.V. Suchreva, V.A. Finkel, Yu.N. Shakhov. Effect of the Composition and the Crystal Structure on the Electrophysical Properties of the $\text{Ni}_{1-x}\text{W}_x$ System at Low Temperatures // *Physics of the Solid State*. 2018. V. 60. № 10. P. 1930–1934.
10. M. S. Sungurov. Substrates with a cubic texture based on paramagnetic Ni-W alloy ribbons with thin TiN coating for second-generation high-temperature superconductors // *Technical Physics Letters*. 2014. V. 40. № 9. P. 797 – 800.
11. V. V. Derevyanko, V. A. Finkel, T. V. Sukhareva, M. S. Sunhurov. Evolution of vortex structure of two-level granular high temperature superconductor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ under influence of temperature, magnetic field, and transport current // *IEEE Xplore Digital Library*. 2017 IEEE International Young Scientists Forum on Applied Physics and Engineering (YSF). 2017. P. 171 – 174 (доповідач).
12. M. S. Sunhurov, T. V. Sukhareva, V. A. Finkel. Investigations and developments of the new type strongly textured paramagnetic Ni-W substrates with buffer coating TiN for creating the second generation high temperature superconductors // *IEEE Xplore Digital Library*. 2016 II International Young Scientists Forum on Applied Physics and Engineering (YSF). 2016. P. 96-99 (доповідач).
13. M. S. Sunhurov, V. V. Derevyanko, T. V. Sukhareva, V. A. Finkel. Phase transitions for MgB_2 granular BCS - superconductor in weak magnetic fields // *IEEE Xplore Digital Library*. 2016 II International Young Scientists Forum on Applied Physics and Engineering (YSF). 2016. P. 92-95 (доповідач).
14. M.S. Sunhurov, T.V. Sukhareva, V.A. Finkel. Investigation of crystal structure and electrophysical properties of Ni-W alloys: Percolation processes //

IEEE Xplore Digital Library. 2017 IEEE International Young Scientists Forum on Applied Physics and Engineering (YSF). 2017. P. 167 – 170 (доповідач).

15. М.С. Сунгуров. Текстурированные подложки для нанесения ВТСП покрытий // 2 Міжнародна конференція «Високочисті матеріали: отримання, застосування, властивості» (17 – 20 вересня 2013 р). Харків.: матеріали доп. / Харків, 2013. С. 56 (доповідач).

16. М. С. Сунгуров. Природа и механизмы формирования текстуры в тонкослойной двухкомпонентной системе «NiW / TiN» // XII Міжнародна наукова конференція «Фізичні явища у твердих тілах» (1 – 4 грудня 2015 р). Харків.: матеріали доп. / Харків, 2015. С. 168 (доповідач).

17. М. С. Сунгуров. Дослідження процесів отримання текстурованих підложок для створення високотемпературних надпровідників другого покоління (2G HTS) // 9-та Міжнародна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених «Перспективні технології на основі новітніх фізико-матеріалознавчих досліджень та комп'ютерного конструювання матеріалів» (14 – 15 квітня 2016 р.) Київ.: матеріали доп. / Київ, 2016. С. 78 (заочно).

18. А.М. Бовда, В.В. Деревянко, С.А. Леонов, М.С. Сунгуров, Т.В. Сухарева, В.А. Финкель, В.М. Хороших, Ю.Н. Шахов. Подложки на основе сплавов Ni–W для получения ВТСП-проводников второго поколения // 1 Міжнародна конференція «Високочисті матеріали: отримання, застосування, властивості» (15 – 18 вересня 2011 р). Харків.: матеріали доп. / Харків, 2011. С. 51 (участь в обговоренні).

19. В.В. Деревянко, С.А. Леонов, М.С. Сунгуров, Т.В. Сухарева, В.А. Финкель, Ю.Н. Шахов. Получение текстурированной ленты из парамагнитных сплавов Ni-W с высоким содержанием вольфрама для создания высокотемпературных сверхпроводников второго поколения // XX Internatioa conference on physics of radiation phenomena and radiation material science / Международная конференция по физике радиационных явлений и

радиационному материаловедению (10 — 15 сентября, 2011 г). Алушта, Крым.: труды конф. / Алушта, 2011. С. 300 — 301 (заочно).

20. В.В. Деревянко, М.С. Сунгуров, Т.В. Сухарева, В.А. Финкель, Ю.Н. Шахов. Структура и электрофизические свойства сплавов $Ni_{(1-x)}W_x$ // 5 Міжнародна конференція «Високочисті матеріали: отримання, застосування, властивості» (10 – 13 вересня 2019 р). Харків.: матеріали доп. / Харків, 2019. С. 103 — 104 (доповідач).

21. В.В. Деревянко, М.С. Сунгуров, Т.В. Сухарева, В.А. Финкель, Ю.Н. Шахов. Получение и исследование подложек для ВТСП второго поколения (2G HTS) // 5 Міжнародна конференція «Високочисті матеріали: отримання, застосування, властивості» (10 – 13 вересня 2019 р). Харків.: матеріали доп. / Харків, 2019. С. 105 — 106 (доповідач).

22. M. K. Wu, J. R. Ashburn, C. J. Torng, P. H. Hor, R. L. Meng, L. Gao, Z. J. Huang, Y. Q. Wang, and C. W. Chu. Superconductivity at 93 K in a new mixed-phase Y-Ba-Cu-O compound system at ambient pressure // *Phys. Rev. Lett.* 1987. Vol. 58. No 9. P. 908 – 910.

23. D. Larbalestier, A. Gurevich, D.M. Feldmann, A. Polyanskii. High-Tc superconducting materials for electric power applications // *Nature.* 2001. Vol. 414. No 6861. P. 368-377.

24. H. Hilgenkamp, J. Mannhart. Grain boundaries in high-Tc superconductors // *Reviews of Modern Physics.* 2002. Vol. 74. No 2. P. 485 - 549.

25. R Feenstra, J W Sinclair, J R Thompson, D K Christen. Intra- and inter-grain currents in coated conductors with arbitrary grain boundary properties from magnetic measurements // *Supercond. Sci. Technol.* 2011. Vol.24. P. 062001. (принято указывать и последнюю страницу статьи)

26. Y-H Shi, J H Durrell, A R Dennis, N Hari Babu, C E Mancini, D A Cardwell. Properties of grain boundaries in bulk, melt processed Y–Ba–Cu–O fabricated using bridge-shaped seeds. *Supercond. Sci. Technol.* 2009. Vol. 22. P. 013001.

