

Министерство науки и высшего образования  
Российской Федерации

Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ»

Е.А. Дергунова, Д.Н. Раков, А.В. Борисов, А.С. Цаплева

**МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ СВЕРХПРОВОДНИКОВ  
НА ОСНОВЕ ВТСП, ДИБОРИДА МАГНИЯ  
И ПНИКТИДОВ**

*Учебное пособие*

Москва 2019

УДК 621.315.55(075.8)  
ББК 31.232я73  
М 34

**Материаловедение сверхпроводников на основе ВТСП, дигборида магния и пниктидов:** *Учебное пособие* / Е.А. Дергунова, Д.Н. Раков, А.В. Борисов, А.С. Цаплева [Электронный ресурс]. М.: НИЯУ МИФИ, 2019. 100 с.

В учебном пособии по дисциплине «Материаловедение сверхпроводников» рассмотрены этапы развития теории высокотемпературной сверхпроводимости, представлены классификация и уровень критических характеристик сверхпроводников на основе ВТСП,  $MgB_2$  и пниктидов. Описаны методы получения ВТСП первого и второго поколения и перспективы их применения. Основное внимание уделено металлургическим исследованиям состава и структуры, а также способам повышения токонесущей способности сверхпроводников на основе ВТСП,  $MgB_2$  и пниктидов.

Предназначено для студентов, специализирующихся в области физического материаловедения по специальности «Физика металлов».

Рецензент проф., д-р техн. наук М.Г. Исаенкова

ISBN 978-5-7262-2577-7

© Национальный исследовательский  
ядерный университет «МИФИ», 2019

## Оглавление

Введение.....	4
1. Краткая история открытия высокотемпературных сверхпроводящих соединений.....	6
2. Классификация ВТСП соединений.....	8
2.1. Купраты.....	8
2.2. Некупратные соединения.....	11
3. Кристаллическая структура и особенности физических свойств купратных ВТСП соединений.....	12
4. Механизмы сверхпроводимости ВТСП.....	14
5. Основные типы ВТСП-IG. Объемная керамика. ВТСП-IG ленточного типа.....	16
5.1. Объемная керамика.....	16
5.2. Технология изготовления объемной керамики.....	18
5.3. Применение объемной керамики.....	21
5.4. Длинномерные проводники на основе «висмутовой» керамики (ВТСП-1G).....	22
5.5. Технология изготовления проводников ВТСП-1G методом «порошок в трубе».....	25
5.6. Применение ВТСП-1G.....	33
6. Длинномерные ленточные проводники с тонкими пленками Y-123 (ВТСП-2G).....	35
6.1. Особенности конструкции.....	35
6.2. Технологии получения.....	37
6.3. Схемы нанесения слоев.....	39
6.4. Свойства.....	45
6.5. Применение ВТСП-2G.....	47
7. Композиционные проводники на основе диборида магния (MgB <sub>2</sub> ).....	50
7.1. Особенности сверхпроводников на основе соединения MgB <sub>2</sub> .....	50
7.2. Диаграмма состояния системы Mg-B, структура и свойства соединения MgB <sub>2</sub> .....	53
7.3. Методы получения сверхпроводников на основе MgB <sub>2</sub> .....	56
7.4. Материалы внутренних и внешних оболочек.....	60
7.5. Метод внутренней диффузии магния (IMD).....	65
7.6. Механизмы образования диборида магния.....	67
7.7. Повышение критического тока в проводах на основе MgB <sub>2</sub> .....	68
7.8. Исходные материалы.....	70
7.9. Получение пленок на основе MgB <sub>2</sub> .....	71
7.10. Применение сверхпроводников на основе MgB <sub>2</sub> .....	74
8. Пниктиды.....	84
Контрольные вопросы.....	95
Список рекомендуемой литературы и интернет источников.....	97

## ВВЕДЕНИЕ

Долгое время, начиная с момента открытия явления сверхпроводимости, способность перехода в сверхпроводящее состояние в различных материалах наблюдалась только при очень низких криогенных температурах. На основе таких материалов были разработаны технические низкотемпературные сверхпроводники, рабочие температуры которых обычно не превышают температуры кипения жидкого гелия 4,2 К.

В течение более чем десятилетнего периода максимально возможной температурой перехода из нормального в сверхпроводящее состояния ( $T_c$ ) считалась температура соединения  $Nb_3Ge$  – 23,2 К, синтезированного в 1973 г. В январе 1986 г. швейцарские физики Иоганн Беднорц и Алекс Мюллер совершили сенсационное открытие, обнаружив, что керамическое соединение  $La_{2-x}Ba_xCuO_4$  имеет  $T_c$  равную 35 К. Это послужило началом развития совершенно нового направления в исследовании сверхпроводящих материалов, и поэтому в 1987 г. им была вручена Нобелевская премия.

Открытие ВТСП можно назвать *революционным*, потому что сверхпроводимость была обнаружена не у традиционных металлических сплавов, интерметаллидов, органических или полимерных структур, а у оксидной керамики, обычно проявляющей диэлектрические или полупроводниковые свойства. Это разрушило психологические барьеры и позволило в течение короткого времени, почти одновременно в США, Японии, Китае и России, создать новые, более совершенные сверхпроводящие материалы на основе металлоксидных соединений. Таким образом, сверхпроводники «химически эволюционировали», пройдя путь от металлической ртути (с  $T_c = 4,2$  К, открытой Х.К. Оннесом) к ртутьсодержащим ВТСП ( $T_c = 164$  К).

Технологии изготовления ВТСП проводников в последнее время наиболее быстро развиваются. На практике используются соединения с  $T_c = 110$  К (соединения на основе висмута) и 93 К (соединения на основе редкоземельных элементов). Они привлекали внимание разработчиков различных электротехнических изделий возможностью использовать явление сверхпроводимости при азотных температурах. Однако оказалось, что на пути развития технологии длин-

номерных ВТСП проводников стоят многочисленные технологические трудности, технология ВТСП проводников сложна и требует большого объема исследований и финансовых затрат. Поэтому до недавнего времени за рубежом главное внимание в области ВТСП разработок уделялось созданию материальной базы – промышленного производства длинномерных проводников с приемлемым для практического применения комплексом свойств и стоимостью. Начиная примерно с 2000 г., такие промышленные производства за рубежом созданы (прежде всего в Японии, США, Германии, а также в Китае и Южной Корее), и в настоящее время технологии ВТСП проводников непрерывно совершенствуются.

На первоначальном этапе развитие получили ВТСП проводники 1-го поколения (ВТСП-1G), представляющие собой композиционные провода в оболочке из серебряных сплавов на основе соединения  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  (Bi-2223/Ag), а с начала 2000-х все больший вес приобретают ВТСП 2-го поколения (ВТСП-2G). Это ленточные слоистые проводники, в которых на тонкую металлическую подложку последовательно нанесены буферные оксидные слои и функциональный слой соединения  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  (Y-123).

Однако помимо высокотемпературных сверхпроводников в последние годы (начиная с 2001 г.) были также открыты несколько классов химических соединений с температурами перехода в сверхпроводящее состояние в промежуточной области – ниже 77 К, но более высокой, чем у всех низкотемпературных сверхпроводников. Каждый из этих классов имеет свои особенности, как достоинства, так и недостатки, и каждый из них способен занять (или уже занял) свою нишу в науке и технике.

Соединение  $\text{MgB}_2$  чуть-чуть задержалось с рождением, пропустив вперед ВТСП материалы. Если бы его открыли раньше ВТСП, ученый мир охватил бы тот же ажиотаж, что и с памятным открытием ВТСП. Критическая температура  $\text{MgB}_2$  39 К в 2 раза выше, чем у  $\text{Nb}_3\text{Sn}$ , и в 4 раза выше, чем у  $\text{Nb-Ti}$ . Относительно низкая анизотропия, простой химический состав, дешевизна исходных составляющих для его синтеза – все это заставило бы ученых и инженеров цепко ухватиться за него, и, скажем, проект термоядерного реактора стал бы существенно дешевле сегодняшней пугающей цифры и, может быть, надежнее. Но все это при условии, что в его разработку

вложили хотя бы 2–3 % средств, затраченных миром на разработки ВТСП.

Настоящий прорыв в физике высокотемпературных проводников произошел в 2008 г., когда было сообщено о сверхпроводимости с критической температурой  $T_c = 26$  К в допированном фтором соединении  $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$ .

Таким образом, активные исследования, направленные на поиск все новых материалов с уникальными физическими свойствами, продолжают, и необходимо проводить всесторонние исследования таких материалов с целью повышения их критических и технологических параметров, а также совершенствования методов их изготовления и повышения экономической эффективности их применения.

## **1. КРАТКАЯ ИСТОРИЯ ОТКРЫТИЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ СВЕРХПРОВОДЯЩИХ СОЕДИНЕНИЙ**

После открытия явления сверхпроводимости Камерлинг Оннесом в 1911 г. все время велись поиски новых материалов, обладающих максимально возможной температурой сверхпроводящего перехода  $T_c$ . Такие работы активизировались в 60–70-х гг. прошлого века. Однако постепенно, к середине 80-х гг., работы по поиску соединений с высокими  $T_c$  стали затухать, ввиду все возрастающего скептицизма по поводу самой возможности их существования.

В этой обстановке (в 1986 г.) совершенно неожиданно появилось сообщение об открытии сверхпроводимости в керамическом соединении  $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$  с температурой сверхпроводящего перехода 35 К. Это открытие совершили швейцарские ученые из лаборатории ИВМ в Цюрихе И. Беднорц и К. Мюллер. Вначале это сообщение было встречено с недоверием, никто не предполагал, что сверхпроводимость может существовать в оксидной керамике.

Однако вскоре эти данные были подтверждены во многих лабораториях по всему миру [1]. Сразу же развернулись и работы по поиску новых аналогичных керамических соединений. Во-первых, варьировался состав керамики (значение  $x$  в формульном коэффициенте), во-вторых,  $\text{Ba}$  замещался на родственные ему щелочноземельные  $\text{Sr}$  или  $\text{Ca}$ . И, наконец,  $\text{La}$  заменяли на другие редкоземельные

элементы и на близкий к ним Y, имеющий такую же валентность (+3) и близкий ионный радиус.

Весной 1987 г. Пол Чу с сотрудниками из Хьюстонского университета (США) открыли соединение  $YBa_2Cu_3O_x$  или Y-123, имевшее  $T_c = 92$  К, т.е. выше температуры кипения жидкого азота (77,4 К). Это обстоятельство позволяло надеяться на настоящую революцию в электротехнике, так как жидкий азот не требует такой сложной криогенной системы, как жидкий гелий, и в  $\sim 50$  раз дешевле его.

Продолжение поисков привело к открытию аналогичных соединений  $RBa_2Cu_3O_x$ , где R – редкоземельный элемент, с рекордной температурой  $T_c = 95$  К в случае диспрозия, т.е. в соединении  $DyBa_2Cu_3O_x$ . Было также установлено, что температура перехода во всех этих соединениях сильно зависит от *содержания кислорода*, и может быть выше 90 К только в случае его максимального содержания, когда формульный коэффициент  $x$  достигает значения 6,94 (т.е.  $RBa_2Cu_3O_{6,94}$ ), что несколько выше стехиометрического значения (6,5).

Поисковые работы развернулись также среди других химических соединений, имеющих в своем составе медь и кислород, так как было установлено, что именно *слои* Cu-O «ответственны» за *сверхпроводимость*.

В 1988 г. в лаборатории Цукуба (д-р Маеда и сотр., Япония) была открыта сверхпроводимость в висмутовых соединениях типа  $Bi_2Sr_2Ca_nCu_{n+1}O_x$  ( $n = 0, 1, 2$ ) с максимальным значением  $T_c = 110$  К в соединении  $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_x$ . Затем были открыты соединения талливой системы Tl-Ba-Ca-Cu-O с  $T_c$  до 118 К.

В 1993 г. российские ученые Антипов, Путилин и др. (МГУ) открыли ртутные сверхпроводники  $HgBa_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2+2n+\delta}$  с максимальной температурой  $T_c = 135$  К для  $n = 3$  в обычном состоянии и с  $T_c = 164$  К при повышенном давлении. Эта температура 164 К пока остается рекордной для ВТСП соединений, несмотря на то, что в последнее время (2006–2009 гг.) появились сообщения об открытии новых соединений с  $T_c$  до 248 К (в системах Tl-Ba-Ca-Cu-O и Sn-Ba-Ca-Cu-O), однако эти данные так и не подтвердились. Всего к настоящему времени известно около 50 слоистых ВТСП купратов.

Кроме купратных соединений в 80–90-е гг. были открыты также еще три класса других веществ, имеющих температуру сверхпроводящего перехода выше 23 К: висмутовые оксидные ВТСП, фуллериды и карбиды.

После долгого перерыва, в 2008 г. в Японии был открыт новый класс ВТСП соединений на основе железа и мышьяка – оксипниктиды с максимальным значением  $T_c = 55$  К. На рис. 1 показана динамика открытий сверхпроводящих веществ и соединений и рост значений  $T_c$ .

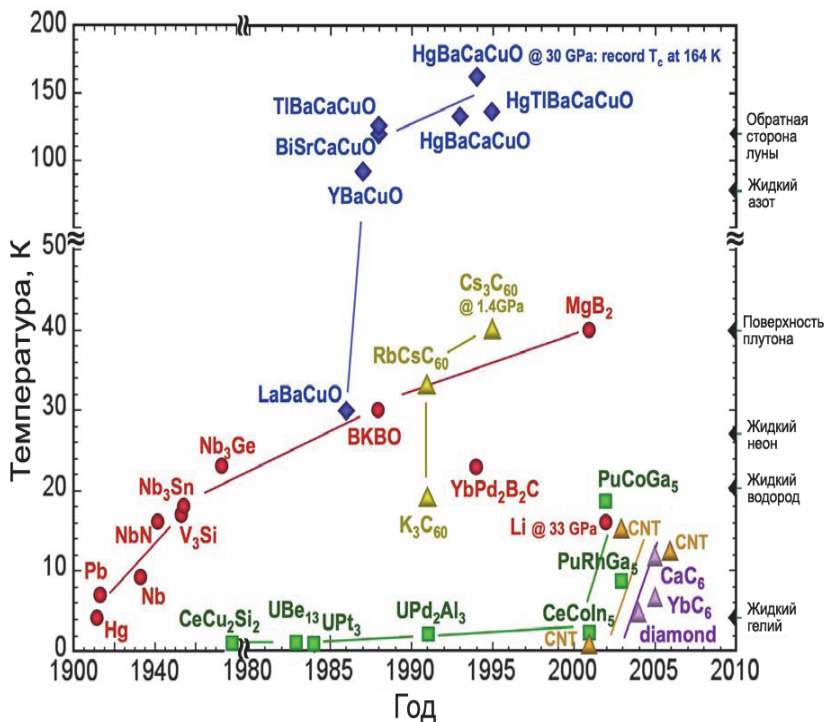


Рис. 1. Динамика роста  $T_c$  в сверхпроводниках [2]

## 2. КЛАССИФИКАЦИЯ ВТСП СОЕДИНЕНИЙ

### 2.1. Купраты

*Купраты* – классические ВТСП соединения, которые обладают сверхпроводимостью выше температуры кипения жидкого азота, и благодаря этому уже нашли применение в технике.

### *Иттриевая система*

Система Y(R)-Ba(Sr)-Cu-O. Наиболее распространенное соединение –  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  (часто обозначаемое для краткости Y-123) с  $T_c = 93$  К (при оптимальном содержании кислорода). В последнее время широкое распространение получили аналогичные ему соединения R-123, где R – редкоземельный элемент, наиболее часто встречаются Dy-123, Ho-123, Gd-123, Sm-123. Максимальное значение  $T_c = 95$  К получено у Dy-123. Все эти соединения и изделия из них в настоящее время производятся в промышленных масштабах и широко применяются в электрофизических устройствах. Они могут быть изготовлены либо в виде объемной керамики, либо как длинномерные ВТСП-2G, о которых речь пойдет дальше.

Иногда выделяются в отдельную *группу соединения с лантаном* (La-Ba-Cu-O и La-Sr-Cu-O), с которых собственно и началась высокотемпературная сверхпроводимость. Максимальное значение  $T_c$  у них 40 К, и практического значения они пока не имеют.

### *Висмутовая система*

Соединения висмутовой системы  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_n\text{Cu}_{n+1}\text{O}_x$ , где  $n = 1, 2, 3$ . Соединение с  $n = 1$  (Bi-2201) обладает сверхпроводимостью ниже температуры 20 К, т. е., по существу, является низкотемпературным сверхпроводником. Зато два других, с  $n = 2$  и 3 (Bi-2212 и Bi-2223), являются высокотемпературными (с  $T_c \sim 100$  и 110 К).  $T_c$  в соединении Bi-2212 может достигать 100 К только при определенном содержании кислорода. В Bi-2223 содержание кислорода в молекуле примерно постоянно, и заметного изменения  $T_c$  в зависимости от содержания кислорода не замечено. Несмотря на довольно значительную температуру сверхпроводящего перехода (до 100 К), свойства фазы Bi-2212 при 77 К – низкие, и в «азотном» температурном диапазоне (64–77 К) оно не применяется. При 4,2 К его сверхпроводящие свойства становятся гораздо лучше, и это соединение имеет некоторое ограниченное применение на практике. Наиболее распространено соединение Bi-2223. Оно обладает приемлемыми характеристиками в «азотном» диапазоне, поэтому изделия из него в виде длинномер-

ных композиционных проводников (ВТСП-1G) производятся в промышленных масштабах. Это первое ВТСП соединение, нашедшее широкое применение в электротехнике.

### *Таллиевая система*

Соединение  $Ta_2Ba_2Ca_{n-1}Cu_nO_x$  имеет максимальную  $T_c = 127$  К при  $n = 3$ . По своему составу эти соединения схожи с висмутовой системой. По аналогии с последними, на основе таллиевых соединений пытались изготавливать композиционные проводники. Было установлено, что они не имеют преимуществ перед висмутовыми, несмотря на несколько большее значение  $T_c$ . Развитию этих работ препятствовала ядовитость таллия, поэтому уже в 90-х гг. они были прекращены и в настоящее время не применяются.

### *Ртутная система*

Соединения  $HgBa_2Ca_{n-1}Cu_nO_x$  имеют  $n = 1-6$  с максимальной  $T_c = 135$  К при  $n = 3$ . При замене части кислорода на хлор получено соединение с  $T_c = 138$  К – максимальная температура перехода при атмосферном давлении. Кроме того, было установлено, что значение  $T_c$  зависит от приложенного внешнего давления. Абсолютный рекорд  $T_c$  на сегодняшний день – 164 К в соединении  $HgBa_2Ca_2Cu_3O_x$  при давлении 350 тыс. атм. Из ртутных проводников также пытались изготавливать и объемную керамику и композиционные проводники. Однако, как оказалось, эти соединения очень нестойки при термической обработке в контакте с другими материалами, особенно металлами. Практически со всеми металлами ртуть образует амальгамы. Поэтому изготовить их в виде композиционных проводников оказалось невозможным. Были найдены более стойкие соединения в этой системе при замещении меди на рений. На их основе проводники все же удалось изготовить. Однако свойства их оказались невысокими, а при высокой стоимости рения это экономически не выгодно, поэтому пока эти работы были прекращены.

## 2.2. Некупратные соединения

Некупратные соединения имеют меньшие значения  $T_c$  и на практике не применяются, поэтому рассмотрим их лишь вкратце. Их изучение скорее носит научный характер, поскольку доказывает, что высокотемпературная сверхпроводимость возможна не только благодаря связи Cu-O.

### *Висмутовые оксидные ВТСП*

Наиболее известна система  $Ba_{1-x}K_xBiO_3$  с максимальным значением  $T_c$  до 34 К. Эта критическая температура достигается вблизи границы фазового перехода металл-диэлектрик на фазовой диаграмме. При  $x < 0,3$  соединение является диэлектриком, а при  $x > 0,3$  – металлом, причем с увеличением  $x$  от 0,3 значение  $T_c$  падает и при  $x \geq 0,5$  становится равной 15 К. Величина  $T_c$  для оптимально легированного калием образца также резко падает при уменьшении концентрации кислорода.

### *Фуллериды*

*Фуллериды* – соединения металлов с фуллеренами  $C_{60}$ . Было обнаружено, что соединения  $M_3C_{60}$  (M – щелочные металлы) являются сверхпроводниками с  $T_c$  выше 23 К. Максимальное значение температуры сверхпроводящего перехода обнаружено у  $Rb_3C_{60}$  ( $T_c = 30$  К) и  $RbCs_2C_{60}$  ( $T_c = 33$  К).

### *Карбиды*

Это семейство довольно многочисленно. Максимальное значение  $T_c = 23$  К обнаружено в соединении  $YPd_2B_2C$ .

### *Оксипниктиды*

*Оксипниктиды* (или *пниктиды*) – соединения металлов с атомами 5-й группы, т.е. N, P, As, Sb). В 2008 г. открыто первое соединение этого семейства –  $La(O, F)FeAs$  с температурой сверхпроводящего перехода 26 К. Вскоре было обнаружено, что железо можно

заменить на никель, мышьяк на фосфор, а лантан на другие редкоземельные элементы. Первые соединения этого семейства содержали фтор, что было неудобно с точки зрения безопасности при синтезе соединений. Но оказалось, что присутствие фтора не обязательно. Пока наивысшее значение  $T_c = 55$  К найдено у соединения  $\text{SmO}_{0,86}\text{FeAs}$ . Синтез этих соединений сопряжен со значительными трудностями, связанными с летучестью мышьяка. Практического значения эти соединения пока не получили.

### 3. КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И ОСОБЕННОСТИ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КУПРАТНЫХ ВТСП СОЕДИНЕНИЙ

Все основные ВТСП системы имеют *слоистую структуру*. На рис. 2 приведены для примера структуры элементарных ячеек самых распространенных ВТСП соединений  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  (Y-123) и  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  (Bi-2223).

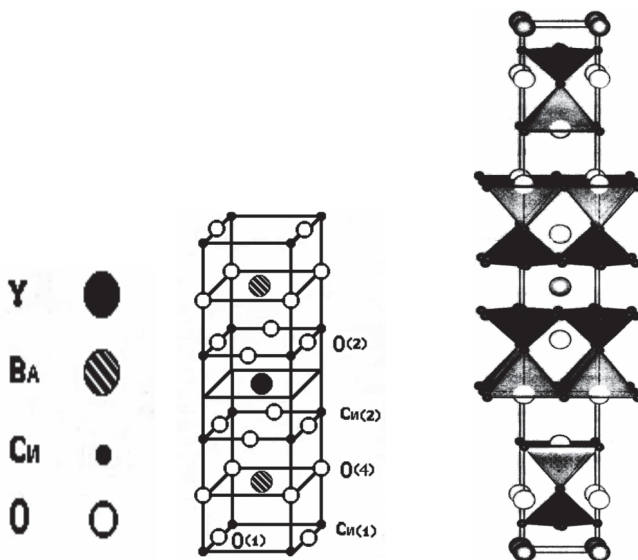


Рис. 2. Кристаллическая структура ВТСП соединений Y-123 (слева) и Bi-2223 (справа) [2]

Особенностью структуры всех ВТСП соединений является очень большая величина параметра решетки в направлении оси  $c$ . Так, для Y-123  $c = 11,69 \text{ \AA}$  (для сравнения,  $a = 3,83 \text{ \AA}$ ,  $b = 3,89 \text{ \AA}$ ), а для Bi-2223 еще больше –  $37,14 \text{ \AA}$  (для сравнения,  $a = b = 5,41 \text{ \AA}$ ). Из такой «вытянутой» структуры должна следовать анизотропия их физических свойств (в том числе и токонесущей способности) в направлении оси  $c$  и осей  $a$  и  $b$ , что и наблюдается в действительности [2].

Сверхпроводимость купратных ВТСП связана с наличием слоев Cu-O, роль остальных элементов сводится к созданию нужной структуры этих слоев. Сверхпроводящий ток течет параллельно именно этим слоям. Это обстоятельство важно для технологии ВТСП проводников – для хорошей сверхпроводимости необходимо, чтобы отдельные кристаллиты ВТСП соединения были ориентированы, по возможности одинаково (т.е. чтобы они были *текстурированы*). Разворот кристаллитов относительно друг друга всего на  $\sim 10^\circ$  ухудшает токонесущие характеристики проводника примерно на порядок.

Надо особо отметить разные порядки сверхпроводящих характеристик внутри кристаллитов (или как говорят, внутри гранул) и в макрообъеме сверхпроводника. В то время как значения критического тока внутри гранул при 77 К превышают  $10^6 \text{ А/см}^2$ , токонесущие свойства реальных проводников значительно хуже  $\sim 10^4 \text{ А/см}^2$ . Это связано с тем, что главную роль в свойствах керамики играют межзеренные (межгранульные) границы или так называемые «слабые связи». Главная задача технологии ВТСП проводников - подбор таких условий синтеза и спекания соединения, чтобы максимально улучшить качество межзеренных границ.

Из сверхпроводящих свойств ВТСП соединений надо отметить их температурную зависимость. Сверхпроводящие свойства при «азотной» температуре (77 К) не очень высоки, и они еще очень сильно зависят от величины и направления приложенного внешнего магнитного поля. С понижением температуры свойства сверхпроводника значительно улучшаются. В собственном магнитном поле токонесущая способность в жидком гелии (4,2 К) примерно в 5–10 раз выше, чем при 77 К. Но особо важное значение имеет кардинальное улучшение свойств в высоких магнитных полях. Величины верхних критических полей в ВТСП соединениях при 4,2 К очень высоки – свыше 200 Тл, иногда невозможно даже их измерить. Хотя

некоторая деградация сверхпроводящих свойств имеется (например, в поле 30 Тл критический ток уменьшается в  $\sim 4$  раза), но в целом применение ВТСП в магнитных системах при «гелиевой» температуре пока никак не ограничивается магнитными полями. Поэтому, говоря о ВТСП, можно иметь ввиду, что это не только высокотемпературная сверхпроводимость, но и высокополевая.

