

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ  
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
ЯДЕРНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ «МИФИ»

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

**Процессы получения, структура и свойства  
сверхпроводников на основе оксидных соединений и  $MgB_2$**

*Рекомендовано УМО «Ядерные физика и технологии»  
в качестве учебного пособия для студентов  
высших учебных заведений*

Москва 2012

УДК 538.945+544 :620.22(075)

ББК 30.3я7+31.232я7

P19

Раков Д.Н., Дергунова Е.А., Борисов А.В. **Процессы получения, структура и свойства сверхпроводников на основе оксидных соединений и  $MgB_2$**  / Учебное пособие. М.: НИЯУ МИФИ, 2012. – 72 с.

В учебном пособии «Процессы получения, структура и свойства сверхпроводников на основе оксидных соединений и  $MgB_2$ » по дисциплине «Материаловедение сверхпроводников» рассмотрены этапы развития теории высокотемпературной сверхпроводимости, представлены классификация и уровень критических характеристик сверхпроводников на основе ВТСП и  $MgB_2$ . 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 и  $MgB_2$ .

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

Подготовлено в рамках Программы создания и развития НИЯУ МИФИ.

Рецензент канд. техн. наук, доц. Д.К. Фигуровский

ISBN 978-5-7262-1743-7 © *Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», 2012*

Редактор Г.А. Петрухина

Подписано в печать 15.11.2012. Формат 60×84 1/16

Печ. л. 4,5. Уч.-изд. л. 4,5. Тираж 120 экз.

Изд. № 38/1. Заказ № 61.

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

ООО «Полиграфический комплекс «Курчатовский».  
144000, Московская область, г. Электросталь, ул. Красная, д. 42.

## Оглавление

|   |    |
|---|----|
| Введение.....   | 6  |
| 1. Краткая история открытия высокотемпературных<br>сверхпроводящих соединений.....              | 7  |
| 2. Классификация ВТСП соединений.....   | 9  |
| 2.1. Купраты.....   | 9  |
| 2.2. Некупратные соединения.....  | 11 |
| 3. Кристаллическая структура и особенности физических<br>свойств купратных ВТСП соединений..... | 12 |
| 4. Механизмы сверхпроводимости ВТСП.....  | 15 |
| 5. Основные типы ВТСП 1-го поколения.<br>Объемная керамика. ВТСП-1 ленточного типа.....         | 16 |
| 5.1. Объемная керамика.....   | 16 |
| 5.2. Технология изготовления объемной керамики.....   | 19 |
| 5.3. Применение объемной керамики.....  | 22 |
| 5.4. Длинномерные проводники на основе «висмутовой»<br>керамики (ВТСП-1-го поколения).....      | 22 |
| 5.5. Технология изготовления проводников ВТСП-1<br>методом «порошок в трубе».....               | 25 |
| 5.6. Применение ВТСП 1-го поколения.....  | 33 |
| 6. Длинномерные ленточные проводники с тонкими<br>пленками Y-123 (ВТСП 2-го поколения).....     | 36 |
| 6.1. Особенности конструкции ВТСП-2 проводников.....  | 37 |
| 6.2. Технологии получения ВТСП 2-го поколения<br>(ВТСП 2G).....                                 | 39 |
| 6.3. Схемы нанесения слоев для ВТСП 2G.....   | 40 |
| 6.4. Свойства ВТСП 2G.....  | 47 |
| 6.5. Применение ВТСП 2G.....  | 49 |
| 7. Композиционные проводники на основе<br>диборида магния ( $MgB_2$ ).....                      | 52 |
| 7.1. История открытия соединения $MgB_2$ .....  | 52 |

|  |    |
|--|----|
| 7.2. Особенности сверхпроводников на основе соединения $MgB_2$ ..... | 53 |
| 7.3. Методы получения сверхпроводников на основе $MgB_2$ .....       | 55 |
| 7.4. Получение плёнок на основе $MgB_2$ .....                        | 59 |
| 7.5. Применение сверхпроводников на основе $MgB_2$ .....             | 63 |
| Контрольные вопросы.....   | 69 |
| Список литературы.....   | 71 |

## ВВЕДЕНИЕ

С момента своего открытия в 1986 году высокотемпературные сверхпроводники (ВТСП) привлекали внимание разработчиков различных электротехнических изделий возможностью использовать явление сверхпроводимости при азотных температурах. Однако оказалось, что на пути развития технологии длинномерных 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 относительно дешевых длинномерных проводников с приемлемым для практического применения комплексом свойств. Начиная примерно с 2000 года, такие промышленные производства за рубежом созданы (прежде всего, в Японии, США, Германии, имеются производства также в Китае и Южной Корее), и до настоящего времени технологии ВТСП проводников непрерывно совершенствуются.

На первоначальном этапе развитие получили ВТСП проводники 1-го поколения – 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 середины 2000 гг. всё больший вес в общем производстве ВТСП приобретают ВТСП проводники 2-го поколения (ВТСП-2G) – ленточные слоистые проводники, в которых на тонкую металлическую подложку последовательно нанесены буферные оксидные слои и функциональный слой ВТСП соединения  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  (Y-123).

Соединение же  $\text{MgB}_2$  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.

Для ВТСП проводников и проводников на основе соединения  $\text{MgB}_2$  в настоящее время характерно большое разнообразие технологических схем производства, каждая из которых имеет свои особенности, достоинства и недостатки.

ВТСП и сверхпроводники на основе  $\text{MgB}_2$  должны быть всесторонне исследованы с целью определения их критических параметров и разработки технических требований к ним.

# 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. В 1973 г. была обнаружена сверхпроводимость в соединении  $Nb_3Ge$  при температуре 22,3 К, которая была вскоре была повышена до 23,2 К благодаря изменению условий получения. Долгое время эта температура оставалась рекордной. 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  $La_{2-x}Ba_xCuO_4$  с температурой сверхпроводящего перехода 35 К. Это открытие совершили швейцарские ученые Беднорц и Мюллер[1]. 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, а Беднорц и Мюллер уже в 1987 г. были удостоены Нобелевской премии по физике.

Сразу же развернулись и работы по поиску новых аналогичных керамических соединений. Во-первых, варьировался состав керамики (значение «х» в формульном коэффициенте), во вторых Ва замещался на родственные ему щелочноземельные Sr или Ca, и наконец, La заменялся на другие редкоземельные элементы и на близкий к ним иттрий, имеющий такую же валентность (+3) и близкий ионный радиус. Весной 1987 г. Чу с сотрудниками из Хьюстонского университета открыли соединение  $YBa_2Cu_3O_x$  или Y-123, имевшего температуру перехода 92 К, то есть 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 ~ 50 раз дешевле его.

Продолжение поисков привело к открытию аналогичных соединений  $\mathbf{RBa}_2\mathbf{Cu}_3\mathbf{O}_x$ , где R – редкоземельный элемент, с рекордной температурой  $T_c = 95$  К в случае диспрозия, т.е. в соединении  $\text{DyBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ . Было также установлено, что температура перехода во всех этих соединениях сильно зависит от содержания кислорода, и температура перехода может быть выше 90 К только в случае его максимального содержания – когда формульный коэффициент  $x$  достигает значения 6,94 в формульном коэффициенте (то есть,  $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,94}$ ), 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 (Япония) была открыта сверхпроводимость в висмутовых соединениях типа  $\mathbf{Bi}_2\mathbf{Sr}_2\mathbf{Ca}_n\mathbf{Cu}_{n+1}\mathbf{O}_x$  ( $n = 0, 1, 2$ ) с максимальным значением  $T_c$ -110 К в соединении  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ . Затем были открыты соединения таллиевой системы Tl-Ba-Ca-Cu-O с  $T_c$  до 118 К, а в 1993 г. (Антипов (МГУ, Россия)), были открыты ртутные сверхпроводники  $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2+2n+\delta}$  с максимальной температурой  $T_c = 135\text{K}$  для  $n = 3$ , в обычном состоянии, и с  $T_c = 164$  К при измерении образца под давлением. Эта температура 164 К и остается пока 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 подтвердили. Всего к настоящему времени известно около 50 слоистых ВТСП купратов.

Кроме купратных соединений в 80-90 гг. были открыты также еще 3 класса других веществ, имеющих температуру сверхпроводящего перехода выше 23 К: висмутовые оксидные ВТСП, фуллериды и карбиды.

После долгого перерыва, в 2008 году в Японии был открыт новый класс ВТСП соединений на основе железа и мышьяка - оксиниктиды с максимальным значением  $T_c = 55$  К.

На рис. 1 показана динамика открытий сверхпроводящих веществ и соединений и рост значений  $T_c$ .

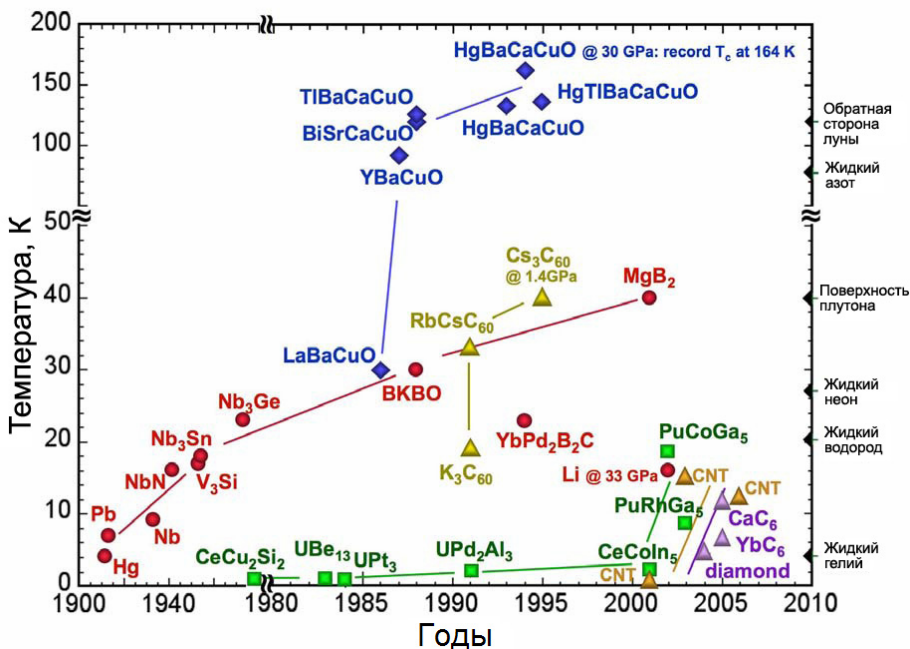


Рис. 1. Динамика роста  $T_c$  в сверхпроводниках [2]

## 2. КЛАССИФИКАЦИЯ ВТСП СОЕДИНЕНИЙ

### 2.1. Купраты

Именно купраты являются классическими ВТСП соединениями. Они обладают сверхпроводимостью выше температуры кипения жидкого азота и, благодаря этому, уже нашли применение в технике.

1. *Иттриевая система*  $Y(R) - Ba(Sr) - Cu - O$ . Наиболее распространенное соединение –  $YBa_2Cu_3O_x$  (**Y-123**) с температурой сверхпроводящего перехода 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 обеспечивает Dy-123. Все эти соединения и изделия из них в настоящее время производятся в промышленных масштабах и широко применяются в электрофизических устройствах. Это – объемная керамика и длинномерные ВТСП проводники 2-го поколения. О которых речь пойдет ниже.

2. Иногда выделяются в отдельную группу соединений 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.