27. X Obradors, T Puig, A Pomar, F Sandiumenge et al. Progress towards all-chemical superconducting YBa₂Cu₃O₇-coated conductors. *Supercond. Sci. Technol.* 2006. Vol. 19. No 3. S13.
28. Yuh Shiohara et al. Overview of Materials and Power Applications of Coated Conductors Project // *Japan J. Appl. Phys.* 2012. Vol.51. P. 010007.
29. V. Selvamanickam, Y. Chen, T. Shi et al. Enhanced critical currents in (Gd,Y)Ba₂Cu₃O_x superconducting tapes with high levels of Zr addition // *Supercond. Sci. Technol.* 2013. Vol. 26. P. 035006.
30. Martin W Rupich et al. Advances in second generation high temperature superconducting wire manufacturing and R&D at American Superconductor Corporation // *Supercond. Sci. Technol.* 2010. Vol. 23. P. 014015.
31. Obradors X., Puig T., Ricart S., Coll M., Gazquez J., Palau A., Granados X. Growth, nanostructure and vortex pinning in superconducting YBa₂Cu₃O₇ thin films based on trifluoroacetate solutions // *Supercond. Sci. Technol.* 2012. Vol. 25. P 123001.
32. Hilgenkamp H., Mannhart J. Grain boundaries in high-T_c superconductors // *Reviews of Modern Physics.* 2002. Vol. 74. No 2: P. 485-549.
33. Larbalestier D., A. Gurevich, D.M. Feldmann, A. Polyanskii. High-T_c superconducting materials for electric power applications // *Nature.* 2001. Vol. 414(6861). P. 368-377.
34. Char K., M.S. Colclough, S.M. Garrison, N. Newman, G. Zaharchuk. Bi-Epitaxial Grain-Boundary Junctions in YBa₂Cu₃O₇. // *Applied Physics Letters*, 1991. Vol. 59. No 6: P. 733-735.
35. R.D. Redwing, J.E. Nordman, D.C. Larbalestier. Strong to weak coupling transition in low misorientation angle thin film YBa₂Cu₃O_{7-x} bicrystals // *Phys. Rev. B Univ Wisconsin, Ctr Appl Superconduct, Madison, WI 53706 USA.* 1999. Vol.60. No 2. P. 1409-1417.

36. Thrane B.P., Schlenker C, Dumas J, Buder R. Angular dependence of the irreversible magnetization of YBa₂Cu₃O₇ superconducting thin films // *Phys Rev B Condens Matter*. 1996. Vol. 54. No 21. P. 15518-15524.
37. P.A. Nilsson, D. Winkler, J.A. Alarco, T. Claeson, et al. Weak Links and Dc Squids on Artificial Nonsymmetric Grain- Boundaries in YBa₂Cu₃O₇-Delta // *Applied Physics Letters*. 1991. Vol. 59. No 23. P. 3030-3032.
38. Macmanus-Driscoll J. L., Foltyn S. R., Jia Q. X., Wang H., et al. Strongly enhanced current densities in superconducting coated conductors of YBa₂Cu₃O_{7-x} + BaZrO₃ // *Nature Mater*. 2004. Vol.3. No 7. 439-443.
39. Gutierrez J, Llordés A., Gázquez J., Gibert M., et al. Strong isotropic flux pinning in solution-derived YBa₂Cu₃O_{7-x} nanocomposite superconductor films // *Nature Mater*. 2007. Vol. 6. No 5. P. 367-373
40. X. Obradors, T. Puig. Coated conductors for power applications: materials challenges // *Supercond. Sci. Technol*. 2014. Vol.27. P. 044003.
41. Yonli Xu, Donglu SHi. A review of coated conductor Development // *Tsinghua Science and Technology*. 2003. Vol. 8. No 3. P. 342 - 369
42. Maiorov B, Baily S A, Zhou H, Ugurlu O et al. Synergetic combination of different types of defect to optimize pinning landscape using BaZrO(3)-doped YBa(2)Cu(3)O(7) // *Nature Mater*. 2009. Vol. 8. No 5. P. 398 - 404
43. A. Llordés, A. Palau, J. Gázquez, M. Coll et al. Nanoscale strain-induced pair suppression as a vortex-pinning mechanism in high-temperature superconductors // *Nature Mater*. 2012. V. 11. P. 329 – 336.
44. С.Г. Титова, Л.А. Черепанова, Ю.В. Блинова, С.В. Сударева, М.В. Дегтярев, Е.И. Кузнецова, О.В. Снигирев, Н.В. Порохов. Термическая устойчивость пленок YBa₂Cu₃O₇-delta, напыленных на текстурованные подложки Ni-W методом лазерной абляции // *Физика твердого тела*. 2013. Т. 55. В. 8. С. 1500.
45. Goyal A., D.P. Norton, J.D. Budai, M. Paranthaman, E.D. Specht et al. High critical current density superconducting tapes by epitaxial deposition of

YBa₂Cu₃O_x thick films on biaxially textured metals // *Applied Physics Letters*. 1996. Vol. 69. No 12. P. 1795-1797.

46. X. Obradors, T. Puig, A. Palau, A. Pomar et al. Nanostructured Superconductors with Efficient Vortex Pinning // *Comprehensive Nanoscience and Technology*. 2011. Vol. 3. P. 303-349

47. V. Seetharaman, L. Brunke, I. Maartense, D. Dempsey, G. Kozlowski et al. Development of nickel alloy substrates for Y-Ba-Cu-O coated conductor applications // *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*. 2001. Vol. 11. No 1. P. 3321-3324.

48. S. Annavarapu, W. Zhang, V. Prunier, L. Fritzemeier, Q. Li et al. Non-magnetic substrates for low cost YBCO coated conductors // *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*. 2001. Vol. 11. No 1. P. 3329-3332.

49. Goyal A., D.F. Lee, F.A. List, E.D. Specht, R. Feenstra, M. Paranthaman et al. Recent progress in the fabrication of high-J(c) tapes by epitaxial deposition of YBCO on RABiTS // *Physica C*. 2001. Vol. 357. P. 903-913

50. N.A. Rutter, B.A. Glowacki. Epitaxial growth of (100) Ni-Pd-Ag layers by sputter deposition // *Journal of Materials Science Letters*. 1999. Vol.18. No 20. P. 1661-1664.

51. N.A. Rutter, B.A. Glowacki. Modelling the V-I characteristic of coated conductors // *Superconductor Science & Technology*. 2001. Vol. 14. No 9. P. 680-684.

52. N.A. Rutter, B.A. Glowacki. Modelling of orientation relations in 2-D percolative systems of buffered metallic substrates for coated conductors // *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*. 2001. Vol. 11. No 1. P. 2730-2733.

53. N.A. Rutter, B.A. Glowacki, J.E. Evetts. Percolation modelling for highly aligned polycrystalline superconducting tapes. // *Superconductor Science & Technology*. 2000. Vol.13 No 11. P. 25-30.

54. R.I. Tomov, A. Kursumovic, M. Majoros, D.J. Kang, B.A. Glowacki, J.E. Evetts. Pulsed laser deposition of epitaxial YBa₂Cu₃O_{7-y}/oxide multilayers onto

textured NiFe substrates for coated conductor applications // *Superconductor Science & Technology*. 2002. Vol.15. No 4. P. 598-605.

55. B.A. Glowacki, M.E. Vickers, N.A. Rutter, E. Maher, F. Pasotti, A. Baldini, and R. Major. Texture development in long lengths of NiFe tapes for superconducting coated conductor // *Journal of Materials Science*. 2002. Vol. 37. No 1. P. 157-168.

