



9. ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ СВЕРХПРОВОДНИКИ

Магнитная левитация

14 октября 1899 г. герой романа Г. Уэллса “Первые люди на Луне” изобрел кейворит — вещество, непроницаемое для гравитации: он сплавил несколько различных металлов с некоторыми другими химическими элементами и в течение недели поддерживал смесь в жидком состоянии, а затем дал ей медленно остыть. Реакция заканчивалась при температуре 60° по Фаренгейту (15.6°C). Чудо-вещество удавалось приготовить только с примесью... гелия. К сожалению, по фабуле романа, точный рецепт навсегда утерян.

В своих фантазиях Уэллс ушел не так уж далеко. В 1911 г. Г. Камерлинг-Оннес открыл сверхпроводимость ртути, охладив ее жидким гелием до температуры 4.2 К. Как выяснилось позже, полная потеря электрического сопротивления при переходе в сверхпроводящее состояние не единственное необычное свойство такого вещества. В 1933 г. В. Мейснер и Р. Оксенфельд экспериментально установили, что сверхпроводник полностью вытесняет магнитное поле из своего объема (если индукция поля не превышает критического значения). “Абсолютный” диамагнетизм сверхпроводящего состояния означает, в частности, возможность свободного парения магнита над чашей из сверхпроводника. А это уже и есть “левитация”, о которой мечтал писатель, правда, магнитная, а не гравитационная. В 1945 г. такой опыт блестяще осуществил В. К. Аркадьев.

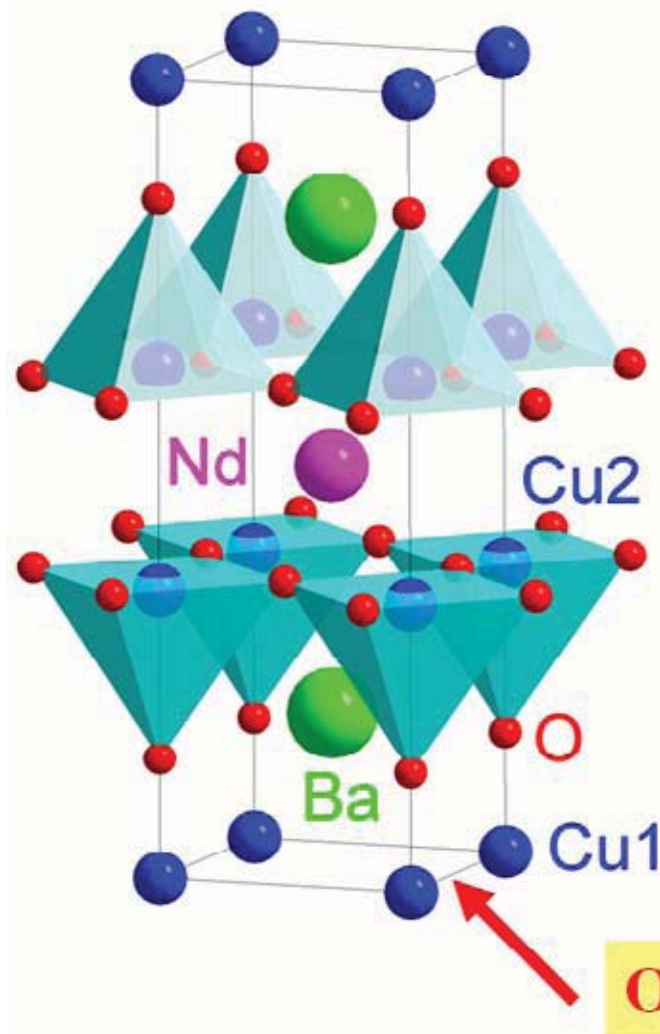
И все бы хорошо, если бы не слишком уж низкие — гелиевые — температуры. Практическое использование вожденной “левитации” на основе сверхпроводников из металлов и их простых сплавов (максимальная температура перехода 23 К) оставалось долгое время лишь дорогостоящей экзотикой. Но вот в сентябре 1986 г. появляется научное сообщение Г. Беднорца и А. Мюллера о том, что в керамических образцах на основе Ba-La-Cu-O возможна высокотемпературная сверхпроводимость. Несмотря на осторожный тон публикации, на указание лишь большой вероятности перехода образцов в сверхпроводящее состояние при температурах 30—35 К, несмотря на скепсис большинства физиков по поводу открытия, оно все же состоялось и было отмечено Нобелевской премией в рекордно короткий срок — через год! Пошел отсчет новой эры — высокотемпературной сверхпроводимости (ВТСП).

Вскоре стало ясно, что именно ВТСП-материалы могут быть принципиально использованы (наяву, а не в фантастическом романе!) во множестве технологических

новшеств XXI в. — от “левитирующих” поездов на магнитной подушке и подшипников без трения до медицинских томографов, позволяющих контролировать биотоки человеческого мозга. Уэллс опередил своим “открытием” эпоху на 87 лет, однако точность его предсказания поразительна. Даже сам процесс приготовления “кейворита” практически полностью воспроизводит технологию реальной крупнокристаллической сверхпроводящей керамики, составляющей основу современных ВТСП-материалов: кристаллизацию продукта также ведут из расплава примерно в течение недели, а для завершения процесса используется химическая реакция окисления при относительно низких температурах. Без такой обработки материал не становится сверхпроводником и не способен “левитировать” в магнитном поле. Однако во всем этом нет никакой мистики и основная задача исследователей, в том числе и авторов статьи, состояла в том, чтобы понять и научиться безотказно управлять сложными процессами, которые ведут к созданию перспективных для практического применения ВТСП-материалов.

Наиболее многообещающий способ приготовления современных “кейворитов” (а ВТСП-керамик с различной структурой и свойствами создано теперь несколько десятков) родился на стыке химии, физики и материаловедения. Секрет заключается не столько в получении ВТСП-вещества, сколько в создании на его основе определенного материала. Этот секрет (как и множество других, утерянных тайн) мог быть известен в глубокой древности. По преданию, саркофаг легендарного мусульманского пророка Магомеда висел в воздухе, не падая на землю. В память об этой легенде магнитная “левитация” получила мрачное название “гроб Магомеда”.

В 1996 г. в Токио, в Международном центре сверхпроводимости была продемонстрирована магнитная левитация человека. “Подопытным кроликом” стал 142-килограммовый борец сумо (национального японского вида борьбы), а впоследствии — и все желающие, включая авторов настоящей фотографии. Борец левитировал, стоя на магнитном диске, который плавал над ВТСП-пьедесталом, охлажденным кипящим жидким азотом (-196°C). Зазор между диском и тумбой был совсем не мал — около 1 см. Это, конечно, потрясающий успех! Даже ребенок мог заставить вращаться левитирующего гиганта, и только незаметное глазу сопротивление воздуха в конце концов тормозило его свободное вращение.



**Кислород-дефицитные
перовскитоподобные фазы
с широкими областями
катионной и анионной
гомогенности и структурно-
чувствительными свойствами**



Кристаллическая структура РЗЭ-бариевых ВТСП-купратов.