В табл.1 представлены значения верхних критических полей разных сверхпроводников при разных температурах, что позволяет оценить возможные области применения различных сверхпроводников.

Таблица 1

**Верхние критические поля НТСП и ВТСП сверхпроводников при разных температурах**

Тип сверхпроводника	Сверхпроводник	Температура, К	Верхнее критическое поле, Тл
НТСП	NbTi	4,2	9–13
	Nb <sub>3</sub> Sn		23–25
	MgB <sub>2</sub>	4,2	25–27
		20	25
ВТСП	ВТСП 1-го поколения на основе фазы (Bi, Pb) <sub>2</sub> Sr <sub>3</sub> Ca <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>x</sub> (Bi-2223/Ag)	4,2	> 190
		20	> 100
		77	1
	ВТСП 2-го поколения на основе фазы YBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>x</sub> (Y-123)	4,2	> 190
		20	> 100
		77	7–8

#### 4. МЕХАНИЗМЫ СВЕРХПРОВОДИМОСТИ ВТСП

Температуры сверхпроводящего перехода выше 40–50 К не могут быть объяснены представлениями теории БКШ (Бардина–Купера–Шриффера). Со времени открытия ВТСП проводятся теоретические работы с целью более полного объяснения их свойств. Однако пока всеми признанной единой теории ВТСП, объясняющей все явления в этих соединениях, нет. Можно отметить несколько теорий, перечисленных ниже.

## *Теория БКШ (Бардина–Купера–Шриффера)*

Согласно БКШ сложно объяснить существование сверхпроводимости выше 40–50 К. Но у этой теории есть сторонники, считающие, что при некоторой модификации она все же способна объяснить явление ВТСП.

### *Биполярный механизм сверхпроводимости*

Это вариант фононного механизма. Вместо электронов в качестве носителей заряда рассматриваются поляроны (электрон-фононная «шуба»). Проблема модели – большая эффективная масса поляронов, малая скорость, отсюда низкие допустимые  $T_c$ .

### *Спаривание через магнитные корреляции*

Взаимодействие электронов через спиновые волны – флуктуации. Эта теория, однако, не способна объяснить существование ВТСП там, где нет магнитной фазы, например в висмутатах (возможно там другой, особый механизм).

### *Обменное взаимодействие*

Есть несколько вариантов для разных механизмов спаривания, основанных на обменном взаимодействии:

- резонансные валентные связи (теория Андерсена);
- спиновые «сумки»;
- спиновые поляроны;
- анионы (частицы, промежуточные между бозонами и фермионами);
- др.

### *Спаривание через зарядовые (электронные) корреляции (флуктуации заряда)*

Также есть несколько вариантов:

- экситонный механизм;
- плазмонные механизмы.

## *Спаривание через кулоновское взаимодействие*

Даже из простого перечня видно, что пока физики не могут согласиться друг с другом и остановиться на единой теории, объясняющей сверхпроводимость в соединениях ВТСП.

### **5. ОСНОВНЫЕ ТИПЫ ВТСП 1G. ОБЪЕМНАЯ КЕРАМИКА. ВТСП-1G ЛЕНТОЧНОГО ТИПА**

Фаза Y-123 может иметь две структурные модификации: тетрагональную – при недостатке кислорода в молекуле (формульный коэффициент 6,0–6,5) с параметрами  $a = 3,85 \text{ \AA}$  и  $c = 11,68 \text{ \AA}$ ; ромбическую – при содержании кислорода соответствующем формульному коэффициенту 6,5–6,94. Параметры ромбической ячейки:  $a = 3,88$ ,  $b = 3,82$ ,  $c = 3,89 \text{ \AA}$ . Сверхпроводником является только ромбическая модификация, причем температура сверхпроводящего перехода зависит от величины параметров элементарной ячейки, а следовательно, от количества избыточного кислорода в молекуле. Наилучшие сверхпроводящие свойства наблюдаются при максимально возможном содержании кислорода (формульный коэффициент равен 6,94, вместо 6,5, как следовало бы из стехиометрии). Это соединение применяется в двух видах: как объемная керамика и в качестве тонкой пленки, нанесенной на длинномерные ленточные проводники (так называемые ВТСП-2G).

#### **5.1. Объемная керамика**

Разработки технологии получения объемной сверхпроводящей керамики начались с 1987 г., т.е. сразу после открытия высокотемпературной сверхпроводимости. При ее применении в технике начали использовать на практике эффект Мейсснера – выталкивание магнитного поля из сверхпроводника. Благодаря этому блоки керамики могли применяться в системах магнитной подвески, в электромоторах, заменяя собой обычные магниты.

Основной параметр, характеризующий сверхпроводящие свойства ВТСП керамики, – плотность внутригранульного тока. Для достижения высокого значения этой величины, необходимо сформировать ке-

рамику с крупнокристаллической структурой. На эту величину влияют также дефекты в самой структуре керамики. Отсутствие точки конгруэнтного плавления у соединения  $YBa_2Cu_3O_x$  не позволяет выращивать монокристаллическую, однородную по химическому составу керамику. Спеченные образцы представляют собой конгломерат мелких кристаллов, даже если их плотность и близка к теоретической. Свойства таких блоков оказались невысокими.

Дальнейшие попытки синтезировать керамику с крупнокристаллической структурой привели к разработке «расплавных» технологий. Суть такого метода изготовления керамики с крупнокристаллической структурой состоит в том, что при перитектическом плавлении  $YBa_2Cu_3O_x$  образуется фаза  $Y_2BaCuO_5$  (Y-211) и расплав оксидов бария (BaO) и меди (CuO). При последующем охлаждении такого расплава вновь формируется фаза  $YBa_2Cu_3O_x$  в виде крупных кристаллов (а также сохраняются мелкие частицы Y-211). Главная задача при организации такого процесса – создать условия для роста именно крупных кристаллов, ориентированных в заданном направлении. Такой метод известен как MTG (melt-textured-growth).

С помощью такой технологии получают блоки псевдо-монокристаллической керамики. Эти блоки представляют собой спеченную структуру в виде набора тонких, параллельных друг другу пластин-ламель. Эти ламели являются сверхпроводящей фазой Y-123 (или R-123), и разделены они тонкими слоями несверхпроводящих включений (размером  $\sim 1\text{--}20$  нм). Внешне такой блок выглядит как монокристалл (рис. 3), и во многих отношениях обладает свойствами именно монокристалла. Внутри керамики должны находиться равномерно распределенные мелкодисперсные (доли микрона) включения других, несверхпроводящих, фаз. Как правило, это  $Y_2O_3$  и Y-211. При этом границы раздела ламелей (Y-123) и несверхпроводящих включений служат центрами пиннинга магнитного потока и улучшают полевую зависимость критической плотности внутригранульного тока. Уровень сверхпроводящих свойств блоков зависит, в первую очередь, именно от характера и распределения этих включений. Следует отметить, что только ламельная структура позволяет добиться высоких сверхпроводящих свойств материала. Строго говоря, такие блоки уже не являются керамикой в обычном понимании этого слова, однако традиционное название за ними сохранилось.

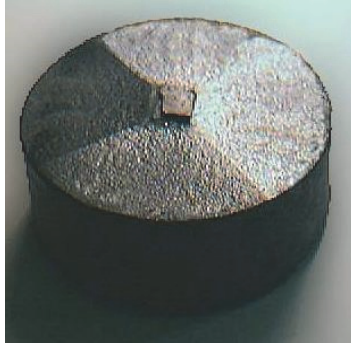


Рис. 3. Блок псевдомонокристаллической керамики на основе Y-123 [3]

Для синтеза керамики, как правило, применяется шихта с химическим составом, отличным от стехиометрического. Состав подбирают так, чтобы в выросших кристаллах содержалось оптимальное количество частиц других фаз и, соответственно, центров пиннинга. Часто в шихту добавляют оксиды других редкоземельных элементов, например  $\text{CeO}_2$ , что способствует росту более качественных кристаллов.

Сверхпроводящие свойства керамики в значительной степени зависят от степени взаимной ориентации кристаллов, которая значительно улучшается при использовании затравок, инициирующих рост кристаллов в заданной ориентации. В качестве затравок можно использовать различные монокристаллы с подходящими кристаллографическими параметрами. Наиболее часто используются монокристаллы  $\text{MgO}$  и R-123 (где R – другой редкоземельный элемент). Так, для изготовления блоков Y-123 наиболее часто используют гомологически подобные им монокристаллы  $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  (Sm-123) и  $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  (Gd-123). Метод синтеза ориентированной крупнокристаллической керамики с применением затравок получил название TSMG (*Top-Seed-Melt-Growth*). Затравки при этом помещаются сверху исходного керамического образца (см. рис. 3).

## 5.2. Технология изготовления объемной керамики

В целом, технология изготовления объемной керамики состоит из следующих основных стадий (рис. 4).

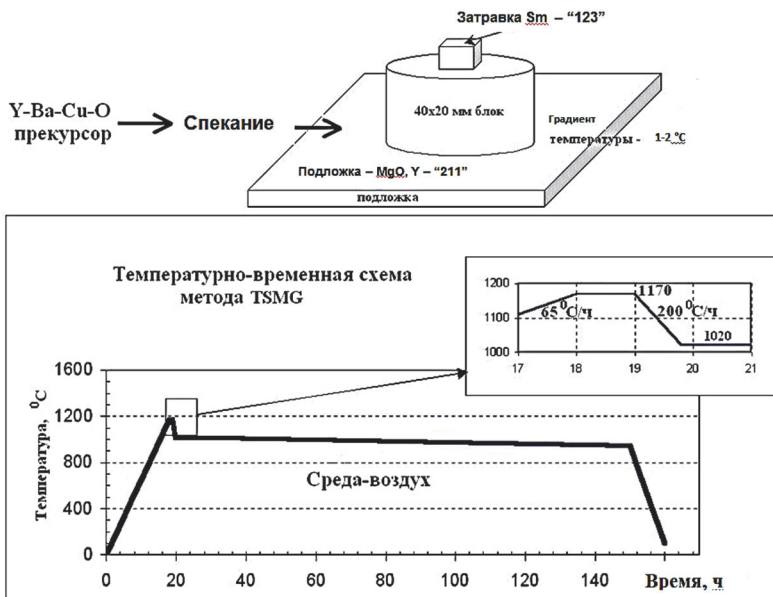


Рис. 4. Схема TSMG (Top-Seeds-Melt-Growth) процесса [8]

1. *Изготовление керамического прекурсора* определенного химического состава и *прессование* из него цилиндрических заготовок. Обычно прекурсор состоит из порошковой керамики разного фракционного состава по размерам частиц. Для успешного проведения TSMG процесса необходимо, как минимум, две фракции – крупно- и мелкозернистой.

2. *Изготовление затравок*  $\text{Sm}(\text{Gd})\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  по технологии MTG (Melt-Texture-Growth). Этот процесс ведется без затравок, так как здесь не требуется получения крупных кристаллов. Обычный размер затравки – не более 5 мм.

3. *Термообработка керамических заготовок.* Термообработка ведется по ступенчатому режиму: последовательно идут стадии перитектического плавления (при температуре 1050–1150 °C), охлаждения до начала кристаллизации Y-123, собственно кристаллизации Y-123 в интервале температур 1000–1040 и 970–980 °C со скоростью

охлаждения 0,2–1,0 °С/ч (см. рис. 4). Низкая скорость охлаждения способствует росту более качественных кристаллов.

Надо отметить, что при перитектическом плавлении плавится не вся заготовка, а только ее мелкозернистая фракция (температура плавления Y-123 сильно зависит от размера частиц). Крупнозернистая фракция до конца не плавится и позволяет сохранять каркас цилиндрической заготовки (в этом случае заготовка «держит форму»). Важную роль в этом играет материал подложки. Задача подложки – не допустить «вытекания» жидкой фазы из блока, т.е. она должна иметь плохую смачиваемость по отношению к расплаву.

В процессе кристаллизации фазы Y-123 участвует как жидкая фаза, так и крупнозернистая фракция керамики (за счет перекристаллизации).

Фронт кристаллизации идет от помещенной в центр затравки к краям заготовки. На блоке (см. рис. 3) хорошо видны слои роста, идущие от затравки к краям блока. В итоге получается однородный псевдомонокристаллический блок.

Соединение Y-123, синтезированное методом TSMG, далее подвергается насыщению кислородом при температурах от 350 до 600 °С в течение ~ 200 ч, для достижения требуемой стехиометрии.

4. *Резка заготовок* на единичные блоки определенного размера и *сортировка* по свойствам.

Обычно объемная керамика производится в виде блоков размером 20–50 × 20–50 × 10–20 мм, из которых собираются или склеиваются более крупные изделия. Вес одного блока 25–320 г, в зависимости от размера. Для удобства последующего применения цилиндрические блоки режутся и обтачиваются в параллелепипеды определенного стандартного размера.

Сортировка по свойствам обычно проводится по одному из двух показателей: величине захваченного магнитного потока и силе левитации. Последняя сильно зависит от методики измерений (силы прикладываемого внешнего магнитного поля, геометрических размеров блока и др.). Величина захваченного магнитного потока является более универсальной величиной. На рис. 5 показана трехмерная диаграмма величины захваченного магнитного потока по поверхности образца. Лучшие образцы керамики имеют значение захваченного магнитного потока при 77 К свыше 2 Тл.

*а*



*б*

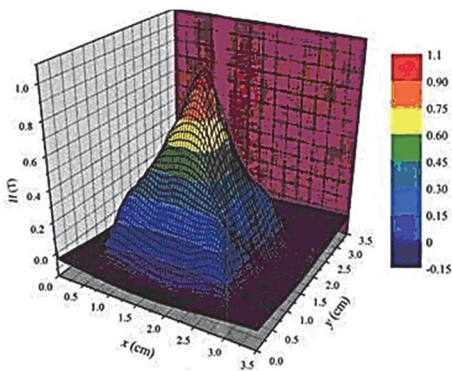


Рис. 5. Блоки Y-123, где видны слои роста кристалла и заправка, (*а*) и распределение величины захваченного магнитного потока вдоль его поверхности при магнитном поле 1,1 Тл и температуре 77 К (*б*)

Сила левитации измеряется в ньютонах. Эта та сила, с которой блок отталкивается от магнита. Хотя измерения этой величины носят весьма субъективный характер (зависят от силы магнита, его размера и формы, от формы и размера самого блока), но на практике именно эти измерения наиболее просты и удобны [3].

### 5.3. Применение объемной керамики

Главное применение объемной керамики связано с криогенными электродвигателями и транспортными системами на магнитной подвеске (Mag-Lev, т.е. магнитной левитации).

В настоящее время созданы образцы криодвигателей мощностью несколько сот киловатт с роторами, изготовленными из сверхпроводящей керамики. Более масштабное применение сверхпроводящей

керамики предполагается в системах Mag-Lev. Здесь созданы «железные дороги», где вместо рельсов уложены полосы из сильных постоянных магнитов (Fe-Nd-B). Сверхпроводящая керамика размещается снизу платформы поезда. При охлаждении керамики жидким азотом благодаря эффекту Мейсснера возникает сила левитации, которая удерживает поезд в воздухе. К настоящему времени в Японии работает железнодорожная линия от Токио до Осаки, где применен принцип левитации для скоростных поездов (скорость более 500 км/ч).

#### **5.4. Длинномерные проводники на основе «висмутовой» керамики (ВТСП-1G)**

На практике применяются два соединения «висмутовой системы»  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$  (Bi-2212) и  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  (Bi-2223). Причем второе из этих соединений используется в ~ 95–98 % случаев, а Bi-2212 лишь для отдельных, специфических, применений.

ВТСП-1G на основе фазы Bi-2223 это многожильные проводники *ленточного типа*, в которых сверхпроводящая керамика находится внутри оболочки из чистого серебра или из сплава на его основе (сокращенно Bi-2223/Ag). Поперечное сечение лент обычно составляет  $3,0\text{--}5,0 \times 0,2\text{--}0,25$  мм. Число жил от 37 до 127 (редко больше). Объемная доля сверхпроводящей керамики в них примерно составляет 30–45 %. *Серебро* применяется по двум причинам: во-первых – оно не вступает в химическую реакцию с керамикой; во-вторых – оно довольно свободно пропускает через себя кислород, что важно для правильного синтеза соединения. К сожалению, *кроме серебра, других материалов, удовлетворяющих этим двум условиям, не обнаружено*. Изготавливаются такие проводники методом «порошок в трубе».

Bi-2223 – инконгруэнтно плавящееся соединение, температура плавления примерно 850–870 °С. Оно имеет довольно большую область гомогенности, однако уровень сверхпроводящих характеристик для разных составов внутри этой области гомогенности различный. Особенностью, увеличивающей сложность изготовления таких проводников, является неустойчивость фазы Bi-2223 при разных температурах. Так, термодинамически устойчива она только в очень узком температурном диапазоне при ~ 840–850 °С, сам интервал устойчивости составляет лишь несколько градусов. При более высокой темпе-

ратуре происходит плавление, а при более низкой разложение в твердой фазе. Было установлено, что добавка оксида свинца существенно расширяет интервал устойчивости до 30–50 градусов. Кроме того, присутствие свинца существенно ускоряет синтез фазы Bi-2223. Поэтому при изготовлении проводников в керамике присутствует некоторое количество оксида свинца (~ 0,3–0,4 формульного коэффициента), и, когда говорят о соединении Bi-2223, на самом деле подразумевают, например, такой состав –  $\text{Bi}_{1,7}\text{Pb}_{0,3}\text{Sr}_{1,9}\text{Ca}_{2,0}\text{Cu}_{3,1}\text{O}_x$ . Таким образом, обязательным является наличие свинца и некоторое отклонение от стехиометрии у большинства компонентов.

При изготовлении проводников фаза Bi-2223 синтезируется в самом проводе во время термообработки (так называемый метод «in-situ»). Керамическая фаза приобретает вид плоских (толщиной 0,1–0,5 мкм) кристаллитов, текстурированных в плоскости ленты. Эти кристаллиты связаны между собой «слабыми связями» нанометрического размера. Для фазы Bi-2223 характерна очень сильная зависимость свойств от текстуры кристаллитов и от «спаянности их друг с другом». Характер таких связей и определяет уровень сверхпроводящих свойств проводника [3]. В свою очередь, качество «слабых связей» зависит от химического состава, гомогенности и плотности исходной керамики, параметров термомеханической обработки проводника.

На рис. 6 схематично показаны случаи «хорошего» и «плохого» упорядочения кристаллитов.

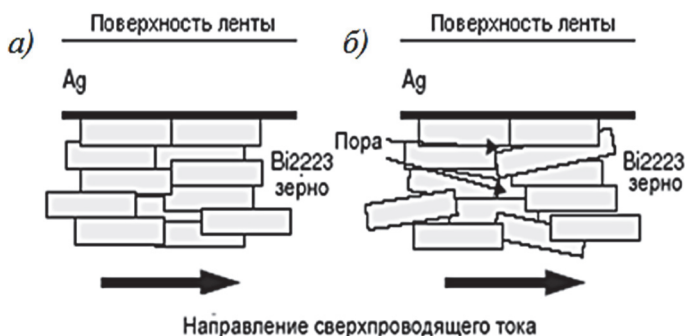


Рис. 6. Схематичное изображение кристаллитов фазы Bi-2223 в проводнике:  
а – хорошо текстурированная керамика;  
б – слабо текстурированная керамика с большой пористостью

Цель совершенствования технологии – разработка способов получения «хорошего» упорядочения кристаллитов. Микроструктура образцов с высокой пористостью керамической сердцевины проводника и с закрытой пористостью при минимальном содержании включений, полученных на фирме Sumitomo в Японии, представлена на рис. 7.

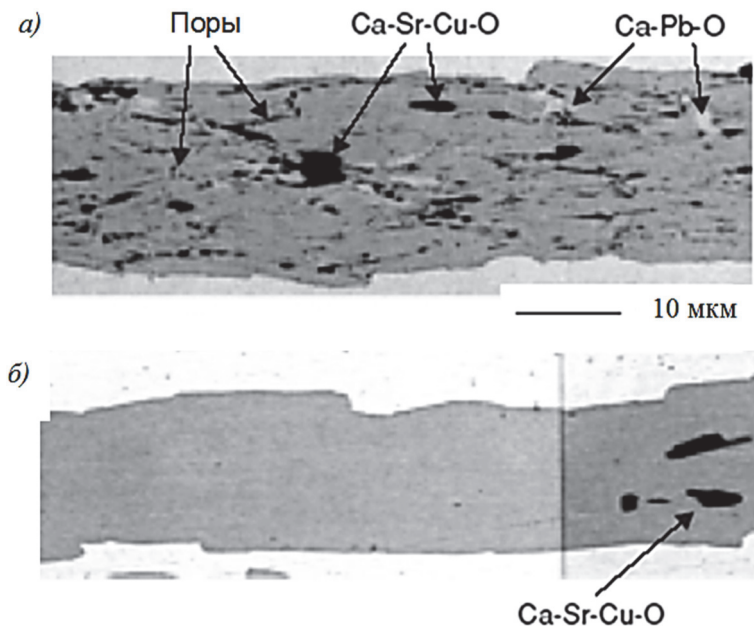


Рис. 7. Поперечное сечение одной из жил многожильного композиционного проводника Bi-2223/Ag: *a* – образец с высокой пористостью и большим количеством несверхпроводящих включений (получен в результате термообработки при атмосферном давлении); *б* – образец с закрытой пористостью и минимумом включений (получен в результате термообработки под давлением 300 атм, фирма Sumitomo, Япония)

Интересно отметить, что присутствие в прекурсоре соединения Bi-2223 нежелательно. Это было обнаружено не сразу. Сначала были предприняты попытки изготовить проводники Bi-2223/Ag методом «ex-situ», т.е. сначала изготавливалась порошковая керамика Bi-2223, которая затем засыпалась в металлическую оболочку. Но

оказалось, что спечь такую керамику внутри провода и получить сколько-нибудь однородную структуру невозможно. Однородная структура высокотекстурированной керамики достигается только при синтезе фазы Bi-2223 внутри проводника, т.е. методом «in-situ».

Надо отметить, что при контакте серебра с керамикой несколько понижается ее температура плавления и, соответственно, изменяются температурные границы интервала устойчивости сверхпроводящей фазы. Границы этого температурного интервала также могут меняться в зависимости от состава газовой среды, в которой проводится термообработка, а именно от парциального давления кислорода. Обычно термообработка проводится в газовой среде с парциальным давлением кислорода от 21 до 7 кПа. Первое из этих значений соответствует атмосферному давлению воздуха. Несмотря на удобство отжига на воздухе, чаще всего применяют газовую среду с 7–10 кПа кислорода (или 7–10 % при атмосферном давлении). Это позволяет добиваться более высоких характеристик проводников.

### **5.5. Технология изготовления проводников ВТСП-1G методом «порошок в трубе»**

Технология изготовления проводников методом «порошок в трубе» («powder-in-tube») состоит из трех основных стадий (рис. 8).

1. *Получение керамического прекурсора* – гомогенной смеси двойных и тройных оксидных соединений.

2. *Механическая обработка*, в ходе которой изготавливается многожильный ленточный провод.

3. *Термомеханическая обработка*, в ходе которой внутри провода происходит синтез сверхпроводящей фазы Bi-2223 и окончательно формируется сверхпроводник.

Рассмотрим основные стадии процесса.

1. *Приготовление исходного порошкового прекурсора*. Прекурсор состоит из смеси пяти оксидов – висмута, свинца, стронция, кальция и меди. Эти оксиды могут образовывать между собой различные промежуточные двойные, тройные и четверные оксиды. Главные требования к прекурсорам – его высокая гомогенность и высокая реакционная способность при синтезе фазы Bi-2223. Высокая гомогенность, кроме хорошей однородности смеси всех пяти компонентов, подразумевает также и малый размер частиц соединений двойных и

тройных оксидов. Среди последних особое внимание уделяется плюмбатам и купратам кальция и стронция, соответственно,  $(Ca, Sr)_2PbO_4$  и  $(Ca, Sr)_{14}Cu_{24}O_{41}$ .

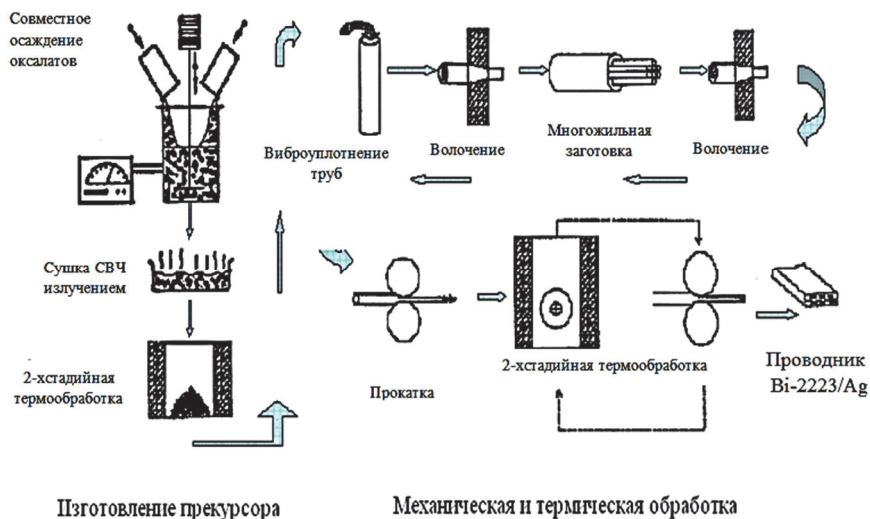


Рис. 8. Схема изготовления проводников Bi-2223/Ag методом «порошок в трубе»

С одной стороны, эти соединения являются необходимым «строительным материалом» при синтезе Bi-2223, а с другой, они, как правило, имеют сравнительно большие размеры (~ 5–10 мкм в поперечнике), а такие размеры служат препятствием для синтеза Bi-2223. Если исходные частицы купратов и плюмбатов имеют крупный размер, то синтез Bi-2223 происходит не полностью и эти соединения так и остаются примесями в сверхпроводящей керамике, причем вредными с точки зрения токонесущей способности проводников [4].