56. S. Sathyamurthy, M. Paranthaman, T. Aytug, B.W. Kang, P.M. Martin, A. Goyal, D.M. Kroeger, D.K. Christen. Chemical solution deposition of lanthanum zirconate buffer layers on biaxially textured Ni-1.7% Fe-3% W alloy substrates for coated-conductor fabrication // *Journal of Materials Research*. 2002. Vol. 17. No 6. P. 1543-1549.

57. J. Trowbridge, S. Sheldon. The magnetism of Nickel and Tungsten alloys // *Proc. Am. Acad. Arts Sci*. 1889. Vol. 24. P. 181-184.

58. Watanabe T., K. Matsumoto, T. Maeda, T. Tanigawa, and I. Hirabayashi, Long length oxide template for YBCO coated conductor prepared by surface-oxidation epitaxy method // *Physica C*. 2001. Vol. 357.P. 914-922.

59. Yin E., M. Rubin, M. Dixon, Sputtered Ybco Films on Metal Substrates // *Journal of Materials Research*. 1992. Vol. 7 No 7. P. 1636-1640.

60. Suo H.L., J.Y. Genoud, G. Triscone, E. Walker, M. Schindl, R. Passerini, F. Cleton, M.L. Zhou, R. Flukiger. Preparation and characterization of {100} <001> cube textured Ag substrates for in-plane oriented HTS tapes // *Superconductor Science & Technology*. 1999. Vol. 12 No. 9. P. 624-632.

61. Sugiyama N., T. Doi, T. Yuasa, H. Akata, T. Ozawa, K. Higashiyama, S. Kikuchi, K. Osamura, Biaxially oriented Tl-1223 wire prepared on cube-textured silver substrate // *Journal of the Japan Institute of Metals*. 1997. Vol. 61. No 9. P. 985-991.

62. Wang R.P., Y.L. Zhou, S.H. Pan, M. He, Z.H. Chen, G.Z. Yang. A new direct process to prepare YBa₂Cu₃O_{7-δ} films on biaxially textured Ag{110} <211> // *Physica C*. 1999. Vol. 328. No 1-2. P. 37-43.

63. Wells J.J., J.L. MacManus-Driscoll, J.Y. Genoud, H.L. Suo, E. Walker, R. Flukiger. $\{110\} < 110 >$ textured Ag ribbons for biaxially aligned YBa₂Cu₃O_{7-x} coated conductor tapes // *Superconductor Science & Technology*. 2000. Vol. 13. No 9. P0 1390-1398.
64. Yoshino H., A. Yamazaki, T.D. Thanh, Y. Kudo, H. Kubota. Preparation of Ag-Cu/Ni/Ag-Cu clad tapes for YBCO superconducting tape and its textured properties // *Physica C*. 2001. Vol. 357. P. 923-930.
65. Yoshino H., H. Kubota, M. Yamazaki, T.D. Thanh, Y. Kudo, Properties of Ag-Cu alloy substrate for Y-Ba-Cu-O superconducting tape. // *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*. 2001. Vol.11. No 1. P. 3142-3145.
66. Suo H.L., J.Y. Genoud, M. Schindl, E. Walker, R. Flukiger. Reinforced $\{110\}$ textured Ag/Ni composite ribbons for biaxially oriented YBCO coated tapes // *Superconductor Science & Technology*. 2001. Vol. 14. No 10. P. 854-861.
67. Doi T., M. Mori, H. Shimohigashi, Y. Hakuraku et al. $\{110\} < 112 >$ and $\{110\} < 110 >$ textured Ag tapes for biaxially oriented YBa₂Cu₃O₇ coated conductors // *Physica C-Superconductivity and Its Applications*. 2002. Vol. 378. P. 927-931.
68. Iijima Y., N. Tanabe, O. Kohno, Y. Ikeno. Inplane Aligned YBa₂Cu₃O_{7-X} Thin-Films Deposited on Polycrystalline Metallic Substrates // *Applied Physics Letters*. 1992. Vol. 60. No 6 P. 769-771.
69. Quinton W.A.J., W.Y. Liang, F. Baudenbacher, D.T. Foord, A.P. Bramley, S.B. Newcomb. The microstructure of YBa₂Cu₃O_{7-delta} films and yttria stabilised zirconia buffer layers deposited on inclined hastelloy substrates // *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*. 1999. Vol. 9. No 2. P. 1498-1501.
70. Chudzik M.P., R. Erck, M.T. Lanagan, C.R. Kannewurf. Processing dependence of biaxial texture in yttria-stabilized zirconia by ion-beam-assisted deposition // *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*. 1999. Vol. 9. No 2. P. 1490-1493.

71. Zhou E.Y., S.M. Gong, Y.J. Mao, M.P. Yuan, H. Zhang et al. High J(c) YBCO film on NiCr alloy with aligned YSZ buffer // *Physica C*. 1997. Vol. 282. P. 617-618.
72. Yu L.S., J.M.E. Harper, J.J. Cuomo, D.A. Smith. Control of Thin-Film Orientation by Glancing Angle Ion- Bombardment During Growth // *Journal of Vacuum Science & Technology a-Vacuum Surfaces and Films*. 1986. Vol. 4. No 3. P. 443-447.
73. Yu L.S., J.M.E. Harper, J.J. Cuomo, D.A. Smith. Alignment of Thin-Films by Glancing Angle Ion-Bombardment During Deposition // *Applied Physics Letters*. 1985. Vol. 47. No 9. P. 932-933.
74. Bradley R.M., J.M.E. Harper, and D.A. Smith. Theory of Thin-Film Orientation by Ion-Bombardment During Deposition // *Journal of Applied Physics*. 1986. Vol. 60. No 12. P. 4160-4164.
75. Iijima Y., N. Tanabe, Y. Ikeno, O. Kohno. Biaxially Aligned YBa₂Cu₃O_{7-X} Thin-Film Tapes // *Physica C*. 1991. Vol. 185. P. 1959-1960.
76. Iijima Y., K. Onabe, N. Futaki, N. Tanabe, N. Sadakata, O. Kohno, Y. Ikeno. Structural and Transport-Properties of Biaxially Aligned YBa₂Cu₃O_{7-X} Films on Polycrystalline Ni-Based Alloy with Ion- Beam-Modified Buffer Layers // *Journal of Applied Physics*. 1993. Vol. 74. No 3. P. 1905-1911.
77. Freyhardt H.C., J. Hoffmann, J. Wiesmann, J. Dzick, K. Heinemann et al. YBaCuO thick films on planar and curved technical substrates // *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*. 1997. Vol. 7. No 2. P. 1426-1431.
78. Foltyn S.R., P.N. Arendt, P.C. Dowden, R.F. DePaula, J.R. Groves et al. High-T_c coated conductors - Performance of meter-long YBCO/IBAD flexible tapes // *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*. 1999. Vol. 9. No 2. P. 1519-1522.
79. Groves J.R., P.N. Arendt, S.R. Foltyn, Q.X. Jia, T.G. Holesinger et al. Recent progress in continuously processed IBAD MgO template meters for HTS

applications // *Physica C-Superconductivity and Its Applications*. 2002. Vol. 382. No 1. P. 43-47.