3. 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, то есть, по существу, является низкотемпературным сверхпроводником. Зато два других, с  $n = 2$  и 3 (Bi-2212 и Bi-2223), являются высокотемпературными, с  $T_c \sim 100$  К 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 азотной температуре 77 К – низкие. Поэтому 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, и изделия из него производятся в промышленных масштабах – в виде длинномерных композиционных проводников (ВТСП 1-го поколения). Это первое ВТСП соединение, нашедшее широкое применение в электротехнике.

4. Таллиевая система –  $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_x$  с максимальной  $T_c = 127$  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  $T_c$ . Развитие этих работ препятствовала ядовитость таллия, поэтому уже в

90-х гг. они были свернуты. В настоящее время эти соединения не применяются.

5. Ртутная система –  $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_x$ ,  $n = 1 - 6$  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  $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  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 спечь их в композиционных проводах оказалось невозможным. Были найдены более стойкие соединения в этой системе – с замещением меди на рений, и с ними проводники все же удалось изготовить. Однако свойства их оказались невысокими, при высокой стоимости рения, поэтому эти работы были также прекращены.

## 2.2. Некупратные соединения

Они имеют меньшие значения  $T_c$  и практического значения пока не имеют, поэтому описаны лишь вкратце. Их существование скорее носит принципиальный характер, доказывая, что высокотемпературная сверхпроводимость возможна не только благодаря связи  $\text{Cu} - \text{O}$ .

1. Висмутовые оксидные ВТСП. Наиболее известна система  $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$  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 «х» 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.

2. Фуллериды – это соединения металлов с фуллеренами  $\text{C}_{60}$ . Было обнаружено, что соединения  $\text{M}_3\text{C}_{60}$  (М – щелочные металлы) являются сверхпроводниками с  $T_c$  выше 23 К. Максимальное зна-

чение температуры сверхпроводящего перехода обнаружено у  $\text{Rb}_3\text{C}_{60}$  ( $T_c = 30$  К) и  $\text{RbCs}_2\text{C}_{60}$  ( $T_c = 33$  К).

3. Карбиды. Это семейство довольно многочисленно. Максимальное значение  $T_c = 23$  К обнаружено в соединении  $\text{YPd}_2\text{B}_2\text{C}$ .

4. Оксипниктиды (пниктиды – соединения металлов с атомами 5-й группы, то есть с N, P, As, Sb). В 2008 г. было открыто первое соединение этого семейства –  $\text{La}(\text{O},\text{F})\text{FeAs}$  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). Особенностью структуры всех ВТСП соединений является очень большая величина параметра решетки в направлении оси «с». Так, для Y-123  $c=11,69\text{Å}$  (для сравнения,  $a=3,83\text{Å}$ ,  $b=3,89\text{Å}$ ), а для Bi-2223 еще больше –  $37,14\text{Å}$  (для сравнения,  $a=b=5,41\text{Å}$ ). Из такой «вытянутой» структуры должна следовать анизотропия их физических свойств (в том числе и токонесящей способности) в направлении оси «с» и осей «a» и «b», что и наблюдается в действительности [2].

Сверхпроводимость купратных ВТСП связана с наличием слоев  $\text{Cu-O}$ , 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 ориен-

тированы, по возможности, одинаково (то есть, чтобы они были *текстурированы*). Разворот кристаллитов относительно друг друга всего на  $\sim 10^0$  ухудшает токонесущие характеристики проводника примерно на порядок.

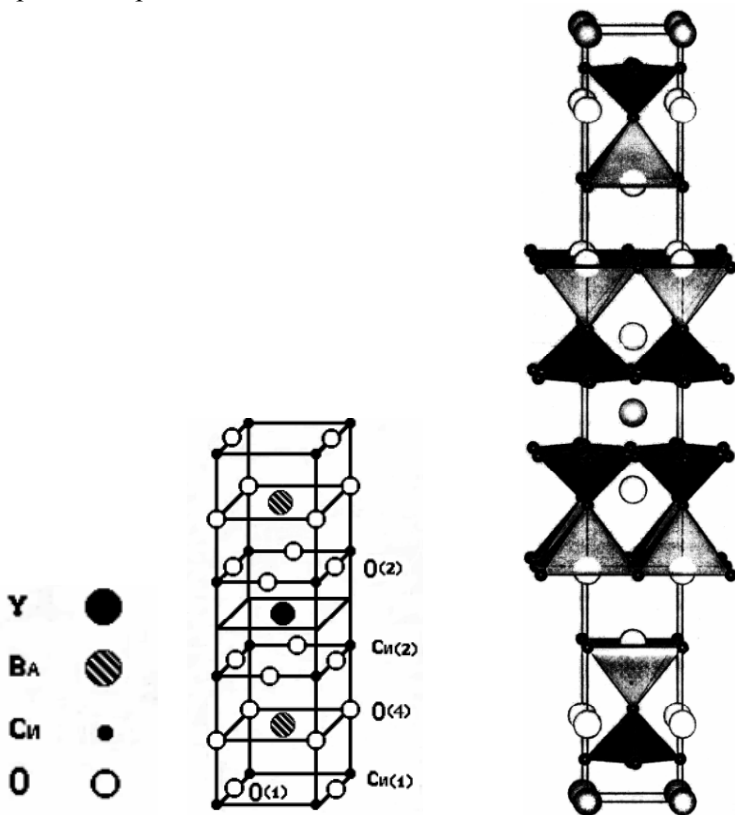


Рис. 2. Кристаллическая структура ВТСП соединений Y-123 (слева) и Bi-2223 (справа) [2]

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 77K превышают  $10^6$  А/см<sup>2</sup>, токонесущие свойства реальных проводников значительно хуже  $\sim 10^4$  А/см<sup>2</sup>. Это связано с тем, что главную роль в свойствах керамики

играют межзеренные (межгранульные) границы или так называемые «слабые связи». Главной задачей технологии ВТСП проводников является 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 (70 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, 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 таблице 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 | Верхнее критическое поле, Тл |
|---------------------|---|-------------|------------------------------|
| НТСП                | NbTi  | 4,2 К       | 9 – 13                       |
|                     | Nb <sub>3</sub> Sn  |             | 23 – 25                      |
|                     | MgB <sub>2</sub>  | 4,2 К       | 25 – 27                      |
|                     |   | 20 К        | 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 К       | > 190                        |
|                     |   | 20 К        | > 100                        |
|                     |   | 77 К        | 1                            |
|                     | ВТСП 2-го поколения на основе фазы YBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>x</sub> (Y-123)  | 4,2 К       | > 190                        |
|                     |   | 20 К        | > 100                        |
|                     |   | 77 К        | 7 – 8                        |

#### 4. МЕХАНИЗМЫ СВЕРХПРОВОДИМОСТИ ВТСП

Температуры сверхпроводящего перехода выше 40 – 50 К не могут быть объяснены из теории БКШ (Бардина-Купера-Шриффера). Со времени открытия ВТСП ведутся теоретические работы с целью полностью объяснить их свойства, однако пока нет всеми признанной единой теории ВТСП, которая объясняла бы все явления в этих соединениях. Но все же, можно отметить несколько перечисленных ниже теорий:

1. 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.

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

3. Спаривание через магнитные корреляции. Взаимодействие электронов через спиновые волны - флуктуации. Эта теория, одна-

ко, не способна объяснить существование ВТСП там, где нет магнитной фазы, например, в висмутатах (возможно там другой, особый механизм).

4. Обменное взаимодействие. Есть несколько вариантов для разных механизмов спаривания, основанных на обменном взаимодействии:

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

5. Спаривание через зарядовые (электронные) корреляции (флуктуации заряда). Также есть несколько вариантов.

- Экситонный механизм.
- Плазмонные механизмы.

6. Спаривание через кулоновское взаимодействие.

Как видно даже из простого перечня, пока физики не могут согласиться друг с другом, и до окончательно единой теории ВТСП, по-видимому, еще далеко.

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

Фаза Y-123 может иметь две структурные модификации: тетрагональную – при недостатке кислорода в молекуле (формульный коэффициент 6,0 – 6,5) с параметрами  $a = 3,85 \text{ \AA}$ ,  $c = 11,68 \text{ \AA}$  и ромбическую – при содержании кислорода, соответствующему 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 2 видах: как объемная керамика и в качестве тонкой пленки, нанесенной на длинномерные ленточные проводники – так называемые ВТСП 2-го поколения.

## 5.1. Объемная керамика

Разработки технологии получения объемной сверхпроводящей керамики начались с 1987 года, то есть сразу после открытия высокотемпературной сверхпроводимости. При ее применении в технике использовался на практике эффект Мейсснера, то есть выталкивание сверхпроводником магнитного поля, благодаря чему блоки керамики могли применяться в системах магнитной подвески, в электромоторах, заменяя собой обычные магниты.

Основным параметром, характеризующим сверхпроводящие свойства ВТСП-керамики, является плотность внутригранульного тока. Для достижения высокого значения величины внутригранульного тока, необходимо сформировать керамику 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 «расплавного» 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 псевдомонокристаллической керамики. Эти блоки представляют собой спеченную структуру в виде набора тонких, параллельных друг другу пластин-ламелей. Эти ламели являются сверхпроводящей фазой Y-123 (или R-123), и разделены они тонкими слоями не-сверхпроводящих включений (размером  $\sim 1 - 20$  нм). Внешне такой

блок выглядит как монокристалл (см. рис. 2), 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.

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,  $CeO_2$ , 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 MgO и R-123 (где R – другой редкоземельный элемент). Так для изготовления блоков Y-123 наиболее часто используют гомологически подобные им монокристаллы  $SmBa_2Cu_3O_x$  (Sm-123) и  $GdBa_2Cu_3O_x$  (Gd-123). Метод синтеза ориентированной крупнокристаллической керамики с применением затравок получил название TSMG (Top-Seeds-Melt-Growth). Затравки при этом помещаются сверху исходного керамического образца – см. рис. 3.



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

## 5.2. Технология изготовления объемной керамики

В целом, технология изготовления объемной керамики состоит из следующих основных стадий:

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, 2 фракции – крупнозернистой и мелкозернистой.

2. Изготовление затравок  $Sm(Gd)Ba_7Cu_3O_x$  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<sup>0</sup> С), охлаждения до начала кристаллизации Y-123, собственно кристаллизации Y-123 в интервале температур 1000÷1040 – 970÷980 °С со скоростью охлаждения 0,2 – 1,0 °С/ч. 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, то есть 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 заправки к краям заготовки. На блоке, на рис. 3, хорошо видны слои роста, идущие от заправки к краям блока. В итоге получается однородный псевдомонокристаллический блок.

Соединение Y-123, синтезированное методом TSMG (Top-Seeds-Melt-Growth), далее подвергается насыщению кислородом при температурах от 350 до 600<sup>0</sup>С в течение ~ 200 ч, для достижения требуемой стехиометрии по кислороду (рис. 4).

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.

