

РАЗДЕЛ III. ПРИМЕНЕНИЕ ИЗМЕРИТЕЛЬНОЙ ТЕХНИКИ

2. The development of experimental sample of ultrasonic equipment for the intake of lunar soil [Текст] / V.N. Khmelev [и др.]. // XIII International Conference and Seminar on Micro / Nanotechnologies and Electron Devices EDM 2012. – P.162–169.
3. Источники ультразвукового воздействия. Особенности построения и конструкции [Текст] : монография / В.Н. Хмелев, [и др.]. – Бийск: Изд-во Алт. гос. техн. ун-та, 2013. – 196 с.
4. Донской А.В. Ультразвуковые электротехнологические установки [Текст] / А.В. Донской, О.К. Келлер, Г.С. Картыш. – Л.: Энергоиздат, 1982. – 208 с.
5. Ультразвуковые многофункциональные и специализированные аппараты для интенсификации технологических процессов в промышленности, сельском и домашнем хозяйстве. [Текст]: монография / Хмелев В.Н. [и др.]. – Бийск: Изд-во Алт. гос. техн. Ун-та, 2007. – 400 с.

Директор по науке, д.т.н. Хмелев В.Н. - ynh@bti.secna.ru; инженер-программист Генне Д.В. - gdv@bti.secna.ru, ведущий конструктор Хмелев С.С. - ssh@bti.secna.ru – ООО «Центр ультразвуковых технологий АлтГТУ», (3854) 43-25-70

УДК 620.179.14.05; 544.46

НЕРАЗРУШАЮЩИЙ КОНТРОЛЬ НАНОПЛЕНОК СПЛАВОВ Nb-SE ДЛЯ СВЕРХПРОВОДЯЩЕЙ ЭЛЕКТРОНИКИ

А.В. Ишков, В.А. Новоженев, А.В. Новоженев, Н.Е. Стручева, Д.Н. Лященко, С.Ф. Дмитриев, В.Н. Маликов

Нанопленки сплавов (60 нм для состава Се:Nb - 4:1 и 4 нм для Се:Nb - 1:4) были получены импульсным вакуумным напылением на предварительно подготовленные кварцевые и Pt-Pd подложки, методом вихревых токов определена удельная электропроводность пленок, а оптическим - исследована топохимическая реакция их окисления кислородом воздуха при 25 °С.

Ключевые слова: сплавы Се:Nb, подложка, импульсное вакуумное испарение, нанопленки, метод вихревых токов, визуально-оптический метод, кинетика окисления

Введение

Большинство из эксплуатируемых в настоящее время коммерческих и научных сверхпроводящих электронных устройств (высокоточные кабели, силовые обмотки трансформаторов, обмотки магнитов для магниторезонансной томографии, дипольные магниты Большого Адронного Коллайдера (БАК), соленоиды исследовательских термоядерных установок в США, Европе и России и пр.) в качестве основного сверхпроводящего материала используют проволоку, ленту или композиционные материалы на основе сплава Nb-Ti с массовой долей ниобия 46-48,5 %, относящиеся к низкотемпературным сверхпроводникам (НТСП) [1].

Особенности конструкции сверхпроводящих устройств обеспечивают не только ступенчатое многостадийное охлаждение их токопроводящих жил до температуры перехода НТСП в сверхпроводящее состояние (сначала жидкий азот – 77К, затем жидкий водород – 20К, и, наконец, жидкий гелий – 4К), но и сохранение рабочей температуры (4,2-4,5 К для сплавов Nb-Ti), а также поддержание необходимой вакуумной

теплоизоляции между слоями различных хладагентов. Кроме того, определенные технические трудности представляет включение сверхпроводящего участка электрической линии в цепь работающую при обычных температурах (240-300 К) с высоким электрическим сопротивлением. Возникающие при этом резкие скачки токов, поверхностных магнитных полей и напряжений существенно снижают эффективность передачи электрической энергии по сверхпроводнику и способны нарушить нормальную работу всей электрической системы [2]. Указанные проблемы могут быть решены путем создания контактных и барьерных материалов на основе сплавов Nb с редкоземельными металлами (РЗМ), в которых электрофизические и низкотемпературные свойства могут регулироваться в широких пределах, а сам материал должен эксплуатироваться одновременно при низких и высоких температурах, в вакууме и в воздушной (окислительной) среде.