80. Gnanarajan S., A. Katsaros, N. Savvides. Biaxially aligned buffer layers of cerium oxide, yttria stabilized zirconia, and their bilayers // *Applied Physics Letters*. 1997. Vol 70. No 21. P. 2816-2818.

81. Holesinger T.G., S.R. Foltyn, P.N. Arendt, H. Kung et al. The microstructure of continuously processed $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ coated conductors with underlying CeO_2 and ion-beam-assisted yttria- stabilized zirconia buffer layers // *Journal of Materials Research*. 2000. Vol. 15. No 5. P. 1110-1119.

82. Hasegawa K., K. Fujino, H. Mukai, M. Konishi et al. Biaxially aligned YBCO film tapes fabricated by all pulsed laser deposition // *Applied Superconductivity*. 1996. Vol. 4. No 10-11. P. 487-493.

83. Metzger R., M. Bauer, K. Numssen, R. Semerad, P. Berberich, H. Kinder. Superconducting tapes using ISD buffer layers produced by evaporation of MgO or reactive evaporation of magnesium // *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*. 2001. Vol. 11. No 1. P. 2826-2829.

84. Ohmatsu K., K. Muranaka, S. Hahakura, T. Taneda, K. Fujino et al. Development of in-plane aligned YBCO tapes fabricated by inclined substrate deposition // *Physica C*. 2001. Vol. 357 P. 946-951.

85. Balachandran U., M. Li, R.E. Koritala, B.F. Fisher, B. Ma. Development of YBCO-coated conductors for electric power applications // *Physica C*. 2002. Vol. 372 P. 869-872.

86. Wu X.D., R.C. Dye, R.E. Muenchausen, S.R. Foltyn, M. Maley, A.D. Rollett, A.R. Garcia, N.S. Nogar. Epitaxial CeO_2 Films as Buffer Layers for High-Temperature Superconducting Thin-Films // *Applied Physics Letters*. 1991. Vol. 58. No 19. P. 2165-2167.

87. Paranthaman M., A. Goyal, F.A. List, E.D. Specht, D.F. Lee, P.M. Martin, Q. He, D.K. Christen, D.P. Norton, J.D. Budai, D.M. Kroeger. Growth of biaxially

textured buffer layers on rolled-Ni substrates by electron beam evaporation // *Physica C*. 1997. Vol. 275. No. 3-4. P. 266-272.

88. He Q., D.K. Christen, J.D. Budai, E.D. Specht, D.F. Lee, A. Goyal, D.P. Norton, M. Paranthaman, F.A. List, D.M. Kroeger. Deposition of biaxially-oriented metal and oxide buffer-layer films on textured Ni tapes: New substrates for high-current, high-temperature superconductors // *Physica C*. 1997. Vol. 275. No 1-2. P. 155-161.

89. Takahashi Y., K. Matsumoto, S.B. Kim, I. Hirabayashi, H. Akata, K. Higashiyama. In-plane alignment of YBa₂Cu₃O_{7-y} films realized by CeO₂ buffer layer on textured Ag{100}< 001 > tapes // *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*. 1999. Vol. 9. No. 2. P. 2272-2275.

90. Paranthaman M., D.F. Lee, A. Goyal, E.D. Specht, P.M. Martin, X. Cui, J.E. Mathis, R. Feenstra, D.K. Christen, D.M. Kroeger. Growth of biaxially textured RE₂O₃ buffer layers on rolled-Ni substrates using reactive evaporation for HTS-coated conductors // *Superconductor Science & Technology*. 1999. Vol. 12. No 5. P. 319-325.

91. Paranthaman M., T.G. Chirayil, S. Sathyamurthy, D.B. Beach, A. Goyal, F.A. List, D.F. Lee, X. Cui, S.W. Lu, B. Kang, E.D. Specht, P.M. Martin, D.M. Kroeger, R. Feenstra, C. Cantoni, D.K. Christen. Fabrication of long lengths of YBCO coated conductors using a continuous reel-to-reel dip-coating unit // *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*. 2001. Vol. 11. No 1. P. 3146-3149.

92. Morrell J.S., Z.B. Xue, E.D. Specht, A. Goyal, P.M. Martin et al. Epitaxial growth of gadolinium oxide on roll-textured nickel using a solution growth technique // *Journal of Materials Research*. 2000. Vol. 15. No 3. P. 621-628.

93. Tomov R.I., A. Kursumovic, D.J. Kang, B.A. Glowacki, M. Majoros, J.E. Evetts, A. Tuissi, E. Villa. Pulsed laser deposition of epitaxial YBCO/oxide multilayers onto textured metallic substrates for coated conductor applications // *Physica C*, 2002. Vol. 372. P. 810-813.

94. Ichinose A., G. Daniels, C.Y. Yang, D.C. Larbalestier, A. Kikuchi, K. Tachikawa, S. Akita. Preparation and characterization of Y₂O₃ buffer layers and YBCO films on textured Ni tape // IEEE Transactions on Applied Superconductivity. 1999. Vol. 9.No 2. P. 2280-2283.
95. Ichinose A., A. Kikuchi, K. Tachikawa, S. Akita. Deposition of Y₂O₃ buffer layers on biaxially-textured metal substrate // Physica C. 1998. Vol. 302. No 1. P. 51-56.
96. Ichinose A., C.Y. Yang, D.C. Larbalestier, S.E. Babcock, A. Kikuchi, K. Tachikawa, S. Akita. Growth conditions and microstructure of Y₂O₃ buffer layers on cube-textured Ni // Physica C. 1999. Vol. 324. No 3-4. P. 113-122.
97. Chirayil T.G., M. Paranthaman, D.B. Beach, D.F. Lee, A. Goyal et al. Epitaxial growth of La₂Zr₂O₇ thin films on rolled Ni-substrates by sol-gel process for high T_c superconducting tapes // Physica C. 2000. Vol. 336. No 1-2. P. 63-69.
98. Gladstone T.A., J.C. Moore, A.J. Wilkinson, C.R.M. Grovenor. Fabrication of biaxially textured Ni substrates and LaNiO₃ buffer layers for Tl-1223 thick films // IEEE Transactions on Applied Superconductivity. 1999. Vol. 9. No 2. P. 2252-2255.
99. He Q., D.K. Christen, R. Feenstra, D.P. Norton, M. Paranthaman et al. Growth of biaxially oriented conductive LaNiO₃ buffer layers on textured Ni tapes for high-T_c-coated conductors // Physica C. 1999. Vol. 314. No 1-2.P. 105-111.
100. Aytug T., J.Z. Wu, B.W. Kang, D.T. Verebelyi, C. Cantoni, E.D. Specht, A. Goyal, M. Paranthaman, D.K. Christen. An all-sputtered buffer layer architecture for high-J(c) YBa₂Cu₃O₇-delta coated conductors. // Physica C. 2000. Vol. 340. No 1. P. 33-40.
101. Aytug T., J.Z. Wu, C. Cantoni, D.T. Verebelyi, E.D. Specht, M. Paranthaman, D.P. Norton, D.K. Christen, R.E. Ericson, C.L. Thomas. Growth and superconducting properties of YBa₂Cu₃O₇-delta films on conductive SrRuO₃ LaNiO₃ multilayers for coated conductor applications // Applied Physics Letters, 2000. Vol. 76. No. 6. P. 760-762.