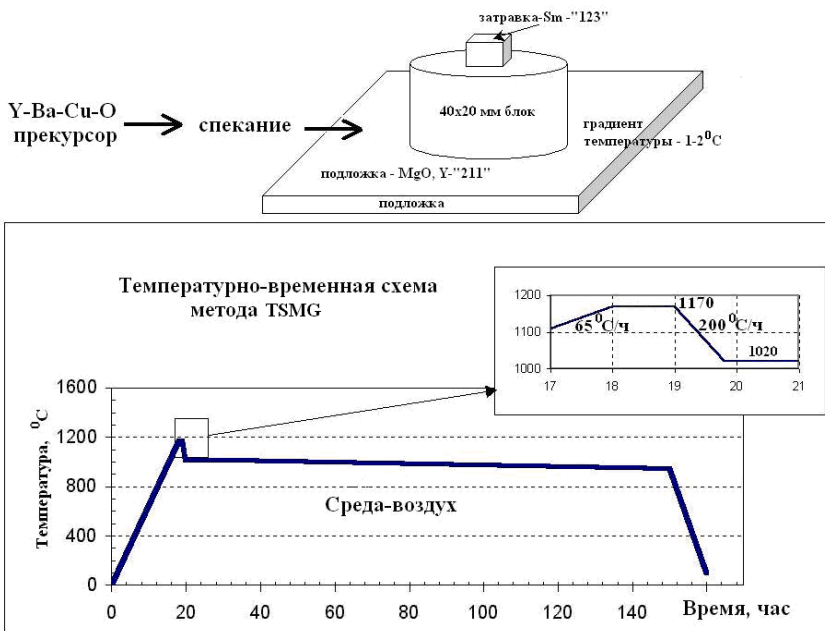


Рис. 4. Схема TSMG (Top-Seeds-Melt-Growth) процесса [8]

Сортировка по свойствам обычно проводится по одному из двух показателей: величина захваченного магнитного потока и сила левитации. Последняя сильно зависит от методики измерений (силы прилагаемого 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.

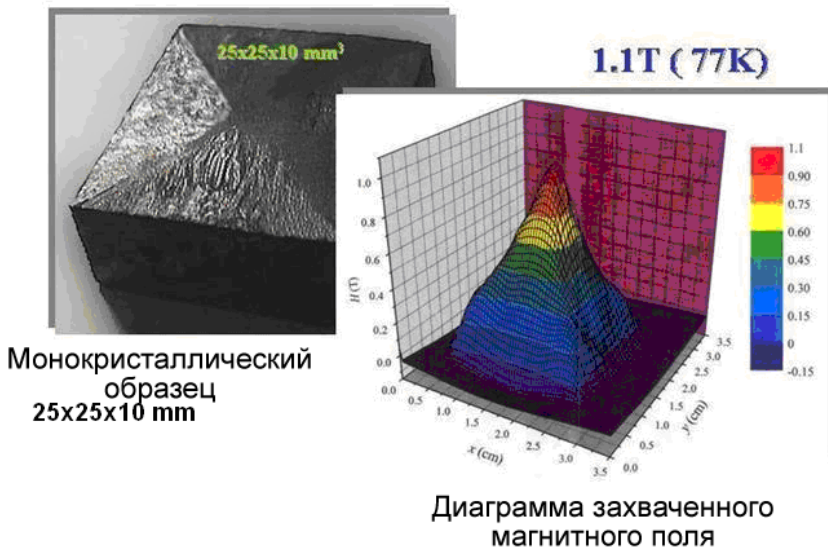


Рис. 5. Блок Y-123 после обрезки кромок (видны слои роста кристалла и затравка) и распределение величины захваченного магнитного потока вдоль его поверхности

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 связывается с криогенными электродвигателями и с транспортными системами на магнитной подвеске (Mag-Lev, то есть магнитной левитации).

В настоящее время созданы образцы криодвигателей мощностью несколько сот кВт с роторами, изготовленными из сверхпро-

водящей керамики. Более масштабное применение сверхпроводящей керамики предполагается в системах Mag-Lev. Здесь планируется создание «железных дорог», где вместо рельсов будут 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 за рубежом изготовлены макеты таких поездов.

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

На практике применяются 2 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). Преимущественно используется только второе из этих соединений (~ 95 - 98 % случаев), лишь для отдельных, специфических, применений используется Bi - 2212.

ВТСП первого поколения (ВТСП-1G) на основе фазы Bi-2223 – это многожильные проводники *ленточного типа*, в которых сверхпроводящая керамика Bi-2223 ( $(\text{Bi,Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ ) находится внутри оболочки из чистого серебра или из сплава на его основе (сокращенно пишется Bi-2223/Ag). Поперечное сечение лент –  $3,0 - 5,0 \times 0,2 - 0,25$  мм. Число жил от 37 до 127 (редко больше). Объемная доля керамики примерно 30 – 45 %. Серебро применяется по двум причинам: оно не вступает в химическую реакцию с керамикой и 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 – это 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, определяющей трудность изготовления таких проводников, является неустойчивость фазы Bi-2223 при разных температурах. Так, термодинамически устойчивой она является только в очень узком температурном диапазоне при ~ 840

– 850 °С, сам интервал устойчивости составляет лишь несколько градусов. При более высокой температуре 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 –  $\text{Bi}_{1,7}\text{Pb}_{0,3}\text{Sr}_{1,9}\text{Ca}_{2,0}\text{Cu}_{3,1}\text{O}_x$ . То есть обязательно наличие свинца и некоторое отклонение от стехиометрии у большинства компонентов.

При изготовлении проводников фаза Bi-2223 синтезируется в самом проводе во время термообработки (in-situ). Керамика этой фазы приобретает вид плоских (толщиной 0,1 – 0,5 мкм) кристаллитов, текстурированных в плоскости ленты. Эти кристаллиты связаны между собой так называемыми «слабыми связями» нанометрического размера. Для фазы Bi-2223 характерна очень сильная зависимость свойств от текстуры кристаллитов и от так называемой «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, однородности и плотности исходной керамики, параметров термомеханической обработки проводника. На рис. 6а и 6б схематично показаны случаи «хорошего» и «плохого» упорядочения кристаллитов. Цель совершенствования технологии – получение такой структуры керамической сердцевины проводника, какая показана на рис. 7б.

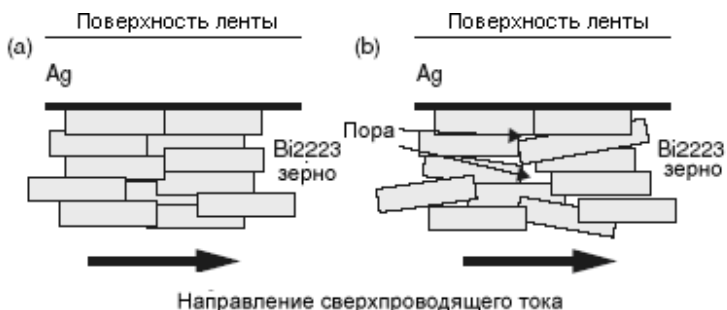


Рис. 6. Схематичное изображение кристаллитов фазы Bi-2223 в проводнике:  
 а) хорошо металлографически текстурированная керамика;  
 б) слабо металлографически текстурированная керамика с большой пористостью

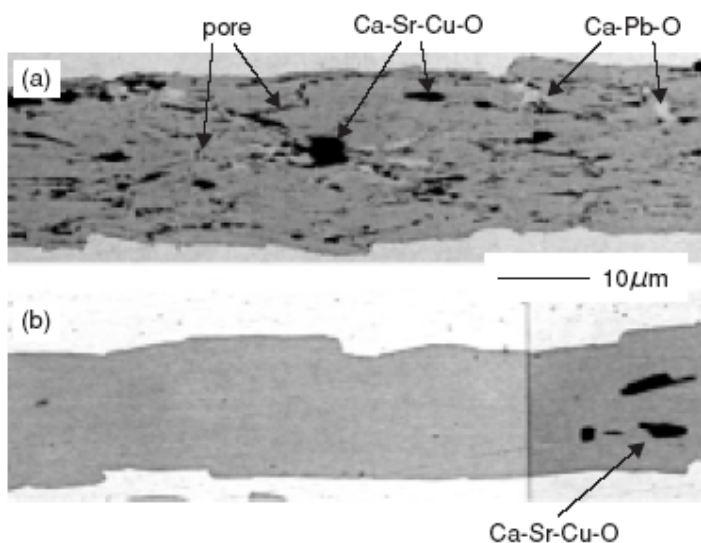


Рис. 7. Поперечное сечение одной из жил многожильного композиционного проводника Bi-2223/Ag:  
 а) образец с высокой пористостью и большим количеством несверхпроводящих включений. Получен в результате термообработки при атмосферном давлении;  
 б) образец с закрытой пористостью и минимумом включений.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

Интересно отметить, что присутствие в прекурсор соединении Vi-2223 нежелательно. Это было обнаружено не сразу. Сначала были предприняты попытки изготовить проводники Vi-2223/Ag методом «ex-situ», то есть сначала изготавливалась порошковая керамика Vi-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 Vi-2223 внутри проводника, то есть 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 воздуху. 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-1 методом «порошок в трубе»**

Технология изготовления проводников методом «порошок в трубе» («powder-in-tube») состоит из 3 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 (на рис. 8 не показана), в ходе которой внутри провода происходит синтез сверхпроводящей фазы Vi-2223 и окончательно формируется сверхпроводник.

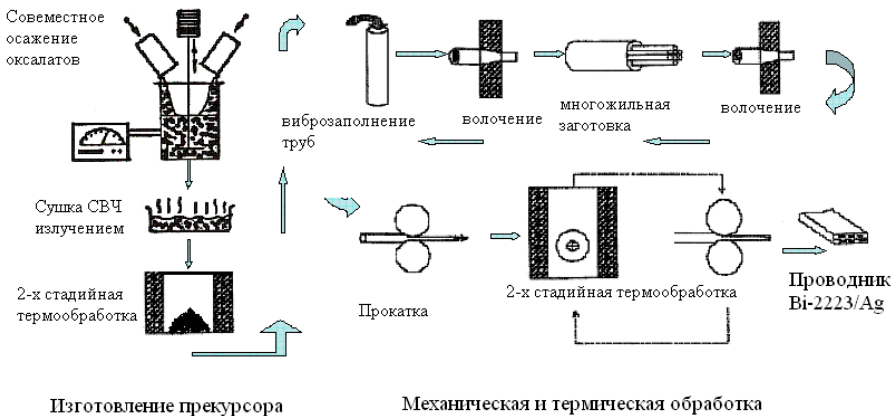


Рис. 8. Схема изготовления проводников Bi-2223/Ag методом «порошок в трубе»

Рассмотрим основные стадии процесса.

### 1. Приготовление исходного порошкового прекурсора.

Прекурсор состоит из смеси 5 оксидов – висмута, свинца, стронция, кальция и меди. Эти оксиды могут образовывать между собой различные промежуточные двойные, тройные и четверные оксиды. Главные требования к прекурсоры – 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  $(Ca, Sr)_{14}Cu_{24}O_{41}$ . 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 азотнокислых 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.

Главной проблемой здесь является то, 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 pH среды (то есть, от кислотно-щелочного баланса), причем для каждого из оксалатов имеется своя зависимость растворимости от pH. При проведении осаждения стараются создать такие условия, чтобы все компоненты, насколько возможно полно, выпали в осадок, то есть, когда растворимость всех компонентов минимальна. На практике осаждение ведется в интервале значений pH 5 – 6, когда ограниченную растворимость имеют только оксалаты стронция и меди, причем с увеличением pH 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 2 стадии. На основной, низкотемпературной стадии (200 – 400 °C) 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 просто не будет происходить синтеза фазы Vi-2223. Поэтому проводят вторую термообработку прекурсора при температурах ~750 – 800 °C. 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 и 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 показано, 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 собирается сборка из 55, 84 или 121 жил.