В конструкциях современных сверхпроводящих электронных устройств второго поколения сверхпроводник используется в виде тонких пленок или композитных слоев,

ПОЛЗУНОВСКИЙ ВЕСТНИК № 2, 2014

НЕРАЗРУШАЮЩИЙ КОНТРОЛЬ НАНОПЛЕНОК СПЛАВОВ Nb-Сe ДЛЯ СВЕРХПРОВОДЯЩЕЙ ЭЛЕКТРОНИКИ

нанесенных на проводящие или диэлектрические гибкие подложки, что предполагает такую же конструкцию их участков из контактных и барьерных материалов, а высокие технологичность, стоимость и требования к качеству таких устройств – определяют задачи их неразрушающего контроля [3, 4].

Целью настоящего исследования являлась разработка методов неразрушающего контроля толщины, удельной электропроводности и окислительной стойкости нанопленок сплавов Nb-Sr, предназначенных для использования в качестве контактных и барьерных материалов в низкотемпературных сверхпроводящих электронных устройствах.

Экспериментальная часть

Сплавы ниобия с церием различного состава готовили непосредственным сплавлением смесей стружки исходных металлов квалификации х.ч. с определенным массовым соотношением металлов Nb:Ce (1:4, 1:5, 4:1 и др.) в вакуумированных (10^{-2} Па) кварцевых ампулах в печи СНОЛ-3/10. Для установления оптимальных температур синтеза и отжига сплавов использовали метод ДТА. Термический анализ проводили на Q-дериwаtографе системы F. Paulik, J. Paulik, L. Erdey с линейной скоростью нагрева 10 град/мин.

Состав полученных сплавов подтверждали химическим анализом, осаждая церий из кипящего солянокислого раствора сплава 5 %-ным раствором оксалата аммония (гравиметрическая форма - моногидрат оксалата церия $CeC_2O_4 \cdot H_2O$) и рентгенофазовым анализом по методу порошка (ДРОН-2, $Co-K_{\alpha}$, скорость углового перемещения образца 1 град/мин) [5].

Тонкие пленки сплавов Nb-Sr получали методом импульсного (200-250 мс) вакуумного ($10^{-3}-10^{-4}$ Па) напыления (ИВН) при температурах 3000-3200 °С микронавесок сплава (0,005-0,008 г), испаряемого с поверхности ленточного $1 \times 15 \times 0,05$ мм Pt-Pd нагревателя на предварительно отожженных кварцевых или Pt-Pd подложки в вакуумной камере установки АЛА-ТОО типа ИМАШ-20-75. Подготовка (отжиг) и изменение массы подложек исследовались гравиметрически (весы ВЛР-200).

Измерение объемного электросопротивления пленок (R_x) производили мостовым методом на приборе E7-11, используя эталонные сопротивления 1 кл. точности. Измерение удельной электропроводности

(σ) нанопленок производили бесконтактным методом вихревых токов (МВТ) с применением измерителя электропроводности неферромагнитных материалов ИЭНМ-20М и сверхминиатюрного вихретокового преобразователя (СМВТП) [6]. Толщину нанопленок определяли расчетным путем по измеренным значениям R_x , σ и известному значению площади пленки.

Окислительную стойкость пленок определяли, исследуя кинетику их окисления кислородом воздуха при 25 °С бесконтактным визуально-оптическим методом (ВОМ), производя видеосъемку пленок на кварцевых подложках в течение определенных промежутков времени (USB 2.0 Web-камера A4Tech PKS-732K, 640x480 пикс., частота кадров 36 к/с) с последующей обработкой полученных снимков на ПЭВМ, используя оригинальное ПО [7].

Результаты и их обсуждение

Дифференциальный термический анализ (ДТА) ампульного синтеза в исследуемой двойной системе Ce-Nb для сплавов с массовым соотношением Ce:Nb 1:4 и 4:1 (Ce 20% : Nb 80% и Ce 80% : Nb 20% соответственно) показал, что в порошковых смесях этих металлов при температурах 800-820 °С проявляется четко выраженный раздвоенный пик экзо-эффекта, свидетельствующий о начале взаимодействия расплавленного церия с ниобием с образованием устойчивых растворов, что совпадает с литературными данными. Температуру и режим дальнейшего отжига и гомогенизации выбирали согласно [8] на 100 °С ниже температуры $\delta \rightarrow \gamma$ превращения Ce, проявляющегося на кривой ДТА эндо-эффектом при 700 °С, что также совпало с известным из [9] значением. Результаты проведенного химического анализа полученных сплавов показали полное усвоение исходных металлов, а рентгенофазового - отсутствие рефлексов новых фаз в синтезированных образцах 1 и 2 (таблица 1).