Обычные ВТСП-материалы, получаемые методом твердофазного синтеза, представляют собой керамику, в которой микроскопические кристаллиты ВТСП-фазы разориентированы в пространстве друг относительно друга и слабо связаны между собой (“сверхпроводящее стекло”). Прокру от такого материала для “левитации” мало, поскольку в нем очень невысока плотность критического тока, а значит, мало и магнитное поле, удерживающее “левитирующий” магнит. Сверхпроводящие блоки, над которыми висел в воздухе чемпион страны восходящего солнца, имели сложную микроструктуру. Исследователь, вооруженный микроскопом, мог бы обнаружить много очень интересных и совсем не случайных особенностей при различных увеличениях: макро-, мезо- и микроуровни структуры.

Во-первых, шестиугольные блоки-таблетки, из которых был сделан ВТСП-пьедестал, состояли из крупнокристаллических доменов, причем каждый из них представлял собой пачку гигантских (0.1—1 см) пластинчатых кристаллитов — листочков, эпитаксиально (в одной кристаллографической ориентации) сросшихся параллельно друг другу. Во-вторых, материал был

композитом, в сверхпроводящей матрице которого равномерно распределены нанодисперсные включения несверхпроводящих частиц. Границы таких включений служили центрами пиннинга магнитного потока, частично проникающего в образец при приближении магнита. В результате сверхпроводимость материала сохранялась, а значит, в тонком поверхностном слое образца протекал ток, магнитное поле которого экранировало (совсем как в фантастическом кейворите) поле внешнее. Именно это позволило облеечь ВТСП-материал в продуманную форму и полностью реализовать потенциал физического явления, которое демонстрируют ВТСП-фазы при высоких температурах. Такой материал может спокойно висеть над и под магнитом, а также от малейшего толчка возвращаться в воздухе в любом положении, презирая силу всемирного тяготения.

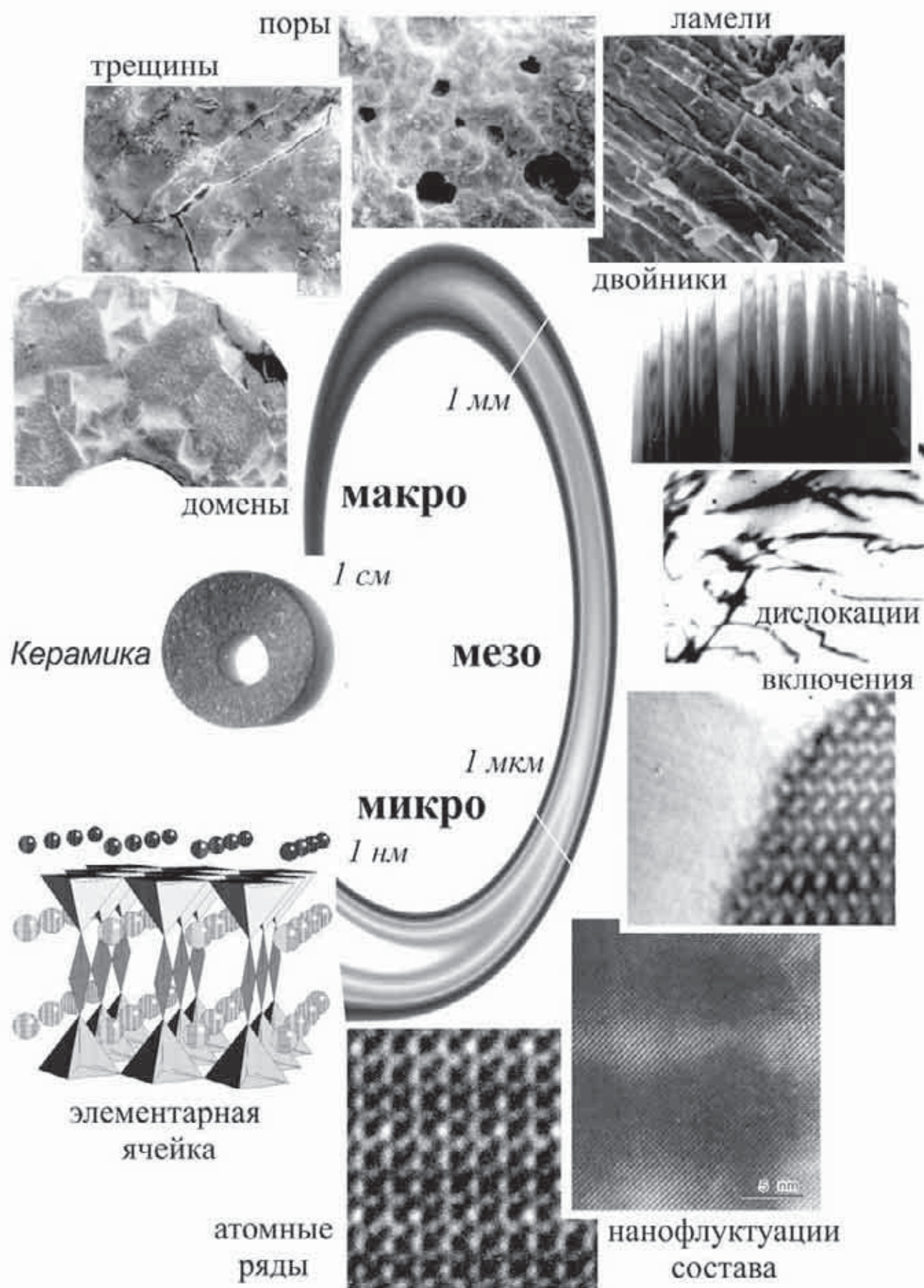
Каким же способом создана такая многоуровневая, сложная “архитектоника” материала? Почти единственный путь получения микроструктуры — кристаллизация расплава, так как в нем скорость диффузии компонентов гораздо выше, чем в твердом теле. Кроме того, из-за относительно малой вязкости расплава

возможна “подстройка” формирующихся анизотропных кристаллитов друг относительно друга, как совпадающих частей мозаики. Все это вместе и создает предпосылки для образования оптимальной микроструктуры ВТСП-материала. Ансамбли псевдомонокристаллических доменов, размер которых может достигать 0.5 – 5 см, являются основным мотивом микроструктуры в случае крупнокристаллической ВТСП-керамики, полученной из расплава. Каждый домен является агрегатом ламелей (5-50 нм) фазы $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_z$. Пластины ориентированы параллельно друг другу и разделены малоугловыми границами, что делает их проницаемыми для протекания тока. Микроструктура ВТСП-керамики, текстурированной с использованием расплавных методов, характеризуется существованием различных типов протяженных дефектов, таких как двойниковые границы, высокодисперсные включения несверхпроводящих фаз, дислокации, микро- и макротрещины, связанные с высокой хрупкостью фаз $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_z$. Таким образом, реальная структура ВТСП-керамики, полученной из расплава, может быть рассмотрена как система с ярко выраженными «коллективными» сверхпроводящими свойствами, являющимися результатом специфических механизмов кристаллизации. Псевдомонокристаллические домены образуют макроскопические агрегаты, через которые потенциально могут протекать большие токи, поскольку микроструктурно они представляют собой систему с чистыми сверхпроводящими границами и дуоснотекстурированными кристаллитами. Большое количество дефектов способствует образованию системы эффективных центров пиннинга.