102. Cantoni C., T. Aytug, D.T. Verebelyi, M. Paranthaman, E.D. Specht, D.P. Norton, D.K. Christen. Conductive buffer layers and overlayers for the thermal stability of coated conductors // IEEE Transactions on Applied Superconductivity. 2001. Vol. 11. No 1. P. 3309-3312.
103. Kim S.B., T. Maeda, Y. Yamada, T. Suga et al. Fabrication of NdGaO₃ buffer layer on textured Ni tape for long length coated conductors // IEEE Transactions on Applied Superconductivity. 2001. Vol. 11. No 1. P. 3317-3320.
104. Goyal A., D.P. Norton, D.M. Kroeger, D.K. Christen, M. Paranthaman, E.D. Specht, J.D. Budai, Q. He, B. Saffian, F.A. List, D.F. Lee, E. Hatfield, P.M. Martin, C.E. Klabunde, J. Mathis, C. Park, Conductors with controlled grain boundaries: An approach to the next generation, high temperature superconducting wire // Journal of Materials Research. 1997. Vol. 12. No 11. P. 2924-2940.
105. Lee D.F. et al. Development of a Deformable Biaxially Textured Buffer Layer for RABiTS // 2000 ORNL Annual Report for FY 1999: ORNL.
106. Goodall R., J.C. Moore, B. Pecz, G.W. Grime, C.J. Salter, C.R.M. Grovenor, Fabrication of cube-textured Ag-buffered Ni substrates by electroepitaxial deposition // Superconductor Science & Technology. 2001. Vol. 14. No 3. P. 124-129.
107. Ginsbach, A., R. Schneider, H.W. Grueninger, G. Grabe. Growth of C-Axis Oriented Ybaco Films on Oxidized Textured Ni Sheets and on (100) and (110) Oriented NiO Single-Crystals // IEEE Transactions on Magnetics. 1991. Vol. 27. No 2. P. 1410-1413.
108. Khoi N.N., W.W. Smeltzer, J.D. Embury, Growth and Structure of Nickel-Oxide on Nickel Crystal Faces // Journal of the Electrochemical Society. 1975. Vol. 122. No. P. 1495-1503.
109. Boffa V., T. Petrisor, G. Celentano, F. Fabbri, C. Annino, S. Ceresara, L. Ciontea, V. Galluzzi, U. Gambardella, G. Grimaldi, A. Mancini. Epitaxial growth of YBa₂Cu₃O₇-delta on Ni₈₉V₁₁ non-magnetic biaxially textured

substrate using NiO as buffer layer // *Superconductor Science & Technology*. 2000. Vol. 13. No 10. P. 1467-1469.

110. Matsumoto K., I. Hirabayashi, K. Osamura. Surface-oxidation epitaxy method to control critical current of YBa₂Cu₃O_{7- δ} coated conductors // *Physica C-Superconductivity and Its Applications*. 2002. Vol. 378. P. 922-926.

111. Feenstra R., T.B. Lindemer, J.D. Budai, and M.D. Galloway. Effect of Oxygen-Pressure on the Synthesis of YBa₂Cu₃O_{7-X} Thin- Films by Postdeposition // *Annealing of Applied Physics*, 1991. Vol. 69(9): P. 6569-6585.

112. MacManus-Driscoll J.L., Recent developments in conductor processing of high irreversibility field superconductors // *Annual Review of Materials Science*. 1998. Vol. 28. P. 421-462.

113. Scheel H. J., M. Berkowski, B. Chabot. Substrates for High-Temperature Superconductors // *Physica C*. 1991. Vol. 185. P. 2095-2096.

114. Solovyov V.F., H.J. Wiesmann, L.J. Wu, Y.M. Zhu, M. Suenaga. Kinetics of YBa₂Cu₃O₇ film growth by postdeposition processing // *Applied Physics Letters*. 2000. Vol. 76. No 14. P. 1911-1913.

115. Schwartz R.W. Chemical solution deposition of perovskite thin films // *Chemistry of Materials*. 1997. Vol. 9. No 11. P. 2325-2340.

116. Goyal, A., Next Generation HTS Conductors. Non-fluorine based solution techniques to grow superconducting YBa₂Cu₃O_{7-d} films // *A Review*, ed. M. Paranthaman. 2002: Plenum Publishing Corporation.

117. Malozemoff A et al. Progress in high temperature superconductor coated conductors and their applications // *Supercond. Sci. Technol*. 2008. Vol. 21. P. 034005.

118. Meng, R.L., Y.Q. Wang, K. Lewis, C. Garcia, Y. Cao, C.W. Chu. Hg-1223 thick film on flexible Ni substrates // *Journal of Superconductivity*. 1998. Vol. 1. No 1. P. 181-184.

119. Scheel H.J., M. Berkowski, B. Chabot. Problems in Epitaxial-Growth of High-Tc Superconductors // Journal of Crystal Growth. 1991. Vol. 115. No 1-4. P. 19-30.
120. Larbalestier D.C., S.E. Babcock, X.Y. Cai, M.B. Field, Y. Gao, N.F. Heinig, D.L. Kaiser, K. Merkle, L.K. Williams, and N. Zhang. Electrical Transport across Grain-Boundaries in Bicrystals of YBa₂Cu₃O₇-Delta // Physica C. 1991. Vol. 185. P. 315-320.
121. H.L. Luo, Y. Zhao, M. Liu et al. A novel approach using powder metallurgy for strengthened RABiTS composite substrates for coated superconductors // Supercond. Sci. Technol. 2008. Vol 21. P. 025006
122. Iikka Isomäkia , Marko Hämäläinenena , Maria H. Bragab , Michael Gasika. First principles, thermal stability and thermodynamic assessment of the binary Ni-W system // Int. J. Mater. Res. (formerly Z. Metallkd.) 2017. Vol. 108. No 12. P. 1025 - 1035
123. Amemiya N., Nakahata M. Numerical study on AC loss characteristics of superconducting power transmission cables comprising coated conductors with magnetic substrates // Physica C: Superconductivity and its Applications. 2007. Vol. 463–465. No. SUPPL. P. 775–780.
124. Ijaduola A. O., Thompson, J. R., Feenstra R., et al. Critical currents of ex situ Y Ba₂ Cu₃ O₇- δ thin films on rolling assisted biaxially textured substrates: Thickness, field, and temperature dependencies // Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics. 2006. Vol. 73. No. 13. P. 1–9.
125. Ijaduola A. O., Thompson J. R., Goyal A., et al. Magnetism and ferromagnetic loss in Ni-W textured substrates for coated conductors // Physica C: Superconductivity and its Applications. 2004. Vol. 403. No. 3. P. 163–171.
126. Inomata S., Kajihara M. Solid-state reactive diffusion between Ni and W // Journal of Alloys and Compounds. 2011. Vol. 509. No. 15. P. 4958–4966.
127. Isomäki I., Hämäläinen M., Braga M. H. et al. First principles, thermal stability and thermodynamic assessment of the binary Ni-W system // International

Journal of Materials Research. 2017. Vol. 108. No. 12. P. 1025–1035.