Существуют различные технологические варианты получения прекурсора. Наибольшее распространение получил метод совместного осаждения нерастворимых органических солей всех пяти компонентов с последующим пиролизом этих солей. Например, такими нерастворимыми соединениями являются оксалаты – соли щавелевой кислоты  $H_2C_2O_4$ . В случае совместного осаждения оксалатов вначале готовится смесь азотно-кислых растворов висмута, свинца,

кальция, стронция и меди (все эти азотнокислые соли хорошо растворимы в воде) с заданным соотношением катионов. При добавлении к этой смеси щавелевой кислоты образуются оксалаты, которые выпадают в осадок, и затем высушиваются с образованием высокоомогенной смеси оксалатов.

Главная проблема в том, что некоторые оксалаты частично растворимы, и поэтому соотношение основных компонентов в их смеси может отличаться от их соотношения в исходном растворе. Растворимость оксалатов в водных растворах зависит от значения рН среды (т.е. от кислотно-щелочного баланса), причем для каждого из оксалатов имеется своя зависимость растворимости от рН. При проведении осаждения стараются создать такие условия, чтобы все компоненты, насколько возможно полно, выпадали в осадок, когда растворимость всех компонентов минимальна. На практике осаждение ведется в интервале значений  $\text{pH} = 5\text{--}6$ , когда ограниченную растворимость имеют только оксалаты стронция и меди, причем с увеличением рН увеличивается растворимость оксалата меди, а с уменьшением – оксалата стронция. Полностью избежать частичной растворимости обоих этих оксалатов не удастся, поэтому получение осадка строго определенного состава является сложной проблемой.

После осаждения осадок высушивают и подвергают пиролизу. Пиролиз обычно идет в две стадии. На основной, низкотемпературной стадии (200–400 °С) происходит разложение оксалатов и образуется смесь простых и двойных оксидов. Такая смесь содержит довольно большое количество углерода (до 10 %), оставшегося после пиролиза. *Присутствие углерода* в керамике вообще *нежелательно*, а такое большое его количество просто недопустимо, так как в этом случае не будет происходить синтеза фазы Vi-2223. Поэтому проводят вторую термообработку прекурсора при температурах ~ 750–800 °С. При этой термообработке количество углерода уменьшается до долей процента, а в прекурсор образуются новые соединения – купраты, плюмбаты и соединение Vi-2212. Главная задача этой технологии – подбор таких параметров процесса, при которых размер кристаллитов купратов и плюмбатов получается минимальным (~ 1–5 мкм).

Часто готовый порошковый прекурсор прессуется в стержни, которые помещаются в металлическую оболочку. Это делается для большей технологичности следующей стадии технологического процесса – механической обработки проводников.

2. *Механическая обработка композита металл – керамика.* Высокотемпературный сверхпроводник – это недеформируемая керамика. Для того чтобы изготовить его в виде гибкого длинномерного проводника, необходима металлическая оболочка. Главная задача механической обработки проводника заключается в получении провода с максимально возможной плотной керамикой, причем керамическая сердцевина должна быть однородна по всей длине проводника. Дополнительным условием является получение гладкой поверхности раздела серебро – керамика, так как было установлено, что такая граница раздела способствует улучшению сверхпроводящих свойств.

Эта стадия процесса начинается с заполнения порошковым или спрессованным прекурсором металлической оболочки. Далее следует волочение композиционного моножильного проводника, резка его на мерные части и сборка многожильной заготовки. Обычно сборка содержит 55, 84 или 121 жилу.

Надо отметить, что металлическая оболочка моножилы, как правило, состоит из чистого серебра, а материал оболочки многожильной сборки – из сплава на основе серебра. Чаще всего используются сплавы серебра с магнием и медью, причем содержание легирующих примесей невелико  $\sim 1$  ат. % и менее. Главная причина использования сплавов – их большая механическая прочность и твердость по сравнению с чистым серебром. Большая прочность сплавов позволяет добиваться большей плотности керамики внутри проводника и препятствует нарушению целостности металлической оболочки композита, что характерно при применении мягкого чистого серебра. Кроме того, при практическом применении проводников в технике, при изготовлении различных устройств, провода подвергаются различным воздействиям (натяжению, кручению, изгибу). Это приводит к растрескиванию керамики в сердцевине композита и, соответственно, ухудшению его сверхпроводящих свойств. Использование в качестве оболочки более твердых сплавов существенно улучшает эксплуатационные характеристики данного материала.

Многожильную заготовку подвергают экструзии, волочению и, в заключение, плоской прокатке. Волочение обычно ведется с небольшими степенями деформации за проход ( $\sim 10$  %), что требует большого числа проходов и, следовательно, значительно увеличивает трудоемкость процесса. Однако только небольшие деформации способны обеспечить необходимое качество проводника. Плотность керамики после окончания волочения  $\sim 4,0\text{--}4,5$  кг/см<sup>3</sup> (при теоретической плотности керамики  $6,3$  кг/см<sup>3</sup>).

Как уже упоминалось, проводники Bi-2223/Ag обычно изготавливаются в виде лент. Это связано с чрезвычайно большой зависимостью сверхпроводящих характеристик проводника от степени металлографической текстурированности керамики. Только высокотекстурированная керамика обладает значительной токонесущей способностью. Кристаллиты фазы Bi-2223 представляют собой тонкие пластины, ориентированные в кристаллографической плоскости *ab*. Необходимую взаимную ориентацию этих кристаллитов (металлографическую текстурированность) и их хорошую спаянность друг с другом можно получить только в проводниках ленточного типа. К сожалению, ленточные проводники гораздо менее удобны для практического применения, чем провода с круглым поперечным сечением, но попытки изготовить такие проводники пока оказались неудачными – их токонесущая способность была более чем на порядок ниже, чем у проводников ленточного типа.

Для получения хорошей границы серебро – керамика и более высокой плотности керамики прокатку можно проводить по двум различным режимам: либо с малыми деформациями за проход (5–10 %), либо, наоборот, с очень большими (50 % и более). Последнее означает, что прокатку проводника в ленту проводят за 2–3 прохода. Этот факт был установлен опытным путем. При степенях деформации за проход более десяти при накопленной деформации менее 50 %, геометрия проводника получалась плохой – наблюдалась так называемая «сосисочность» на границе раздела серебро – керамика, т.е. поперечное сечение жил получалось неоднородным по длине.

После плоской прокатки получается композиционный ленточный, так называемый «сырой» проводник толщиной 0,25–0,30 мм (рис. 9). Коэффициент заполнения по керамике в нем обычно составляет 30–45 % (объемных), что соответствует 20–30 % (весовых).



Рис. 9. Поперечное сечение 61-жильного проводника перед термообработкой

3. *Термомеханическая обработка.* ТМО состоит из нескольких циклов спекания (как правило, два, редко три) с промежуточной деформацией между ними. Синтез  $\text{Bi-2223}$  происходит внутри провода на *начальной стадии* отжига, обычно это 30–50 ч при температуре 830 °С. При этом, помимо  $\text{Bi-2223}$ , могут образовываться или сохраняться остатки и других фаз:  $\text{Bi-2212}$ , плумбаты и купраты. После 1-го отжига проводят промежуточную деформацию (плоскую прокатку), которая необходима для создания хорошей текстуры сверхпроводящей фазы и для закрытия пор, образовавшихся в керамической сердцевине во время синтеза  $\text{Bi-2223}$ . Далее проводится длительный, как правило, многостадийный отжиг с целью завершения синтеза и спекания сверхпроводящей фазы. Схема термообработки показана на рис. 10.

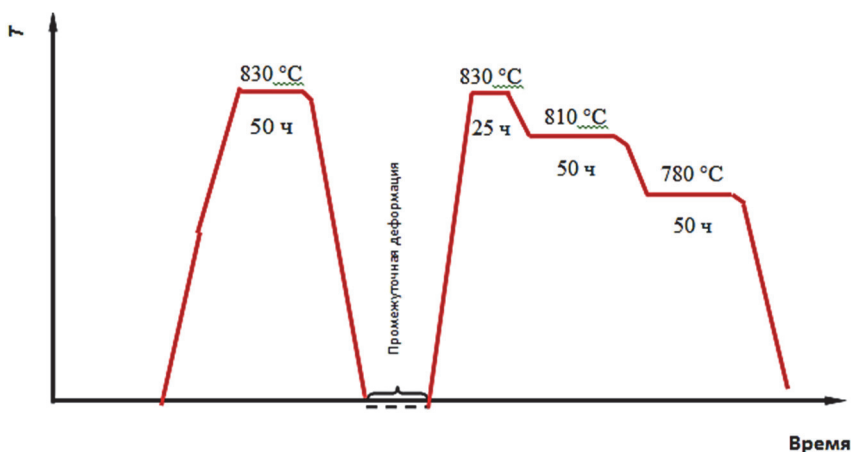


Рис. 10. Схема термообработки проводников  $\text{Bi-2223/Ag}$  [4]

Следует особо отметить, что фаза  $\text{Bi-2223}$  имеет область гомогенности, и ее химические (температура разложения, кинетика роста) и физические (токонесущая способность,  $T_c$ ) свойства в большой степени зависят от ее химического состава. Соответственно, и параметры термообработки также в значительной степени определяются химическим составом, и для каждого состава требуется соответствующая оптимизация технологических режимов. Величина критического тока зависит от количества несверхпроводящих фаз, а также

от спаянности кристаллитов фазы Bi-2223 друг с другом, поэтому оптимизация параметров термообработки имеет важнейшее значение для достижения высоких свойств.

Особенностью фазы Bi-2223, в отличие от остальных сверхпроводящих соединений, является ее стабильность по отношению к содержанию кислорода. Так, если фазу Y-123 необходимо «накислять» после синтеза, и оптимальное содержание кислорода в ней соответствует формульному коэффициенту 6,94 (вместо 6,5, как требуется по стехиометрическому соотношению), то фазу Bi-2223 нет никакой необходимости подвергать дополнительной обработке в кислороде.

ВТСП керамика даже после многочасового спекания обладает высокой пористостью (не менее 25 %). Такая пористость препятствует хорошему контакту кристаллитов Bi-2223 друг с другом и, следовательно, ограничивает величину критического тока. Для уменьшения пористости в последнее время применяют термообработку в газовой среде под высоким давлением (до 300 атм.). В ходе термообработки под таким давлением керамика испытывает как бы дополнительное осаживание, ее плотность увеличивается, а пористость уменьшается (до ~ 15 %). В результате значение критического тока в проводнике может увеличиться в ~ 2 раза (со 100 до 200 А при 77 К, при поперечном сечении ленты 0,25 x 4,0 мм<sup>2</sup>). Газовая среда, применяемая при таких термообработках, – смесь кислород – аргон (или азот). Причем важным параметром является строго определенное и постоянное парциальное давление кислорода во время реакции. Обычно оно составляет 7,5–9 кПа. Если термообработка ведется при давлении 100 атм., то содержание кислорода в смеси 0,075–0,09 %, а если 300 атм. – то 0,025–0,03 %. Проведение таких термообработок требует довольно сложного оборудования, что сказывается на стоимости конечного продукта. Поэтому сейчас в мире распространено два типа таких проводников – со значениями критического тока ~ 100–120 и 160–200 А. Первые из них получают по относительно простой технологии, в которой термообработка проводится только при атмосферном давлении.

Типичными дефектами длинномерных композиционных сверхпроводников являются вздутия оболочки во время термообработки (так называемый «bubbling») и мелкоочаговые нарушения целостности оболочки, зачастую с выходом керамики на поверхность

(свищи). Вспухание оболочки связано с наличием внутри проводника следов влаги и углерода. При нагреве из них, соответственно, образуется пар и углекислый газ. Так как серебряная оболочка пропускает через себя только кислород, то, стремясь выйти наружу, эти газы образуют очаги вспухания. Наличие подобных дефектов заметно снижает значения критического тока по длине проводника, устранение их является важной технологической задачей. Применение термообработки при высоком давлении может практически полностью устранить вспухание оболочки.

На рис. 11 показаны полевые зависимости лучших в мире (на сегодняшний день) проводников фирмы Sumitomo (Япония). Поперечное сечение проводников составляет  $0,25 \times 4,0 \text{ мм}^2$ . Критический ток при 77 К в собственном магнитном поле не превышает 200 А, а снижение температуры измерений до 4,2 К приводит к увеличению критического тока почти в  $\sim 7$  раз.

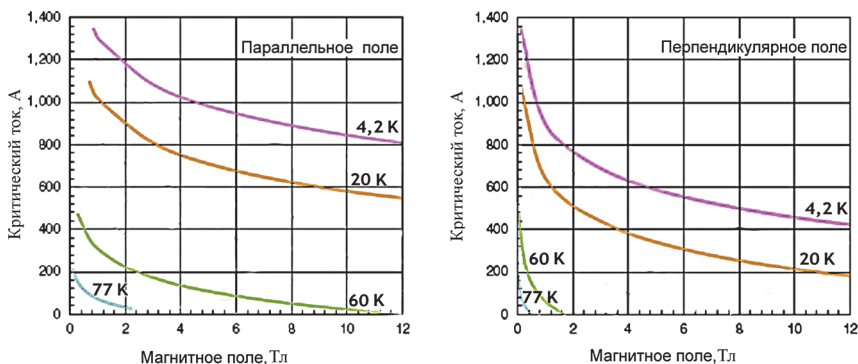


Рис. 11. Полевые зависимости критического тока лучших проводников Bi-2223/Ag (фирма Sumitomo, Япония)

Для полевых зависимостей характерна ярко выраженная *анизотропия свойств* – при направлении поля, перпендикулярном плоскости ленты, критический ток деградирует гораздо быстрее, чем при параллельном. Характерной особенностью (и главным недостатком) этих проводников при температуре 77 К является значительная деградация их токонесущей способности при повышении магнитного поля. Это ограничивает их практическое применение в технике. В последние 10–15 лет большую важность приобрели характеристики

проводников в температурном интервале 20–30 К. Достичь этих температур позволяют относительно дешевые устройства – «кулеры», в которых охлаждение ведется парами гелия. Именно этот температурный диапазон, наряду с «азотным» (64–77 К) является основным для применения ВТСП-1G на практике.

## 5.6. Применение ВТСП-1G

Практическое использование сверхпроводников долгое время сдерживалось из-за трех основных факторов: низких температур сверхпроводящего перехода, существования критического магнитного поля и критического тока. Если в криоэлектронике ВТСП успешно применялись уже в 1987 г. (магнитные экраны, различные тонкопленочные приемники СВЧ-излучения, работающие при 77 К), то использование ВТСП в энергетике – дело будущего.

Еще в 1999 г. на 3-й Международной конференции по физико-техническим проблемам электротехнических материалов и компонентов (г. Москва) сообщалось, что в результате комплекса проведенных исследований и разработок во ВНИИНМ разработаны процессы получения одно- и многожильных проводников на основе Bi-2212 и Bi-2223, а также массивных изделий на основе Y-Ba-Cu-O. Выпускались композиционные ВТСП с длиной единичного куска до 250 м и критическим током до 45 А (77 К, 0 Тл). Достигнутый уровень конструктивной плотности тока на таких проводниках составил около 6 кА/см<sup>2</sup> (77 К, 0 Тл), что позволило тогда приступить к изготовлению изделий криогенной электротехники.

В то время в сотрудничестве с МАИ, РНС «Курчатовский институт», ИФВЭ, НИИ электромашин были изготовлены и успешно испытаны первые образцы криодвигателей, тоководов и магнитных катушек на основе ВТСП проводников.

Для применения в электронной технике многими научными группами в мире ведутся работы по использованию ВТСП тонких пленок, получаемых различными методами. Например, изучаются подходы к расчету и изготовлению фильтров с квазисосредоточенными и сосредоточенными параметрами и малыми габаритами на частотах 500–2000 МГц, ВТСП материалы с температурным коэффициентом сопротивления близким к нулю для изготовления прецизионных низкотемпературных резисторов и др.

*Сверхпроводящие магниты.* С помощью обычного электромагнита, представляющего собой катушку из медного провода, размещенную на железном сердечнике, можно создавать поля до 2 Тл, причем медные провода выдерживают плотность тока до 400 А/см<sup>2</sup>. Сверхпроводники позволяют отказаться от железного сердечника за счет увеличения плотности тока до 100000 А/см<sup>2</sup>. Объемные образцы иттрий – барий – оксид меди выдерживают плотность тока до 4000 А/см<sup>2</sup> при 77 К в поле 1 Тл, а в отсутствии магнитного поля до 17000 А/см<sup>2</sup>.

*Генераторы и линии электропередач.* Сверхпроводящие магниты могут повысить КПД генераторов большой мощности до 99,5 %, хотя у обычных генераторов он достигает 98,6 %. Поскольку ежегодная экономия топлива составит 1 %, то экономически рентабельными сверхпроводниковые линии электропередач могут стать только при передаче по ним большого количества энергии.

*Аккумуляция электроэнергии.* Сверхпроводящие накопители энергии с охлаждением жидким азотом обошлись бы на 3 % дешевле, чем обычные, а общие капитальные затраты уменьшились бы еще на 5 %.

*Поезда на магнитной подушке.* Наиболее перспективным является применение сверхпроводников для скоростных поездов. Основные затраты при этом приходятся на сооружение железнодорожных путей: так дорога длиной 500 км обойдется в 1,5–4,5 млрд дол. Стоимость же самих поездов составит не более 10 % от общей суммы затрат, а система охлаждения всего 1 %.

*Сверхнизкие температуры* до 10<sup>-6</sup> К достигнуты в магнитных холодильниках при использовании магнитоэлектрического эффекта. Такие системы важны для космических и оборонных программ.

*Компьютеры и сверхпроводники.* В будущем может быть создан суперкомпьютер на ВТСП с быстродействием в 1000 раз большим, чем у компьютеров, проектируемых в настоящее время. Время переключения на переходах Джозефсона (представляющих собой два сверхпроводника, разделенных тонким слоем диэлектрика) составит не более 10<sup>-13</sup> с для материала с  $T_c = 10$  К и 10<sup>-14</sup> с для материала с  $T_c = 100$  К.

## 6. ДЛИННОМЕРНЫЕ ЛЕНТОЧНЫЕ ПРОВОДНИКИ С ТОНКИМИ ПЛЕНКАМИ Y-123 (ВТСП-2G)

Разработка этих проводников велась практически сразу после открытия высокотемпературной сверхпроводимости, однако на первых порах заметных успехов достигнуто не было. Лишь в 2002–04 гг. произошел технологический прорыв, и в различных организациях по всему миру стали появляться технологии изготовления длинномерных проводников с приемлемыми свойствами.

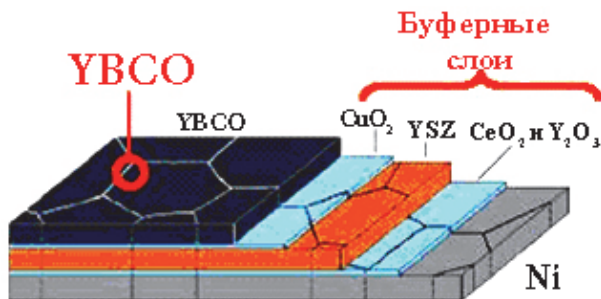
В настоящее время, несмотря на еще недостаточно совершенные технологии, сверхпроводящие свойства ВТСП-2G превышают аналогичные показатели ВТСП-1G. Пока еще ВТСП-2G остаются дорогими в производстве и их широкомасштабный выпуск не налажен, но по прогнозам, вскоре именно ВТСП-2G станет наиболее перспективным для применения типом сверхпроводников.

### 6.1. Особенности конструкции

ВТСП-2G представляют собой гибкие металлические ленты с нанесенным на них тонким слоем сверхпроводящей керамики Y-123 или R-123 (чаще всего Dy-123, Ho-123, Sm-123, Gd-123). Особенностью этих сверхпроводящих соединений является сильная анизотропия физических свойств и, главное, их токонесущей способности. Высоких значений плотности критического тока (до  $5 \text{ MA/cm}^2$  при  $77 \text{ K}$ ) можно достичь только при пропускании его в направлении кристаллографической плоскости  $ab$ . Поэтому для того чтобы добиться высокой токонесущей способности, сверхпроводящее покрытие должно иметь острую текстуру, т.е. зерна керамики должны лежать на металлической ленте именно плоскостью  $ab$ . Кроме того, отдельные кристаллиты должны иметь хорошую спайку друг с другом для снижения потерь на межзеренных границах. Толщина слоя ВТСП невелика (обычно  $\sim 1 \text{ мкм}$ ). Это достаточно для достижения значений критического тока проводника в несколько сотен ампер.

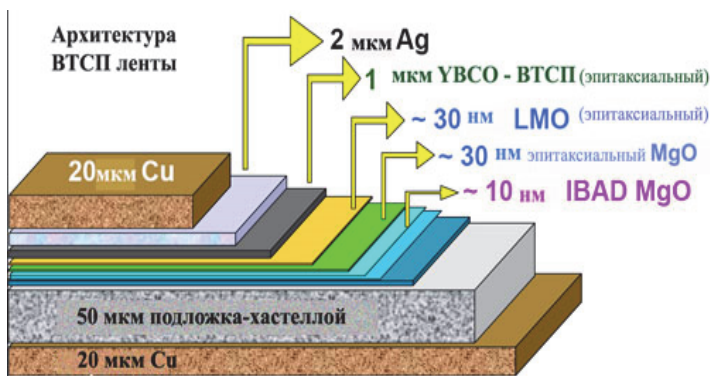
Главной трудностью технологии ВТСП 2-го поколения является именно создание острой текстуры в керамическом покрытии. Для получения тонких пленок ВТСП используются технологии эпитаксиального роста – либо химического осаждения (из жидкой или па-

ровой фазы), либо напыления в вакууме. При эпитаксиальной технологии необходимым условием является наличие подложки с такой же острой текстурой и с кристаллографическими параметрами максимально близкими к соединению Y-123.



Текстурированная Ni подложка

a



б

Рис. 12. Примеры различной «архитектуры» ВТСП-2G:  
 а – проводник на основе текстурированной подложки из Ni-W сплава (защитный и шунтирующий металлические слои не показаны);  
 б – проводник на основе бестекстурной подложки из сплава хастеллой<sup>1</sup>

<sup>1</sup> В состав сплавов «Хастеллой», как правило, входит молибден, также могут присутствовать хром, железо, углерод. В качестве легирующих добавок применяются кобальт, медь, марганец, титан, цирконий, алюминий, вольфрам, ванадий и ниобий.

Кроме того, керамический слой не должен растрескиваться при термообработке на стадии изготовления и при многократном термоциклировании в процессе эксплуатации. Это означает, что металлический носитель должен иметь значение коэффициента термического расширения, близкое к значению КТР сверхпроводника.

Поскольку металлического носителя с требуемыми параметрам не существует, то между металлическим носителем и слоем ВТСП наносят слои других химических соединений – так называемых «буферов». Эти слои должны иметь кристаллографические параметры, близкие как к металлическому носителю, так и к ВТСП соединению и, кроме того, иметь достаточную химическую стойкость, т.е. не вступать в реакцию с ВТСП соединением при термообработке (при 800–900 °С) и надежно препятствовать реакции ВТСП с металлическим носителем. Здесь стоит отметить чрезвычайно высокую агрессивность ВТСП соединений при высоких температурах, поэтому лишь немногие вещества являются инертными по отношению к ним.

В связи с вышесказанным архитектура ВТСП-2G является достаточно сложной и выглядит так: металлическая лента толщиной ~ 50–70 мкм, на ней нанесены несколько (как правило, 2 или 3) буферных слоя толщиной в несколько десятков нанометров каждый, затем слой ВТСП (~ 1–3 мкм), который сверху покрыт защитным слоем серебра (1–2 мкм) и шунтирующим слоем меди (50–100 мкм) (рис. 12). Общая толщина лент сейчас обычно составляет ~ 0,1–0,2 мм [2].

## 6.2. Технологии получения

Существуют два основных технологических подхода к изготовлению ВТСП проводников – методом напыления слоев в вакууме и химического осаждения (из растворов или из паров) [1].

Напыление в вакууме может производиться с помощью лазера (метод PLD – Pulsed Laser Deposition) или электронного луча (Electron-beam Deposition). Причем нанесение ВТСП слоя должно происходить методом *абляции*, т.е. переноситься от мишени к подложке и осесть на ней должны молекулы или кластеры соединения Y-123, а не отдельные атомы.

При химическом осаждении существуют варианты: метод газотранспортных реакций (MOCVD – Metal Organic Chemical Vapour

Deposition) и метод нанесения тонкого слоя жидкости с последующим пиролизом – MOD (Metal Organic Deposition). В качестве жидких реагентов, как правило, используются металлоорганические соединения – фторацетаты соответствующих элементов. Эти реагенты являются весьма дорогостоящими и ядовитыми. Работа с ними должна вестись в герметичных камерах.