Прошло более пяти лет с момента, когда в семействе купратных сверхпроводников, содержащих РЗЭ, заявил о себе новый лидер – Nd123. Его не открывали заново, просто он сам приоткрыл новые грани своих возможностей. Казалось бы, изменение ионного радиуса РЗЭ всего на 10% (в сравнении с классическим ВТСП – Y123) не способно внести радикальных изменений в характеристики. Однако, только не в случае Nd123. Технически основное преимущество Nd123 – в наличии аномального пик-эффекта, состоящего в значительном усилении внутризеренных токов за счет образования эффективных центров пиннинга, начинающих работать при температуре жидкого азота в полях порядка единиц Тесла. А именно этот диапазон полей представляет

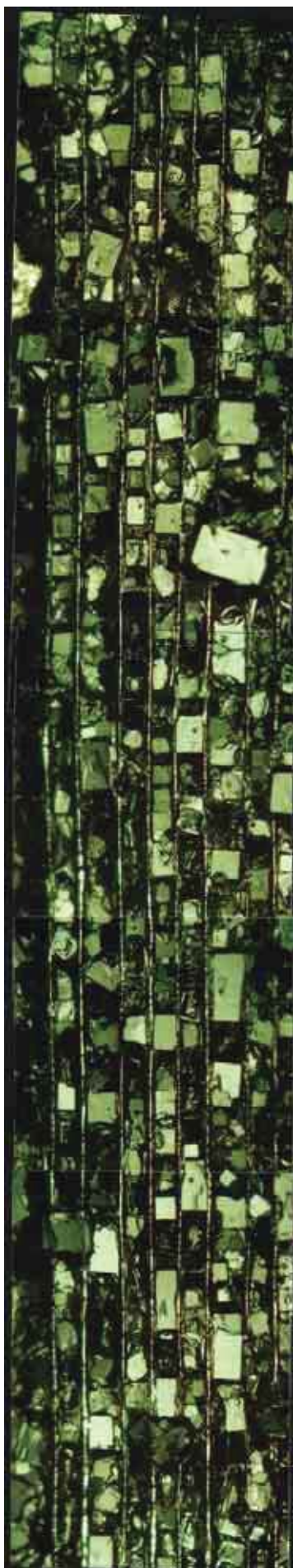
интерес для многих возможных технических применений ВТСП (маглевые, маховики-аккумуляторы электрической энергии и т.д.). Это обстоятельство одновременно с успехом в разработке воспроизводимой лабораторной технологии получения Nd123 всколыхнуло новую волну интереса к ВТСП как практически значимого материала. Отчасти, интерес был подогрев японскими исследователями, которые имеют патент именно на этот ВТСП состав и способ его получения (OCMG - Oxygen-Controlled-Melt-Growth). Известно, что предыдущий лидер, Y123, опутан американскими патентами. Отсюда - специфический коммерческий интерес японцев именно к неодимовому составу. Тем не менее, факт остается фактом – только на Nd123 удалось к настоящему времени химическими методами добиться результатов, сопоставимых по эффекту с воздействием громоздких, дорогих и труднодоступных методов физического формирования центров пиннинга (например, путем облучения нейтронами или ионной бомбардировкой). Даже давно витавшая в воздухе «химическая» идея создания дефектов структуры путем введения в Y123 оксида урана и последующего внутреннего облучения сверхпроводящей матрицы при его распаде оказалась неэффективна без последующего облучения нейтронами. Дополнительными преимуществами фазы Nd123 являются также ее более высокая химическая стабильность и более высокая скорость кристаллизации (при незначительном - по сравнению с иттрием - увеличением стоимости РЗЭ).

Новые центры пиннинга в Nd123 формируются в процессе расслаивания пересыщенного твердого раствора. На первых этапах этого процесса в сверхпроводящей матрице возникают нанофлуктуации состава, так называемые химические «волны» отношения концентраций Nd/Ba без образования гетерогенных границ. В результате в основной сверхпроводящей матрице образуются гомогенно распределенные когерентно сросшиеся с ней участки твердых растворов с иным химическим составом. Такие участки обладают достаточной протяженностью и могут выступать во внешнем магнитном поле как эффективные центры пиннинга. При ненулевом магнитном поле сверхпроводимость в них резко подавляется, вызывая пик-эффект. Благодаря этим новым типам пиннинга линия необратимости в образцах Nd123 смещается в магнитные поля выше 8Тл при 77К (рекордное значение для сверхпроводников R123-типа).



Сверхпроводник второго рода + малая длина когерентности (0.2 нм, «слабые связи») + анизотропия = центры пиннинга (несовершенства) + чистые межзеренные границы + взаимная ориентация зерен (двуосное текстурирование)
Реальная (иерархическая) структура ВТСП-керамики.

Самотекстурирование



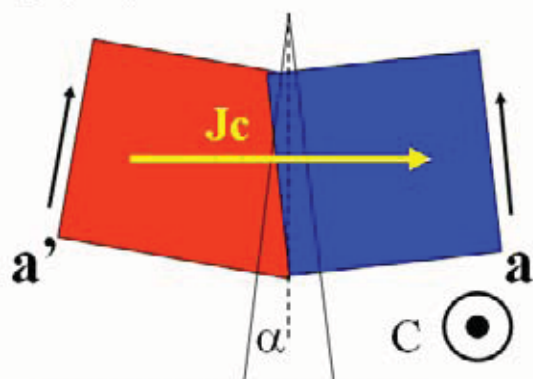
Серебряная лента с искусственным (полосчатым) рельефом поверхности, двусно-текстурирующим кристаллы ВТСП фазы $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$.

Наряду с обычными методами получения крупнокристаллической керамики, наиболее перспективными выглядят последние разработки, позволяющие получать ВТСП-материалы сложной формы и (или) в виде толсто пленочных покрытий. К этим методам относится, в первую очередь, метод пропитки высокотемпературным купратным расплавом ткани, состоящей из волокон оксида иттрия, или керамической «пены», приготовленной с использованием порошка Y_2BaCuO_5 , органической связки и полимерной матрицы, то есть при помощи современной керамической технологии, известной и для других систем. При охлаждении системы « Y_2BaCuO_5 -расплав» несверхпроводящие оксиды превращаются в сверхпроводящий РЗЭ-бариевый купрат за счет реакции с расплавом. Введение ориентированных затравок инициирует направленную кристаллизацию сверхпроводящей фазы с сохранением геометрических особенностей формы образца, что приводит к сверхпроводнику сложной формы в виде ткани, пены и т.д.

Основной сложностью создания сверхпроводящих материалов является высокая анизотропия физических свойств этих материалов. Например, в случае иттрий-бариевого сверхпроводящего купрата разориентация кристаллитов лишь на 5-10 градусов может привести к падению транспортного критического тока (основной технически важный параметр для большинства практических применений ВТСП) не просто в несколько раз, а на порядки величины. В результате для практического использования сверхпроводящих материалов требуется технически сложная процедура создания двусно- текстурированных слоев, а для некоторых применений - еще и на гибких длинномерных подложках. Естественный компромисс между высоким удельным и абсолютным значением тока достигается в толстых ВТСП пленках. Важно найти подходящий способ текстурирования - создания одной и той же ориентации кристаллитов в поликристаллическом теле.