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 ~ 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, круче-

нию, изгибу). Это приводит к растрескиванию керамики в сердцевине композита, и соответственно, к 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 ( $\sim 10\%$ ), это требует большого числа проходов и, следовательно, значительно увеличивает трудоемкость процесса. Однако только небольшие деформации способны обеспечить необходимое качество проводника. Плотность керамики после окончания волочения  $\sim 4,0 - 4,5 \text{ кг/см}^3$  (при теоретической плотности керамики  $6,3 \text{ кг/см}^3$ ).

Как уже упоминалось выше, проводники Bi-2223/Ag обычно ленточного типа. Это связано с чрезвычайно большой зависимостью сверхпроводящих характеристик проводника от степени металлографической текстурированности керамики. Только высоко-текстурированная керамика обладает значительной токонесущей способностью. Сами кристаллиты фазы Bi-2223 представляют собой тонкие пластины, ориентированные в кристаллографической плоскости ab. Необходимую взаимную ориентацию этих кристаллитов (то есть степень металлографической текстурированности керамики) и их хорошую спаянность друг с другом можно получить только в проводниках ленточного типа. Ленточные проводники гораздо менее удобны для практического применения, чем провода с круглым поперечным сечением, но попытки изготовить такие проводники окончились неудачей – 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  $2 - 3$  хода. Этот парадоксальный факт был установлен опытным путем. При степенях деформации за проход более  $10$ , но менее  $50\%$ , геометрия проводника получается плохой – наблюдается так называемая «сосисочность» на границе раздела серебро-керамика, то есть

керамические жилы проводника получаются неоднородными по длине.

После плоской прокатки получается композиционный ленточный «сырой» проводник толщиной примерно 0,25 – 0,30 мм (рис. 9). Коэффициент заполнения по керамике 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, 2, редко 3) с промежуточной деформацией между ними. Синтез  $\text{Bi-2223}$  происходит внутри провода на начальной стадии отжига, обычно это 30 – 50 часов при температуре  $\sim 830^{\circ}\text{C}$ . 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.

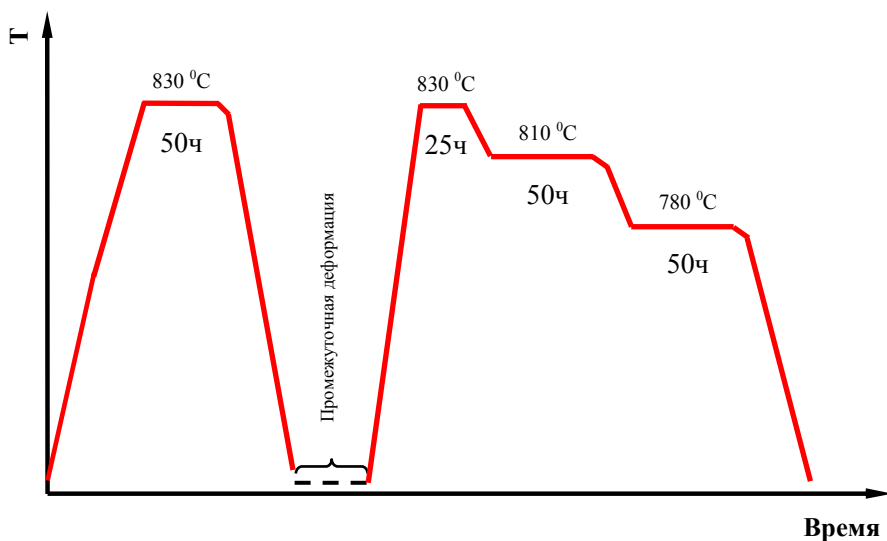


Рис. 10. Схема термообработки проводников Bi-2223/Ag [4]

Следует особо отметить, что фаза Bi-2223 имеет область гомогенности, и ее химические (температура разложения, кинетика роста) и физические (токонесущая способность) 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 отдельная 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 «накислораживать» после синтеза, и оптимальное содержание кислорода в ней соответствует формульному коэффициенту 6,94 (вместо 6,5, как положено 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  $0,25 \times 4,0 \text{ мм}^2$ ). Газовая среда, применяемая при таких отжигах, кислород – аргон (или азот). Причем важным параметром является строго определенное и постоянное парциальное давление кислорода во время всего отжига. Обычно, оно составляет – 7,5 – 9 кПа. Если отжиг 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 отжигов требует довольно сложного оборудования, что сказывается на стоимости конечного продукта. Поэтому сейчас в мире распространено 2 типа таких проводников – со значениями критического тока ~ 100 – 120 А и 160 – 200 А. Первые из них получают по относительно простой технологии, связанной с отжигами только при атмосферном давлении.

Типичными дефектами длинномерных композиционных сверхпроводников являются вспухания 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 вспухания. Наличие подобных дефектов заметно снижает значения критического тока по длине проводника, устранение их является важной технологической задачей. Применение термообработки при высоком давлении практически полностью устраняет вспухание оболочки.

На рис. 11 показаны полевые зависимости лучших в мире (на сегодняшний день) проводников фирмы Sumitomo (Япония). Попе-

речное сечение проводников  $0,25 \times 4,0 \text{ мм}^2$ . Критический ток при 77 К в собственном магнитном поле – 200 А. При температуре 4,2 К критический ток увеличивается в  $\sim 7$  раз.

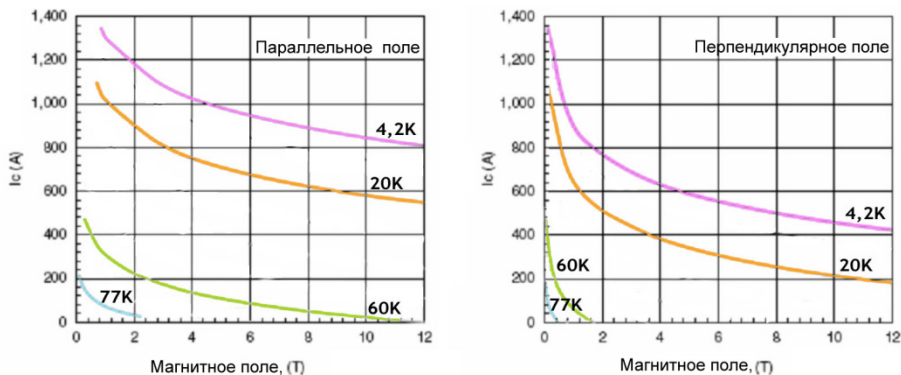


Рис. 11. Полевые зависимости критического тока лучших проводников Bi-2223/Ag (фирма Sumitomo (Япония))

Для полевых зависимостей характерна ярко выраженная анизотропия свойств – при направлении поля, перпендикулярном плоскости ленты, критический ток деградирует гораздо быстрее, чем при направлении, параллельном ленте. Характерной особенностью (и главным недостатком) этих проводников является невысокая стойкость их токнесущих характеристик в магнитных полях при 77 К. Это является препятствием для их практического применения 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 на практике.

### 5.6. Применение ВТСП 1-го поколения

Практическое использование сверхпроводников долгое время сдерживалось одним из трех основных факторов: низкими температурами сверхпроводящего перехода, существованием критического магнитного поля и величиной 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 ближайшего дня. В 1999 г. на 3-ей Международной конференции по физико-техническим проблемам электро-технических материалов и компонентов (Москва, Клязьма, Россия, авторы: А.Д.Никулин, А.К.Шиков, А.Е. Воробьева) сообщалось, что в результате комплекса проведенных исследований и разработок во ВНИИНМ созданы основы процесса получения одножильных и многожильных проводников на основе висмутовой системы (Bi-2212 и Bi-2223), а также массивных изделий на основе ВТСП керамики Y-Ba-Cu-O. Выпускаются композиционные ВТСП с длиной единичного куска до 250 м, с критическим током до 45 А (77 К, 0 Тл). Достигнутый уровень конструктивной плотности тока на таких проводниках – до  $6 \text{ кА/см}^2$  (77 К, 0 Тл) позволил приступить к изготовлению изделий криогенной электротехники.

В сотрудничестве с МАИ, РНЦ «Курчатовский институт», ИФ-ВЭ, НИИ Электромашин изготовлены и успешно испытаны первые образцы криодвигателей, тоководов, магнитных катушек на основе ВТСП проводников.

Для применения в электронной технике многими научными группами 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.

Перспективы применения сверхпроводников достаточно четко были отражены в статье «Новые сверхпроводники: перспективы применения» Алана М. Вольски и др. в журнале *Scientific American*, апрель 4, 1989 наиболее интересные из которых и приведем ниже (рис. 12).

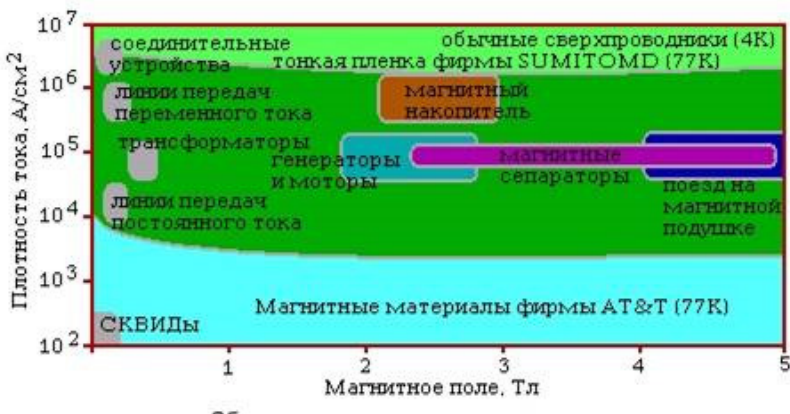


Рис. 12. Области применения сверхпроводников

*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  $400 \text{ А/см}^2$ .

Сверхпроводники позволяют отказаться от железного сердечника за счет увеличения плотности тока до  $100\,000 \text{ А/см}^2$ . Такие плотности тока позволяют получать сплавы из ниобия-3 и олова и ниобия с титаном при температуре жидкого гелия (4 К).

Объемные образцы иттрий – барий – оксид меди выдерживают плотность тока до  $4000 \text{ А/см}^2$  при температуре жидкого азота (77 К) в поле 1 Тл. В отсутствие магнитного поля плотность тока может достигать  $17\,000 \text{ А/см}^2$ .

*Генераторы и линии электропередач.* Сверхпроводящие магниты могут повысить КПД генераторов большой мощности до 99,5 %, хотя у обычных генераторов он уже достигает 98,6 %. Ежегодная экономия топлива составит 1 %. 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 уменьшаются еще на 5 %.

*Поезда на магнитной подушке* – наиболее перспективное применение сверхпроводников для скоростных поездов. Стоимость сооружения пути длиной 500км обойдется в 1,5 – 4,5 млрд. долл. Стоимость самих поездов составит не более 10% от общей суммы затрат, а системы охлаждения – всего 1%.

Сверхнизкие температуры до  $10^{-6}$ 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 больше, чем у компьютеров, проектируемых в настоящее время. Время переключения на переходах Джозефсона (два сверхпроводника, разделенных тонким слоем диэлектрика) составит не более  $10^{-13}$ с для  $T_c=10$ К и  $10^{-14}$ с для материала с  $T_c=100$ К.

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

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 2-го поколения (ВТСП 2G) превышают аналогичные показатели ВТСП 1-го поколения. Пока еще ВТСП 2G остается дорогим в производстве и широко-масштабный выпуск еще не налажен, но по прогнозам, вскоре

именно ВТСП 2G станет наиболее перспективным для применения типом сверхпроводников.