128. Johnson W. R., Barrett C. R., Nix W. D. The high-temperature creep behavior of nickel-rich Ni-W solid solutions // Metallurgical Transactions. 1972. Vol. 3. No. 4. P. 963–969.

129. Kerchner H. R., Norton D. P., Goyal A., et al. Alternating transport-current flow in superconductive films: The role of a geometrical barrier to vortex motion // Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics. 1999. Vol. 60. No. 9. P. 6878–6883.

130. Kumar K. S., Swygenhoven H. Van, Suresh S. Mechanical behavior of nanocrystalline metals and alloys // Acta Materialia. 2003. Vol. 51. No. 19. P. 5743–5774.

131. A.O. Ijaduola, J.R. Thompson, A. Goyal, C.L.H. Thieme, K. Marken. // Magnetism and ferromagnetic loss in Ni-W textured substrates for coated conductors // Physica C. 2004. Vol. 403. P. 163 - 171

132. Mohamed F. A., Langdon T. G. Creep behavior of Ni-W solid solutions // Metallurgical Transactions A. 1975. Vol. 6. No. 3. P. 927–928.

133. Nekkanti R. M., Seetharaman V., Brunke L. Development of nickel alloy substrates for Y-Ba-Cu-O coated conductor applications // IEEE Transactions on Applied Superconductivity. 2001. Vol. 11. No. 1(III). P. 3321–3324.

134. Bhattacharjee P. P., Ray R. K., Upadhyaya A. Texture and mechanical properties of cold deformed and annealed multilayer Ni base substrate tapes prepared by a powder metallurgy route // Materials Science and Engineering A. 2008. Vol. 488. No. 1–2. P. 84–91.

135. Nguyen D. N., Sastry P. V. P. S. S., Knoll D. C. Temperature dependence of total AC loss in high-temperature superconducting tapes // IEEE Transactions on Applied Superconductivity. 2009. Vol. 19. No. 4. P. 3637–3644.

136. Okamoto H. Ni-W (nickel-tungsten) // Journal of Phase Equilibria. 1991. Vol. 12. No. 6. P. 706.

137. Sarma V. S., Eickemeyer J., Schultz L. et al. Development of high

strength and strongly cube textured Ni-5% W/Ni-10% W composite substrate tapes for coated conductor application // Transactions of the Indian Institute of Metals. 2004. Vol. 57. No. 6. P. 651–657.

138. Schuh C. A., Nieh T. G., Iwasaki H. The effect of solid solution W additions on the mechanical properties of nanocrystalline Ni // Acta Materialia. 2003. Vol. 51. No. 2. P. 431–443.

139. Tearney T. C., Grant N. J. Measurement of Structural Parameters Important in Creep of Ni-Mo and Ni-W Solid Solutions // Metall Trans A. 1982. Vol. 13A. No. 10. P. 1827–1836.

140. Yamasaki T. High-strength nanocrystalline Ni-W alloys produced by electrodeposition // Mater. Phys. Mech.,. 2000. Vol. 1, No. 2000. P. 127–132.

141. Zhang G. M., Knoll D. C., Nguyen D. N. et al. Temperature dependence of critical currents and ac transport losses in (Bi,Pb)₂Sr₂Ca₂Cu₃O_x and YBa₂Cu₃O_y tapes // Superconductor Science and Technology. 2007. Vol. 20. No. 6. P. 516–521.

142. Zhang G. M., Knoll D. J., Nguyen D. N., et al. Quench behavior of YBa₂ Cu₃O₇ coated conductor with AC transport current // IEEE Transactions on Applied Superconductivity. 2007. Vol. 17. No. 4. P. 3874–3879.

143. Zhou Y. X., Bhuiyan S., Scruggs S., et al. Role of mechanical deformation in the texturing of coated conductor composites // Superconductor Science and Technology. 2003. Vol. 16. No. 9. P. 1077–1081.

144. Cheggour N., Ekin J. W., Clickner C. C., et al. Reversible axial-strain effect and extended strain limits in Y-Ba-Cu-O coatings on deformation-textured substrates // Applied Physics Letters. 2003. Vol. 83. No. 20. P. 4223–4225.

145. Cheggour N., Ekin J. W., Clickner C. C. Transverse compressive stress effect in Y-Ba-Cu-O coatings on biaxially textured Ni and Ni-W substrates // IEEE Transactions on Applied Superconductivity. 2003. Vol. 13, No. 2(III). P. 3530–3533.

146. Choi I. S., Detor A. J., Schwaiger R. Mechanics of indentation of

plastically graded materials-II: Experiments on nanocrystalline alloys with grain size gradients // *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*. 2008. Vol. 56. No. 1. P. 172–183.

147. Clickner, C. C., Ekin, J. W., Cheggour, N. Mechanical properties of pure Ni and Ni-alloy substrate materials for Y-Ba-Cu-O coated superconductors // *Cryogenics*. 2006. Vol. 46. No. 6. P. 432–438.

148. Gaitzsch, U., Eickemeyer, J., Rodig, C. Paramagnetic substrates for thin film superconductors: Ni-W and Ni-W-Cr // *Scripta Materialia*. 2010. Vol. 62. No. 7. P. 512–515.

149. Gaitzsch, U., Hänisch, J., Hühne, R., та ін. Highly alloyed Ni-W substrates for low AC loss applications // *Superconductor Science and Technology*. 2013. Vol. 26. No. 8. P. 085024

150. Hühne, R., Eickemeyer, J., Sarma, V. S. Application of textured highly alloyed Ni-W tapes for preparing coated conductor architectures // *Superconductor Science and Technology*. 2010. Vol. 23. No. 3. P. 034015

151. H.A. Wriedt, J.L. Murray. The N-Ti (Nitrogen-Titanium) system // *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*. 1987. Vol. 8. P.378–388. Doi:10.1007/BF02869274

152. Cheng H. E., Hon M. H. Texture formation in titanium nitride films prepared by chemical vapor deposition // *Journal of Applied Physics*. 1996. Vol. 79. No. 10. P. 8047–8053.

153. Hühne B., Fähler S., Holzapfel B. Thin biaxially textured TiN films on amorphous substrates prepared by ion-beam assisted pulsed laser deposition // *Applied Physics Letters*. 2004. Vol. 85. No. 14. P. 2744–2746.