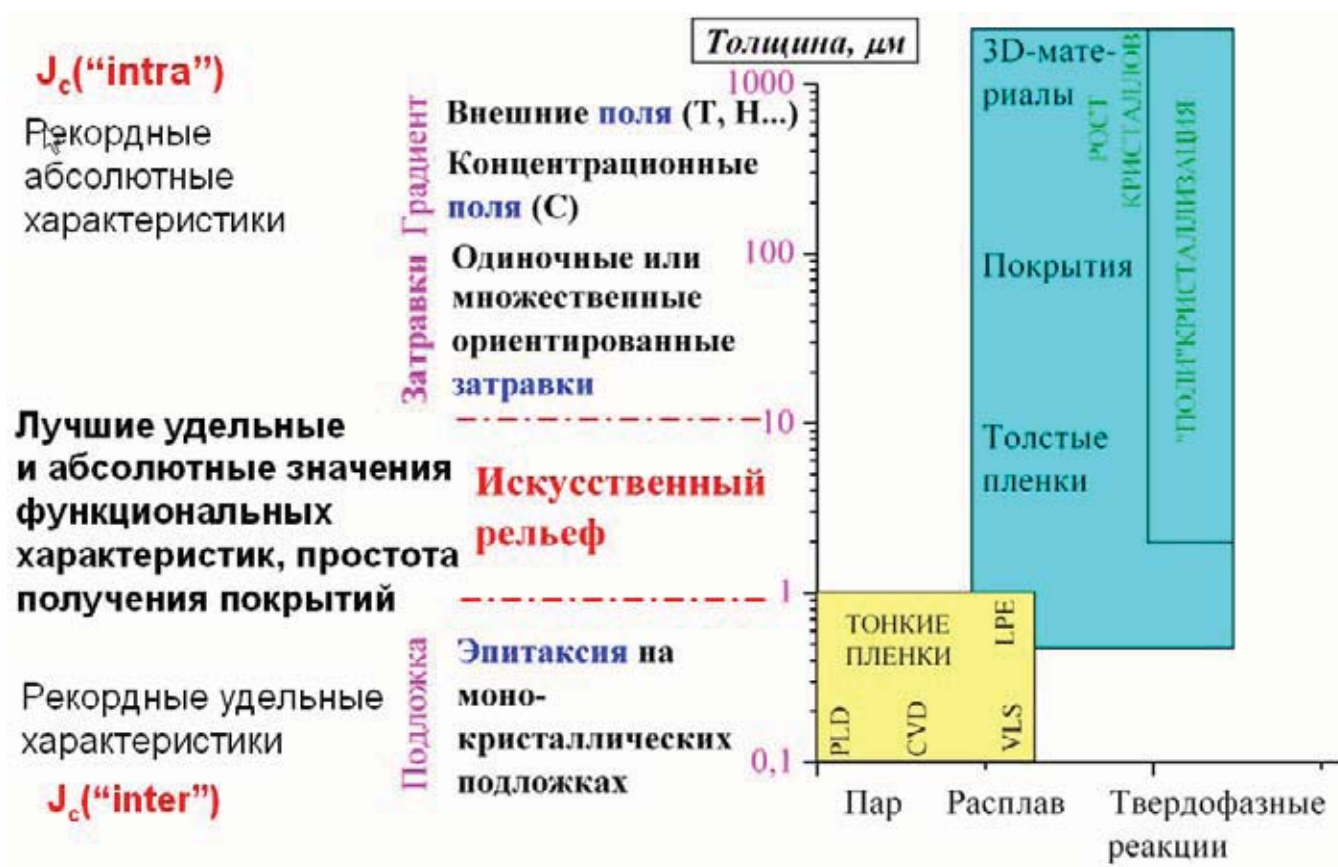
Уникальным является прием направленной кристаллизации РЗЭ-бариевых купратов на металлической подложке в искусственно созданном градиенте концентрации РЗЭ. Использование концентрационных градиентов является эффективным способом контроля ориентации кристаллитов в толстых пленках в силу большой величины локально создающихся пересыщений (переохлаждений) системы. Такая лента на всем ее протяжении может состоять из слоя эмульсионно- или аэрозольно-осажденной фазы Y_2BaCuO_5 , которая впоследствии пропитывается расплавом. Вдоль основного слоя при этом располагается затравочная полоса из поликристаллического порошка фазы

-взаимная ориентация ансамбля кристаллитов в полукристаллическом функциональном материале (максимум интегрированных свойств, баланс внутрикристаллитных свойств и межкристаллитных границ)



Критично: двустороннее текстурирование («сильные связи» для повышения $J_c(B)$)
Разориентации в 10^0 – падение тока 10-100 раз

Структурно-чувствительные свойства ВТСП.



Способы текстурирования функциональных материалов

$\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_z$ и, с противоположной стороны, - полоса фазы $\text{Yb}_2\text{BaCuO}_5$, усиливающая концентрационный градиент и предотвращающая образование ВТСП-фазы в прилегающей к ней области. При охлаждении системы после пропитки расплавом около затравочной полосы начинают образовываться кристаллиты ВТСП-фазы, имеющие, как и затравки, произвольные начальные ориентацию и направление роста. В процессе роста таких кристаллитов выживает наиболее быстро растущее направление и тем самым происходит геометрическая селекция кристаллитов. Как результат, пространственное развитие всего ансамбля кристаллитов после переходной зоны происходит согласованно, в одном и том же направлении. Экспериментальное подтверждение эффективности приема текстурирования толстых пленок с использованием концентрационного градиента открывает широкие перспективы для создания новых технологий создания текстурированных слоев функциональных материалов.

Наиболее популярный в настоящее время метод эпитаксии эффективен лишь для тонких ($\sim 1\text{мкм}$) пленок при использовании дорогих монокристаллических подложек. Кроме того, методы осаждения тонких пленок сами по себе достаточно дороги и трудоемки. Создать альтернативную технологию удалось совместными усилиями ACCESS (Центр по исследованию процессов кристаллизации в космическом пространстве (Аахен, Германия)) и химического факультета МГУ. Для текстурирования толстых ($\sim 50\text{--}100\text{мкм}$) пленок использовали гибридный подход – ориентирующее влияние подложки и формирование крупных зерен из расплава. Оригинальность методики в том, что соответствующий симметричный рельеф, повторяющий симметрию (канавки или квадратная насечка) и типичный размер ($0.1\text{--}1\text{мм}$) кристаллизующейся фазы $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_z$ формировали искусственно на поверхности ленточной подложки из достаточно дешевого промышленного поликристаллического

нетекстурированного серебра. Создание такого поверхностного рельефа обеспечивало взаимную ориентацию в плоскости (ab) до 90% растущих из расплава кристаллитов.