Необходимое требование к верхнему буферному слою – наличие в нем острой текстуры и параметров кристаллической решетки, максимально близких к параметрам ВТСП соединения. Для достижения острой текстуры буферных слоев возможны также два варианта технологии. При одном требуемая текстура задается уже в металлической ленте – подложке, на которую эпитаксиально наносятся буферные слои. При этом предполагается, что текстура буферных слоев будет не хуже, чем у подложки. Во втором варианте металлическая лента – подложка вообще не имеет текстуры, но буферные слои наносятся текстурированные, с помощью специального оборудования, о чем будет рассказано дальше.

Часто встречаются смешанные технологии – например, буферные слои наносятся напылением, а ВТСП слой – химическим путем. Основные возможные варианты технологических схем производства ВТСП-2G показаны на рис. 13.

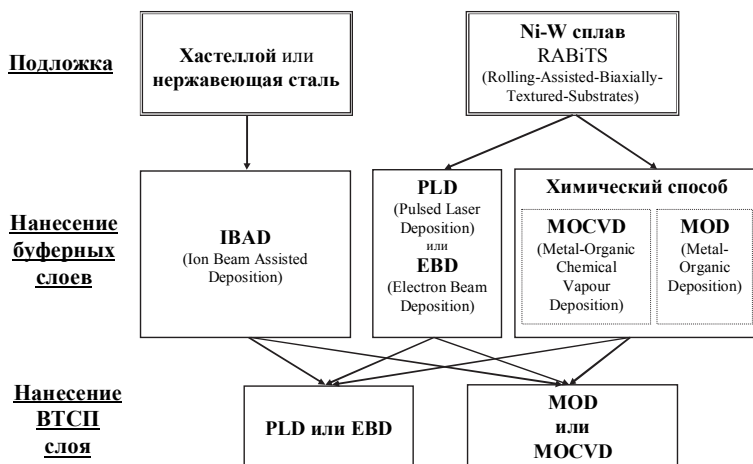


Рис. 13. Возможные варианты технологических схем изготовления ВТСП 2-го поколения

### 6.3. Схемы нанесения слоев

Рассмотрим наиболее широко распространенные схемы нанесения слоев.

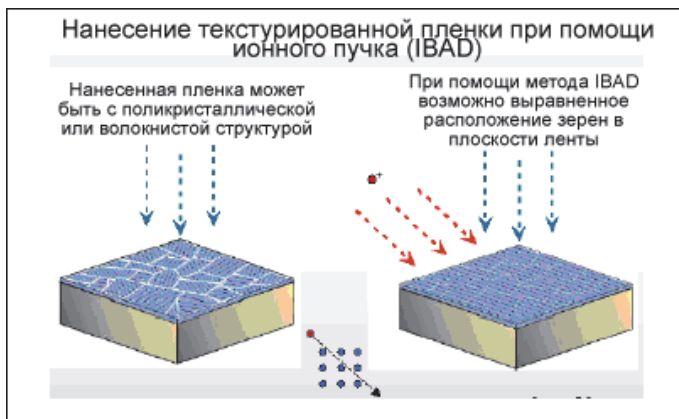
**IBAD + PLD.** На нетекстурированную металлическую ленту (сплав типа хастеллой или нержавеющая сталь) наносится текстурированный буферный слой, чаще всего  $\text{MgO}$ , реже  $\text{ZrO}_2 + \text{Y}_2\text{O}_3$  (YSZ) или  $\text{CeO}_2$ . Необходимая текстура получается с помощью бомбардировки подложки пучком ионов аргона, направленных к ней под строго определенным углом. Например, для  $\text{MgO}$ , который имеет кубическую кристаллографическую ячейку с параметром  $a = 4,22 \text{ \AA}$ , этот угол составляет  $25\text{--}30^\circ$  ( $4,22 \times \sin(90 - 25^\circ) = 3,83$ ), что соответствует параметрам ВТСП соединения. Этот процесс получил название «ion-beam assisted deposition» (*IBAD*) (рис. 14). Толщина буферного слоя  $\sim 10$  нм. При такой толщине любые дефекты поверхности металлической ленты будут отрицательным образом сказываться на качестве проводника. Поэтому к ленте предъявляются очень высокие требования по шероховатости поверхности: она не должна превышать 3 нм. Для получения такой чистоты поверхности ленту предварительно полируют, подвергают ионному травлению и используют другие подобные методы.

Далее на текстурированную основу методом простого лазерного напыления наносится еще один «поверхностный» слой  $\text{MgO}$  (или  $\text{CeO}_2$ ), служащий для «сглаживания» неровностей поверхности, образующихся при бомбардировке ионами.

Напыление буферных и ВТСП слоев ведется в режиме «на проход», причем движущаяся лента должна подогреваться (до  $\sim 400\text{--}700$  °С при напылении буферных слоев, и до  $\sim 800\text{--}900$  °С при напылении ВТСП слоя).

Поверх буферного слоя напыляют один или несколько слоев Y-123 (или R-123). Здесь главная задача – нанести качественный слой с острой текстурой и спаянностью кристаллитов ВТСП фазы друг с другом. Толщина одного слоя составляет  $\sim 0,5\text{--}1$  мкм. Нанесение нескольких слоев ВТСП позволяет повысить токонесущие свойства проводников. Однако на практике каждый следующий слой получается несколько хуже предыдущего, поэтому токонесущая способность возрастает непропорционально толщине ВТСП слоя. Кроме

того, надо учитывать, что нанесение Y-123 – процесс довольно медленный и дорогостоящий, и при сегодняшнем состоянии технологии, так как велик процент брака. Поэтому существует некоторый оптимум числа слоев. Обычно длинномерные проводники изготавливаются с одним или двумя слоями ВТСП соединения, но для изготовления специальных рекордных образцов могут наносить до семи слоев, а в единичных случаях их количество доходит до двенадцати.



*a*



*б*

Рис. 14. Схема метода IBAD – ion-beam assisted deposition (*a*); выросшие на подложке кристаллы MgO (*б*), виден небольшой угол (около 15 °) между ними и подложкой

Недостатками такой технологии являются:

- сложность аппаратуры (ионная пушка в вакуумной камере);
- трудность точного поддержания угла падения ионов (в пределах  $5^\circ$ ) на движущуюся металлическую ленту в течение довольно долгого времени (десятки часов);
- малая скорость процесса так, как только при медленном напылении достигается необходимая острота текстуры.

Кроме того, для того, чтобы при напылении шел процесс именно абляции, необходим специальный лазер с короткой длиной волны излучения ( $\sim 0,2\text{--}0,4$  мкм). Такие лазеры довольно сложны и дороги.

**ISD + EBD.** Эта технология схожа со схемой IBAD + PLD (рис. 15). В основе находится исходная металлическая лента – сплав типа хастеллой. Первый буферный слой наносится методом электронно-лучевого напыления, материалы – такие же, как и для IBAD + PLD. Текстура достигается благодаря определенному углу наклона подложки к потоку паров буферного соединения: метод *ISD*– *inclined-substrate deposition*. Далее, методом обычного EBD наносятся верхний буферный слой и слой ВТСП.

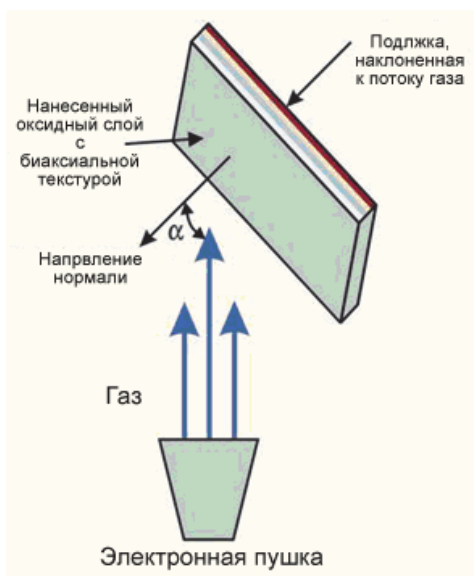


Рис. 15. Схема метода ISD (inclined-substrate deposition)

**RABiTS + PLD** (RABiTS – Rolling Assistant Biaxially Textured Substrates). Здесь требуемая текстура задается с самого начала уже в металлической ленте, на которую затем методом PLD наносят эпитаксиальные слои буферов для ВТСП. Главная сложность – получить металлическую ленту с очень хорошей текстурой. Поиски еще до конца не закончены, но сейчас применяют сплав Ni–5–7 % ат. W (или 14–21 % вес.), реже Ni–2 % ат. W–10 % ат. Cr и др. [5].

Ленту получают многократной плоской прокаткой, без промежуточных отжигов и с очень высокой суммарной степенью деформации (99 %), затем проводят текстурирующий отжиг. После такого отжига в ленте должны вырасти кристаллы никеля (кубическая кристаллическая решетка с параметром  $a = 3,52 \text{ \AA}$ ), ориентированные строго в плоскости ленты (100 % биаксиальная текстура). Главная трудность текстурирующего отжига состоит в том, что требуемую однородную текстуру можно получить только при очень быстром нагреве ленты (за несколько секунд) в температурном интервале, при котором начинается первичная кристаллизация, т.е. 700–1250 °С. Вакуумная печь должна позволять отжигать ленту в режиме «на проход». Обычно текстурирующий отжиг проводят при температуре 1150–1250 °С в течение нескольких минут в вакууме (не хуже  $10^{-6}$  мм рт. ст.) или в восстановительной среде аргон – водород.

Особое внимание уделяется получению минимальной шероховатости ленты. Холодную прокатку ведут в валках с чистотой поверхности не хуже 11 класса. После текстурирующего отжига ленту подвергают электрохимической полировке или ионному травлению. Шероховатость поверхности готовой ленты должна быть ~ 3–7 нм.

Велики требования и по химической чистоте поверхности ленты. Наличие любых примесей, особенно оксида никеля, препятствует правильному эпитаксиальному росту буферного слоя. Критическим уже является наличие на поверхности даже монослоя атомов кислорода. Для его окончательного удаления, непосредственно перед напылением первого буферного слоя, ленты отжигают в восстановительной атмосфере (аргон – водород).

Буферные и ВТСП слои напыляют методом лазерной абляции (PLD). Толщины буферных слоев обычно 50–100 нм. Поскольку кристаллографические параметры ленты сильно отличаются от параметров ВТСП соединения, то буферные слои подбирают таким об-

разом, чтобы постепенно эти параметры сблизить. Например, сначала наносится слой  $ZrO_2$ , стабилизированного 10 %  $Y_2O_3$ , с параметром решетки 3,65 Å. В качестве верхнего буферного слоя лучше всего подходит  $CeO_2$ , параметр решетки которого практически точно соответствует параметрам соединения Y-123.

Работы по поиску материалов буферных слоев еще далеко не завершены. Цель исследований – уменьшение числа буферных слоев, в идеале до одного. Например, недавно было предложено такое соединение –  $La_2Zr_2O_7$ . Применение однослойного буфера должно существенно сказаться на производительности и себестоимости процесса.

Для технологии RABiTS лимитирующей стадией процесса является текстурирующий отжиг, из-за малой линейной скорости подачи ленты. Поэтому производительность стараются увеличить путем отжига широкой ленты (например, 60 мм). Такую ленту затем режут на полосы шириной 10 или 4 мм (стандартная толщина проводников ВТСП-2G) либо сразу после текстурирующего отжига, либо по завершению напыления ВТСП слоя.

**RABiTS + MOCVD.** Технология получения ленты-подложки – такая же, как в предыдущем варианте, но буферные и ВТСП слои наносят химическим путем (рис. 16). Для нанесения буферных слоев (оксиды циркония, иттрия и церия) могут использовать ацетил – ацетон ( $CH_3 - CO - CH_2 - CO - CH_3$ ) или любой аналогичный растворитель, а для нанесения ВТСП слоя применяют трифторацетаты (TFA) иттрия, бария и меди, т.е. соли трифторуксусной кислоты ( $CF_3 - COOH$ ). Пары металлорганики увлекаются потоком газа (для улучшения испаряемости органики раствор могут подогревать) и переносятся в реакционную камеру, где находится ленточная подложка, например намотанная на цилиндрический держатель (рис. 17). Подложка подогревается до температуры ~ 300–400 °С. При контакте паров металлорганики с нагретой подложкой они частично разлагаются, при этом на подложке остаются оксиды металлов (иттрия, бария, меди), а органический растворитель улетает и выводится из реакционной камеры. После окончания нанесения смеси оксидов необходимо провести отжиг для синтеза фазы Y-123.

Этот метод довольно производителен и позволяет получать однородные покрытия. К недостаткам относится высокая стоимость реактивов (трифторацетатов), их ядовитость и химическая агрессив-

ность. Ядовиты и агрессивны также и продукты разложения органики. Это заставляет предъявлять высокие требования по охране окружающей среды и по безопасности рабочего персонала.

Разновидностью этого метода является *RABITS + PLD + MOCVD*, когда буферные слои наносят лазерным (или электронно-лучевым) напылением в вакууме.

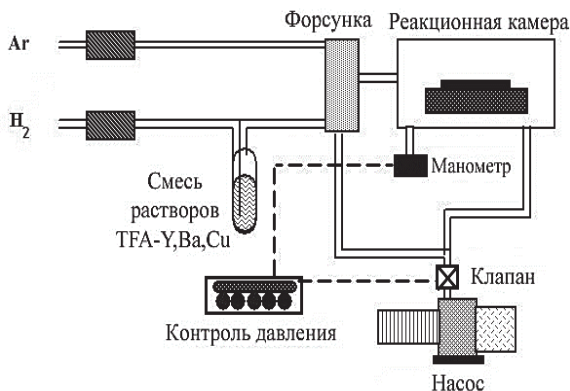


Рис. 16. Схема метода MOCVD (Metal Organic Chemical Vapour Deposition)

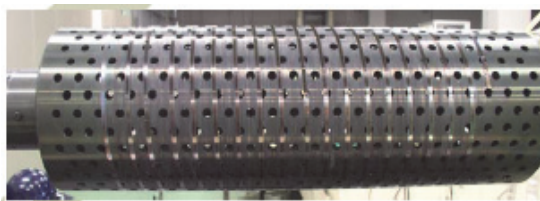


Рис. 17. Держатель длинномерной ленты – подложки для процесса MOCVD

Еще одной разновидностью метода MOCVD является MOD, в котором жидкая органика наносится на ленту-подложку путем смачивания (или распыления аэрозоля). Далее лента поступает в горячую зону (при  $\sim 400\text{--}600\text{ }^\circ\text{C}$ ), где происходит пиролиз органики. На ленте также остается тонкий слой смеси Y, Ba, Cu, из которых затем синтезируется сверхпроводящая фаза.

В перечисленных выше способах слой соединения Y-123 (R-123) сразу после нанесения еще не является сверхпроводником. Как ука-

зывалось выше, эти соединения обладают большой областью гомогенности по кислороду и после напыления (или разложения металлорганики) коэффициент кислорода, соответствующий формуле соединения, равен  $\sim 6,5$ , в то время как наилучшие сверхпроводящие свойства достигаются при коэффициенте  $6,94$ . Насыщение керамики кислородом, которое необходимо провести, проходит в тонких пленках в течение  $5-15$  мин при  $\sim 700$  °С. Обычно для этого процесса используют проходные печи, иногда его проводят в отдельных реакционных камерах. Слой керамики ( $\sim 1-2$  мкм Y-123) чрезвычайно нестоек к парам воды, содержащимся в воздухе, его разложение может произойти за несколько десятков минут на воздухе, например при переноске его из камеры в камеру. Для того чтобы это предотвратить его покрывают *тонким защитным слоем серебра* толщиной  $\sim 1-2$  мкм. В ходе последующей операции насыщения кислородом, серебро не реагирует с ВТСП соединением, не окисляется само, и в то же время, свободно пропускает кислород. Обычно серебро наносят методом термического испарения.

На конечных стадиях процесса ленту покрывают *шунтирующим слоем меди* толщиной  $0,05-0,10$  мкм и могут (по желанию потребителя) разрезать на более узкие ленты с помощью роликовых ножниц. Стандартными размерами ширины лент для ВТСП-2G является  $1$  см и  $4-4,4$  мм.

#### 6.4. Свойства

Главной технической характеристикой ВТСП-2G проводников является их токнесущая способность при  $77$  К,  $0$  Тл, приведенная к  $1$  см ширины ленты. В настоящее время рекорд критического тока для короткого образца ( $7$  см) принадлежит американской фирме Super Power и составляет около  $1100$  А. Критические токи лучших длинномерных лент (это десятки метров) в  $2-2,5$  раза хуже, а лент массового производства – в  $3-4$  раза хуже, чем образцов, и составляют  $\sim 180-250$  А при ширине  $1$  см.

Главным достоинством ВТСП-2G по сравнению с ВТСП-1G является лучшая стойкость их сверхпроводящих свойств в магнитном поле в диапазоне температур  $64-77$  К (рис. 18). При  $77$  К в поле  $1$  Тл критический ток падает в  $\sim 3$  раза, а в поле  $2$  Тл – в  $5-6$  раз, а в ВТСП-1 он пропадает уже в поле  $0,5$  Тл. С понижением температуры

стойкость свойств в магнитном поле существенно возрастает. Уже при 64 К, что соответствует температуре кипения жидкого азота при низком давлении, критический ток превышает 100 А (при ширине 1 см) даже в поле 6 Тл.

В интервале 20–30 К (в области применения криокулеров) и при 4,2 К значения критического тока у обоих типов ВТСП проводников близки. Однако конструктивная плотность критического тока у проводников 2G примерно в 2 раза выше за счет меньшей толщины ленточного проводника (табл. 2). Поэтому именно проводники ВТСП-2G особенно перспективны для использования в высокополевых магнитах, где наибольшее значение имеет именно конструктивная плотность тока. Для применения в таких магнитах ВТСП-2G более удобны, чем ВТСП-1G еще и благодаря своей более высокой прочности, так как они изготовлены на основе никель-вольфрамового сплава или нержавеющей стали, а не из сплавов на основе серебра.

Для изготовления таких магнитов (точнее – катушек-вставок в высокополевые магниты) в сверхпроводящий слой ВТСП-2G вводят допирующие соединения, например цирконат стронция, титанат бария и др. Эти добавки служат дополнительными центрами пиннинга (по аналогии с объемной керамикой Y-123) и, таким образом, улучшают токнесущую способность в сильных магнитных полях. Лучшие проводники 2G имеют значение критического тока (при ширине 1 см) свыше 200 А в магнитном поле 30 Тл.

Таблица 2

**Токнесущая способность лучших мировых образцов различных типов ВТСП проводников [8]**

Тип проводника	Конструктивная плотность критического тока в магнитных полях (направление поля перпендикулярно плоскости ленты), А/см <sup>2</sup>			
	77 К, 0 Тл	20 К, 2 Тл	4,2 К, 4 Тл	4,2 К, 12 Тл
Bi-2223/Ag (ленточный)	200	500	650	400
Bi-2212/Ag (круглый)	–	–	750	450
ВТСП - 2G поколения (ленточный)	400	700	500	300
MgB <sub>2</sub> (круглый)	–	125	600	5

На рис. 18 показаны зависимости плотности критического тока (по сверхпроводнику) при 4,2 К в магнитных полях для разных типов сверхпроводников. При рассмотрении этого графика надо иметь в виду, что объемная доля сверхпроводящего покрытия в ВСП-2G примерно в 100 раз меньше, чем в проводниках остальных типов.

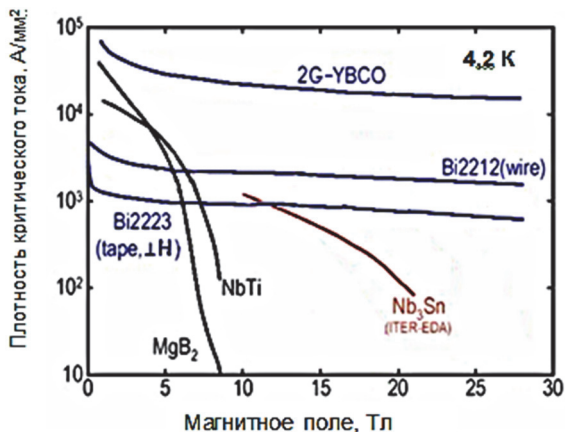


Рис. 18. Диапазоны магнитных полей возможного применения различных типов сверхпроводников

## 6.5. Применение ВТСП-2G

Во всех странах производство ВТСП-2G вышло на стадию опытно-промышленного производства, и идет работа над запуском их в крупномасштабное производство. В настоящее время японские и американские фирмы идут несколькими различными путями к одной цели. Американские работают, в первую очередь, над увеличением длин единичных кусков проводников (до 1000 м и более), а японские сосредоточили усилия, в основном, на получении максимально высоких характеристик на относительно небольших длинах (80–300 м). Оба эти направления часто пересекаются. Все фирмы также озабочены проблемой максимального увеличения скорости производства ВТСП лент и уменьшением производственных издержек.

Немецкая фирма Вruker разработала свою собственную, во многом оригинальную, технологию. По мнению этой фирмы, именно ее технология обещает в будущем стать наиболее дешевой. В этой

фирме реализован способ нанесения различных слоев на ленту, намотанную на вращающуюся цилиндрическую основу (во всех остальных компаниях ленты покрываются слоями в режиме «на проход» при перемотке катушек). В настоящее время производятся стандартные проводники со значениями  $I_c \sim 500\text{--}575$  А/см длиной  $\sim 100$  м. В самое ближайшее время с запуском новой производственной линии длина единичного куска должна достигнуть 2000 м. Проводники производятся шириной 40 мм, но поставляемые этой фирмой провода могут разрезаться на ленты различной ширины в зависимости от пожеланий заказчика.

В настоящее время производительность нанесения буферного слоя на фирме Bruker составляет 4 м/ч (для ленты шириной 40 мм), а нанесения сверхпроводящего слоя – 12 м/ч. Расчетная производительность самого медленного этапа технологии, таким образом, составляет  $\sim 80$  км в год. Фирма Bruker – единственная, у которой лимитирующей и самой дорогостоящей является стадия нанесения первого буферного слоя (у всех остальных фирм узкий и самый дорогой участок технологии – нанесение ВТСП слоев). Возможно, это связано с материалом применяемого буферного слоя – YSZ, нанесение которого во всем мире считается более дорогим, чем GZO и MgO.

В немецкой фирме THEVA группа разработчиков ВТСП-2G состоит из бывших сотрудников Мюнхенского университета, которым удалось в свое время разработать оригинальную технологию производства ВТСП-2G, и которые перешли в фирму THEVA вместе со всеми своими разработками. Оригинальность технологии заключается, прежде всего, в методе нанесения текстурированного буферного слоя – ISD. Удалось разработать также и оригинальную технологию напыления ВТСП слоя. Кроме того, эта фирма во всех стадиях производства ВТСП использует только электронно-лучевое испарение. Достигнутый на проводниках уровень свойств является одним из лучших в мире, правда пока длины единичных кусков невелики. Планируется организовать широкомасштабное производство, которое, как надеются разработчики, будет самым дешевым в мире.

Компания PerCoTech AG основана работниками Технического университета Брауншвейга (TU Braunschweig). Больших успехов, по сравнению с другими производителями, у этой фирмы пока нет. Разрабатывается своя собственная оригинальная технология, основанная на использовании лент RABiTS фирмы Evico и методах MOCVD

для нанесения и буферных, и ВТСП слоев. Было сообщено, что удалось получить проводник со значением  $I_c = 60$  А/см.

Фирма Evisco специализируется только на изготовлении лент RABiTS, которые предлагает другим производителям ВТСП-2G. Ранее стандартная лента изготавливалась из сплава Ni – 5 % ат. W с длиной единичного куска до 250 м. Сейчас налажено производство из нового сплава Ni – 7,5 % ат. W, имеющего более низкую магнитную восприимчивость и более высокую прочность. Согласно данным фирмы, ей удалось получить ленту с количеством кубической текстуры на поверхности до 97 % отн., что для такого сплава является неплохим показателем (для ленты из сплава с 5 % ат. W этот показатель не хуже 98 % отн.). Длины единичных кусков лент из нового сплава пока только 40 м.

Корейские KERI и SuNAM Co (сокращенно – AL) начали разработку ВТСП-2G с 2001 г. в рамках специальной национальной программы, но к настоящему времени несколько отстают от японских и американских фирм. Тем не менее, и у них есть существенные успехи. Так, лучшие провода KERI, изготавливаемые по технологии, аналогичной американской, имеют значения критического тока ~ 250–300 А/см с длиной единичного куска 100 м и более. Фирма AL старается разрабатывать оригинальную технологию, главная цель которой – высокая производительность и максимальное удешевление производства (даже в ущерб качеству). Эта фирма создала производственную линию мощностью 1500 м проводника в сутки (в расчете на ленту шириной 4 мм) со значениями критического тока 250 А/см, а лучшие образцы обладают  $I_c$  до 500 А/см. Длина единичного куска достигает 500 м.

В рамках корейской национальной программы, прежде всего, разрабатываются электрические кабели (высоко- и низковольтный) и электродвигатели для морских судов, меньшее внимание уделяется токоограничителям и накопителям энергии.

Работы по разработке различных технологий ВТСП-2G идут и в Китае. Сведений об этих работах пока очень мало. Известно, например, что в Пекинском институте цветных металлов (GRINM) разработка ведется в двух направлениях: на ленты типа RABiTS наносят буферные и ВТСП слои методом MOD, а параллельно разрабатывают технологию IBAD + PLD.