Таблица 1 - Результаты химического анализа сплавов Ce:Nb (n=5; P=0,95)

Образец	Взято Ce	Взято Nb	Найдено Ce, г	Найдено Nb, г
	%	%		
1	20	80	0,38±0,04	1,57±0,05
2	80	20	1,56±0,04	0,39±0,02

Для получения гомогенных и сверхтонких пленок в системе Ce-Nb методом импульсного высоковакуумного напыления [10], для установки ИМАШ-20-75 была изго-

РАЗДЕЛ III. ПРИМЕНЕНИЕ ИЗМЕРИТЕЛЬНОЙ ТЕХНИКИ

товлена специальная технологическая оснастка, закрепляемая на зажимах устройства нагружения в вакуумной камере (рисунок 1).

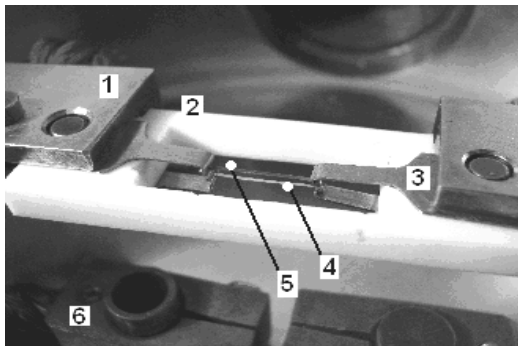


Рисунок 1 - Приспособление для получения нанопленок в установке ИМАШ-20-75: 1 – зажим установки, 2 – фторопластовая рамка, 3 – держатели ленточных нагревателей, 4 – испаритель, 5 – подложка, 6 – токоподводящая шина

Так как планировалось напыление нанопленок сплавов Се:Nb, состояние, сцепление и стабильность которых в значительной мере зависит от состояния поверхности подложки [11], то предварительно был исследован процесс их отжига в вакууме с последующей адсорбцией атмосферных газов и паров. Отжиг Pt-Pd-подложек осуществлялся путем пропускания через них тока от 10 до 50 А при напряжении 4 В в течение 2-3 сек до красного каления, а затем от 50 до 100 А в течение 250 мс до температуры белого каления платины (3000-3200 °С). Отжиг кварцевых подложек осуществляли их радиационным нагревом в вакууме 10^{-3} Па до температуры 600-800 °С. Результаты исследований изменения массы Pt-Pd-нагревателей приведены в таблице 2.

Таблица 2 - Результаты отжига Pt-Pd-подложек

№ подложки	масса подложки, г		
	до отжига (m)	после отжига (m_0)	$\Delta m/m$
1	0,0290	0,0285	0,017
2	0,0287	0,0278	0,031
3	0,0288	0,0279	0,031
4	0,0297	0,0285	0,040
5	0,0296	0,0283	0,030

Как видно из приведенных в таблице 2 результатов, выбранный режим отжига подложек вызывает уменьшение их массы от 1,7 до 4 % в зависимости от исходной массы нагревателя, что можно объяснить удалением с химически инертной платиновой поверхности слоя адсорбированных газов, паров и пылевидных частиц, который будет мешать дальнейшему осаждению нанопленки. Поэтому все дальнейшие эксперименты по оса-

ждению пленок проводили только с предварительно отожженными подложками.

Напыление нанопленок сплавов Се:Nb в вакуумной камере установки ИМАШ-20-75 осуществлялось следующим образом: в приспособлении (рисунок 1) первым закрепляется отожженный ленточный Pt-Pd-нагреватель (4), на поверхность которого наносится 0,005-0,01 г напыляемого сплава, затем над ним закрепляется отожженная Pt-Pd-подложка (5) или подготовленная кварцевая подложка, которая помещается в стандартный держатель вакуумной камеры ИМАШ-20-75; для улучшения электрического контакта и устранения прогибов нагревателя и подложки перед пропуском тока через образец производится кратковременное (200-250 мс) включение системы нагружения установки; после этого закрывается крышка вакуумной камеры, производится откачка системы до остаточного давления 10^{-3} - 10^{-4} Па; после откачки камеры производится нагрев испарителя и подложки до температуры белого каления платины 3200 °С путем пропускания постоянного тока 100 А, напряжением 4 В в течение 200-250 мс; затем систему дают остыть в течение 2-5 минут, проводят напуск воздуха в камеру, открывают крышку и извлекают образец.