В основе метода лежит целый ряд физико-химических явлений: специфические аспекты смачивания, поверхностного натяжения и мениска, гетерогенного зародышеобразования, перераспределения компонентов расплава; капиллярные эффекты; эффекты кристаллизационного давления; топографическое влияние стенок элементов рельефа. Процесс достаточно универсален и позволяет текстурировать совершенно различные материалы на практически произвольных подложках. При детальной и тщательной проработке он может привести к полному текстурированию материала поликристаллического слоя в соответствии с симметрией расположения искусственных элементов рельефа.

Это явление называют по-разному: «графоэпитаксия», «графотекстурирование», флюидная самосборка, микрореплики, однако, вероятно, недалек тот день, когда подобные наукоемкие «гибридные» технологии начнут приносить свои практические дивиденды. А пока «самосборка» представляет собой перспективную область исследований для специалистов самого различного профиля.

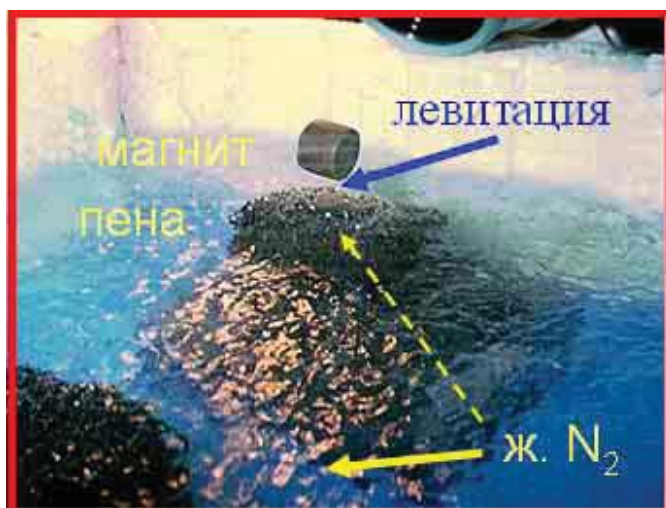
Литература

1. E.A. Goodilin, E.S. Reddy, J.G. Noudem, M. Tarka, G.J. Schmitz, Texture formation in melt-solidified $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_z$ thick films by artificial surface reliefs, J. Cryst. Growth, 2002, v. 241, pp. 512–534
2. E.I. Givargizov, Artificial epitaxy (graphoepitaxy), // ch. 21 in: Handbook of Crystal Growth, part 3b, ed. D.T.J. Hurle, Thin films and epitaxy, // Elsevier, Amsterdam, 1994, pp. 941–995.
3. H.O. Jacobs, A.R. Tao, A. Schwartz, D.H. Gracias, G.M. Whitesides, Fabrication of a Cylindrical Display by Patterned Assembly, SCIENCE, V.296, pp.323–325

Сверхпроводящая керамическая пена

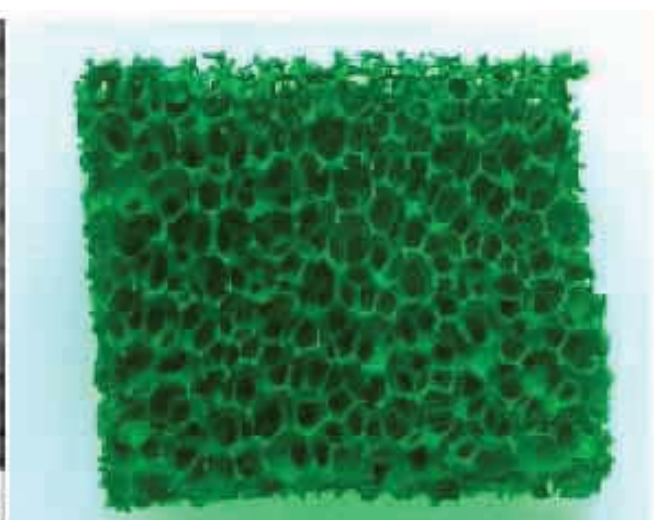
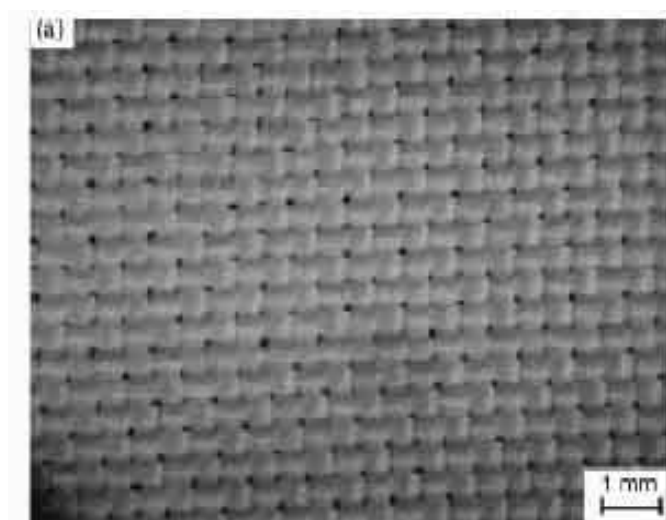
Принцип «где тонко, там и рвется» с успехом используется в ограничителях предельно допустимого тока, сделанных из сверхпроводящих материалов. До сих пор пальму первенства в этом вопросе держали «ленточные» и «литые» устройства из висмут-содержащих ВТСП. Недавно, была предложена идея «сверхпроводящей пены» (SuperFoam), сделанной из $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_z$, которая в будущем может стать практически идеальным материалом для ограничителей опасных токов в промышленной энергетике. Действительно, такой материал обладает

очень полезными свойствами: 1. выдерживает критические токи при температуре жидкого азота, значительно выше тех, что можно ожидать для фазы $\text{Bi}_2\text{212}$, имеющей проблемы с центрами пиннинга при таких «высоких» температурах, 2. имеет достаточно высокое электрическое сопротивление при комнатной температуре, чтобы рассеять в тепло энергию сверхкритического тока, 3. быстро переключается из и в сверхпроводящее состояние. Последние два свойства в значительной степени усиливаются тем уникальным фактом, что пена содержит открытые поры, в которых находится хладагент, иными словами, все время есть непосредственный контакт с жидким азотом, чем компенсируется неудовлетворительная теплоемкость керамики в «объемном» виде.