### **6.1. Особенности конструкции ВТСП-2 проводников**

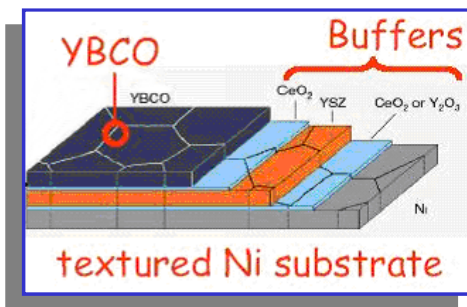
ВТСП проводники 2-го поколения представляют собой гибкие металлические ленты с нанесенным на них тонким слоем сверхпроводящей керамики Y-123 или R-123 (чаще всего Dy-123, Ho-123, Sm-123, Gd-123.). Особенностью этих сверхпроводящих соединений является сильная анизотропия физических свойств, и главное, их токонесущая способность. 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, то есть зерна керамики должны лежать на металлической ленте именно плоскостью «ab». Кроме того, отдельные кристаллиты должны иметь хорошую спайку друг с другом для избежания потерь на межзеренных границах. Толщина слоя ВТСП невелика (обычно  $\sim 1 \text{ мкм}$ ). Этого достаточно для достижения значений критического тока проводника в несколько сотен ампер.

Главной трудностью технологии ВТСП 2-го поколения является именно получение острой текстуры керамики. Для получения тонких пленок ВТСП используют технологии эпитаксиального роста – либо химическую (осаждение из жидкой или паровой 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.

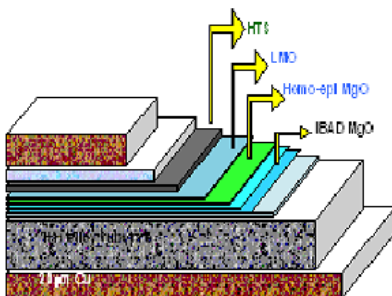
Кроме того, керамический слой не должен растрескиваться при термообработке на стадии изготовления и при многократном термоциклировании в процессе эксплуатации. Это означает, что металлический носитель должен иметь значение коэффициента термического расширения близкое к значению КТР сверхпроводника.

Поскольку металлического носителя с требуемыми параметрами не существует, то между металлическим носителем и слоем ВТСП наносят слои других химических соединений – т.н. «буферов». Эти слои должны иметь кристаллографические параметры, близкие как к металлическому носителю, так и к ВТСП соединению, и кроме

того, иметь достаточную химическую стойкость – не вступать в реакцию с ВТСП соединением при термообработке (при температуре 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.



а)



б)

Рис. 13. Примеры различной «архитектуры» ВТСП проводников 2-го поколения:

- а) проводник на основе текстурированной подложки из Ni-W сплава. На верхнем рисунке защитный и шунтирующий металлические слои не показаны;
- б) проводник на основе бестекстурной подложки из сплава хастеллой

В связи с вышесказанным, архитектура ВТСП 2-го поколения 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. 13). Общая толщина лент сейчас обычно составляет ~ 0,1 – 0,2 мм [2].

## **6.2. Технологии получения ВТСП 2-го поколения (ВТСП 2G)**

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, то есть переноситься от мишени к подложке и оседать 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.

Необходимым требованием к верхнему буферному слою является наличие в нем острой текстуры и параметров кристаллической решетки, максимально близких к параметрам ВТСП соединения. Для достижения острой текстуры буферных слоев возможны также 2 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 ниже.

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. 14.

## Изготовление ВТСП 2-го поколения

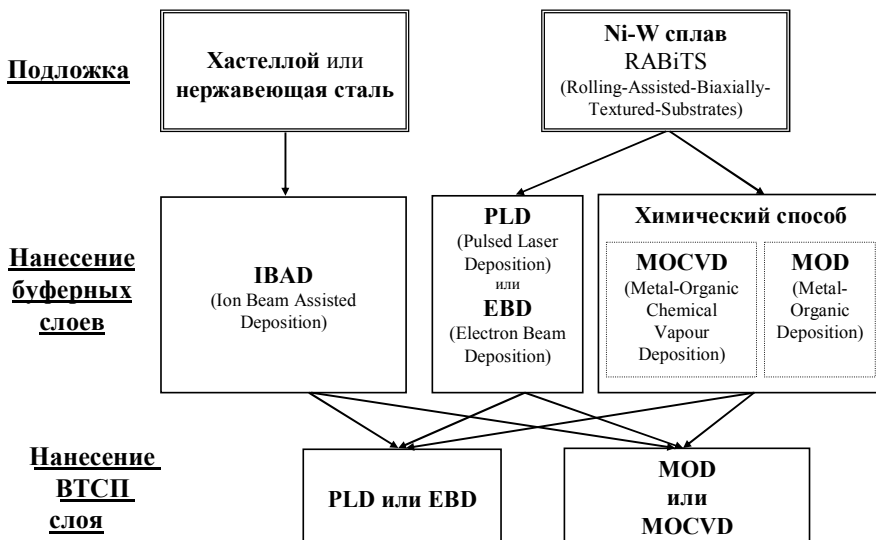


Рис. 14. Возможные варианты технологических схем изготовления ВТСП 2-го поколения

### 6.3. Схемы нанесения слоев для ВТСП 2G

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 - MgO, реже –  $ZrO_2+Y_2O_3$  (YSZ) или  $CeO_2$ . Необходимая текстура получается с помощью бомбардировки подложки пучком ионов аргона, направленных к ней под строго определенным углом. Например, для MgO, который

имеет кубическую кристаллографическую ячейку с параметром  $a = 4,22 \text{ \AA}$ , этот угол составляет  $25 - 30^\circ$  ( $4,22 \times \sin(90 - 25^\circ) = 3,83$ ), что соответствует параметрам ВТСП соединения. Этот процесс получил название «ion-beam assisted deposition» (*IBAD*) (см. рис. 15). 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 должна быть не более 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 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  $\sim 400 - 700^\circ\text{C}$  при напылении буферных слоев, и до  $\sim 800 - 900^\circ\text{C}$  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  $\sim 0,5 - 1$  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, велик процент брака. Поэтому существует некоторый оптимум числа слоев. Обычно длинномерные проводники изготавливаются с 1 или 2 слоями ВТСП соединения, но для изготовления специальных рекордных образцов могут наносить до 7 слоев, а в единичных случаях их количество доходит до 12.

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 (десять 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 ( $\sim 0,2 - 0,4$  мкм). Такие лазеры довольно сложны и дороги.

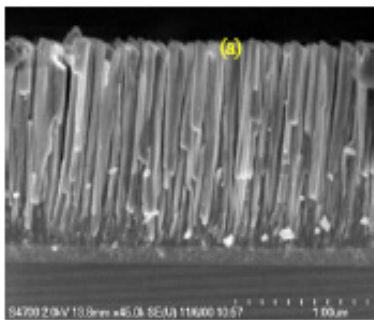
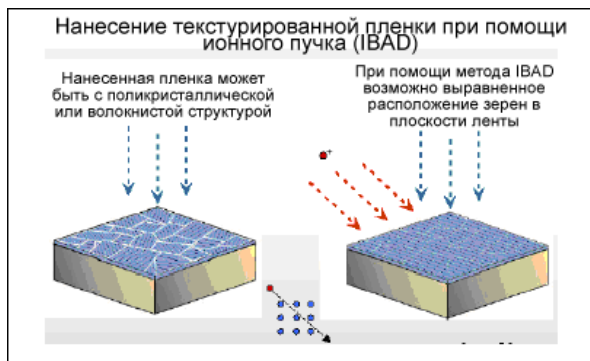


Рис. 15. Схема метода IBAD (ion-beam assisted deposition). На нижнем снимке показаны выросшие на подложке кристаллы MgO, виден небольшой угол между ними и подложкой (в данной случае – около  $15^\circ$  град)

ISD + EBD. Эта технология схожа со схемой IBAD + PLD. 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 – inclined-substrate deposition – *ISD*) (рис. 16) Далее, методом обычного EBD наносятся верхний буферный слой и слой ВТСП.

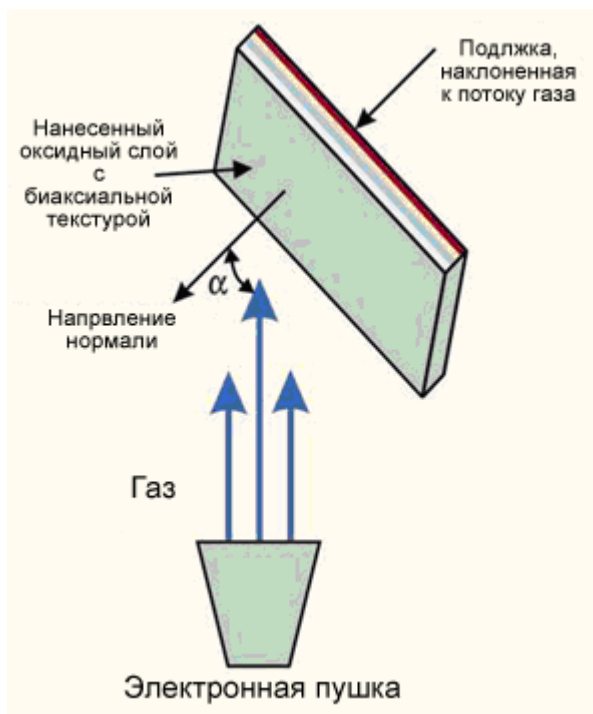


Рис. 16. Схема метода ISD (inclined-substrate deposition)

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 здесь – получить металлическую ленту с очень хорошей текстурой. Поис-

ки еще до конца не закончены, но сейчас, в основном, 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, 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, то есть 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 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 образом, чтобы постепенно эти параметры сблизить. Например, сначала наносится слой  $ZrO_2$ , стабилизированного 10 %  $Y_2O_3$ , с параметром 3,65 А. В качестве верхнего буферного слоя лучше всего

подходит  $\text{CeO}_2$  с параметром  $a/\sqrt{2}= 3,83 \text{ \AA}$ , что практически точно соответствует параметрам соединения Y-123.

Работы по поиску материалов буферных слоев еще далеко не завершены. Сейчас чаще наносят три буферных слоя, иногда два. Целью работ является уменьшение числа буферных слоев, в идеале до одного. Например, недавно было предложено такое соединение –  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ . 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 завершении напыления ВТСП слоя.

RABiTS + MOCVD. Технология получения ленты-подложки – такая же, как в предыдущем варианте, но буферные и ВТСП слои наносят химическим путем (рис. 17). Для нанесения буферных слоев (оксиды циркония, иттрия и церия) могут использовать ацетилацетон ( $\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{CH}_2 - \text{CO} - \text{CH}_3$ ) или любой аналогичный растворитель, а для нанесения ВТСП слоя применяют трифторацетаты (TFA) иттрия, бария и меди, то есть соли трифторуксусной кислоты ( $\text{CF}_3 - \text{COOH}$ ). В этом случае пары металлорганики увлекаются потоком газа (для улучшения испаряемости органики, раствор могут подогревать) и переносятся в реакционную камеру. В реакционной камере находится ленточная подложка, например, намотанная на цилиндрический держатель (рис. 18). Подложка подогревается до температуры  $\sim 300 - 400 \text{ }^\circ\text{C}$ . 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 должен выводиться 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 агрессивность. Ядовиты и агрессивны также и продукты разложения ор-

ганики. 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.