Для измерения сопротивления полученных нанопленок и расчета их толщины сначала были проведены измерения удельной электропроводности пленок сплавов Се:Nb на кварцевой подложке бесконтактным МВТ с применением виртуализированного измерительного прибора ИЭНМ-20М и использованием СВМТП [6].

Одновременно производили контактное измерение электросопротивления нанопленок мостовым методом [12] для 2-х образцов одного состава с одинаковыми значениями σ , полученных на Pt-Pd-подложках и соединенных вместе пленкой к пленке при их перпендикулярном взаимном расположении. В этом случае площадь пленки, через которую протекает электрический ток составляет ровно 1 мм².

Расчет сопротивления R_x образцов, измеренного на приборе Е7-11, проводился по формуле:

$$R_x = R_N \frac{\alpha_{x_1} - \alpha_{x_1} + U_{x_1}}{\alpha_{N_1} - \alpha_{N_1} + U_{N_1} + U_{N_1}}, \quad (1)$$

где: R_x - сопротивление образца, α_{x_1} , $\alpha_{x_{11}}$, α_{N_1} , $\alpha_{N_{11}}$ - отсчет на блоке АК прибора Е7-11, R_N - эталонное сопротивление образца изготовленного из меди М0, U_{x_1} - напряжение на R_x ,

НЕРАЗРУШАЮЩИЙ КОНТРОЛЬ НАНОПЛЕНОК СПЛАВОВ Nb-SE ДЛЯ СВЕРХПРОВОДЯЩЕЙ ЭЛЕКТРОНИКИ

U_{N1} - напряжение на R_N , U_{N11} - напряжение на R_N при смене направления тока в мосту, R_N рассчитывалось по формуле $R = \rho \frac{\ell}{S}$, по известному значению σ .

Результаты проведенных измерений электрофизических характеристик нанопленок сплавов Ce:Nb - 1:4 и 4:1, полученных при импульсном высоковакуумном напылении их различных количеств на Pt-Pd-подложки, представлены в таблице 3.

Таблица 3 - Электрофизические характеристики нанопленок сплавов Ce:Nb (n=5; P=0,95)

Состав сплава, масс. %		Электрофизические характеристики	
Ce	Nb	R_x , Ом	σ , МСм/м
20	80	1,04±0,03	2,2±0,2
80	20	(1,2±0,4)×10 ⁻²	(3,5±0,2)×10 ⁵

Расчет толщины пленки (ℓ) по формуле (2) на основании данных таблицы 3, проводился методом измерения сопротивления участка цепи в предположении постоянства удельного объемного сопротивления сплава $\rho = 1/\sigma$:

$$\ell = \frac{\sigma \cdot S}{2} (R_x - R_{лин.}), \quad (2)$$

где: R_x - сопротивление образца, S - площадь пленки, σ - удельная электропроводность пленки, $R_{лин.}$ - реактивное сопротивление линии, включающее в себя сопротивления проводов, сопротивление 2-х Pt-Pd-подложек и сумму контактных сопротивлений на границах Cu/Pt и Pt-Pd/Pt-Pd (для нашей установки $R_{лин.}$ составило (3,5±0,1)×10⁻³ Ом).

Расчитанная толщина пленки сплава Ce:Nb 4:1 составила (6±2)×10⁻⁸ м, а Ce:Nb 1:4 - (4±1)×10⁻⁹ м (или 60 и 4 нм, соответственно).

Исследование кинетики окисления нанопленок кислородом воздуха при 25 °С проводилось бесконтактным ВОМ путем их фотографирования через различные промежутки времени и определения площади уменьшающейся пленки, тогда степень превращения вещества (α) можно рассчитать по уменьшению площади пленки сплава по формуле,

$$\alpha = \frac{S_0 - S_t}{S_0}, \quad (3)$$

где: S_0 и S_t - площадь исходной пленки и пленки в момент времени t .