154. Kim K., Norton D. P., Christen D. K. Epitaxial (La, Sr)TiO₃ on textured Ni-W as a conductive buffer architecture for high temperature superconducting coated conductor // *Physica C: Superconductivity and its Applications*. 2008. Vol. 468. No. 13. P. 961–967.

155. Martinez G., Shutthanandan V., Thevuthasa S. Effect of thickness on

the structure, composition and properties of titanium nitride nano-coatings // *Ceramics International*. 2014. Vol. 40. No. 4. P. 5757–5764.

156. Mashal I., Klinger L., Gotman I. Titanium nitride coating on nickel produced by a powder immersion reaction-assisted coating method // *Surface and Coatings Technology*. 2006. Vol. 200. No. 11. P. 3561–3566.

157. Nagakura B. Y. S., Kusunoki T. J. Structure of titanium nitride TiN_x // *Appl. Cryst.* 1977. 10. 52-56. P. 52–56.

158. F. Vaza, J. Ferreira, E. Ribeiro, L. Reboutaa et al. Influence of nitrogen content on the structural, mechanical and electrical properties of TiN thin films // *Surface & Coating Technology*. 2005. Vol. 191. P. 317 - 323.

159. Penilla E., Wang J. Pressure and Temperature Effects on Stoichiometry and Microstructure of Nitrogen-Rich TiN Thin Films Synthesized via Reactive Magnetron DC-Sputtering // *Journal of Nanomaterials*. 2008. Vol. 2008. P. 1–9.

160. Васильев В.В., А.А. Лучанинов, Е.Н. Решетняк, В.Е. Стрельницкий. Рентгенографическое исследования структуры и напряженного состояния TiN покрытий, осажденных из фильтрованной вакуумно-дуговой плазмы в газовой смеси N_2 и Ar // *Журнал Фізики та Інженерії Поверхні*. 2016. Т. 1. № 4. С. 387 - 397.

161. Tkachuk O., Matychak Y., Pohrelyuk I. et al. Diffusion of nitrogen and phase-structural transformations in titanium // *Metallofizika i Noveishie Tekhnologii*. 2014. Vol. 36. No. 8. P. 1079–1089.

162. Vaz F., Ferreira J., Ribeiro E. Influence of nitrogen content on the structural, mechanical and lectrical properties of TiN thin films // *Surface and Coatings Technology*. 2005. Vol. 191. No. 2–3. P. 317–323

163. Xiong J., Matias V., Wang H. Much simplified ion-beam assisted deposition-TiN template for high-performance coated conductors // *Journal of Applied Physics*. 2010. Vol. 108. No. 8. P. 3–6.

164. Yang J., Peng M., Liao J., et al. Effect of N_2 gas injection parameters

on structure and properties of TiN thin films prepared by reactive gas pulse sputtering // *Surface and Coatings Technology*. 2017. Vol. 311. P. 391–397.

165. М.М. Бородкина, Э.Н. Спектор. Рентгенографический анализ текстуры металлов и сплавов. Москва: Металлургия. 1981. С. 78

166. В.А. Финкель, Л.П. Дегтяренко, В.В. Деревянко, Т.В. Сухарева, Ю.Н. Шахов. Получение материалов на основе серебра для систем релейной защиты атомных электростанций // *ВАНТ. Серия: Физика радиационных и ионно-плазменных технологий*. 2006. № 4. С. 169 – 171

167. И. И. Аксенов, А.А. Андреев, А.А. Романов, В.Г. Падалка, В.Т. Толок, В.М. Хороших и др. Покрытия, полученные конденсацией плазменных потоков в вакууме (способ конденсации с ионной бомбардировкой) // *УФЖ*. 1979. Т. 24. № 4. С. 515-525.

168. 153I. I. Axenov, V.G. Padalka, A.N. Belokhvostikov et al. Plasma flux motion in a toroidal plasma guide // *Plasma Phys. and Control Fusion*. 1986. V. 28. P. 761 -770.

169. В.М. Хороших, С.А. Леонов, В.А. Белоус. Влияние геометрии подложки на процесс конденсации ионно-плазменных покрытий // *ВАНТ. Серия: Вакуум, чистые металлы, сверхпроводники*. 2008. № 1. С. 72 - 76.

170. I. Tomov, S. Vassilev. Thickness Measurement of Thin Textured Films by a Novel X-Ray Diffraction Method Accounting for Secondary Extinction. *Solid State Phenomena*. 2007. V. **130**. P. 43-46.

171. Сиротин Ю.И., Шаскольская М.П. Основы кристаллофизики. М.: Наука. 1975. 680с. С 331.

172. Уманский Я.С. Рентгенография металлов и полупроводников. М.: Металлургия. 1969. 496 с. С 317.

173. Палатник Л. С, Фукс М.Я., Косевич В.М. Механизм образования и субструктура конденсированных пленок. М: Наука, Главная редакция фізико-математической литературы. 1972. 320 с.

174. Л. С. Палатник. Рентгенографический метод определения

толщины покрытий // Ученые записки: науч. изд. Харьк. гос. ун-т им. А. М. Горького. Харьков, 1950. Т. 7. С. 245–249

175. F. R. Aliaj, N. Syta, H. Oettel, T. Dilo. Thickness determination of TiN and TiAl coatings on steel substrates using X-ray diffraction method and their composition measurements by GD-OES // Surface and Interface Analysis. 2017. Vol 9. No 11. P. 1135-1141

176. V. L. Ginzburg. Electromagnetic Waves in Isotropic and Crystalline Media Characterized by Dielectric Permittivity with Spatial Dispersion // Soviet Physics JETP. 1958. Vol. 7. No 6. P. 1096-1103

177. D. Stauffer, A. Aharony. Introduction to Percolation Theory. Taylor & Francis. 2003. 180 p.

178. Д. Худсон. Статистика для физиков. М.: Мир. 1970. 296 с. С 204

179. Г.С. Лорджин, Л.М. Мажоров. Эпитаксия. Москва: Научное издательство «Большая российская энциклопедия» Физическая энциклопедия. 1998. Т. 5. С 620.

180. Л.С. Палатник, И.И. Папилов. Эпитаксиальные пленки: монография. Москва : Наука, Гл. ред. физ.-мат. лит. 1971. 480 с. С. 231.

181. Л.С. Палатник, И.И. Папилов. Ориентированная кристаллизация. М: Металлургия. 1964. 408 с. С. 201.

ДОДАТОК А. СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Список наукових праць у яких опубліковано **основні результати роботи:**

1. V.A. Finkel, A.M. Bovda, V.V. Derevyanko, V.M. Khoroshikh, S.A. Leonov, M.S. Sungurov, T.V. Sukhareva, Yu.N. Shakhov. Researches and developments on production of Ni – W alloy based substrates for second generation high-temperature superconductors // Functional Materials. 2012. V. 19. № 1. P. 109 – 115.

2. V.A. Finkel, V.V. Derevyanko, M.S. Sungurov, T.V. Sukhareva, Yu.N. Shakhov. Production of textured ribbons based on paramagnetic Ni-W alloys // Functional Materials. 2013. V. 20. №1. P. 103 - 109.