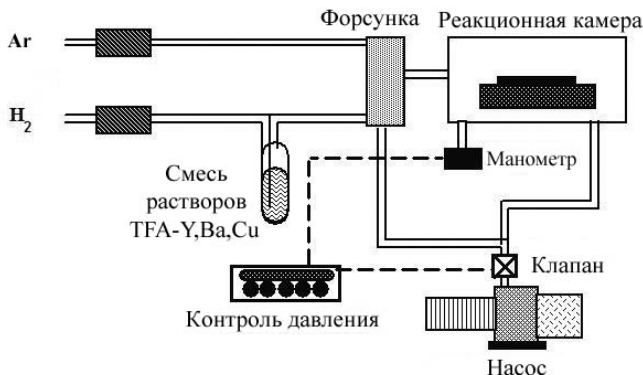


Рис. 17. Схема метода MOCVD (Metal Organic Chemical Vapour Deposition)

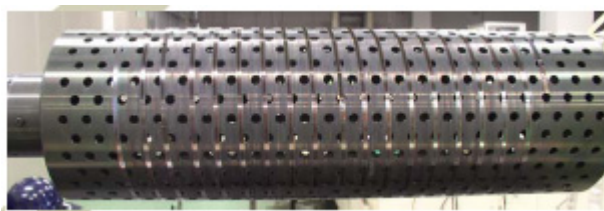


Рис. 18. Держатель длинномерной ленты – подложки для процесса MOCVD

Еще одной разновидностью метода MOCVD является MOD, в котором жидкая органика наносится на ленту-подложку путем смачивания (или в еще одной разновидности – путем распыления аэрозоля). Далее лента поступает в горячую зону (при температуре  $\sim 400 - 600$  °C), где происходит пиролиз органики. На ленте также

остается тонкий слой смеси Y, Ba, Cu, из которых затем синтезируются сверхпроводящая фаза.

В перечисленных выше способах, слой соединения Y-123 (R-123) сразу после нанесения еще не является сверхпроводником. Как указывалось 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 минут при  $\sim 700$  °С. Обычно для этого процесса используют проходные печи, иногда его проводят в отдельных реакционных камерах. Для того чтобы предотвратить разложение тонкого слоя ( $\sim 1 - 2$  мкм) керамики, которое происходит за несколько десятков минут на воздухе, например, при переноске его из камеры в камеру, поскольку соединение Y-123 очень нестойко в парам воды, содержащимся в воздухе, ВТСП слой покрывают сверху тонким защитным слоем серебра ( $\sim 1 - 2$  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 ВТСП 2G**

Главной технической характеристикой ВТСП 2G проводников является их токонесущая 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 ВСП 2G по сравнению с ВСП 1G является лучшая стойкость их сверхпроводящих свойств в магнитном поле в диапазоне температур 64 – 77 К (рис. 19). При 77 К в поле 1 Тл критический ток падает в ~ 3 раза, а в поле 2 Тл – в 5-6 раз, а в ВСП-1 он пропадает уже 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 (области применения криокулеров на парах гелия) и при 4,2 К значения критического тока у обоих типов ВСП проводников близки. Однако, конструктивная плотность критического тока у проводников 2G примерно в 2 раза выше за счет меньшей толщины ленточного проводника (см. табл. 2). Поэтому именно проводники ВСП 2G особенно перспективны для использования в высокополевых магнитах, где наибольшее значение имеет именно конструктивная плотность тока. Для применения в таких магнитах ВСП 2G более удобны, чем ВСП 1G еще и благодаря своей более высокой прочности, так как они изготовлены из никель-вольфрамового сплава или нержавеющей стали, а не из сплавов на основе серебра.

Для изготовления таких магнитов (точнее – катушек-вставок в высокополевые магниты) в ВСП слой проводников второго поколения 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.

На рис. 19 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.

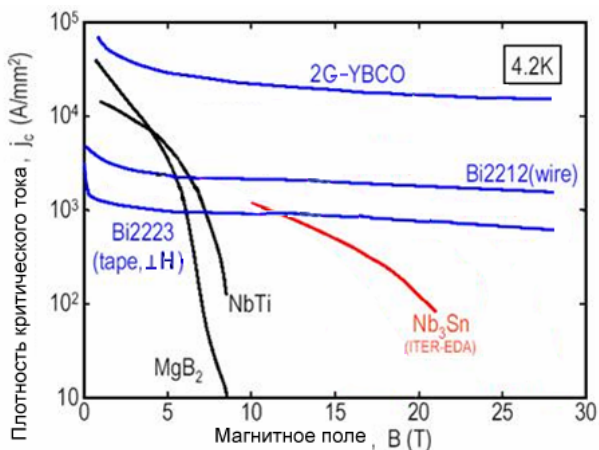


Рис. 19. Диапазоны магнитных полей возможного применения различных типов сверхпроводников

Таблица 2. Токонесущая 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 2-го поколения (ленточный) | 400   | 700        | 500         | 300          |
| MgB <sub>2</sub> (круглый)      | -   | 125        | 600         | 5            |

### 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 Bruker 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  $I_c \sim 500 - 575$  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/час (для ленты шириной 40 мм), а нанесения ВТСП – 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 узким и самым дорогим участком технологии является 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-2 состоит из бывших сотрудников Мюнхенского университета, которым удалось в свое время разработать оригинальную технологию производства ВТСП-2, 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 МОСVD для нанесения и буферных, и ВТСП слоев. Было сообщение, что удалось получить проводник со значением  $I_c$  60 А/см.

Фирма Evico 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-2 с 2001 года, в рамках специальной национальной программы, и 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  $\sim 250 - 300$  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 (высоковольтный и низковольтный) и электродвигатели для морских судов, меньшее внимание уделяется токоограничителям и накопителям энергии.

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

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

### 7.1. История открытия соединения $MgB_2$

Соединение  $MgB_2$  чуть-чуть задержалось с рождением, пропустив вперед ВТСП материалы [8]. Если бы его открыли раньше ВТСП, ученый мир охватил бы тот же ажиотаж, что и с памятным открытием ВТСП. Критическая температура  $MgB_2$  39 К в 2 раза выше, чем у  $Nb_3Sn$ , и в 4 раза выше, чем у  $Nb-Ti$  (см. рис. 1). 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.

Новый сверхпроводник на основе соединения *диборида магния*  $MgB_2$  был открыт в 2001 году японским учёным Акимитсу. Сообщение об открытии такого сверхпроводника вызвало подлинную сенсацию. От этого класса веществ учёные ничего подобного не ожидали. Это соединение было известно с 1945 года, однако в технике нигде не применялось. Диборид магния стал объектом пристального внимания многих исследователей. Открытие сверхпроводимости в  $MgB_2$  открывает новые возможности для практического использования сверхпроводников в магнитных и электронных устройствах.

## 7.2. 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 наблюдавшаяся модель двухщелевой проводимости. Это вызвало большой интерес учёных, которые долгое время 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. Открытие в 2001 году «необычной» сверхпроводимости в дибориде магния вызвало дискуссию: к какому роду следует отнести данный сверхпроводник? 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.

В 2005 году Егор Бабаев и Мартин Спейт [9] 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 Бабаев и Спейт, вышеупомянутые теоретики, вихревых «молекул».

Спустя 4 года группа ученых под руководством Виктора Моцалкова [8] сообщила, что действительно в монокристаллах  $MgB_2$  проникновение магнитного поля происходит приблизительно так, как предсказывали Егор Бабаев и Мартин Спейт. Эксперименты установили, что пока индукция внешнего магнитного поля не пре-

вышает  $B_{c1}$ , сверхпроводник находится в мейсснеровском состоянии, то есть не впускает в себя силовые линии. Далее, при индукции поля 0,0001 Тл, вихри входят в сверхпроводник, образуя не треугольную решетку, а паутинную (рис. 20а). Плавное увеличение индукции магнитного поля до 0,0005 Тл приводит к преобразованию паутинной вихревой решетки в чередующиеся полосы с высокой и низкой плотностью вихрей, то есть в те самые кластеры, о которых говорилось выше (рис. 20b). 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.

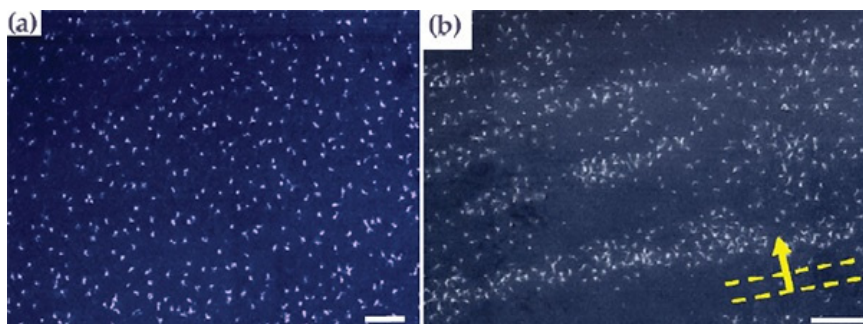


Рис. 20. Паутинная вихревая решетка в  $MgB_2$ :

- 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

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

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

Основным методом получения сверхпроводников на основе  $MgB_2$  является «Порошок в трубе».

Диборид магния (рис. 21) – тугоплавкое вещество, практически не спекающееся при атмосферном давлении вплоть до температуры 1100 °С [10]. Это обстоятельство затрудняет полную реализацию потенциала этого сверхпроводника в технической сверхпроводимости: например, пока нерешённой задачей является получение объёмных образцов с хорошим контактом между частицами (хотя в последнее время сообщается о различных вариантах решения этой проблемы). Как следствие, критический ток и критическое поле объёмных образцов  $MgB_2$  пока ниже рекордных величин, полученных на высококачественных пленках этого сверхпроводника:  $\mu_0 H_{c2} > 60$  Тл,  $j_c(4,2 \text{ К}, 8 \text{ Тл}) > 10^5 \text{ А/см}^2$ ,  $j_c(4,2 \text{ К}, 0 \text{ Тл}) > 3 \cdot 10^7 \text{ А/см}^2$  [10].

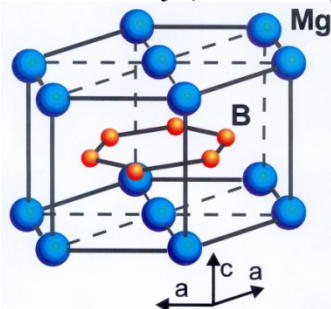


Рис. 21. Структура  $MgB_2$ [8]

Основным способом получения диборида магния является твердофазный синтез в той или иной модификации. Как и ВТСП-керамики, соединение  $MgB_2$  хрупко, и потому не может быть непосредственно изготовлено в виде провода или ленты. Наиболее широко используемым сейчас методом изготовления проводников на основе  $MgB_2$  (как и для ВТСП-керамики) является метод «порошок в трубе». Он преимущественно применяется в двух вариантах: in situ и ex situ. В методе *in situ* тщательно перемешанные стехиомет-

рические смеси порошков магния и бора запрессовываются в металлической трубке, после чего она протягивается в провод. Сверхпроводящая сердцевина провода из  $MgB_2$  образуется в результате окончательного отжига провода в области температур, обычно 600 – 950 °С. В методе *ex situ*, напротив, 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 [5].

Американская 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 наполняются порошком  $MgB_2$ , формируются в виде трубы и вытягиваются до необходимой толщины (см. рис. 22).