## 7. КОМПОЗИЦИОННЫЕ ПРОВОДНИКИ НА ОСНОВЕ ДИБОРИДА МАГНИЯ ( $MgB_2$ )

### 7.1. Особенности сверхпроводников на основе соединения $MgB_2$

Установлено, что сверхпроводимость  $MgB_2$  обусловлена механизмом электрон-фононного взаимодействия Бардина–Купера–Шриффера. Также считают, что в случае  $MgB_2$  впервые реализуется давно предсказанная теоретически, но ранее экспериментально не наблюдавшая модель двущелевой проводимости. В рамках модели двущелевой сверхпроводимости диборида магния постулируется существование двух различных  $s$ -волновых сверхпроводящих щелей (большой  $\Delta\sigma$  и малой  $\Delta\pi$ ) на различных участках поверхности Ферми. Величины этих энергетических щелей существенно различны: для трехмерных (3D)  $\pi$ -связей между слоями атомов В и Mg имеет место «малая» щель  $\Delta\pi(0) \sim 2,4 \pm 0,1$  МэВ, для двумерных (2D)  $\sigma$ -связей В-В – «большая щель»  $\Delta\sigma(0) \sim 7,1 \pm 0,4$  МэВ. С реализацией явления двущелевой сверхпроводимости в соединении  $MgB_2$ , очевидно, согласуется характер состава и структуры этого сверхпроводника, в его состав входят относительно «тяжелые» атомы  $^{27}_{12}Mg$  и легкие атомы  $^{11}_5B$ , которые существенно различаются по атомной массе, размерам и строению электронных оболочек.

Согласно существующим представлениям, источником относительно высокой критической температуры  $MgB_2$  служит сильное электрон-фононное BCS-взаимодействие (взаимодействие Бардина–Купера–Шриффера). Очевидно, что любые нарушения структуры диборида магния должны приводить к изменению свойств этого сверхпроводника в нормальном и сверхпроводящем состояниях. Действительно, даже при относительно слабом воздействии на структуру  $MgB_2$  путем изотермического отжига при умеренно высокой температуре ( $\sim 900$  °С) удалось обнаружить заметные эффекты изменения критической температуры, электропроводности и параметров кристаллической решетки. Для выяснения механизма сверхпроводимости в  $MgB_2$  экспериментально измерен изотопический эффект на порошках  $Mg(^{10}B)_2$  и  $Mg(^{11}B)_2$ . Замещение  $^{10}B$  на более тяжелый изотоп  $^{11}B$  привело к снижению  $T_c$  с 40,2 до 39,2 К, ширина перехода уменьшилась на 0,1 К (рис. 19).

Долгое время ученые не могли определить, к какой категории сверхпроводников следует отнести данное соединение (вначале его приняли за еще один ВТСП проводник). В зависимости от поведения во внешнем магнитном поле сверхпроводники принято делить на 1-й и 2-й род. Некоторые ученые полагают, что диборид магния не укладывается в общепринятую классификацию, а образует совершенно новую категорию сверхпроводников 1,5-го рода, вобравших в себя часть свойств от сверхпроводников 1-го рода и часть от 2-го. Другие ученые не согласны с такой интерпретацией, утверждая, что «необычные» сверхпроводники вполне укладываются в рамки существующего деления на 1-й и 2-й род.

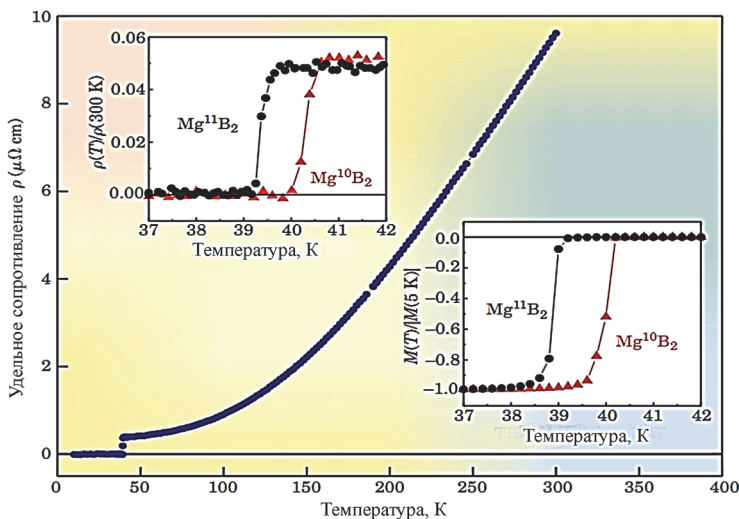


Рис. 19. Критическая температура диборида магния

В 2005 г. Егор Бабаев и Мартин Спейт теоретически предсказали существование сверхпроводника 1,5-го рода, в котором взаимодействие вихрей отличается от сверхпроводников 1-го и 2-го рода и напоминает поведение молекулярных сил. Иными словами, вихри на близких расстояниях должны отталкиваться друг от друга, а на далеких расстояниях притягиваться. Вследствие этого возможно образование более сложных и неоднородных (по сравнению с абрикосовской решеткой) вихревых структур. Например, формирование объединений

(кластеров) из двух и более близкорасположенных вихрей или, как их назвали вышеупомянутые теоретики, вихревых «молекул».

Спустя четыре года группа ученых под руководством Виктора Моцалкова сообщила, что действительно в монокристаллах  $MgB_2$  проникновение магнитного поля происходит приблизительно так, как предсказывали Егор Бабаев и Мартин Спейт. Экспериментально было установлено, что пока индукция внешнего магнитного поля не превышает  $B_{c1}$ , сверхпроводник находится в мейсснеровском состоянии, т.е. не впускает в себя силовые линии. Далее, при индукции поля  $0,0001$  Тл вихри входят в сверхпроводник, образуя не треугольную решетку, а паутинную (рис. 20, *а*). Плавное увеличение индукции магнитного поля до  $0,0005$  Тл приводит к преобразованию паутинной вихревой решетки в чередующиеся полосы с высокой и низкой плотностью вихрей, т.е. в те самые кластеры, о которых говорилось ранее (рис. 20, *б*). Если же еще усилить внешнее поле, то произойдет еще одно превращение и возникнет хорошо знакомая треугольная решетка вихрей: диборид магния ведет себя уже как сверхпроводник 2-го рода.

Итак, проникновение магнитного поля в сверхпроводник 1,5-го рода оказалось еще более сложным, чем для сверхпроводника 2-го рода. При заданной температуре сверхпроводник полупроводящего рода с увеличением индукции магнитного поля последовательно проходит мейсснеровское состояние (когда никаких вихрей в нем нет).

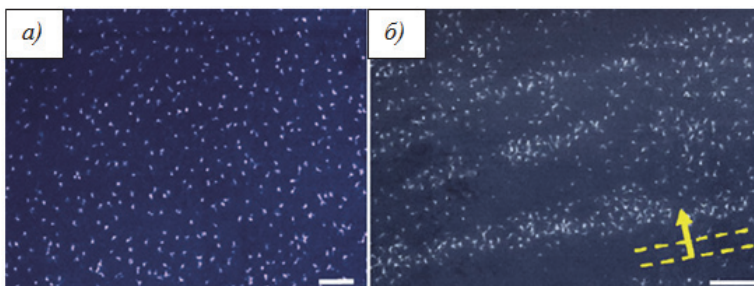


Рис. 20. Паутинная вихревая решетка в  $MgB_2$ :  
*а* – при температуре  $4,2$  К во внешнем магнитном поле с индукцией  $0,0001$  Тл;  
*б* – при той же температуре, но в поле  $0,0005$  Тл

Потом «попадает» в некое промежуточное состояние, в котором вихри за счет взаимодействия, напоминающего межмолекулярные

силы, могут образовывать вихревые «молекулы». Дальнейшее усиление поля переводит сверхпроводник в смешанное или вихревое состояние, где образуется однородная абрикосовская решетка (как у сверхпроводника 2-го рода).

## **7.2. Диаграмма состояния системы Mg-B, структура и свойства соединения MgB<sub>2</sub>**

Система Mg-B была давно известна, впервые о получении боридов магния сообщено еще в 1895 г., когда при анализе продуктов взаимодействия металлического магния с борным ангидридом было отмечено существование двух боридов, значительно отличающихся химической стойкостью. Один из них разлагался в кислотах с выделением боранов, преимущественно B<sub>4</sub>H<sub>10</sub>. Впоследствии этот борид, которому был приписан состав Mg<sub>3</sub>B<sub>2</sub>, специально изучался с целью получения боранов для использования их в качестве сырья. Предположение о существовании второго борида – Mg<sub>2</sub>B<sub>4</sub> (MgB<sub>2</sub>) – высказано на основе изучения продуктов гидролиза боридов.

Еще в работах, выполненных в 1950–1970 гг. отечественными и зарубежными исследователями, заложены основы современных знаний о системе Mg-B. К этому же периоду относятся первые работы по исследованиям фазовых равновесий в системе Mg-B и физико-химических свойств отдельных боридов. Несмотря на это детальная фазовая диаграмма системы Mg-B отсутствует. Это связано, во-первых, с тем, что ни одна фаза системы магний – бор не была коммерчески важной. Во-вторых, сложность построения диаграммы состояния связана с высокой реакционной способностью и магния, и бора. Кроме этого диборид магния действительно распадается при температуре ниже, чем половина от собственной температуры плавления и давлении окружающей среды.

Представленная на рис. 21 диаграмма Mg-B получена путем моделирования. На ней показана маленькая, но важная область растворимости бора в магнии, которая достигает больших размеров на фазовой диаграмме при высоком давлении.

Из композиционной фазовой диаграммы видно, что диборид магния – наиболее богатая магнием фаза в системе. Тогда, если магний присутствует в достаточном количестве, диборид магния будет образовываться в реагирующем образце. После расплавления магния в ходе реакции магний – бор предполагалось, что диборид магния –

первая фаза, которая образуется на поверхности частиц бора, тогда как  $MgB_4$  и другие высшие бориды возникают позднее. Сложность синтеза заключается в удержании высокоактивного магния и поддержания диборида магния при температурах выше или около  $900\text{ }^\circ\text{C}$ , вследствие роста высокого давления паров магния.

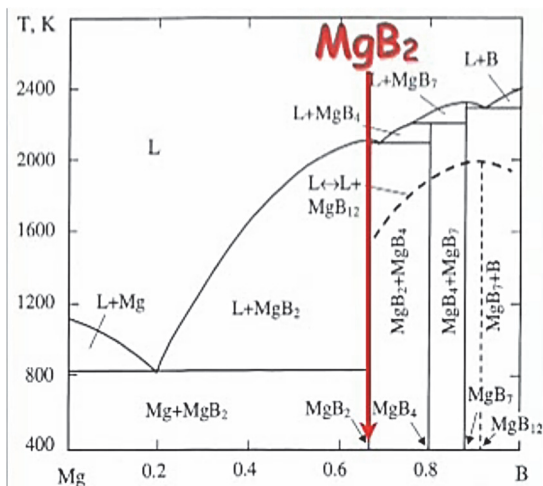


Рис. 21. Диаграмма состояния системы Mg-B

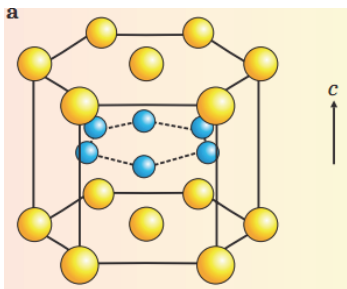


Рис. 22. Кристаллографическая структура диборида магния

Диборид магния имеет гексагональную структуру (типа  $AlB_2$ ). Пространственная группа  $R\bar{6}/m\bar{m}\bar{m}$  ( $D_{6h}$ ), число формульных единиц в элементарной ячейке  $Z = 1$ . Атомы бора находятся в центрах тригональных призм, в вершинах которых расположены атомы магния. Такие призмы соприкасаются всеми гранями и образуют трехмерную упаковку. Структуру  $MgB_2$  можно представить состоящей из плоских гексагональных сеток магния и графитоподобных сеток бора (рис. 22).

Последовательность чередования слоев такая: Mg-B<sub>2</sub>-Mg-B<sub>2</sub>... Координационные числа (КЧ) и координационные многогранники (КМ) атомов магния, соответственно, 20 и [MgB<sub>12</sub>Mg<sub>8</sub>], атомов бора, соответственно, 9 и [BMg<sub>6</sub>B<sub>3</sub>]. Позиции атомов (в ячейке): Mg, 1a – 0,0,0; B, 2d – 1/3, 2/3, 1/2 и 2/3, 1/3, 1/2. Параметры ячейки:  $a = 3,0834$ ,  $c = 3,5213$  Å,  $c/a = 1,142$ . Межатомные расстояния: В-В равно 1,780, В-Mg равно 2,503, Mg-Mg (в слое) равно 3,083, Mg-Mg (между слоями) равно 3,520 Å. Наиболее важные свойства диборида магния представлены в табл. 3.

Таблица 3

**Свойства диборида магния**

Характеристика	Величина
Критическая температура <sup>2</sup> , К	39–40
Теоретическая плотность, г/см <sup>3</sup>	2,55
Плотность вакансий, вакансий/ см <sup>3</sup>	$(1,7–2,8) \times 10^{23}$
Изотопический эффект, $\alpha T = \alpha B + \alpha Mg$	0,3 + 0,02
Верхнее критическое поле <sup>3</sup> , Тл: $H_{c2}/ab(0)$ $H_{c2}/c(0)$	14–39 2–24
Нижнее критическое поле <sup>4</sup> $H_{c1}(0)$ , мТл	27–48
Поле необратимости <sup>5</sup> $H_{nr}(0)$ , Тл	6–35
Длина когерентности <sup>6</sup> , нм: $\xi_{ab}(0)$ $\xi_c(0)$	3,7–12 1,6–3,6
Глубина проникновения <sup>7</sup> $\lambda(0)$ , нм	85–180
Температура Дебая <sup>8</sup> , К	750–880

<sup>2</sup> Критическая температура – температура, при нагреве до которой сверхпроводник переходит в нормальное состояние.

<sup>3</sup> Верхнее критическое поле – величина магнитного поля, при котором сверхпроводимость в сверхпроводнике полностью исчезает.

<sup>4</sup> Нижнее критическое поле – величина магнитного поля, при котором начинается проникновение в проводник магнитного поля.

<sup>5</sup> Поле необратимости – значение магнитного поля, при котором термодинамические флуктуации приводят к отрыву флюксоидов от центров пиннинга.

<sup>6</sup> Длина когерентности – характерная длина, на которой волновая функция сверхпроводника существенно меняется.

<sup>7</sup> Глубина проникновения – характеристика сверхпроводника, которая определяет насколько глубоко может проникнуть в него магнитное поле.

<sup>8</sup> Температура Дебая – температура, при которой возбуждаются все моды колебаний в данном твердом теле, приближенно указывает температурную границу, ниже которой начинают сказываться квантовые эффекты.

### 7.3. Методы получения сверхпроводников на основе $MgB_2$

Диборид магния – тугоплавкое вещество, практически не спекающееся при атмосферном давлении вплоть до температуры  $1100\text{ }^\circ\text{C}$ . Это обстоятельство затрудняет полную реализацию потенциала этого сверхпроводника в технической сверхпроводимости: например, пока нерешенной задачей является получение объемных образцов с хорошим контактом между частицами (хотя в последнее время сообщается о различных вариантах решения этой проблемы). Как следствие, критический ток и критическое поле объемных образцов  $MgB_2$  пока ниже рекордных величин, полученных на высококачественных пленках этого сверхпроводника:  $\mu_0 H_{c2} > 60\text{ Тл}$ ,  $j_c(4,2\text{ К}, 8\text{ Тл}) > 10^5\text{ А/см}^2$ ,  $j_c(4,2\text{ К}, 0\text{ Тл}) > 3 \cdot 10^7\text{ А/см}^2$ .

Основным способом получения диборида магния является твердофазный синтез в той или иной модификации. Как и ВТСП керамика, соединение  $MgB_2$  хрупко, и потому не может быть непосредственно изготовлено в виде провода или ленты.

Существует несколько методов получения технических сверхпроводников на основе  $MgB_2$ : метод «порошок в трубе» (*in-situ* и *ex-situ*) и метод внутренней диффузии магния (IMD).

**Метод «порошок в трубе».** Сущность этого метода состоит в заполнении металлической трубки порошком и ее дальнейшем деформировании до необходимого размера. Различают два варианта этого метода относительно создания сверхпроводников на основе диборида магния:

*in-situ*, в этом случае тщательно перемешанные стехиометрические смеси порошков магния и бора запрессовываются в металлической трубке, после чего она протягивается в провод (принципиальная схема представлена на рис. 23); сверхпроводящая сердцевина провода из  $MgB_2$  образуется в результате окончательного отжига провода в области температур  $600\text{--}950\text{ }^\circ\text{C}$ ;

*ex-situ*, когда металлическая трубка заполняется порошком предварительно уже синтезированного соединения  $MgB_2$ , затем трубка протягивается в провод, который может и не подвергаться окончательной термообработке.

Оба варианта имеют свои достоинства и недостатки; в частности, существенным преимуществом метода *in-situ* является возможность введения наноразмерных примесей для создания искусственных

центров пиннинга в  $MgB_2$  матрице, что существенно повышает плотность критического тока провода во внешнем поле. С другой стороны, метод *ex-situ* позволяет избежать (зачастую нежелательного) взаимодействия  $MgB_2$  с металлической оболочкой.

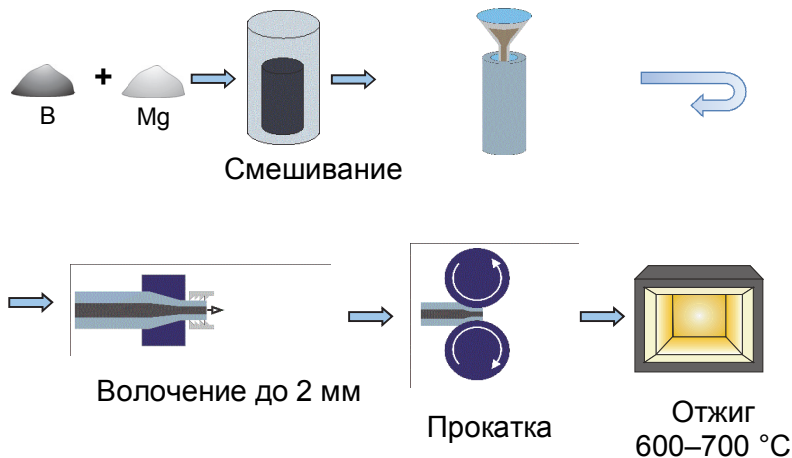


Рис. 23. Принципиальная схема получения сверхпроводников на основе  $MgB_2$  методом «порошок в трубе», вариант *in-situ*

Компания Nuper Tech разработала и запатентовала процесс непрерывного формирования и заполнения труб для создания  $MgB_2$  сверхпроводников. Процесс включает изготовление провода, начиная с металлических лент, которые, протягиваясь через систему валков специальной формы, одновременно и в непрерывном режиме заполняются порошком  $MgB_2$ , и формируются в виде трубы, которая и вытягивается до необходимой толщины (рис. 24). Обычно производители заполняют трубу фиксированной длины и затем вытягивают ее до необходимого диаметра, что имеет два недостатка: первый – труба заполняется материалом неоднородно по плотности, второй – для получения провода большой длины необходимо брать трубу все большего и большего диаметра. Кроме того, процесс получения таких материалов затруднен, поскольку исходные порошки имеют различный гранулометрический состав: как правило, частицы магния имеют размер от 40 до 70 мкм, а бора до 3 мкм и существенно различающиеся физические свойства.

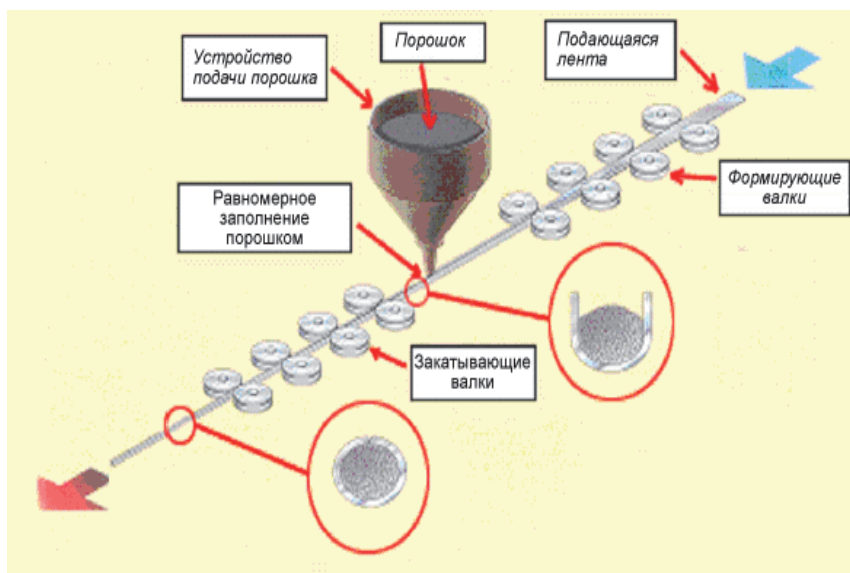


Рис. 24. Схема непрерывного процесса формирования металлической трубки и одновременного заполнения ее  $MgB_2$  порошком с последующим вытягиванием провода

Так как порошок магния достаточно пластичен, то в процессе изготовления провода его частицы вытягиваются вдоль направления деформации (рис. 25), при этом частицы порошка бора – мелкие, хрупкие и практически не изменяют свою форму. Получение однородной смеси таких порошков является сложным процессом.

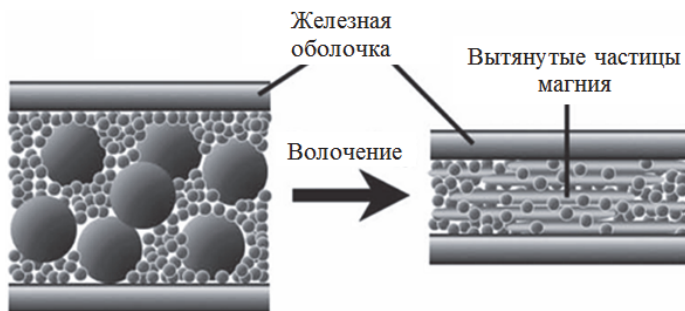


Рис. 25. Схематичное представление продольного сечения сверхпроводников  $MgB_2$ , при их получении по варианту *in-situ*

Также после получения готового провода и проведения его термообработки для образования сверхпроводящего соединения оказалось, что в сердечнике  $MgB_2$  присутствует большое количество пор (рис. 26). Их образование наблюдается по причине уменьшения объема в связи с протеканием реакции  $Mg + 2B = MgB_2$ . Плотность типичных сверхпроводящих волокон в таких сверхпроводниках ниже 45 % от теоретической ( $2,62 \text{ г/см}^3$ ).

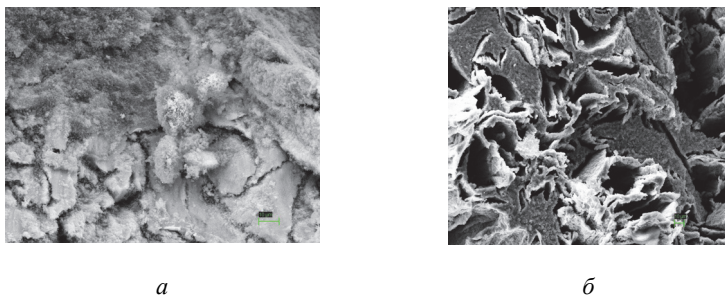


Рис. 26. Фрагменты поперечного сечения сверхпроводников на основе  $MgB_2$  до (а) и после (б) отжига

*Достоинством сверхпроводников, изготовленных методом ex-situ, является более высокая плотность сверхпроводящего сердечника, которая позволяет получить проводники с лучшими токонесущими характеристиками, а также возможность их длительного хранения без деградации токонесущей способности. Кроме этого, поскольку на первом этапе изготовления сверхпроводников в металлическую трубку засыпается готовое сверхпроводящее соединение, нет необходимости проводить длительный отжиг на готовом размере.*

Это является большим преимуществом перед сверхпроводниками, изготовленными по методу in-situ, где сначала изготавливается готовый проводник, а лишь затем проводится термообработка для образования сверхпроводящей фазы.

*К существенным недостаткам проводников, полученных методом «порошок в трубе» по варианту ex-situ, следует отнести трудоемкость изготовления порошка сверхпроводящего соединения  $MgB_2$  определенного фазового и гранулометрического состава.*

В мировой практике существует также практика создания экспериментальных сверхпроводников, при изготовлении которых комбинируются два указанных способа. Разработана технология получения  $MgB_2$  сверхпроводников методом «порошок в трубе» путем создания двойного сердечника. Схематичное изображение поперечного сечения такого сверхпроводника представлено на рис. 27.

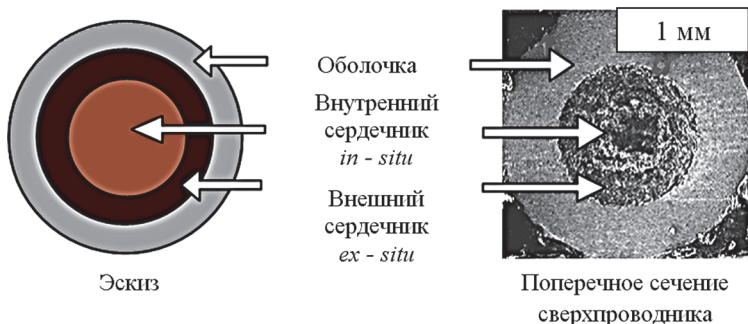


Рис. 27. Поперечное сечение проводника с двойным сердечником

Согласно технологической схеме, магний, находящийся в центре такого проводника, не будет реагировать с внешней (медной) оболочкой и будет способствовать повышению связанности между областями *in-situ* и *ex-situ*. Предложенный способ изготовления достаточно трудоемок, в то же время токонесущие характеристики полученного сверхпроводника в 3,5 раза выше характеристик сверхпроводника, изготовленного по методу *in-situ*.