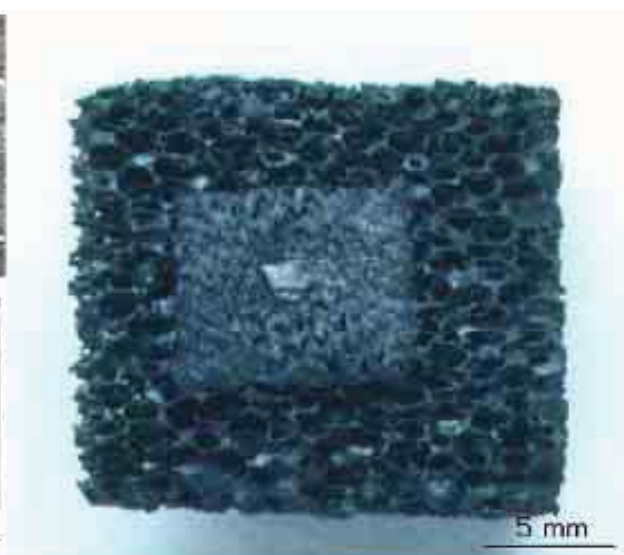
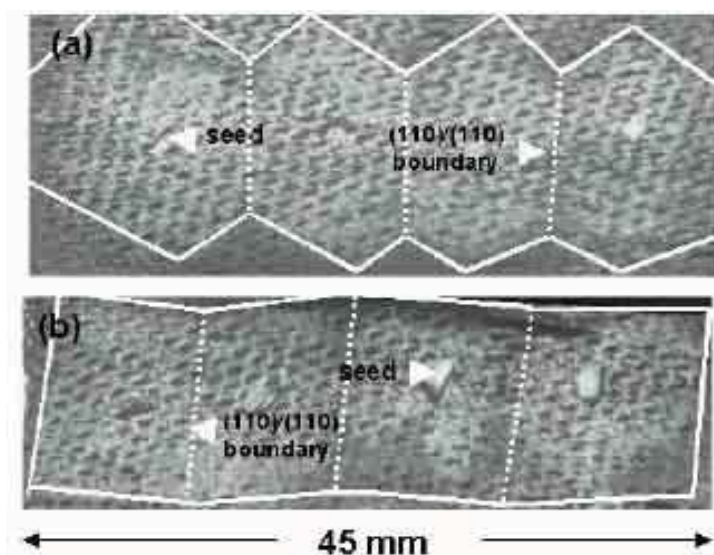


Левитация магнита над охлаждаемой жидким азотом пенокерамикой ВТСП.

SuperFoams – пример монодоменного материала, полученного с использованием новаторского подхода, связанного с «бинарным» химическим синтезом при пропитке заранее подготовленной преформы расплавом при 950-990°C с последующей кристаллизацией системы. Этот метод позволяет практически полностью сохранить форму исходного образца и проводить процесс при температурах ниже точки перитектического распада ВТСП, конвертируя тем самым прекурсор в ВТСП-материал с близкой микроструктурой. Монодоменность получаемых ВТСП-изделий может быть достигнута стандартными методами – например, при использовании ориентированных соответствующим образом затравок.



«Двумерная» ткань (2D) из оксида иттрия (слева) и «трехмерная» пена (3D) из «зеленой фазы» Y_2BaCuO_5 (справа) перед их пропиткой расплавом – исходные заготовки для «формосохраняющей» технологии получения ВТСП



Сверхпроводящий образец $YBa_2Cu_3O_z$ с тканевой структурой (слева) после пропитки расплавом и кристаллизации в присутствии четырех ориентированных затравок на воздухе (транспортный ток $> 10^4$ А/см² при 77К). Сверхпроводящая пена после подобной же обработки (справа).



Первый промышленный ограничитель предельно-допустимых (аварийных) токов на основе высокотемпературных сверхпроводников в Германии.

д.х.н. Е.А.Гудилин,
группа функциональных материалов

*Prof. G.J.Schmitz,
E.S.Reddy
ACCESS e.V. (Aachen, Германия)*

E.Sudhakar Reddy and G.J.Schmitz,
Supercond. Sci. and Technol. 15 (2002) L21.

Ю.Д.Третьяков, Е.А.Гудилин.
Химические принципы получения
металлоксидных сверхпроводников, Успехи
Химии, 2000, т.69, н.1, с.3-40.

Ю.Д.Третьяков, Е.А.Гудилин,
Д.В.Перышков, Д.М.Иткис, Структурные и
микроструктурные особенности
функциональных материалов на основе
купратов и манганитов, Успехи Химии, 73
(9), 2004, pp.954-973.

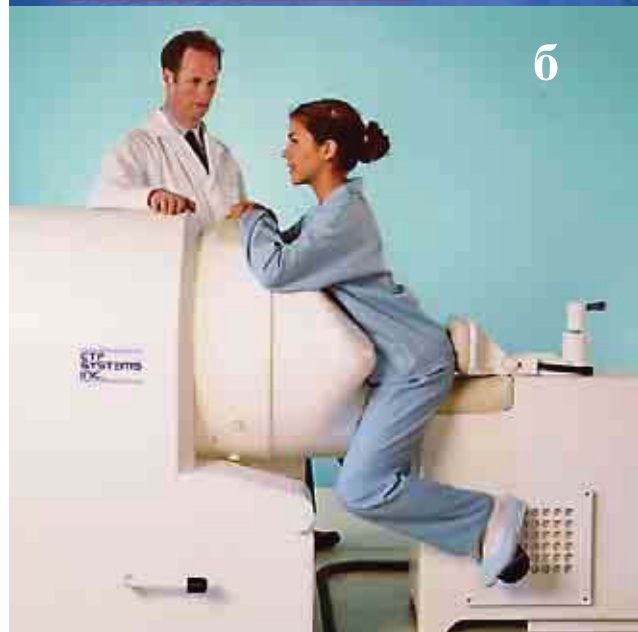
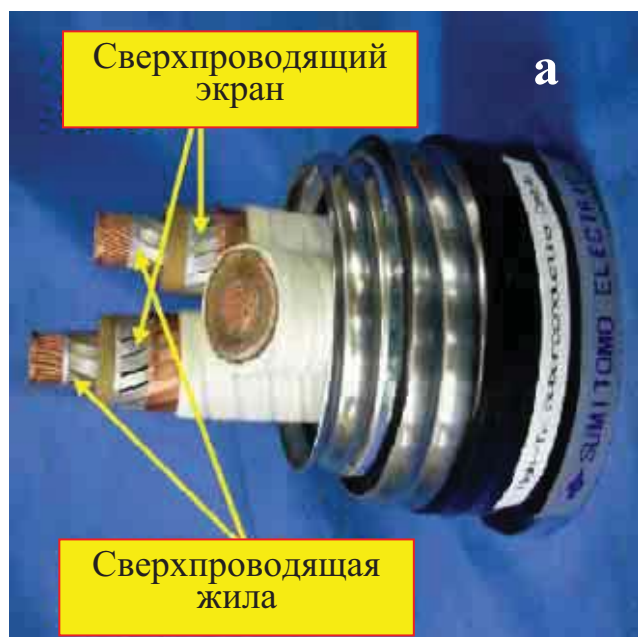
Токонесущие элементы на основе ВТСП

В настоящее время важнейшим шагом на пути к широкомасштабному применению высокотемпературных сверхпроводников является создание длиномерных токонесущих элементов на их основе, или, говоря проще, ВТСП-кабелей. Такие кабели могут совершить настоящую революцию в электротехнике. Используя их для передачи энергии, создания высокоэффективных моторов и мощных магнитов, можно

существенно улучшить характеристики этих изделий по сравнению с их аналогами, использующих обычные материалы. Наряду с этим возможно создание принципиально новых устройств, основанных на уникальных физических свойствах ВТСП – материалов, например, ограничителей аварийных токов.