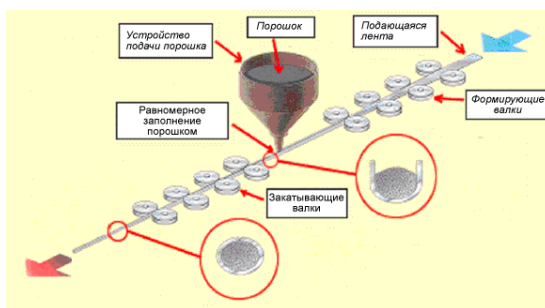


Рис. 22. Схема непрерывного процесса формирования металлической трубки и одновременного заполнения ее  $MgB_2$  порошком с последующим вытягиванием провода [8]

Обычно производители заполняют трубу фиксированной длины и затем вытягивают до необходимого диаметра, что имеет 2 недостатка: первый – труба заполняется материалом неоднородно по плотности, второй – для получения провода большой длины необходимо брать трубу все большего и большего диаметра.

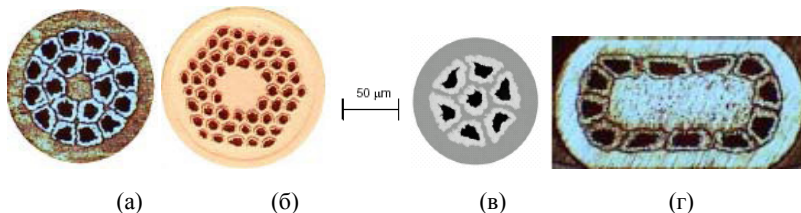


Рис. 23. Ниобиевый барьер, медная матрица (а), большое число жил (б), провод очень малого диаметра (в), провод прямоугольного сечения (г)

Важной проблемой является выбор материала металлической оболочки, как для внутренних жил, так и для внешней оболочки для сборки многожильного проводника. Оболочка для моножил должна быть достаточно пластичной при деформации и более твердой, чем керамика  $MgB_2$ , не вступать (или вступать в малой степени) в реакцию с магнием во время термообработки (т.е. при температурах до  $900\text{ }^{\circ}C$ ) и иметь коэффициент термического расширения больший, чем у соединения  $MgB_2$  ( $\sim 8,3 \times 10^{-6}\text{ K}^{-1}$ ). Внешняя оболочка 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.

В качестве оболочек были опробованы следующие материалы: железо, медь, никель, нержавеющая сталь (типа AISI 316L), сплавы на основе меди (например,  $CuNi(12\%)Zn(24\%)$ ,  $CuNi(18\%)Zn(20\%)$  и др.), мопель, тантал, ниобий, титан, а также биметаллические и триметаллические трубы из этих же материалов [10].

Медь, а также медные сплавы вступают в химическую реакцию с магнием с образованием  $MgCu_2$ , причем, если термообработка проводника происходит при температуре ниже плавления магния, то в принципе применять их можно. По внутренней поверхности жилы образуется более или менее тонкий слой ( $\sim 5 - 8\text{ мкм}$ )  $MgCu_2$ .

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  $600\text{ }^\circ\text{C}$ , то использование меди (и вообще медных сплавов) 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.

По результатам измерений сверхпроводящих свойств проводников в зависимости от механического напряжения было выявлено большое значение разницы в коэффициентах термического расширения (КТР)  $MgB_2$  и металлической оболочки. При охлаждении от температуры синтеза до комнатной и от комнатной до криогенной металлическая оболочка должна оказывать сжимающее напряжение на керамику, а внешняя оболочка – на внутренние жилы. Это связано с хрупкостью сверхпроводящего соединения и появлением в нем многочисленных трещин и пор. Ниобий и тантал имеют значения КТР ниже  $MgB_2$  ( $6,3$  и  $7,3 \times 10^{-6}$ , соответственно) и поэтому непригодны в качестве единственного материала оболочки. У остальных металлов значения КТР выше: железо  $11,8 \times 10^{-6}$ , монели  $\sim 13,9 \times 10^{-6}$ , никель  $13,4 \times 10^{-6}$ , медь и медные сплавы  $\sim 16,5 - 18 \times 10^{-6}$ , 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 обо-

лочки внутренних жил не удалось получить проводник с удовлетворительной геометрией, и соответственно с хорошими токонесущими свойствами. В тоже время, наилучшая с точки зрения твердости, прочности и высокого КТР нержавеющая сталь, имеет слишком большое электрическое сопротивление. Поэтому в качестве внешней оболочки обычно применяют 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.

Но в последнее время было показано, что для достижения более высоких сверхпроводящих характеристик, целесообразно применять более сложную конструкцию проводника в оболочке из нескольких материалов, что позволяет использовать достоинства каждого из них. На сегодняшний день, наиболее перспективны из разработанных конструкций следующие: биметаллическая заготовка для моножилы – ниобий-медь, внешняя оболочка – монель либо нержавеющая сталь [8]. Такие проводники имеют более высокий уровень сверхпроводящих свойств, но и большую стоимость изготовления за счет сложности технологии (биметаллические оболочки) и более дорогих материалов (ниобий). Таким образом, выбор материала оболочки во многом зависит от соотношения «цена – качество».

Изготавливаются моножильные и многожильные  $MgB_2$  провода в Cu-Ni оболочке длиной от 1 до 4 км и диаметром 0,7 – 0,9 мм с 7 или 18 жилами (рис. 23). Плотность критического тока  $J_c = 175000 \text{ A/cm}^2$  (20 К, 2 Тл). Для увеличения критического тока в магнитном поле  $MgB_2$  провода легируют карбидом кремния (SiC), вводя добавки в исходный порошок. В легированных проводах  $J_c$  достигает  $20000 \text{ A/cm}^2$  при 10 Тл и 4,2 К.

#### **7.4. Получение плёнок на основе $MgB_2$**

Критический ток и критическое поле на высококачественных плёнках  $MgB_2$  сверхпроводника пока заметно выше даже рекордных величин, полученных на объёмных образцах. Однако процесс получения плёнок  $MgB_2$  затруднён высокой летучестью магния. Получение покрытий дихорида 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 (см. рис. 24). Чем выше температура осаждения, тем выше давление магния, необходимое для обеспечения устойчивости диборида. Так как большинство процессов получения плёнок 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  $MgB_2$ .

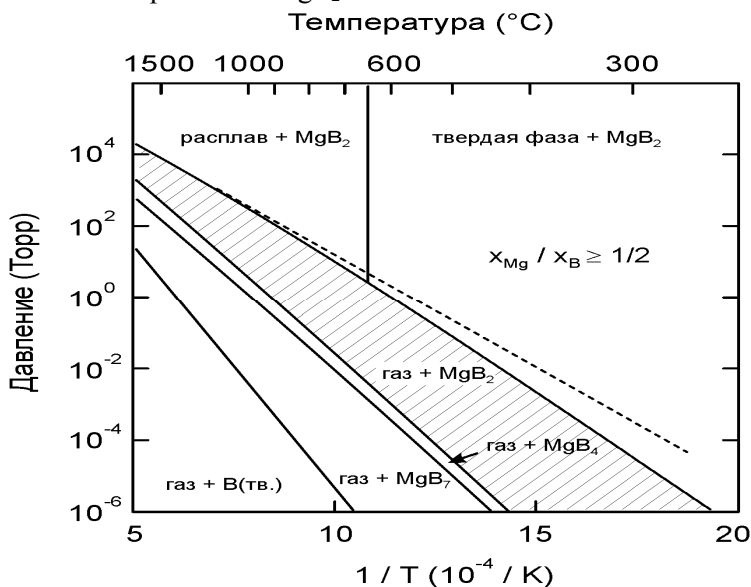


Рис. 24. Условия роста стехиометрических плёнок  $MgB_2$  (заштрихованная область) на основе термодинамических расчетов [3]. Пунктиром показана зависимость давления  $Mg$  над металлическим магнием [8]

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 плёнок можно разделить на высокотемпературные, среднетемпературные, низкотемпературные.

*Высокотемпературные* методы сводятся к обработке в парах  $Mg$  предварительно нанесённых плёнок бора в замкнутом объёме 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 плёнок  $\text{MgB}_2$ ,  $T_c$  составляет около 39 К и плотность критического тока  $j_c$  выше  $10^7 \text{ А/см}^2$ . 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. 25). Осаждение проходит при  $700 - 760 \text{ }^\circ\text{C}$  в потоке водорода при давлении 100 Торр. Бор в плёнку поставляется из диборана ( $\text{B}_2\text{H}_6$ ), как в методе CVD (а так как магний фактически испаряется термическим нагревом, метод назвали «гибридным»). Осаждение плёнки проводят непосредственно в парах летучего компонента в условиях, отвечающих области стабильности  $\text{MgB}_2$ .

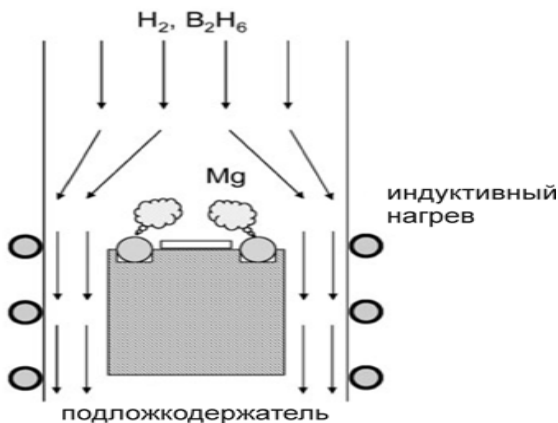


Рис. 25. Схема получения  $\text{MgB}_2$  плёнок методом гибридного физико-химического осаждения из паровой фазы (HPCVD)

*Среднетемпературные* методы заключаются в обработке при температуре около  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  плёнок-предшественников (прекурсоров). Плёнки-прекурсоры получают также разными способами при температурах от комнатной до  $300 \text{ }^\circ\text{C}$ , они могут содержать смесь Mg, B и  $\text{MgB}_2$  или быть составленными послойно из этих компонентов. Избыточный магний при температуре  $\sim 600 \text{ }^\circ\text{C}$  улетучивается, а в пленке образуется сверхпроводник. 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  $\sim 34$  К.

В *низкотемпературных* методах рост плёнок 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 ( $MgO$ ).  $T_c$  плёночных образцов, полученных при низких температурах, достигает  $36$  К.

Плёнки 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. 26).

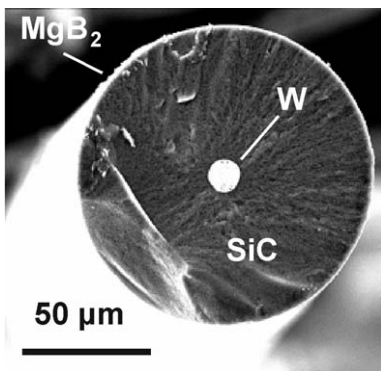


Рис. 26. Покрытие  $MgB_2$  на волокне из  $SiC$ , выращенном на вольфрамовой нити

Допирование плёнок  $MgB_2$  углеродом (для этого в газовую фазу процесса HPCVD добавляют летучий комплекс магния с циклопен-

тадиенилом) приводит к значительному усилению силы пиннинга и критического поля (рис. 27).