#### 7.4. Материалы внутренних и внешних оболочек

При изготовлении  $MgB_2$  сверхпроводников необходимо тщательно подбирать материал металлической трубки, чтобы избежать нежелательного взаимодействия активного магния или бора с металлической оболочкой. Выбор материала для внутренней и внешней оболочек является важной проблемой при изготовлении проводника.

*Внутренняя оболочка* для моножил должна быть достаточно пластичной при деформации, но более твердой, чем порошок  $MgB_2$ . Кроме того, важным условием является ее инертность по отношению к магнию, поскольку она не должна вступать (или вступать в

малой степени) с ним в реакцию во время термообработки при температурах до 900 °С. Материал оболочки должен иметь коэффициент термического расширения больше, чем у соединения  $MgB_2$  ( $\sim 8,3 \times 10^{-6} K^{-1}$ ), чтобы в процессе нагрева происходило уплотнение порошковой сердцевины.

*Внешняя оболочка*, в которую производится сборка моножил, должна также быть пластичной и более твердой, чем материал жил, чтобы обеспечить необходимое сжатие. Для практического применения в электротехнике необходимо также, чтобы материал оболочки имел низкое электрическое сопротивление.

Для выбора материалов, наиболее подходящих для внутренних и внешних оболочек, было изучено и опробовано множество таких возможных вариантов, как железо, медь, никель, нержавеющая сталь (типа AISI 316L), сплавы на основе меди (например,  $CuNi(12\%)Zn(24\%)$ ,  $CuNi(18\%)Zn(20\%)$  и др.), монель, тантал, ниобий, титан, а также биметаллические и триметаллические трубы из этих же материалов.

Было установлено, что медь, как и медные сплавы, вступает в химическую реакцию с магнием с образованием  $MgCu_2$ . Причем было отмечено, что если термообработка проводника проводится при температуре ниже плавления магния, то в принципе применять их можно. В этом случае на внутренней поверхности жилы образуется более или менее тонкий слой ( $\sim 5\text{--}8$  мкм)  $MgCu_2$ . При этом для поддержания стехиометрии необходимо в прекурсор дополнительно вводить некоторое количество магния. Образование промежуточного слоя  $MgCu_2$  несколько ухудшает свойства проводников. Если же термообработку проводника предусматривается проводить при температуре выше 600 °С, то использование меди (и сплавов на ее основе) недопустимо.

Наиболее стойки к магнию и бору железо, тантал, ниобий и нержавеющая сталь. Причем все эти материалы не должны содержать примесей, способных реагировать с магнием или бором. Железо реагирует с бором с образованием  $Fe_2B$ , но это соединение образует тонкий слой на границе металл/керамика (1–2 мкм или до 5 мкм), который препятствует дальнейшей реакции. Отрицательного влияния этого слоя на характеристики проводников не выявлено. Ниобий, тантал и нержавеющая сталь (при отсутствии в ней меди) не реагируют с керамикой. Однако использование нержавеющей стали

затрудняет практическое применение сверхпроводника из-за большого контактного сопротивления.

Таким образом, в качестве материалов, непосредственно контактирующих с керамикой, наиболее пригодны железо, тантал и ниобий. В последнее время наиболее широко в этом качестве используют ниобий и железо.

Также в качестве оболочки используется титан. Показано, что при использовании титанового барьера плотность критического тока на 50 % выше после термообработки при 700 °С 30 мин и на 100 % при 850 °С 30 мин по сравнению с ниобиевым (рис. 28). Кроме того, было установлено, что кремний из распавшегося карбида кремния, добавленного в  $MgB_2$ , адсорбируется титановым барьером в процессе заключительной термообработки. Это дает эффект увеличения величины плотности критического тока, особенно при температуре термообработки выше 750 °С. Причина снижения плотности критического тока проводника с ниобиевым барьером при термообработке выше 700 °С еще не изучена.

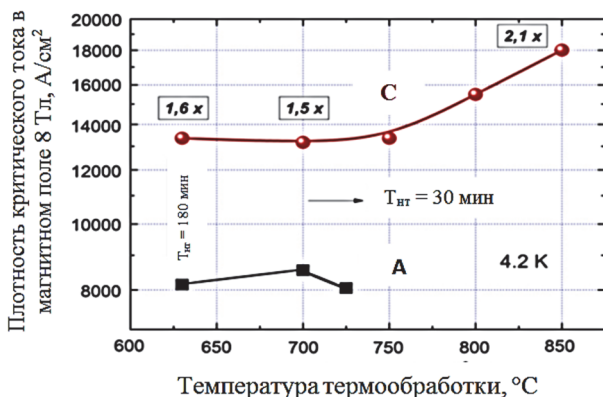


Рис. 28. Зависимость плотности критического тока от температуры термообработки для проводников in-situ  $MgB_2$ , допированных 8 мас. % SiC, различающихся материалом барьера: А – ниобий, С – титан

Известно о значительной зависимости сверхпроводящих свойств проводников от механических напряжений, поэтому необходимо учитывать разницу в коэффициентах термического расширения (КТР)  $MgB_2$  и металлической оболочки. При охлаждении от темпе-

ратуры синтеза до комнатной и от комнатной до криогенной металлическая оболочка должна создавать сжимающее напряжение на керамическую сердцевину, а внешняя оболочка – на внутренние жилы. Это связано с хрупкостью сверхпроводящего соединения и возможным появлением в нем многочисленных трещин и пор. Ниобий и тантал имеют значения КТР ниже, чем  $\text{MgB}_2$  ( $6,3$  и  $7,3 \times 10^{-6}$ , соответственно), и поэтому их применение в качестве единственного материала оболочки вызывает сомнения. У остальных металлов значения КТР выше, например железо имеет  $\text{КТР} = 11,8 \times 10^{-6}$ , монель  $\sim 13,9 \times 10^{-6}$ , никель  $13,4 \times 10^{-6}$ , медь и медные сплавы  $\sim 16,5\text{--}18 \times 10^{-6}$ , нержавеющая сталь  $18 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ .

В качестве внешней оболочки были попытки использовать чистую медь, как материал с наименьшим электрическим сопротивлением, но из-за ее мягкости по сравнению с любым материалом оболочки внутренних жил не удалось получить проводник с удовлетворительной геометрией и, соответственно, хорошими токонесущими свойствами. В то же время лучшая, с точки зрения твердости, прочности и высокого КТР, нержавеющая сталь имеет слишком большое электрическое сопротивление. Поэтому в качестве внешней оболочки обычно применяют либо сплавы на основе меди (в том числе и монели), либо железо (предпочтительней особо чистое, марки ARMCO), возможно использование биметаллической внешней оболочки, например медь – нержавеющая сталь.

Исследование  $\text{MgB}_2$ , полученных методом *in-situ*, в которых в качестве материала оболочки использован сплав Nb – 50 % Ti. (рис. 29) показало, что проводник, допированный 5 мас. % SiC с Ni-Ti оболочкой имеет более высокую плотность критического тока в полях 6–11 Тл, чем проводники с Nb и Fe оболочками. Это может быть объяснено более равномерной деформацией волокна при использовании пластичного и механически прочного NbTi барьера совместно с положительным эффектом использования внешней оболочки из нержавеющей стали.

В последнее время было показано: для достижения более высоких сверхпроводящих характеристик целесообразно применять более сложную конструкцию проводника в оболочке из нескольких материалов, что позволяет использовать достоинства каждого из них. Наиболее перспективными из разработанных конструкций были следующие: биметаллическая оболочка для моножилы – ниобий-медь, внешняя оболочка – монель или нержавеющая сталь.

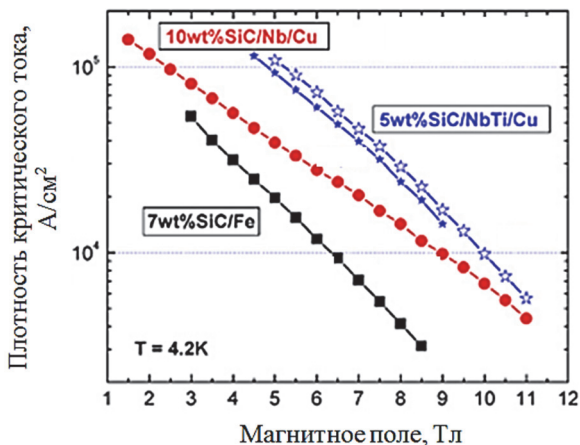


Рис. 29. Зависимость плотности критического тока от поля для 7-жильных  $MgB_2$  проводников с различными материалами оболочки

Такие проводники имеют более высокий уровень сверхпроводящих свойств, но и большую стоимость изготовления за счет сложности изготовления биметаллических оболочек и более дорогих материалов (например, при использовании ниобия). Таким образом, выбор материала оболочки во многом зависит от соотношения «цена – качество».

Изготавливаются моножильные и многожильные  $MgB_2$  провода в Cu-Ni оболочке длиной единичного куска от 1 до 4 км и диаметром 0,7 – 0,9 мм с 7 или 18 жилами (рис. 30). Плотность критического тока  $J_c = 175 \cdot 10^3 \text{ A/cm}^2$  (20 К, 2 Тл).

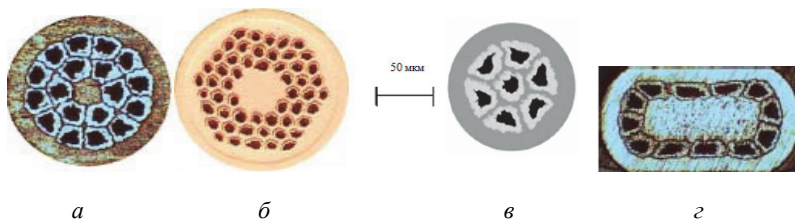


Рис. 30. Провод с ниобиевым барьером и медной матрицей (а), с увеличенным количеством жил (б), провода очень малого диаметра (в) и прямоугольного сечения (г)

Для увеличения критического тока в магнитном поле  $MgB_2$  про- вода легируют карбидом кремния ( $SiC$ ), вводя добавки в исходный порошок. В легированных проводах  $J_c$  достигает  $20 \cdot 10^3$  А/см<sup>2</sup> при 10 Тл и 4,2 К.

### 7.5. Метод внутренней диффузии магния (IMD)

В последнее время получил широкое распространение другой ме- тод изготовления сверхпроводников на основе  $MgB_2$  – *метод диф- фузии*. Различают внутреннюю и внешнюю диффузию магния. Суще- ствность метода внутренней диффузии (IMD) заключается в размеще- нии в металлической оболочке центрального стержня из магния, во- круг которого расположен порошок бора (рис. 31).

В этом методе плотные слои диборида магния формируются пу- тем диффузии магния в окружающий его бор. В случае если магний расположен вокруг бора, например трубка из магния, а бор в центре, то это – *метод внешней диффузии*. На рис. 32 показано продольное и поперечное сечение подобного провода. После термообработки при 630 °С 10 ч была синтезирована сердцевина  $MgB_2$ .



Рис. 31. Технологическая схема получения проводников на основе диборида магния методом «порошок в трубе», вариант IMD

Щель, наблюдаемая вокруг сердцевинки из  $MgB_2$  после термооб- работки, может образоваться за счет сокращения объема при форми- ровании интерметаллида  $MgB_2$ .

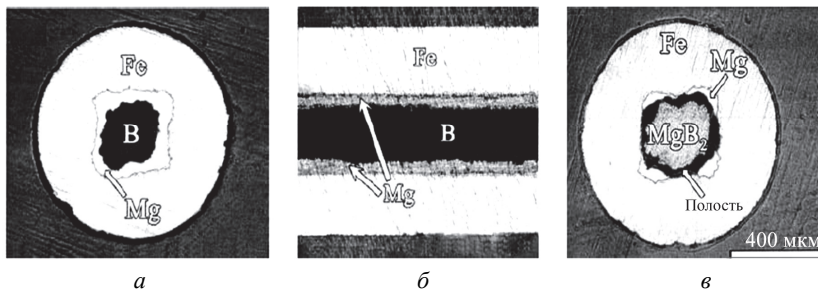


Рис. 32. Поперечное сечение одножильного провода  $MgB_2$ , полученного методом внешней диффузии:  
*a* – поперечное сечение; *б* – продольное сечение;  
*с* – поперечное сечение после термообработки при  $630\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 10 ч

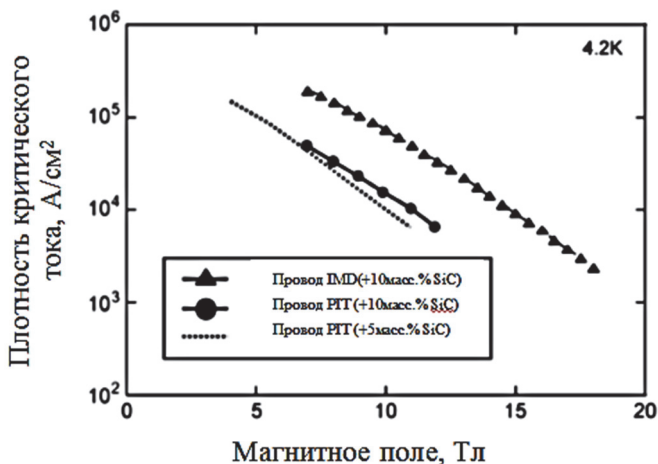


Рис. 33. Плотность критического тока в  $MgB_2$  проводниках, полученных методами PIT и IMD

Плотность критического тока составила примерно  $400\text{ A/mm}^2$  при температуре  $4,2\text{ K}$  в поле  $10\text{ Tл}$  в проводах, полученных по методу внешней диффузии.

Диффузионный метод дает большую критическую плотность тока, чем методы in-situ и ex-situ, что вероятно связано с лучшей связью между зернами  $MgB_2$ . Магниевого прутки располагают в высверленных отверстиях танталовой оболочки, и затем пространство

между прутком и оболочкой заполняют порошком бора, содержащим 5 мол. % карбида кремния. В процессе термообработки магний диффундирует в окружающий его слой бора с образованием отверстия в центре каждого волокна. Плотность критического тока  $MgB_2$  достигает  $1000 \text{ A/mm}^2$  при  $4,2 \text{ K}$  в поле  $10 \text{ Tл}$  в 19-жильном проводнике, полученном методом внутренней диффузии, что значительно выше чем у проводов, полученных методами *in-situ* и *ex-situ*. Уровень достигаемой плотности критического тока при  $4,2\text{K}$  в  $10 \text{ Tл}$  по сравнению с проводниками на основе  $MgB_2$ , полученных другими методами, представлен на рис. 33.

### 7.6. Механизмы образования диборида магния

При получении сверхпроводников на основе диборида магния методом *in-situ* реакционную термообработку для образования сверхпроводящего соединения  $MgB_2$  из смеси порошков проводят на финальном размере проводника, как правило, при температуре  $600\text{--}700 \text{ }^\circ\text{C}$  (низкотемпературный синтез). С другой стороны, для получения сверхпроводников методом *ex-situ* используют заранее синтезированный порошок  $MgB_2$ . Для его получения проводят термообработку при температурах выше  $700 \text{ }^\circ\text{C}$  (высокотемпературный синтез, рис. 34).

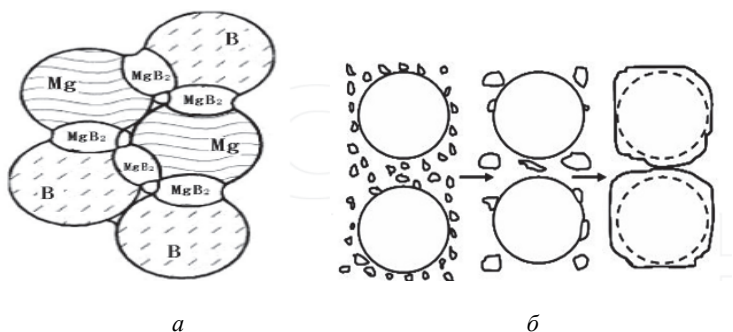


Рис. 34. Синтез диборида магния методом *in-situ* при низкотемпературном (а) и высокотемпературном (б) синтезе

Жидкотвердофазная реакция между магнием и бором активируется при полном расплавлении магния. Механизм образования диборида магния на этой стадии может быть более сложным, чем на стадии твердофазного синтеза из-за наличия расплавленного магния. Большое число маленьких зерен диборида находится в объеме материала после твердофазной реакции вместе с частицами оставшегося магния и бора. При увеличении температуры реакции выше 650 °С возрастает скорость диффузии атомов магния из расплава и увеличивается площадь контакта между реагентами, что приводит к протеканию более полной реакции между остаточным магнием и бором. Этот этап твердофазной стадии, согласно освальдовскому механизму образования, включает три разных процесса.

1. *Перераспределение частиц* – в расплаве магния отдельные частицы бора и диборида магния свободно скользят, вращаются и снова собираются.

2. *Твердожидкофазная реакция* – остаточные частицы бора захватываются расплавленным магнием, что способствует быстрой незамедлительной контактной реакции.

3. *Кристаллизация и рост зерен*. Мелкие зерна диборида магния обычно имеют большую растворимость в жидкой фазе, чем крупные, и растворяются первыми в расплаве магния с образованием пересыщенного раствора. Это приводит к кристаллизации диборида магния на поверхности ранее образовавшихся зерен, что способствует последующему росту частиц.

При температуре синтеза выше 750 °С твердожидкофазная реакция завершается и можно наблюдать образовавшуюся фазу диборида магния, большинство зерен которой имеют тенденцию к образованию правильного шестигранника. Хотя сейчас высокотемпературный синтез и является наиболее популярным, его недостатки (а именно, высокая летучесть и склонность магния к окислению при высоких температурах, приводящие к образованию примесей оксида магния и пор) вызывают необходимость совершенствования процесса *in-situ* для получения сверхпроводников на основе диборида магния.

### **7.7. Повышение критического тока в проводах на основе MgB<sub>2</sub>**

Для повышения транспортного критического тока можно использовать два способа.

1. *Допирование углеродом*, т.е. путем введения его в элементарной форме или при разложении таких углеродсодержащих веществ, как  $V_4C$ ,  $SiC$  и др., или различных карбогидратов, например яблочной кислоты, что благоприятно сказывается на повышении верхнего критического поля.

2. *Улучшение межзеренных связей* и тем самым повышение проводимости транспортного тока. Этому способствует повышение площади контакта между ближайшими зёрнами, что сказывается и на увеличении числа центров пиннинга флюксоидов.

*Межзеренные связи* – наиболее важный фактор, влияющий на плотность критического тока в лентах  $MgB_2$ . Плохие контакты между зёрнами и пористость – неотъемлемые проблемы  $MgB_2$  проводников, изготовленных методом *in-situ*. Образование пор наблюдается в сердечнике  $MgB_2$ , полученного методом *in-situ* из-за уменьшения объема в результате реакции  $Mg + 2B = MgB_2$ . При этом плотность интерметаллида в проводнике получается ниже 45 % от теоретической ( $2,62 \text{ г/см}^3$ ). Учеными Токийского университета обнаружено, что плотность критического тока в лентах  $MgB_2$  *ex-situ* заметно улучшается при добавлении небольшого количества индия. Индий проникает в  $MgB_2$  по границам зёрен при термообработке в процессе прокатки и последующем отжиге при  $200 \text{ }^\circ\text{C}$ .

В последнее время холодное уплотнение под сильным давлением было представлено как новый путь повышения плотности волокон  $MgB_2$  проводников, изготовленных методом *in-situ*. Это является альтернативной технологией высокотемпературного уплотнения. Этап сильного сжатия ( $p > 1,5 \text{ ГПа}$ ) формирует поверхность провода в конце процесса деформации, для того чтобы уплотнить смесь магния с бором перед диффузионной термообработкой. После реакции диффузии это способствует повышению массовой плотности волокон вплоть до 73 % от теоретической. Использование этой технологии значительно увеличивает плотность критического тока. После применения высокого давления ( $1,5 \text{ ГПа}$ ) плотность критического тока составляет  $10^4 \text{ А/см}^2$  при  $4,2 \text{ К}$  в параллельном поле  $13,8 \text{ Тл}$  и в перпендикулярном поле  $13,4 \text{ Тл}$ . Кроме того, термообработка образцов под одноосным давлением уменьшает поры, что улучшает межзеренные связи.

## 7.8. Исходные материалы

Для изготовления сверхпроводников на основе диборида магния в качестве исходных материалов используются порошки магния или соединения на его основе, или магний металлический и порошки бора. Рассмотрим требования к каждому из них подробнее.

**Магний.** Главное требование к магнию – минимальное содержание в его составе кислорода и оксида магния. Мелкодисперсный магний (порошок) легко окисляется на воздухе, поэтому при работе с ним требуются камеры с инертной атмосферой, перевозку такого магния лучше осуществлять в герметичных контейнерах и т.п. Поверхность частиц порошка магния (чешуек или гранул) обычно покрыта тонким слоем MgO. Поэтому в начале технологического процесса требуется подготовка порошкового магния. Чаще всего применяют его обработку в шаровой мельнице в инертной атмосфере. Такая обработка позволяет частично удалить оксидный слой с поверхности частиц металла. Возможна также замена металлического магния на его гидрид MgH<sub>2</sub>. Другим вариантом подготовки порошкового магния является метод распыления расплавленного металла с помощью центрифуги, при этом металлический магний плавится в инертной атмосфере для предотвращения окисления. По этой технологии возможно получение магния в виде ультрадисперсных (~ 4–6 мкм) сферических гранул, хотя на практике обычно используют порошковый магний с несколько более крупными гранулами ~ 15 – 20 мкм. Применяется иногда и плазменное распыление в аргоне, благодаря чему можно получить нанометрический порошок магния.

Однако все эти специальные методы приготовления мелкодисперсного магния относительно дороги, что сказывается на цене конечного проводника. Поэтому при выборе данного реактива руководствуются критерием «цена – качество». Иногда используют и более крупные порошки (например, с размером частиц ~ 100–200 мкм).

**Бор.** Кристаллический бор имеет, в основном, ромбоэдрическую структуру, которая стабильна даже при высокой температуре. Это осложняет протекание полной реакции взаимодействия его с магнием для образования сверхпроводящей фазы. Известны работы по получению нанопорошка кристаллического бора с использованием радиочастотной аргонной плазмы через газофазное зарождение кристаллов. Газы трихлорида бора и водорода добавлялись в аргонную

радиочастотную плазму. Порошок бора, инкапсулированный углеродом, синтезировался тем же методом, за исключением добавления газа метана. В ходе этой процедуры можно получить тонкие слои углерода на частицах бора, а не химическое растворение.

Бор используется аморфный с содержанием основного элемента не менее 99 %, размер частиц менее 1 мкм (как правило, менее 0,4 мкм). Использование менее чистого бора (например, 95–97 %) приводит к некоторому ухудшению сверхпроводящих характеристик.

### 7.9. Получение пленок на основе $MgB_2$

Критический ток и критическое поле на высококачественных пленках на основе  $MgB_2$  пока заметно выше даже рекордных величин, полученных на объемных образцах. Однако процесс получения пленок  $MgB_2$  затруднен из-за высокой летучести магния. Получение покрытий диборида магния возможно только в довольно узком технологическом окне, ограниченном при повышенном давлении магния конденсацией твердого или жидкого магния, а при пониженном давлении – разложением  $MgB_2$  на другие бориды (рис. 35).

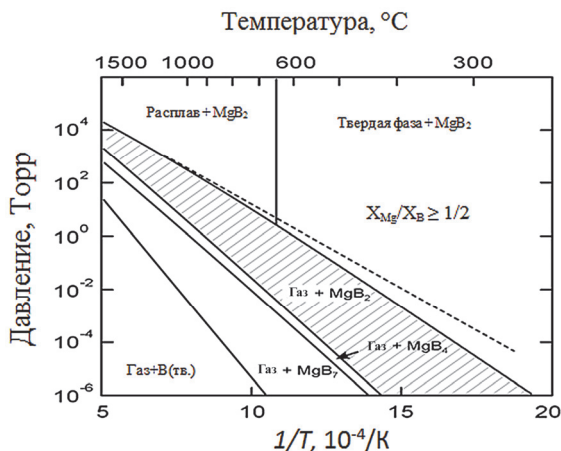


Рис. 35. Условия роста стехиометрических пленок  $MgB_2$  (заштрихованная область) на основе термодинамических расчетов. Пунктиром показана зависимость давления Mg над металлическим магнием

Чем выше температура осаждения, тем больше давление магния, необходимое для обеспечения устойчивости диборида. Так как большинство процессов получения пленок осуществляется при пониженном давлении и высокой температуре, означенное обстоятельство входит в некоторое противоречие с технологией. Но есть и плюсы: в заштрихованной области реализуется удобная ситуация, так как избыток летучего компонента уходит в газовую фазу, а в пленке остается лишь стехиометрический  $MgB_2$ . Таким образом, контроль состава сводится только к поддержанию некоторого избытка магния ( $x_{Mg}/x_B \geq 1/2$ ), ограниченного сверху давлением насыщенного пара  $Mg$  над смесью  $MgB_2 + Mg$ .

Методы получения пленок можно разделить на высоко-, средне- и низкотемпературные.

*Высокотемпературные* методы сводятся к обработке в парах  $Mg$  предварительно нанесенных пленок бора в замкнутом объеме при температуре  $850\text{ }^\circ\text{C}$  и выше. Пленка бора может быть при этом получена любым удобным способом (лазерное осаждение, испарение, CVD и др.). Высокая температура роста обеспечивает высокое кристаллографическое совершенство пленок  $MgB_2$ ,  $T_c$  составляет около  $39\text{ K}$  и плотность критического тока  $j_c$  выше  $107\text{ A}/\text{cm}^2$ . Интересной модификацией высокотемпературного процесса является гибридное физико-химическое осаждение из паровой фазы (HPCVD), разработанное американскими исследователями. Осаждение в этом методе осуществляется на подложку, рядом с которой расположен металлический магний, создающий необходимое давление пара (рис. 36).