3. M.S.Sunhurov, S.A.Leonov, T.V.Sukhareva, V.V.Derevyanko, V.A.Finkel, Yu.N.Shakhov. Research on processes of texture formation in "NiW substrate and TiN coating" system and creation of the new type textured paramagnetic substrates for HTS based on $YBa_2Cu_3O_7$ // Functional Materials. 2017. V. 24. № 1. P. 63 – 67.

4. M.S.Sunhurov, S.A.Leonov, T.V.Sukhareva, V.V.Derevyanko, V.A.Finkel, Yu.N.Shakhov. Structural aspects of the phase and texture formation processes in thin-layer Ni-W/TiN systems which are perspective for creating high-temperature superconductors of the second generation // Functional Materials. 2017. V. 24. № 3. P. 353 – 359.

5. V.V. Derevyanko, M.S. Sunhurov, T.V. Sukhareva, V.A. Finkel, Yu.N. Shakhov Crystal structure and electrical resistance of Ni-W alloys // Functional Materials. 2018. V. 25. No. 1. P. 48 – 53.

6. M.S. Sungurov, T.V. Sukhareva, V.A. Finkel. Mechanisms of texture formation in thin-film systems « $Ni_{1-x}W_x / TiN$ » // Functional Materials. 2018. V. 25. № 3. P. 1 – 8.

7. M.S. Sungurov, V.A. Finkel. Texturing in a Ni–W / TiN Thin-Film System // Technical Physics. 2018. V. 63. №. 8. P. 1182–1188.

8. V.V. Derevyanko, M. S. Sungurov, T. V. Sukhareva, V. A. Finkel. Phase transitions in a MgB_2 granular BCS superconductor in weak magnetic fields // *Physics of the Solid State*. 2017. V. 59. №. 2. P. 229 – 235.

9. V.V. Derevyanko, M.S. Sungurov, T.V. Suchreva, V.A. Finkel, Yu.N. Shakhov. Effect of the Composition and the Crystal Structure on the Electrophysical Properties of the $\text{Ni}_{1-x}\text{W}_x$ System at Low Temperatures // *Physics of the Solid State*. 2018. V. 60. № 10. P. 1930–1934.

10. M. S. Sungurov. Substrates with a cubic texture based on paramagnetic Ni-W alloy ribbons with thin TiN coating for second-generation high-temperature superconductors // *Technical Physics Letters*. 2014. V. 40. № 9. P. 797 – 800.

Список публікацій, які засвідчують **апробацію** матеріалів дисертації:

11. V. V. Derevyanko, V. A. Finkel, T. V. Sukhareva, M. S. Sunhurov. Evolution of vortex structure of two-level granular high temperature superconductor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ under influence of temperature, magnetic field, and transport current // *IEEE Xplore Digital Library*. 2017 IEEE International Young Scientists Forum on Applied Physics and Engineering (YSF). 2017. P. 171 – 174 (доповідач).

12. M. S. Sunhurov, T. V. Sukhareva, V. A. Finkel. Investigations and developments of the new type strongly textured paramagnetic Ni-W substrates with buffer coating TiN for creating the second generation high temperature superconductors // *IEEE Xplore Digital Library*. 2016 II International Young Scientists Forum on Applied Physics and Engineering (YSF). 2016. P. 96-99 (доповідач).

13. M. S. Sunhurov, V. V. Derevyanko, T. V. Sukhareva, V. A. Finkel. Phase transitions for MgB_2 granular BCS - superconductor in weak magnetic fields // *IEEE Xplore Digital Library*. 2016 II International Young Scientists Forum on Applied Physics and Engineering (YSF). 2016. P. 92-95 (доповідач).

14. M.S. Sunhurov, T.V. Sukhareva, V.A. Finkel. Investigation of crystal structure and electrophysical properties of Ni-W alloys: Percolation processes // IEEE Xplore Digital Library. 2017 IEEE International Young Scientists Forum on Applied Physics and Engineering (YSF). 2017. P. 167 – 170 (доповідач).

15. М.С. Сунгуров. Текстурированные подложки для нанесения ВТСП покрытий // 2 Міжнародна конференція «Високочисті матеріали: отримання, застосування, властивості» (17 – 20 вересня 2013 р). Харків.: матеріали доп. / Харків, 2013. С. 56 (доповідач).

16. М. С. Сунгуров. Природа и механизмы формирования текстуры в тонкослойной двухкомпонентной системе «NiW / TiN» // XII Міжнародна наукова конференція «Фізичні явища у твердих тілах» (1 – 4 грудня 2015 р). Харків.: матеріали доп. / Харків, 2015. С. 168 (доповідач).

17. М. С. Сунгуров. Дослідження процесів отримання текстурованих підложок для створення високотемпературних надпровідників другого покоління (2G HTS) // 9-та Міжнародна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених «Перспективні технології на основі новітніх фізико-матеріалознавчих досліджень та комп'ютерного конструювання матеріалів» (14 – 15 квітня 2016 р.) Київ.: матеріали доп. / Київ, 2016. С. 78 (заочно).

18. А.М. Бовда, В.В. Деревянко, С.А. Леонов, М.С. Сунгуров, Т.В. Сухарева, В.А. Финкель, В.М. Хороших, Ю.Н. Шахов. Подложки на основе сплавов Ni–W для получения ВТСП-проводников второго поколения // 1 Міжнародна конференція «Високочисті матеріали: отримання, застосування, властивості» (15 – 18 вересня 2011 р). Харків.: матеріали доп. / Харків, 2011. С. 51 (доповідач).

19. В.В. Деревянко, С.А. Леонов, М.С. Сунгуров, Т.В. Сухарева, В.А. Финкель, Ю.Н. Шахов. Получение текстурированной ленты из парамагнитных сплавов Ni-W с высоким содержанием вольфрама для создания высокотемпературных сверхпроводников второго поколения // XX Internatioa conference on physics of radiation phenomena and radiation material

science / Международная конференция по физике радиационных явлений и радиационному материаловедению (10 — 15 сентября, 2011 г). Алушта, Крым.: труды конф. / Алушта, 2011. С. 300 — 301 (доповідач).

20. В.В. Дервянко, М.С. Сунгуров, Т.В. Сухарева, В.А. Финкель, Ю.Н. Шахов. Структура и электрофизические свойства сплавов $Ni_{(1-x)}W_x$ // 5 Міжнародна конференція «Високочисті матеріали: отримання, застосування, властивості» (10 – 13 вересня 2019 р). Харків.: матеріали доп. / Харків, 2019. С. 103 — 104 (доповідач).

21. В.В. Дервянко, М.С. Сунгуров, Т.В. Сухарева, В.А. Финкель, Ю.Н. Шахов. Получение и исследование подложек для ВТСП второго поколения (2G HTS) // 5 Міжнародна конференція «Високочисті матеріали: отримання, застосування, властивості» (10 – 13 вересня 2019 р). Харків.: матеріали доп. / Харків, 2019. С. 105 — 106 (доповідач).