А.В. ИШКОВ, В.А. НОВОЖЕНОВ, А.В. НОВОЖЕНОВ, Н.Е. СТРУЧЕВА, Д.Н. ЛЯЩЕНКО, 117 С.Ф. ДМИТРИЕВ, В.Н. МАЛИКОВ

Площадь пленок определялась с помощью программ для ЭВМ Analyzer и FracDim, позволяющих производить поиск и идентификацию границ на растровых изображениях, осуществлять их черно-белое контрастирование и подсчитывать площади замкнутых контуров и фрактальную размерность границ на изображениях [7]. Обработку кинетических данных проводили по уравнению Колмогорова-Ерофеева (4) [13]:

$$\alpha = 1 - \exp(-kt^n), \quad (4)$$

где: k - константа скорости реакции, с⁻ⁿ, n - порядок реакции, которое линейризуется в координатах $\ln(-\ln(1-\alpha)) = f(\ln t)$.

Кинетические кривые окисления двух нанопленок сплавов Ce:Nb - 1:4, отличающихся удельной электропроводностью, на воздухе при 25 °С приведены на рисунке 2. Там же в качестве примера приведены исходные кадры видеосъемки 2-ой пленки, окислявшейся на воздухе в течение 3, 10, 20 и 60 минут, соответственно.

Аналогичные кинетические кривые были получены и для сплава Ce:Nb состава 1:4. Из линейных анаморфоз кинетических кривых по МНК были определены параметры кинетического уравнения (4), представленные в таблице 4.

Полученные результаты свидетельствуют о наиболее быстром окислении, и, как следствие, наименьшей стабильности на воздухе, нанопленок сплава Ce 80% : Nb 20%, причем пленка с большим сопротивлением и меньшей толщиной окисляется быстрее более толстой.

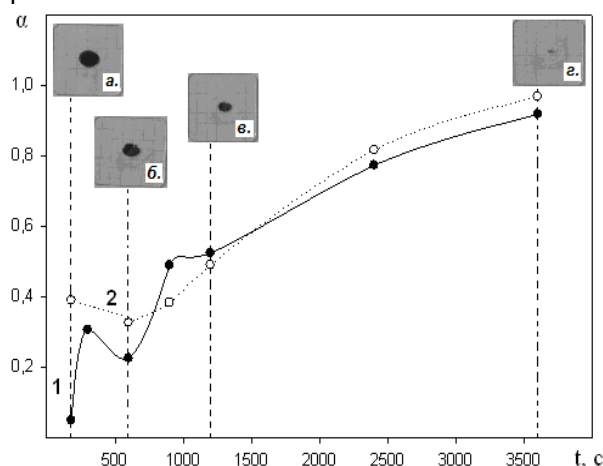


Рисунок 2 - Кинетика окисления нанопленок сплава Ce:Nb - 4:1 на воздухе: 1 - пленка с удельной электропроводностью $3,3 \times 10^5$ МСм/м; 2 - пленка с удельной электропроводностью $3,7 \times 10^5$ МСм/м; и фотографии пленки 2 при ее окислении на воздухе в течение - 3 (а.), 10 (б.), 20 (в.) и 60 (г.) мин

РАЗДЕЛ III. ПРИМЕНЕНИЕ ИЗМЕРИТЕЛЬНОЙ ТЕХНИКИ

Таблица 4 - Параметры кинетического уравнения окисления нанопленок сплавов в системе Ce:Nb кислородом воздуха при 25 °С

Сплав, масс. %	σ пленки, МСм/м	Параметры в уравнении Ерофеева-Колмогорова	
		$k \times 10^{-2}$	n
Ce 80% : Nb 20%	$3,3 \times 10^5$ $3,7 \times 10^5$	0,07 3,2	0,98 0,48
Ce 20% : Nb 80%	2,1 2,5	12,5 0,6	0,26 0,56

Пленки сплава Ce 20% : Nb 80% окисляются в 10-100 раз медленнее, причем общая закономерность нарушается - более тонкая пленка (с большим сопротивлением) окисляется медленнее, чем более толстая. В зависимости от толщины и природы пленки изменяется и механизм процесса, о чем свидетельствует изменение порядка топочимической реакции.