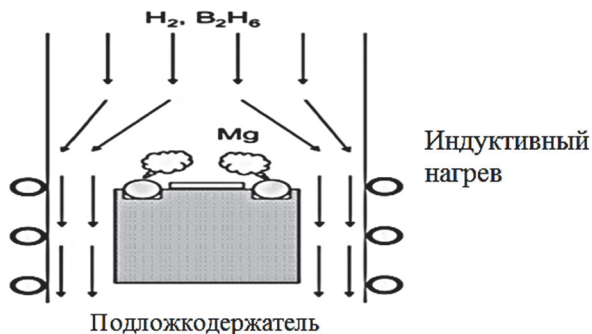


Рис. 36. Схема получения  $MgB_2$  пленок методом гибридного физико-химического осаждения из паровой фазы (HPCVD)

Осаждение проходит при 700–760 °С в потоке водорода при давлении 100 Торр. Бор в пленку поставляется из диборана ( $B_2H_6$ ), как в методе CVD. Этот метод назвали «гибридным», так как магний фактически испаряется термическим нагревом. Осаждение пленки проводят непосредственно в парах летучего компонента в условиях, отвечающих области стабильности  $MgB_2$ .

*Среднетемпературные* методы заключаются в обработке при температуре около 600 °С пленок-предшественников (прекурсоров). Пленки-прекурсоры получают также разными способами при температурах от комнатной до 300 °С, они могут содержать смесь Mg, В и  $MgB_2$  или быть составленными послойно из этих компонентов. Избыточный магний при температуре ~ 600 °С улетучивается, а в пленке образуется сверхпроводящее соединение. В такой технологии требуется точный контроль времени и температуры отжига, так как потеря слишком большого количества магния приводит к распаду  $MgB_2$ . Полученные этим способом образцы существенно уступают в качестве высокотемпературным, нередко являются аморфными, а  $T_c$  в них достигает лишь не выше ~ 34 К.

В *низкотемпературных* методах рост пленок диборида магния реализуется при температуре ниже 300 °С. При этих условиях летучесть магния существенно понижена, однако большое внимание приходится уделять обеспечению достаточно высокого вакуума, в противном случае магний легко окисляется до оксида ( $MgO$ ).  $T_c$  пленочных образцов, полученных при низких температурах, достигает 36 К.

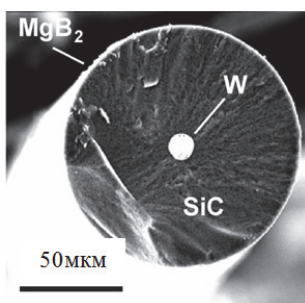


Рис. 37. Покрытие  $MgB_2$  на волокне из SiC, вращенном на вольфрамовой нити

Пленки для электроники получают, как правило, на монокристаллических подложках (гибридное физико-химическое осаждение из

паровой фазы). В качестве материала подложки для  $MgB_2$  хорошо зарекомендовал себя карбид кремния ( $SiC$ ), который не вступает в химическое взаимодействие с  $MgB_2$  (рис. 37).

Допирование пленок  $MgB_2$  углеродом (для этого в газовую фазу процесса HPCVD добавляют летучий комплекс магния с циклопентадиенилом) приводит к значительному усилению силы пиннинга и критического поля (рис. 38).

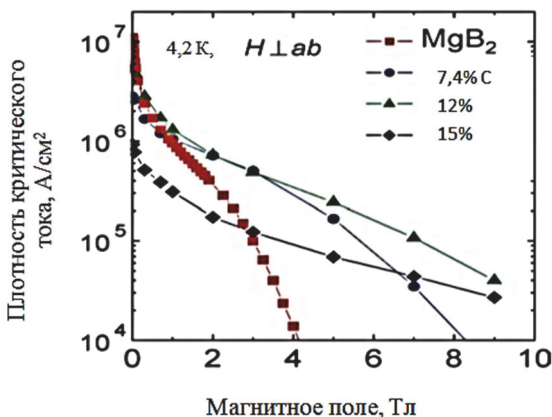


Рис. 38. Полевая зависимость критического тока пленок «чистого» и допированного углеродом  $MgB_2$

При 10 К на пленке интерметаллида  $MgB_2$  достигнуты величины  $H_{c2} = 20$  Тл для магнитного поля параллельного оси  $c$  ( $H \parallel c$ ) и более 40 Тл для  $H \parallel ab$ . RRR (Residual Resistive Ratio – относительное остаточное сопротивление медной стабилизации) при этом падает до величины 1–2. Критический ток в собственном поле понижается на порядок (при 15 % углерода), но при  $\mu_0 H_{c2} > 1$ –4 Тл превышает быстро падающий с полем критический ток «чистого» нелегированного  $MgB_2$ .

## 7.10. Применение сверхпроводников на основе $MgB_2$

Предпосылками применения сверхпроводников на основе  $MgB_2$  являются следующие его преимущества:

- простой химический состав;
- дешевизна исходных составляющих для его синтеза;

- возможность достижения типичных магнитных полей более 0,4 Тл (до 1,5–2,0 Тл) при более низких капитальных затратах на оборудование и с более низкой стоимостью эксплуатации;
- устойчивость характеристик соединения  $\text{MgB}_2$  в условиях радиационного воздействия;
- высокие значения критических транспортных токов и их относительно малая чувствительность к межзерненным контактам;  $I_c \sim 900 \text{ А}$  ( $T = 4,2 \text{ К}$  и  $H = 0,5 \text{ Тл}$ ); на сегодняшний день эта величина  $I_c$  является наибольшим значением транспортного тока, полученного в проводах и лентах  $\text{MgB}_2$ .

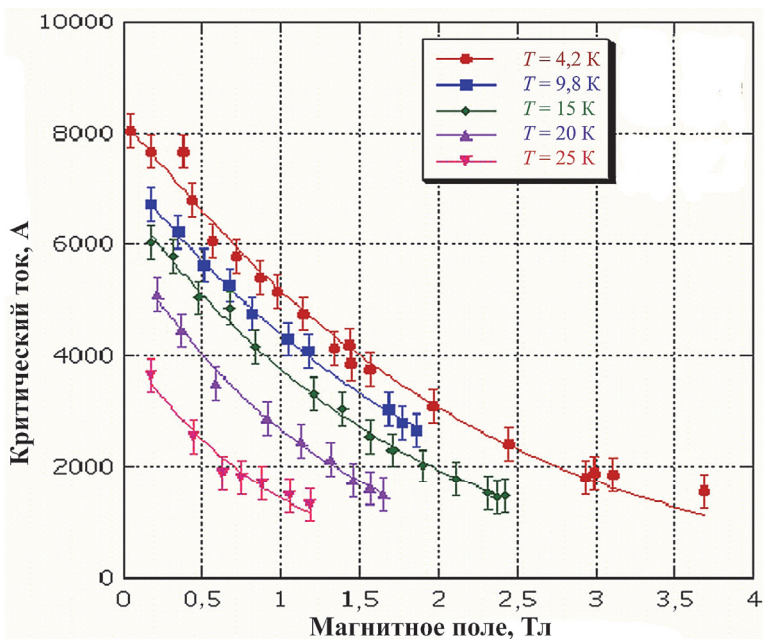


Рис. 39. Зависимость критического тока от магнитного поля при температурах 4,2, 9,8, 15, 20 и 25 К в кабеле на основе  $\text{MgB}_2$

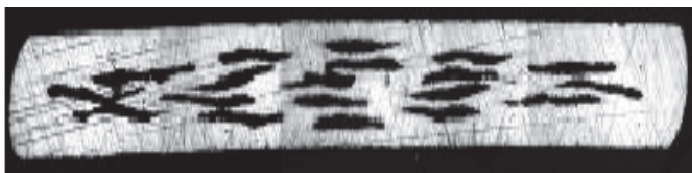
Стоимость эксплуатации  $\text{MgB}_2$  катушек, по сравнению с магнитами на основе НТСР, также более низкая из-за более высокой рабочей температурой (20–30 К) и связанной с этой стоимостью системы охлаждения (рис. 39). Кроме того,  $\text{MgB}_2$  провода могут быть изготовлены как круглого, так и прямоугольного сечения, и имеют

небольшой вес. Затраты на их изготовление также значительно более низкие по сравнению с ВТСП лентами.  $MgB_2$  проводники могут применяться в токоограничителях, трансформаторах, магнитах с большим внутренним каналом, устройствах магнитной сепарации и ЯМР магнитах [10].

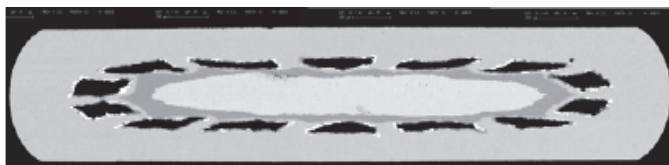
Рассмотрим на примерах нескольких зарубежных компаний: для каких устройств и где разрабатывают и производят технические сверхпроводники на основе  $MgB_2$ ?

Фирма Columbus Superconductors (Италия) проводит исследования, разработки, производство и продажу проводов, лент и кабелей на основе сверхпроводящего диборида магния (рис. 40).

Из полученных проводников изготавливают катушки методом реакция-намотка, т.е. сначала проводят реакционный отжиг для синтеза сверхпроводящей фазы, а затем делают обмотку магнита. Стандартная длина кусков проводников – 1,6 км. Известно, что в 2005 г. компания изготовила и поставила заказчикам 20 км ленты на основе  $MgB_2$ . В дальнейшем компания перевела свое производство на промышленный уровень с производительностью 20 км/мес. и сможет его увеличить до 100 км/мес., если это потребуется.



*a*



*б*

Рис. 40. Компания Columbus Superconductors (Италия) производит:  
*a* – транспонированные многожильные ленты для применений в условиях переменного тока;  
*б* – стабилизированные медью многожильные ленты для применений в условиях постоянного тока

В настоящее время фирма Diboride Conductors (Великобритания) сосредоточила усилия на двух применениях – токоограничители в электродвигателях морских судов и токовводы. Разрабатываемый токоограничитель будет меньших размеров и более быстродействующим в сравнении с ограничителями, разрабатываемыми для распределительных и передающих электросетей. Разрабатываемые относительно дешевые  $MgB_2$  токовводы предназначены для более стабильной работы и экономии электроэнергии в результате замены существующих (работающих на жидком гелии) токовводов в ЯМР сканерах госпиталей и лабораторных ЯМР установках.

Компания Nuper Tech (США) – лидер в разработке  $MgB_2$  проводов и работает над проектами, которые перечислены далее, связанными с разработкой и производством  $MgB_2$  проводов и устройств на их основе (рис. 41), с общим объемом финансирования 2 млн дол.

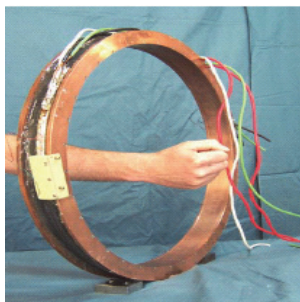


Рис. 41. Изготовленная компанией Nuper Tech испытательная катушка (482 витка) для ЯМР томографии: диаметр отверстия – 52 см; высота катушки – 3,8 см; многожильный (18 жил) провод  $MgB_2/Nb/Cu/CuNi$  длиной 823 м; инженерная плотность тока  $J_e = 22 \text{ кА/см}^2$  при 20 К; магнитное поле  $B_{coil} = 0,12 \text{ Тл}$  при 20 К

Основные проекты компании Nuper Tech (США):

- магнит для ЯМР томографии (проект с Национальным институтом здоровья);
- трансформатор/индуктор (проект от ВМС США);
- мотор/генератор (проект от НАСА);
- статор (проект от НАСА);

- рефрижератор на принципе адиабатического размагничивания (проект от НАСА);
- применения в области физики высоких энергий (проект от Министерства энергетики);
- будущие программы – токоограничитель (6,6 кВ, 400 А), ондулятор.

По контракту с ВМС США компания Huper Tech разработала трансформатор и индуктор для питания корабельного двигателя на 12,4 кВА (рис. 42).

На втором этапе должны быть разработаны  $MgB_2$  провода с низкими потерями на переменном токе и демонстрационная катушка для трансформатора на 12,4 кВА, а на третьем этапе – 3-фазный 3–5 МВА трансформатор.

По контракту с NASA Huper Tech разработала демонстрационный генератор. Проект называется «Разработка  $MgB_2$  сверхпроводящих катушек для авиационных электромоторов и генераторов». На втором этапе проекта был изготовлен ротор полностью из  $MgB_2$ .

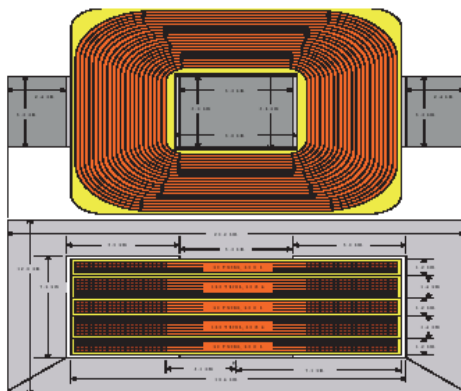


Рис. 42. Трансформатор и индуктор для питания корабельного двигателя 12,4 кВА

Конечная цель – 4-полярный ротор из провода длиной 2 км для вставки в 2 МВт генератор. Другой проект, выполняемый Huper Tech по контракту с NASA, называется «Диборидмагниевого сверхпроводящий статор для систем электродвижения» (рис. 43).

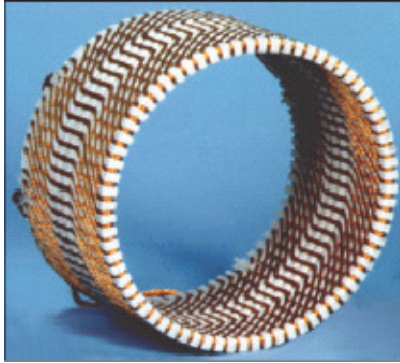


Рис. 43. Сегмент статорной катушки с обмоткой из семижильного MgB<sub>2</sub> провода ( $J = 310\,000\text{ A/cm}^2$  при 20 К)

По гранту, полученному от Министерства энергетики США, Nuper Tech разрабатывает MgB<sub>2</sub> магниты для применений в ускорителях. Цель разработки – увеличить критический ток в полях 3–5 Тл, увеличить число жил в проводе и соотношение сверхпроводник/нормальный металл, улучшить стабильность работы провода.

Для устройств, применяемых в области физики высоких энергий, Nuper Tech, предполагая поучаствовать в ИТЭР, продемонстрировала характеристики своих проводов в температурных условиях этого реактора. Был разработан и изготовлен MgB<sub>2</sub> многожильный провод специально для ограничителей тока (рис. 44). Провод был успешно испытан сотрудниками Cambridge University и компании Rolls Royce plc (Великобритания) при импульсном токе 700 А. В будущем Nuper Tech планирует включиться в разработку ондуляторов для источников синхротронного излучения, а также магнитов для левитирующих устройств.



Рис. 44. Двухметровый кабель, скрученный из девяти проводов, (шаг скрутки 5 см)

**Игнитор.** На территории РФ планируется строительство уникального термоядерного реактора «Игнитор» (Ignitor), магнитная система которого будет изготовлена из сверхпроводников на основе  $MgB_2$  компании Columbus Superconductors, проект которого разработан итальянскими учеными.

*Характеристики сверхпроводников на основе  $MgB_2$   
компании Columbus Superconductors для проекта Ignitor*

Плотность тока одиночного стренда $MgB_2$ в поле 4 Тл при 15 К, А/мм <sup>2</sup> .....	1000
Коэффициент заполнения по сверхпроводящей фазе, % .....	20
Диаметр стренда, мм .....	1
Общая площадь поперечного сечения, мм <sup>2</sup> .....	0,784
Площадь поперечного сечения сверхпроводящей фазы $MgB_2$ , мм <sup>2</sup> .....	0,15
Критический ток в стренде $MgB_2$ , А .....	152
Минимальное число стрендов для достижения тока в 35кА, шт. ....	230

Суть механизма его действия заключается в создании токамака с сильными магнитными полями и сильным тороидальным током. Главная идея проекта — достижение условий зажигания термоядерной плазмы только с помощью омического нагрева, за счет протекающего в тороидальном направлении тока без привлечения мощных средств дополнительного нагрева. «Игнитор» может быть построен значительно быстрее, чем реактор ИТЭР в Кадараше. К тому же он будет меньшего размера (1,3 м в поперечнике), чем ИТЭР (6,2 м), и его возведение обойдётся гораздо дешевле. Предшественниками его являются американский токамак «Алкатор» Массачусетского технологического института и советский Токамак с сильным полем 14 Тл. Для нагрева плазмы до термоядерных температур в «Игниторе» будет использоваться сильный ток, а не мощное импульсное (адиабатическое) сжатие.

**Медицинские томографы.** Также компания Columbus, совместно с ASG и Pamed, разработала новый вид медицинских томографов Open-Sky (рис. 45).

Применение проводников на основе  $MgB_2$  в МРТ позволит сократить инвестиции, снизить затраты на охлаждение и упростить эксплуатацию путем повышения рабочей температуры. Кроме того, использование магнитов на основе  $MgB_2$  избавит от необходимости применения криогенных охлаждающих жидкостей, позволит уменьшить размеры томографа, снизить стоимость эксплуатации и время

его заправки. Благодаря уникальному U-образный дизайну он представляет собой новое поколение систем МРТ «Открытое небо». Пациентам с клаустрофобией недоступна возможность использования традиционных МРТ, в конструкции нового вида томографов практически ликвидирована эта проблема путем устранения всех барьеров между пациентом и окружающей средой.



Рис. 45. Томограф Open-Sky

**Гибридные электромагистралы.** Компания Columbus Superconductor поставила сверхпроводящие 12-волоконные стренды размером 3,65x0,65 мм с медной стабилизацией в никелевой матрице в ОАО ВНИИ КП (Россия) для разработки и испытания экспериментальной «гибридной» энергетической магистралы с жидким водородом и сверхпроводящим силовым (СПС) кабелем на основе диборида магния ( $MgB_2$ )<sup>9</sup> (рис. 46). Впервые определены значения критического тока СПС-кабеля на основе  $MgB_2$  при вынужденном течении жидкого водорода в диапазоне температур 20–26 К.

---

<sup>9</sup> Экспериментальная гибридная энергетическая магистраль с жидким водородом и сверхпроводящим кабелем на основе диборида магния ( $MgB_2$ ) / В.В. Костюк, И.В. Антюхов, Е.В. Благов, В.С. Высоцкий, Б.И. Каторгин, А.А. Носов, С.С. Фетилов, В.П. Фирсов // Письма в ЖТФ. 2012. Т. 38. Вып. 6.

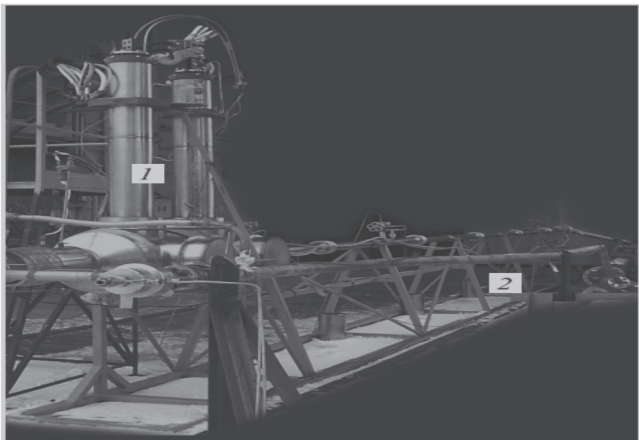


Рис. 46. Экспериментальная энергетическая гибридная магистраль:  
1 – токовводы ЭО СПС; 2 – магистраль

Проводники на основе  $MgB_2$  имеют критические значения конструктивной плотности тока около  $220 \text{ A}/\text{мм}^2$  и более в собственном поле при 20 К. Этого вполне достаточно для создания силовых сверхпроводящих кабелей постоянного тока. Низкая стоимость сверхпроводящих проводов и лент из этого соединения уже вызывает большой интерес к их использованию в электроэнергетике.

Компания Columbus Superconductors совместно с CERN в рамках программы по модернизации LHC (Большого адронного коллайдера) проводила работы по разработке новых сверхпроводящих проводов на основе  $MgB_2$ , которые имеют более низкую рабочую температуру, чем ВТСП. Но они являются сверхпроводящими при пропускании рабочего тока при температуре на 25 К выше, чем НТСП (35–50 К), и это гораздо дешевле. Специально для этого проекта компания Columbus Superconductors совместно с CERN разработала круглые провода, которые более пригодны для высоких токов, необходимых для HL-LHC.

Примеры поперечных сечений представлены на рис. 47. Кабели на основе  $MgB_2$  были созданы и проверены в CERN (рис. 48).

Тестирование изготовленных кабелей показало следующие результаты: 6 мм кабель длиной 2 x 20 м проводит ток 5 кА при температуре 20 К, ток кабеля диаметром 18 мм достиг рекордного значения 20 кА при температуре 20 К.<sup>10</sup>

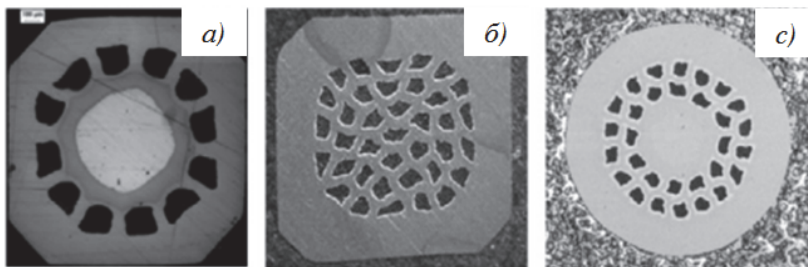


Рис. 47. Поперечные сечения проводников для тоководов  
Большого адронного коллайдера:

- а* – восьмиугольный проводник с никелевой матрицей и центральным медным сердечником, каждое волокно окружено железной оболочкой;
- б* – квазиквадратный проводник в матрице из монели, каждое волокно окружено никелевой оболочкой;
- в* – круглый проводник в матрице из монели и ниобиевым барьером вокруг каждого волокна.<sup>11</sup>

ГВт

Еще одна компания DiborideConductors (Великобритания) сосредоточила усилия на двух применениях: токоограничители в электродвигателях морских судов и тоководы. Разрабатываемый токоограничитель будет меньших размеров и более быстродействующим в сравнении с ограничителями, разрабатываемыми для распределительных и передающих электросетей. Разрабатываемые относительно дешевые  $MgB_2$  тоководы предназначены для более стабильной работы и экономии электроэнергии в результате замены существующих.

<sup>10</sup> Superconducting electricity transmission from distant sources // CERN COURIER. Т. 53. № 1, январь/февраль 2013. Carlo Rubbia, Dubna, SC-Discussion, April 2014.

<sup>11</sup> Development of superconducting links for the Large Hadron Collider machine // A. Ballarino, Supercond. Sci. Technol. 2014, 27.

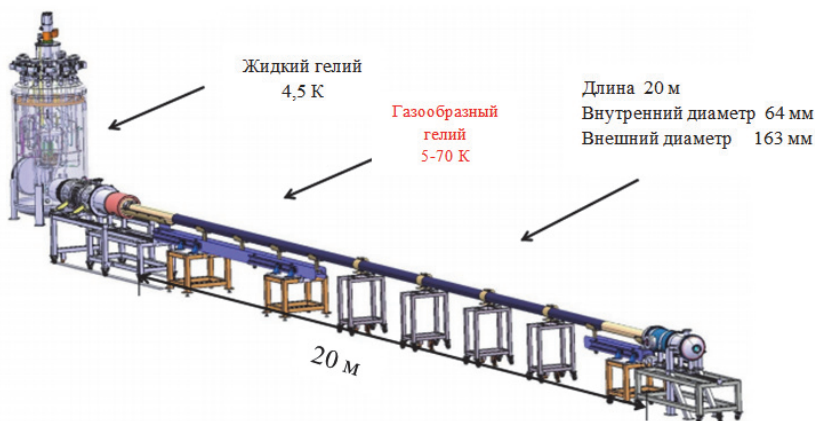


Рис. 48. Европейский проект BestPaths.

Предполагает использование стрендов на основе диборида магния для полномасштабного 320 кВт кабеля способного передавать 3,2

Кроме названных выше применений, рассматривается использование проводников на основе диборида магния для создания датчиков уровня жидкого водорода, изготовления ветрогенераторов, и так называемого «космического щита» для защиты космических аппаратов от радиоактивного излучения в условиях космоса и др.

## 8. ПНИКТИДЫ

*Пниктиды* – бинарные соединения металлов с атомами пятой группы, куда входят азот, фосфор, мышьяк, сурьма и висмут. Первое сообщение об обнаружении сверхпроводимости в железосодержащем соединении (а именно, в  $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$ ) появилось еще в 2006 г., однако критическая температура была совсем небольшой:  $T_c = 3,5 \text{ К}$ . Чуть позже сверхпроводимость была найдена в соединениях типа  $A\text{Fe}_2\text{As}_2$  (где  $A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) с  $T_c$ , приблизительно равной 38 К для системы  $\text{BaFe}_2\text{As}_2$ , допированной атомами калия (рис. 49).

Было обнаружено, что замена La редкоземельными элементами приводит к еще большим значениям критической температуры, которая достигает 55 К в соединении  $\text{SmO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$ .