Высокотемпературные сверхпроводники представляют собой сложные оксиды и исходно были получены в виде керамики,

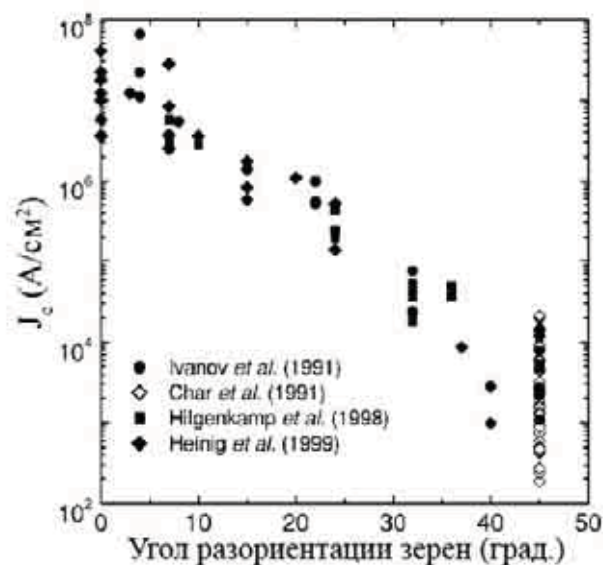
поэтому создание на их основе длинных и гибких проводящих элементов отнюдь не является простой задачей.



Применение ВТСП-кабелей для а) передачи электроэнергии, б) ЯМР томографии, в) создания транспорта на магнитной подушке (лит. данные).

Для ее решения было разработано несколько подходов, для понимания смысла

которых необходимо вспомнить о некоторых свойствах ВТСП - материалов. Важными характеристиками ВТСП-кабеля являются критическая температура T_c , критическое поле H_c и критический ток I_c – это такие, температура, магнитное поле и ток, при достижении которых в материале пропадает сверхпроводимость. Критический ток, который может быть пропущен по кабелю без разрушения сверхпроводимости, тем выше, чем лучше ориентированы зерна сверхпроводника в образце. Таким образом, при получении кабелей необходимо достичь низких углов разориентации зерен в сверхпроводящем материале.



Зависимость плотности критического тока в $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ от угла разориентации кристаллитов.

Исторически первыми были получены так называемые ВТСП – кабели первого поколения. Такой кабель представляет из себя серебряную ленту, продольно пронизанную множеством жилок из сверхпроводника состава $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10+\delta}$. Технология получения подобных структур включает в себя многократную прокатку и протяжку серебряных трубок с набитым в них ВТСП - порошком через последовательно уменьшающиеся отверстия (т.н. экструзия), вследствие которой формируется текстура в сверхпроводящем материале (ОПИТ метод, oxide powder in tube). В силу высокой стоимости серебра и ряда особенностей фазы $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10+\delta}$ ВТСП – кабели первого поколения не получили повсеместного распространения, хотя в ряде стран (США, Германия, Япония) они были удостоены

чести стать частью прототипов промышленных сверхпроводящих устройств, включая сверхпроводящие соленоиды и рабочие участки электроподстанций.



Поперечное сечение ВТСП-кабеля 1 поколения

Другой подход заключается в получении многослойных структур на металлических лентах – это так называемые ВТСП – кабели второго поколения. На длинную ленту (до нескольких сот метров) последовательно наносится один или несколько буферных слоев, обладающих дуосной текстурой, затем – слой ВТСП состава $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, наследующий текстуру буферного слоя, а сверху – защитный слой. Существует три основных способа получения текстурированного буферного слоя: IBAD (ion beam assisted deposition), в котором текстура буферного слоя формируется за счет бомбардировки поверхности роста направленным ионным пучком; ISD (inclined substrate deposition), при котором напыление слоя на металлическую ленту производится под строго определенным углом, и вследствие этого формируется биаксиальная текстура; RABiTS (rolling-assisted biaxially textured substrate), где в качестве подложки используется биаксиально текстурированная лента из Ni сплава, получаемая в результате сложного и многостадийного процесса многократной прокатки сплава.

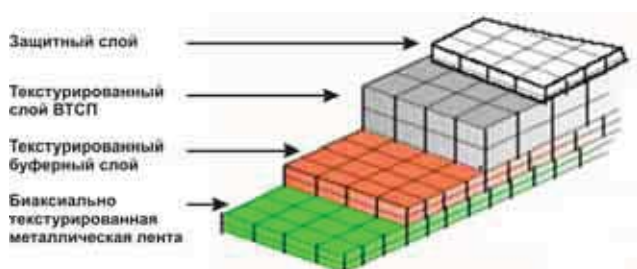


Схема многослойной структуры, полученной на подложке RABiTS.

Буферный слой, который наносят на ленту, за счет эпитаксиального роста наследует ее текстуру, которую и передает тонкой пленке сверхпроводника.

Основная работа в области получения сверхпроводящих кабелей направлена во всем

мире на повышение эксплуатационных характеристик получаемых токонесущих элементов и на снижение их себестоимости.



Поперечное сечение ленты RABiTS



Внешний вид подложки RABiTS и ленты с нанесенными буферным и сверхпроводящим слоями

На настоящий момент технология RABiTS является одной из наиболее перспективных с точки зрения коммерциализации ВТСП - кабелей 2-го поколения, так как допускает возможность использования недорогих химических способов нанесения буферных слоев. В лаборатории Химии координационных соединений ведутся работы по получению ВТСП - кабелей по технологии RABiTS с нанесением функциональных слоев методом MOCVD.

проф., д.х.н. А.Р. Кауль,
д.х.н. О.Ю. Горбенко,
к.х.н. С.В. Самойленков,
асп. О.В. Мельников,
асп. А.В. Бледнов,
асп. Г.А. Досовицкий.
лаб. химии координационных соединений.

«Гроб Магомета современности». Эксперимент по магнитной левитации человека (Human Levitation Experiment, Sapporo, Япония).