Выводы:

1. Импульсным вакуумным напылением сплавов с массовым соотношением Ce:Nb 1:4 и 4:1 (Ce 20% : Nb 80% и Ce 80% : Nb 20%) на предварительно отожженные Pt-Pd-подложки удается получить нанопленки толщиной 4 и 60 нм, соответственно.
2. Удельная электропроводность нанопленок, измеренная с помощью МВТ, составила $2,1 \div 2,5$ (для сплава Ce:Nb - 1:4) и $(3,3 \div 3,7) \times 10^5$ (для сплава Ce:Nb - 4:1) МСм/м.
3. Окисление полученных в системе Ce-Nb нанопленок кислородом воздуха при 25 °С, исследованное с помощью ВОРМ, является топочимической реакцией, описываемой уравнением Ерофеева-Колмогорова с константами k ($0,07 \div 12,5$) $\times 10^{-2}$ и n $0,26 \div 0,98$, в зависимости от удельной электропроводности пленки.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Высоцкий, В.С. Сверхпроводимость в электромеханике и электроэнергетике [Текст] / В.С. Высоцкий [и др.] // Электричество. - 2005. - № 7. - С. 31-40.
2. Сытников, В.Е. Сверхпроводящие кабельные изделия на пути внедрения в электротехнику и электроэнергетику [Текст] / В.Е. Сытников, В.С. Высоцкий, Г.Г. Свалов. // Кабели и провода. - 2007. - № 5 (306). С. 36-48.
3. Виды (методы) и технология неразрушающего контроля. Термины и определения: справочное пособие [Текст] / П.П. Бирюкова, В.П. [и др.] // Система неразрушающего

- контроля. -Серия 28. -Вып. 4. - М.: Изд-во Ростехнадзора России, 2003.
4. Неразрушающий контроль и диагностика : справочник [Текст] / Ред. В. В. Клюев. -М.: Машиностроение, 2003.
 5. Новоженев, В. А. Металлохимия сплавов редкоземельных металлов 3Р металлами: монография [Текст] / В.А. Новоженев. - Барнаул: Изд-во АГУ, 2003.
 6. Ишков, А.В. Сверхминиатюрные вихретоковые преобразователи виртуализированных приборов [Текст] / А.В. Ишков [и др.] // Измерения в современном мире – 2009: сб. матер. Второй Междунар. научн.-практ. конф. -СПб.: Изд-во СПбГТУ, 2009. - С. 56-58.
 7. Ишков, А.В. Система исследования композиционных материалов по их растровым изображениям [Текст] / А.В. Ишков, А.А. Барсуков. // Вестник ТГУ. - Бюлл. опер. научн. инф. - 2006. - № 65. - Март. - С. 19-25.
 8. Кост, М.Е. Соединения редкоземельных элементов [Текст] / М.Е. Кост, А.Л. Шилов, В.И. Михеева и др.; Под ред. А.А. Елисеева. - М.: Наука, 1983.
 9. Диаграммы состояния двойных металлических систем: справочник в 3 т [Текст] / Под общ. ред. Н.П. Лякишева. – Т.1. -М.: Химия, 1996.
 10. Плотников, А.В. Физико-химические свойства тонких пленок систем Ce-Ga, Ce-In [Текст] / А.В. Плотников, В.А. Новоженев, В.А. Плотников. // Экспериментальные методы в физике структурно-неоднородных сред: труды 1-ой Всеросс. научн.-техн. конф. – Барнаул: Изд-во АГУ, 1997. - С. 101-104.
 11. Herbert, R.J. Nanomaterials for structural applications. / R.J. Herbert, J.H. Perepezko. // MRS Symp. Proc. -Vol.740. -Pittsburg, 2003. - P. 267.
 12. Атамалян, Э.Г. Приборы и методы измерения электрических величин: учебник [Текст] / Э.Г. Атамалян. - М.: ВШ, 2005.
 13. Семиохин, И.А. Кинетика химических реакций [Текст] / И.А. Семиохин, Б.В. Страхов, А.И. Осипов. - М.: Изд-во МГУ, 2005.

Д.т.н., профессор Ишков А.В., ст. преподаватель Лященко Д.Н., тел.: 8-(3852)-62-83-80, e-mail: o1g168@rambler.ru - каф. технологии конструкционных материалов и ремонта машин - Алтайский государственный аграрный университет (г. Барнаул); д.х.н., профессор Новоженев В.А. e-mail: Novozhenov@email.asu.ru, инженер Новоженев А.В., к.х.н., доцент Стручева Н.Е., к.т.н., доцент Дмитриев С.Ф., аспирант Маликов В.Н. тел.8-(3852)-66-88-93, - каф. неорганической химии - Алтайский государственный университет (г. Барнаул).