На сегодняшний день *рекордные критические магнитные поля* отмечены именно в пниктидах. С их появлением была разрушена

монополия купратов, существовавшая в физике соединений с высокотемпературной проводимостью более 20 лет, поэтому даже несмотря на отнюдь не рекордные температуры – около 50 К у пниктидов и около 30 К у халькогенидов, их открытие – значительное событие в физике сверхпроводников. Оба типа сверхпроводников имеют кристаллическую решетку, в которой создается электронная система с сильной корреляцией, где взаимодействие электронов происходит координированным образом, и для электронов характерно коллективное поведение. И те, и другие сверхпроводники имеют слоистую кристаллическую структуру (рис. 50).

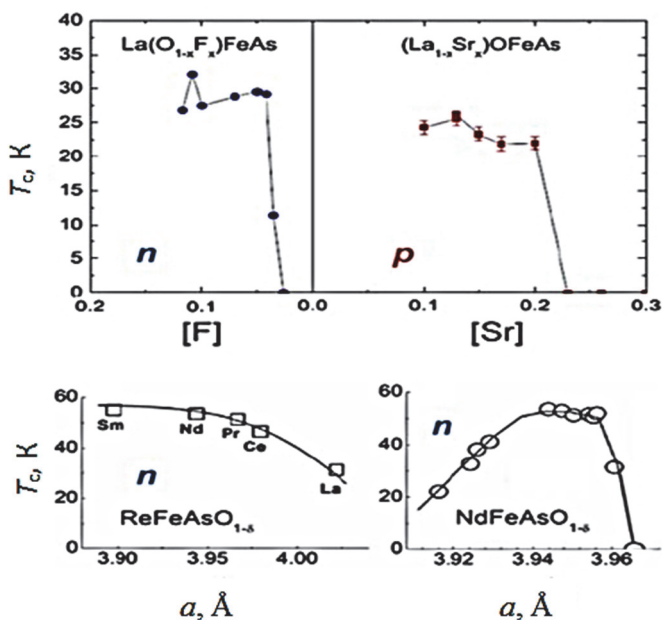


Рис. 49. Температура перехода в СП состояние соединений на основе  $\text{LaOFeAs}$  при различных замещениях

Характерным свойством пниктидов является так называемая магнитная фрустрация – невозможность одновременной минимизации энергии всех обменных связей, что препятствует антиферромагнитному упорядочиванию магнитных полей атомов железа. Механизм

спаривания электронов в соединениях на основе железа еще не достаточно ясен. Теоретические расчеты, основанные на методах расчета энергетических спектров твердых тел, показывают, что электрон-фононное взаимодействие там недостаточно сильное.

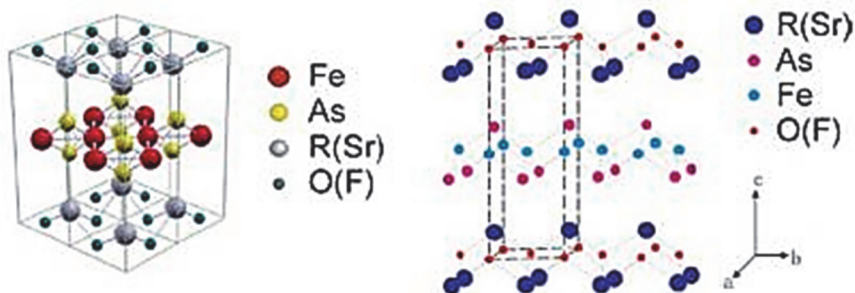


Рис. 50. Кристаллическая структура оксинитридных ВТСП

**Провода на основе пниктидов.** Первые научные группы сразу получали достаточно высокие плотности критического тока  $106 \text{ A/cm}^2$  на монокристаллах при 5 К и 14 Тл. Попытки перейти к массивным образцам терпели фиаско – критический ток в собственном поле падал ниже  $10^3 \text{ A/cm}^2$  при 4 К. Новые сверхпроводники оказались хрупкими, требующими высоких температур термообработки 800–1200 °С, при их производстве выделяются ядовитые соединения, что серьезно осложняло работу с ними, и поэтому до получения первых проводов с удовлетворительными свойствами прошло 5 лет. Эти материалы так называемые «железные» сверхпроводники обычно разделяют на три группы, свойства которых представлены в табл. 4.

Наиболее дешевый и простой способ производства технических проводов на основе пниктидов – «порошок в трубе» (РИТ). Группы пниктидов 1111, 111 и 11 пока не представляют практического интереса. Наилучшие результаты получены в группе 122 ионным осаждением на текстурированную подложку.

## Классификация сверхпроводников на основе железа (пниктидов)

Аббревиатура соединения	1111	11	122
Формула	$\text{Re-FeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ , Re – редкоземельные элементы Nd, Ba, Sm	$\text{A-FeAs}$ , $\text{FeSe}$ , $\text{FeTe}$ , A – щелочной металл	$\text{AE-Fe}_2\text{As}_2$ , AE – щелочные или щелочно-земельные металлы (Ba, Sr)
$T_c$ , К	58	8–16	38
Особенности производства	Трудности: содержит летучий фтор; стехиометрия трудно контролируема	Простота: простая кристаллическая структура, нетоксичен	Трудности: ядовитый мышьяк щелочные металлы, легко реагирующие с материалом подложки или матрицы
Особенности критического тока	В магнитном поле деградирует быстрее, чем для соединения 122	Практически полная изотропность при низких температурах	Наименьшее падение критического тока в сильных магнитных полях ( $> 10$ Тл), наименьшая анизотропия
2013 г. Плотность критического тока* при 4,2 К и 0 Тл	$5 \cdot 10^3$ А/см <sup>2</sup> , порошок в трубе, одножильные провода и ленты	$1 \cdot 10^3$ А/см <sup>2</sup> , порошок в трубе, одножильные провода и ленты	$1,1 \cdot 10^5$ А/см <sup>2</sup> , порошок в трубе, одножильные провода и ленты; $2,1 \cdot 10^4$ А/см <sup>2</sup> ; порошок в трубе, семижильная лента; $1,2 \cdot 10^6$ А/см <sup>2</sup> , IBAD осаждение на подложку из хастеллоя

Аббревиатура соединения	1111	11	122
2015 г. Плотность критического тока* при 4,2 К и 0 Тл	$3,45 \cdot 10^4$ А/см <sup>2</sup> , порошок в трубе, ex-situ + олово, одножильные ленты, прокатка, Китай; $7 \cdot 10^4$ А/см <sup>2</sup> (4,2 К, 0 Тл), IBAD пленка соединения NdFeAs, Германия-Япония	$3 \cdot 10^3$ А/см <sup>2</sup> , порошок в трубе, ex-situ, Япония; $10^4$ А/см <sup>2</sup> (4,2 К, 25 Тл), IBAD-MgO пленки на хастеллоевой подложке, США	$3 \cdot 10^4$ А/см <sup>2</sup> (4,2К, 28 Тл) и $7,7 \cdot 10^4$ А/см <sup>2</sup> (4,2 К, 10 Тл), порошок в трубе, ex-situ, Ва-122/Ag /нержавеющая сталь, одножильная лента, прокатка, Япония; $1,2 \cdot 10^5$ А/см <sup>2</sup> (4,2 К, 10 Тл), порошок в трубе: ex-situ, Sr-122/Ag, одножильная лента, горячее прессование, Китай; $6,1 \cdot 10^4$ А/см <sup>2</sup> (4, 2К, 10 Тл); порошок в трубе, ex-situ, 7-жильная Sr-122/Ag/Fe лента, горячее прессование, Китай; $3,5 \cdot 10^6$ А/см <sup>2</sup> (2 К, 0 Тл), IBAD-MgO пленка на гибкой металлической подложке, Япония

\* Плотность критического тока дана в расчете на сечение сверхпроводника.

**Группа 1111.** В 2008 г. в Китае была предпринята первая попытка изготовить провод на основе Sm-1111. На полученных образцах (рис. 51) определили плотность критического тока, значения которой оказались довольно низкими по двум причинам: во-первых, из-за высокой (1200 °С) температуры термообработки сверхпроводник

реагировал с оболочкой; во-вторых, сверхпроводящая жила оказалась высокогранулярной (или крупнозернистой).

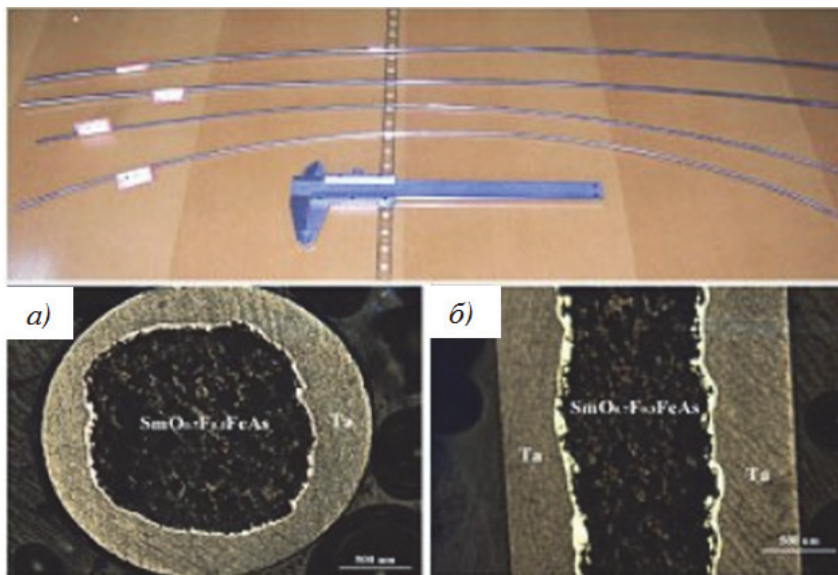


Рис 51. Одножильный провод на основе Sm-1111 диаметром 2 мм в Ta оболочке: поперечное (а) и продольное (б) сечения,  $j_c(4,2 \text{ К}, 0 \text{ Тл}) < 5 \cdot 10^3 \text{ А/см}^2$  (Китай)

В 2010 г. температуру отжига удалось снизить до 800 °С, что устранило проблему реакции с оболочкой. Тем не менее на лучших образцах проводов и лент соединения типа 1111 получили плотности тока не выше, чем  $5 \cdot 10^3 \text{ А/см}^2$  в собственном поле и  $0,2 \cdot 10^3 \text{ А/см}^2$  в поле 10 Тл. Лучшие достижения для соединения группы 1111 на основе сурьмы на начало 2013 г. представлены на рис. 52. Отмечено, что в соединении группы 1111 критический ток падает с ростом магнитного поля намного быстрее, чем в соединениях группы 122.

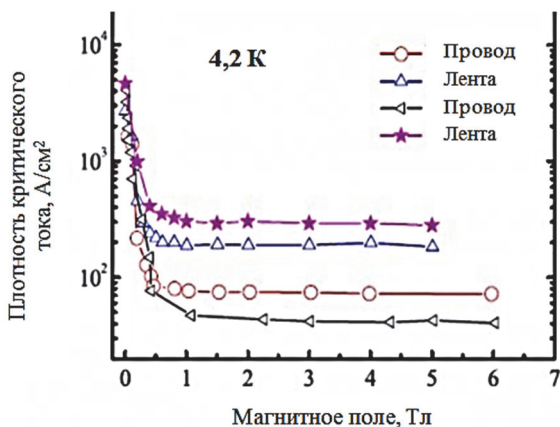


Рис. 52. Зависимости критической плотности тока от магнитного поля для различных сверхпроводников группы 1111

**Группа 11.** Эта группа имеет наименьшую критическую температуру 8–15 К. К гипотетическим преимуществам относится простота состава и нетоксичность. Однако пока ни методом «порошок в трубе», ни газодиффузионным способом не удалось преодолеть порог в 103 А/см<sup>2</sup> при 0 Тл и 4,2 К. На рис. 53 приведены полевые зависимости критических свойств для существующих в настоящее время проводов.

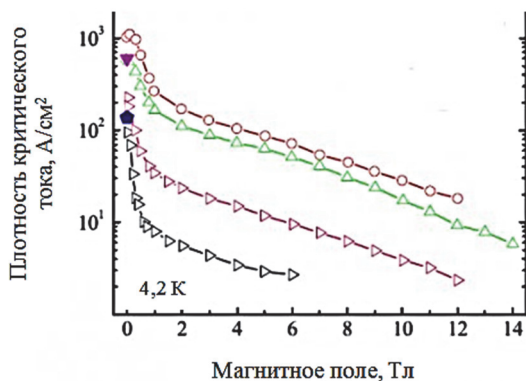


Рис. 53. Зависимости критической плотности тока от магнитного поля для различных сверхпроводников группы 11

**Группа 122.** Для синтеза соединений группы пниктидов 122 требуется более низкая температура отжига. На первом одножильном проводе в 2008 г. китайская команда получила  $j_c = 0,5 \cdot 10^3 \text{ A/cm}^2$  (при 5 К, в собственном поле). Разработчикам внушала оптимизм слабая зависимость критических свойств от поля. В качестве материала оболочки сначала использовали чистое железо или тантал. Но впоследствии рентгеновские исследования показали, что эти элементы вступают в реакцию с отжигаемой смесью, мышьяк частично уходит в оболочку, делая сверхпроводник еще более пористым и гранулярным. На лучших образцах круглых проводов и лент на основе Sg и Ва-122+Sn удалось получить:  $j_c = 1,1 \times 10^5 \text{ A/cm}^2$  (4,2 К, 0 Тл) и  $j_c = 1,5 \times 10^4 \text{ A/cm}^2$  (при 4,2 К, 10 Тл), а также достичь  $T_c = 40 \text{ К}$  при практически полной анизотропии свойств в продольном и поперечном магнитном поле.

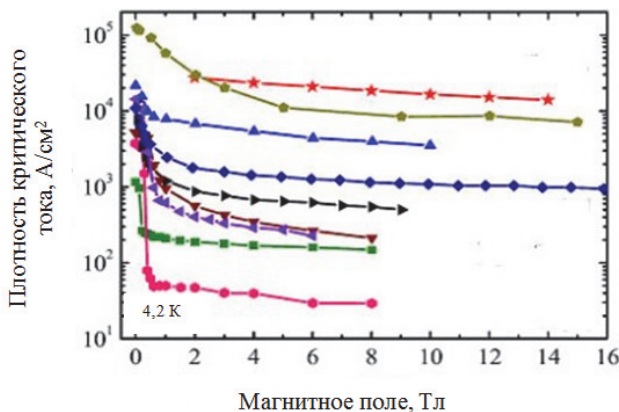


Рис. 54. Рост критических токов в группе 122 при применении новых легирующих добавок и оптимизации режимов термообработки

Хронология увеличения критических токов в одножильных проводах и лентах на основе соединений группы 122 также показана на рис. 54. Конечно, перспективными материалами занимаются не только в Китае. В Японии, например, в Национальном институте материаловедения провели похожие исследования и получили образцы методом «порошок в трубе», но их свойства пока на порядок скромнее.

Гораздо более интересным представляется сообщение из Токийского технологического университета (Япония) – места, где и были

открыты пниктиды. Здесь пошли по пути использования технологии изготовления ВТСП-2G, а именно – применили метод осаждения пниктидных пленок на текстурированные подложки из хастеллоя и добились наивысшей на сегодняшний день критической плотности тока. Были получены короткие образцы, в которых на подложках из хастеллоя методом ионного напыления наносились моноэпитаксиальные слои MgO и буферный слой  $Y_2O_3$ , а методом лазерного напыления были нанесены пленки на основе Ba-122, допированные кобальтом. На них были получены плотности тока  $1,2\text{--}3,6 \cdot 10^6 \text{ A/cm}^2$  (0 Тл, 2 К) при практической анизотропии свойств в продольном и поперечном магнитном поле (см. рис. 54).

Температура, при которой работают сверхпроводниковые устройства, создающие высокие магнитные поля, обычно не превышает половины критической температуры, используемого в них сверхпроводника. Ожидаемые рабочие температуры для устройств на основе «железных» сверхпроводников даны в табл. 5. При температурах выше 50 К «железные» сверхпроводники пока еще не конкуренты купратам  $Y(\text{Re})\text{-}123$  или висмутовым проводникам (2212 и 2223). В промежуточном интервале температур возможно соревнование между  $MgB_2$  и, например,  $BaFe_2As_2$  с добавкой калия ( $T_c = 38 \text{ K}$ ). Если же это соединение легировать фосфором или кобальтом, то критическая температура снижается до 24–30 К.

Наконец, группа соединений 11 имеет критическую температуру, даже более низкую, чем у  $Nb_3Sn$ , и может работать только в жидком гелии. Сверхпроводниковый магнит, как правило, может эффективно создавать магнитное поле не выше 75 % от верхнего критического поля материала, из которого он изготовлен. При температуре 4,2 К пниктиды, так же как и ВТСП, имеют огромное критическое поле: 50–100 Тл и выше.

Однако в отличие от ВТСП, пниктиды отличаются малой анизотропией критических свойств в зависимости от направления приложения поля. Примером этого могут служить проводники на основе соединений групп 11 и 122 при низких температурах.

## Критические температуры «железных» сверхпроводников и ВТСП

Сверхпроводник	Обозначение	Максимальная $T_K$ , К	$T_{cp}$ , К	Примечание
$\text{LnFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$	1111	58	$\leq 40$ (?)	Ln = Sm, Nb, La
$\text{BaFe}_2\text{As}_2^*$	122	38	$\leq 25$	Pr ...
$\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$	11	16	$\leq 4,2$	Легирование К, Со или Р
Nb-Ti	–	10	$\leq 4,2$	
$\text{Nb}_3\text{Sn}$	–	18	$\leq 4,2$	
$\text{MgB}_2$	–	39	$\leq 25$	
$\text{RE-Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$	RE-123	95	$\leq 77$	RE = Y, Gd, Sm, Nb, Yb ...
$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8-x}$	Bi-2212	85	$\leq 20$	
$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10-x}$	Bi-2223	110	$\leq 77$	

\* Ba может быть заменен на Sr или Ca.

По мере приближения к критической температуре анизотропия растет, хотя и остается существенно меньшей, чем у ВТСП: отношение критических токов в продольном и перпендикулярном магнитных полях равно 3 для пниктидов, по сравнению с 5 у Y(Re)-123 проводников и 20 для Bi-2223 лент. Величина критического тока обычно ограничена силой пиннинга и размером зерна материала. Искусственные центры пиннинга можно создавать, облучая сверхпроводник ионами золота или нейтронами, при этом значение критической температуры практически сохраняется. Улучшить межзеренное сцепление можно легированием различными примесями, например оловом. Размер зерна и разориентированность зерен у «железных» сверхпроводников меньше, чем у ВТСП-2. Это позволяет надеяться, что для пниктидных пленок можно будет удешевить процесс текстурирования, отказавшись от части буферных слоев. На рис. 55 красным цветом отмечена область, в которой применение «железных» сверхпроводников может оказаться экономически выгодным.

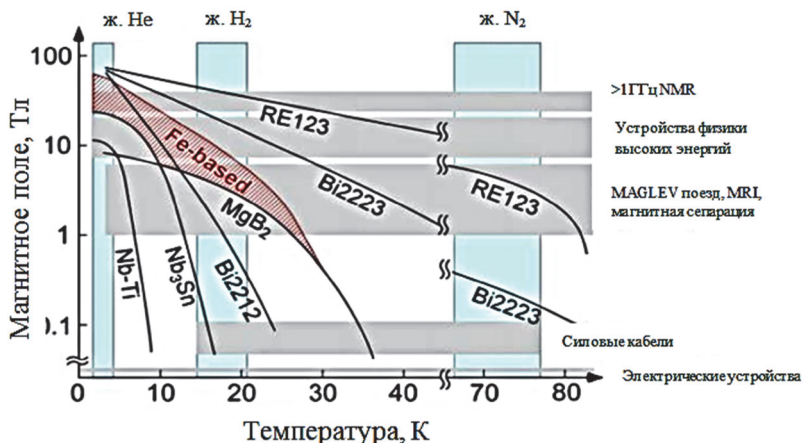


Рис. 55. Области применения сверхпроводников различных классов с инженерной плотностью тока более  $10^4$  А/см<sup>2</sup>

Основная цель при создании проводников на основе пниктидных соединений – преодоление проблемы формирования крупного зерна. Учитывая схожесть используемых технологий, можно рассчитывать, что приготовленные по методу «порошок в трубе» проводники на основе пниктидов со временем могут стать альтернативой NbTi, Nb<sub>3</sub>Sn и MgB<sub>2</sub> проводам для материала обмоток, работающих при температуре 4–20 К, охлаждаемых криокулерами.

За два года исследований и экспериментов критические токи «железных» сверхпроводников выросли на порядок.

В диапазоне температур 20–30 К этими проводниками достигнуто превосходство над MgB<sub>2</sub>. Вполне возможно, что для высокополевых применений «железные» сверхпроводники станут конкурентом ВТСП-2, как в силу изотропности свойств, так и из-за потенциально более низкой стоимости. Не похоже, что рост характеристик «железных» сверхпроводников в ближайшее время замедлится. Можно ожидать новых рекордов и вопрос только в том, какая технология производства окажется оптимальной по соотношению цена/качество.

## КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Какие существуют основные классы ВТСП соединений и в чем их главное отличие?
2. Как влияет на токонесущие способности структура слоев  $\text{Cu-O}$  в сверхпроводниках купратного типа?
3. Какие предложены на данный момент основные теории, объясняющие эффект сверхпроводимости?
4. На какие основные типы можно подразделить технические ВТСП, и чем они отличаются?
5. В чем суть метода ММГТ получения объемной керамики? Каковы его основные этапы?
6. Почему сверхпроводники на основе  $\text{Bi-2223/Ag}$  обычно изготавливаются в виде ленты? Каковы основные стадии метода изготовления ВТСП-1G ленточного типа «порошок в трубе»?
7. Почему в качестве оболочки для ленточных ВТСП-1G применяют практически чистое серебро?
8. В чем суть процесса «накислораживания» сверхпроводящей фазы при получении ВТСП-1G?
9. Как влияет сила магнитного поля и температура на критический ток в ВТСП-1 на основе фазы  $\text{Bi-2223/Ag}$ ?
10. В чем заключается принципиальное отличие ВТСП-2G от ВТСП-1G?
11. Зачем на ленту-подложку ВТСП-2G наносят «буферные» слои?
12. Какие существуют основные методы нанесения буферных слоев? Как может повлиять материал подложки на выбор того или иного метода нанесения буферного слоя?
13. В чем преимущества и недостатки химических и физических методов нанесения буферных слоев и ВТСП слоя?
14. Каким способом добиваются наличия практически 100 % текстуры в лентах-подложках из  $\text{Ni-W}$  сплава (технология RABiTs)?
15. Что является главной технической характеристикой ВТСП-2G?
16. Каковы основные отличия проводников на основе диборида магния от НТСП и ВТСП проводников? Каковы основные преимущества  $\text{MgB}_2$  проводников?

17. Каковы основные этапы изготовления проводников на основе  $\text{MgB}_2$  методом «порошок в трубе»?
18. В чем принципиальное отличие методов *in-situ* и *ex-situ*?
19. Какие требования предъявляются к материалу оболочки проводника на основе  $\text{MgB}_2$ ?
20. В каких областях нашли свое применение проводники на основе  $\text{MgB}_2$ ?
21. Что такое пниктиды, каковы их преимущества и перспективы применения?

## СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ И ИНТЕРНЕТ-ИСТОЧНИКОВ

### Основная

1. Токонесущие ленты второго поколения на основе высокотемпературных сверхпроводников / Под ред. А. Гояля; Пер. с англ.; Ред. пер. А.Р. Крауль. М.: Изд-во ЛКИ, 2009.
2. Паринов И.А. Микроструктура и свойства высокотемпературных сверхпроводников. Ростов н/Д: Изд-во Рост. ун-та, 2004. Т. 1.
3. ВТСП-проводники: от исследования к применению. Сборник публикаций ВНИИНМ им. А.А.Бочвара / А.Д. Никулин, А.К. Шиков, И.И. Акимов. М., 1998.
4. Разработка методов обработки давлением материалов для сверхпроводников второго поколения на основе соединения Y-123. Доклад на Бочваровском конкурсе ВНИИНМ / А.В. Рекуданов, М.И. Медведев. М., 1998.
5. Шиков А. Российские сверхпроводники // Национальная металлургия. 2004. № 2. С. 83–91.
6. Смирягин А.П., Смирягина Н.А., Белова А.В. Промышленные цветные металлы и сплавы. Справочник. 3-е изд. М.: Металлургия, 1974.
7. Новиков И.И. Теория термической обработки металлов. Учебник. Изд. 3-е. М.: Металлургия, 1978.
8. Веб-сайт: <http://www.columbussuperconductors.com>.
9. Физические величины. М: Энергоатомиздат, 1991. С. 257, 261.
10. Сверхпроводники для электроэнергетики / Под ред. Н.А. Черноплеков // Перст. 2006. Т. 3. Вып. 6. С. 14.

### Дополнительная

1. Третьяков Ю.Д., Гудилин Е.А. Химические принципы получения металлоксидных сверхпроводников // Успехи химии. 2000. Т. 69. № 1. С. 340.
2. Мнеян М.Г. Сверхпроводники в современном мире. М.: Просвещение, 1991.

3. Высокотемпературные сверхпроводники / Под ред. Д. Нелсона, М. Уиттингема, Т. Джорджа. М.: Мир, 1988.

4. Высокотемпературная сверхпроводимость. Фундаментальные и прикладные исследования. Вып. 1 / Под ред. А.А. Киселева. С.-Пб.: Машиностроение, 1990.

Е.А. Дергунова, Д.Н. Раков, А.В. Борисов, А.С. Цаплева

**Материаловедение сверхпроводников на основе ВТСП,  
диборида магния и пниктидов**

*Учебное пособие*

Редактор М.В. Макарова

Подписано в печать 27.08.2019. Формат 60x84 1/16

Печ. л. 6,25. Уч.-изд. л. 6,25. Изд. № 012-1.

Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ».  
115409, Москва, Каширское ш., 31