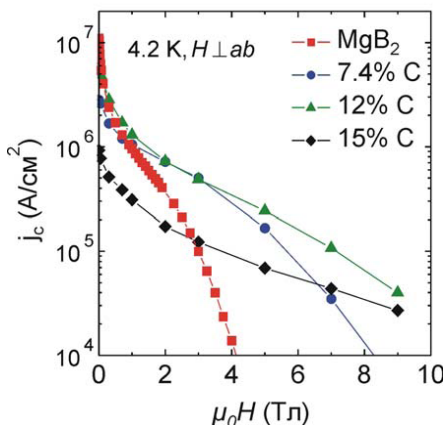


Рисунок 27. Полевая зависимость критического тока плёнок «чистого» и допированного углеродом  $MgB_2$

При тех же 10 К достигнуты величины 20 Тл для  $H//c$  и более 40 Тл для  $H//ab$ . RRR при этом падает до 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"  $MgB_2$ .

### 7.5. 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  $MgB_2$  в условиях радиационного воздействия;
- высокие значения критических транспортных токов и их относительно малая чувствительность к межзёрненным контактам;  $I_c \sim 900$  А ( $T = 4,2$  К и  $H = 0,5$  Тл). На сегодняшний день эта вели-

чина  $I_c$  является наибольшим значением транспортного тока, полученного в проводах и лентах  $MgB_2$ .

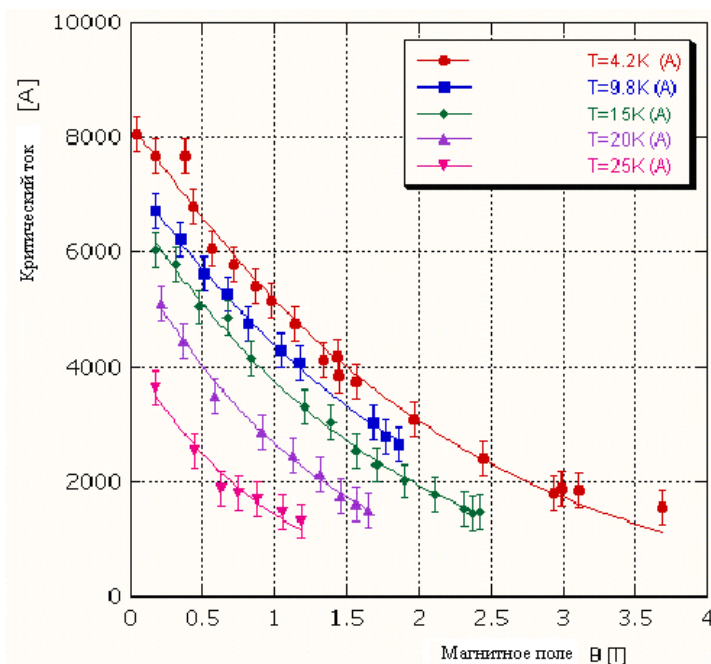


Рис. 28. Зависимость критического тока от магнитного поля при температурах 4,2 К, 9,8 К, 15 К, 20 К и 25 К в кабеле на основе  $MgB_2$

В сравнении с НТСП магнитами стоимость эксплуатации  $MgB_2$  катушек также более низкая из-за более высокой рабочей температуры (20 – 30 К) и связанной с этим стоимостью системы охлаждения. Кроме того,  $MgB_2$  провода могут быть изготовлены как круглого, так и прямоугольного сечения, и имеют небольшой вес. Затраты на их изготовление значительно более низкие в сравнении с ВТСП лентами.  $MgB_2$  проводники могут применяться в токоограничителях, трансформаторах, магнитах с большим внутренним каналом, в 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. 29).

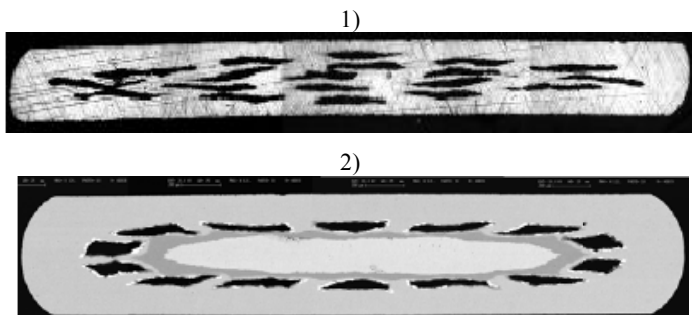


Рис. 29. Компания Columbus Superconductors (Италия) производит:

1. транспонированные многожильные ленты для применений в условиях переменного тока;
2. стабилизированные медью многожильные ленты для применений в условиях постоянного тока

Проводники позволяют изготавливать катушки методом «реакция-намотка». Стандартная длина кусков проводников – 1,6 км. Уже к концу 2005 года компания изготовила и поставила заказчикам 20 км  $MgB_2$  ленты. В дальнейшем компания переведет свое производство на промышленный уровень с производительностью 20 км/месяц и сможет его увеличить до 100 км/месяц, если это потребуется. Длина кусков будет увеличена до 7 км (Табл. 3).

Таблица 3. Параметры стандартных  $MgB_2$  лент, стабилизированных медью, компании Columbus

| Поперечное сечение, мм <sup>2</sup> |                          | 3,6·0,65 |
|-------------------------------------|--------------------------|----------|
| Критический ток, $I_c$ , А          | 30 К, собственное поле   | 222      |
|                                     | 27,5 К, собственное поле | 330      |
|                                     | 20 К, 1 Тл               | 220      |

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.

В настоящее время компания Hyper Tech (США) – лидер в разработке  $MgB_2$  проводов – работает над проектами, которые перечислены ниже, связанными с разработкой и производством  $MgB_2$  проводов и устройств на их основе, с общим объемом финансирования 2 млн. долл.

Основные проекты компания Hyper 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 (6,6кВ, 400 А), ондулятор.



Рис. 30. Изготовленная компанией **Hyper 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,  $Je = 22 \text{ кА/см}^2$  при 20 К;
- магнитное поле  $B_{coil} = 0,12 \text{ Т}$  при 20 К

По контракту с ВМС США Hyper Tech разработала трансформатор и индуктор для питания корабельного двигателя на 12,4 кВА (рис. 31). На втором этапе должны быть разработаны  $MgB_2$  провода с низкими потерями на переменном токе и демонстрационная катушка для 12,4 кВА трансформатора, а на третьем этапе – 3-х фазный 3-5МВА трансформатор.

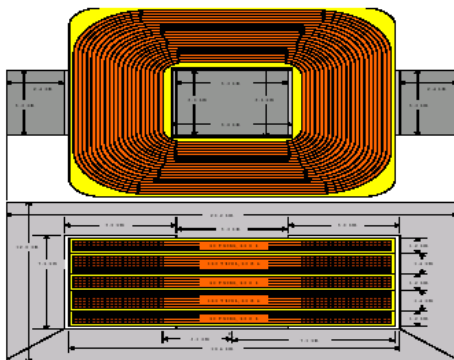


Рис. 31. Трансформатор и индуктор для питания корабельного двигателя 12,4 кВА

По контракту с NASA Hyper 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  $MgB_2$ . Конечная цель – 4-х полюсный ротор из провода длиной 2 км для вставки в 2 МВт генератор. Другой проект, выполняемый Hyper Tech по контракту с NASA, называется «Диборидмагнийевый сверхпроводящий статор для систем электродвижения».



Рис. 32. Сегмент статорной катушки, намотанной из семижильного  $MgB_2$  провода ( $J = 310\,000\text{ A/cm}^2$  at 20 K)

По гранту, полученному от Министерства энергетики США, Нурег Тесч разрабатывает  $MgB_2$  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.



Рис. 33. Двухметровый кабель, скрученный из 9 проводов, (шаг скрутки 5 см)

Для устройств, применяемых в области физики высоких энергий, Нурег Тесч, предполагая поучаствовать в ИТЭР, продемонстрировала характеристики своих проводов в температурных условиях этого реактора. Был разработан и изготовлен  $MgB_2$  многожильный провод специально для ограничителей тока. Провод был успешно испытан сотрудниками Cambridge Univ. и компании Rolls Royce plc (Великобритания) при токе в импульсе 700 А. В будущем Нурег Тесч планирует включиться в разработку ондуляторов для источников синхротронного излучения, а также магнитов для левитирующих устройств.

## Контрольные вопросы

1. Какие существуют основные типы 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. Какие существуют основные типы ВТСП 1-го поколения и чем они отличаются?
5. В чем суть метода MMGТ получения объемной керамики? Каковы его основные этапы?
6. Почему проводники  $\text{Bi-2223/Ag}$  обычно изготавливаются в виде ленты?
7. Каковы основные стадии метода изготовления ВТСП-1 ленточного типа «порошок в трубе»?
8. Почему в качестве оболочки для ленточных ВТСП-1 применяют практически чистое серебро?
9. В чем суть процесса «накислораживания» сверхпроводящей фазы? Какие сверхпроводящие соединения «накислораживать» необходимо, а какие нет?
10. Как влияет сила магнитного поля и температура на критический ток в сверхпроводниках на основе фазы  $\text{Bi-2223/Ag}$ ?
11. В чем заключается принципиальное отличие ВТСП 2-го поколения от ВТСП 1-го поколения?
12. Зачем на ленту-подложку ВТСП-2G наносят «буферные» слои?
13. Какие существуют основные методы нанесения буферных слоев? Как может повлиять материал подложки на выбор того или иного метода нанесения буферного слоя?
14. В чем преимущества и недостатки химических и физических методов нанесения буферных слоев и ВТСП слоя?
15. Каким способом добиваются наличия практически 100% текстуры в лентах-подложках из  $\text{Ni-W}$  сплава (технология  $\text{RABiTs}$ )?
16. Что является главной технической характеристикой ВТСП-2G?

17. Каковы основные отличия проводников на основе дигборида магния от НТСП и ВТСП проводников? Каковы основные преимущества  $MgB_2$  проводников?

18. Каковы основные этапы изготовления проводников на основе  $MgB_2$  методом «порошок в трубе»?

19. В чем принципиальное отличие методов *in situ* и *ex situ*?

20. Какие требования предъявляются к материалу оболочки проводника на основе  $MgB_2$ ?

21. В каких областях нашли свое применение проводники на основе  $MgB_2$ ?

## Список литературы

### Основная

1. Токонесущие ленты второго поколения на основе высокотемпературных сверхпроводников / под ред. А. Гояля; пер. с англ.; ред. пер. А.Р. Крауль. М.: Издательство ЛКИ, 2009. – 432 с.
2. Паринов И.А. Микроструктура и свойства высокотемпературных сверхпроводников. Ростов н/Д: Изд-во Рост. ун-та, 2004. – Е.1. – 416 с.
3. ВТСП-проводники: от исследования к применению, Никулин А.Д., Шиков А.К., Акимов И.И., Сборник публикаций ВНИИНМ им. А.А.Бочвара, 1998.
4. Разработка методов обработки давлением материалов для сверхпроводников второго поколения на основе соединения Y-123, Рекуданов А.В., Медведев М.И., доклад на Бочваровском конкурсе ВНИИНМ, 1998.
5. Шиков А. Российские сверхпроводники, Национальная металлургия. – №2, 2004. – 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. – 488 с.
7. Новиков И.И. Теория термической обработки металлов. Учебник. Изд. 3-е – М., Металлургия, 1978. – 392 с.
8. [Веб-сайт] URL: <http://www.columbussuperconductors.com>.
9. Физические величины. М.: Энергоатомиздат, 1991, с. 257, 261.
10. Сверхпроводники для электроэнергетики // Журнал «Перст», Том 3, вып. 6, Под ред. Н.А. Черноплеков, 2006 г. 14 с.

### Дополнительная

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

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.