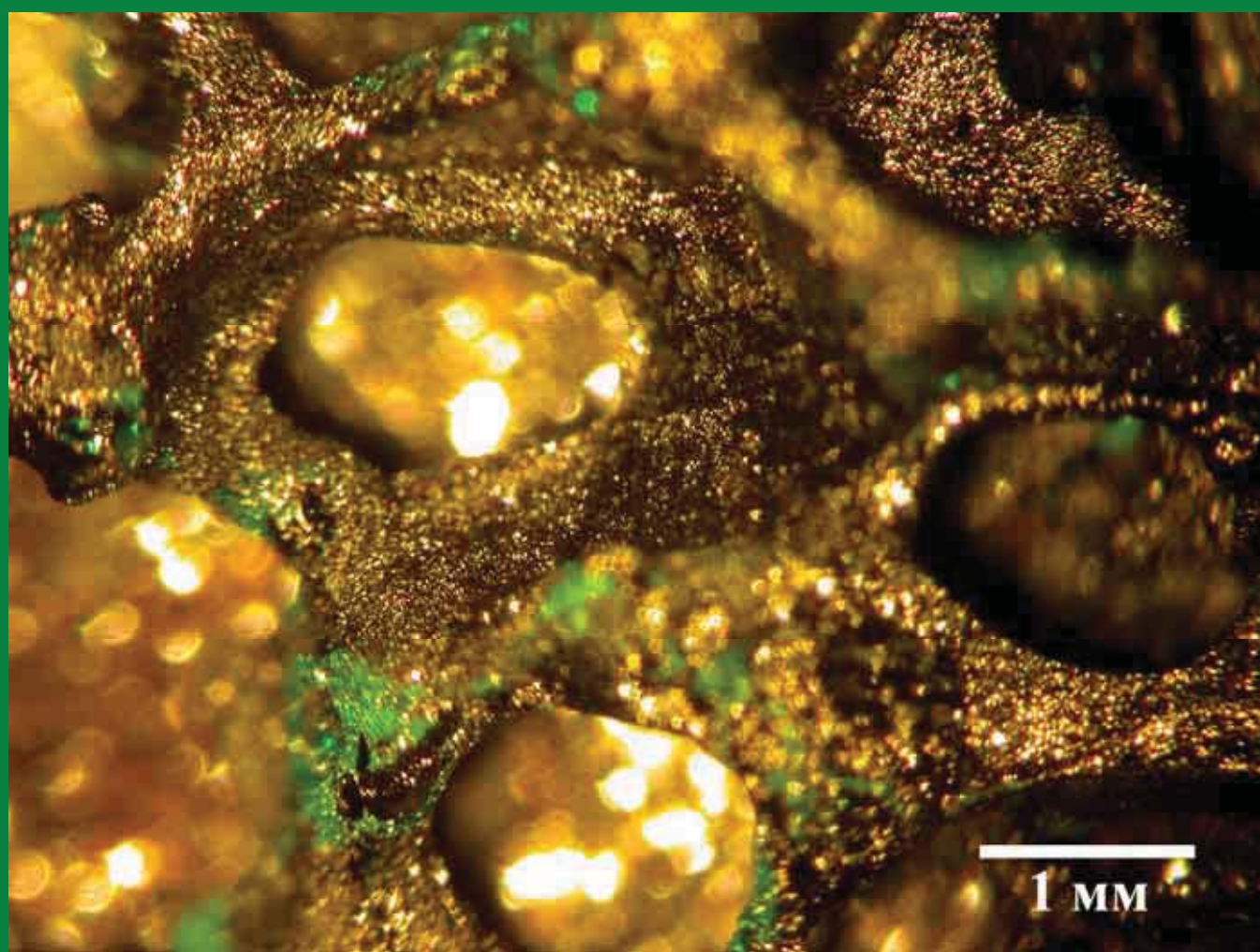
Общий вид (на диске - сотрудник лаборатории неорганических материалов Химфака МГУ Гудилин Е.А.). Уникальная фотография, запечатлевшая активность российских исследователей, участвовавших в рамках международного сотрудничества в разработке технологий получения сверхпроводящей крупнокристаллической керамики с рекордными свойствами и, как показано на фотографии, - в удачном эксперименте по магнитной левитации человека, явившемся фактически сочетанием публичной рекламной акции и «госиспытаний» полученных материалов.





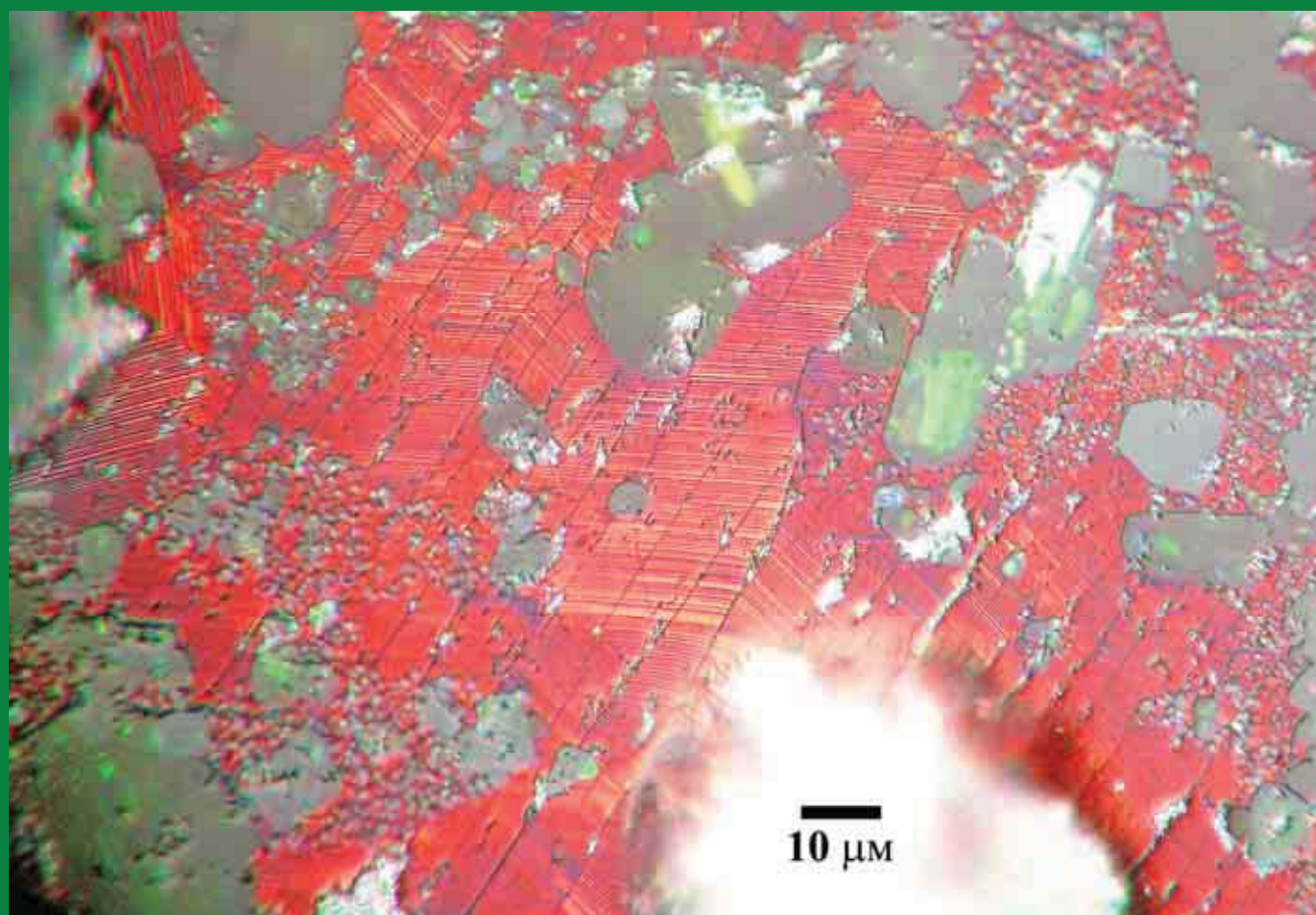
Крупный план диска с постоянными самарий-кобальтовыми магнитами (вверху) и таблеток иттрий-бариевого высокотемпературного сверхпроводника состава $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_z$ (черные таблетки, которые видны в зазоре), охлаждаемых жидким азотом (нижняя часть рисунка, видна изморозь на емкости с жидким азотом, температура 77K). В 1996 г. в Токио, в Международном центре сверхпроводимости была впервые продемонстрирована магнитная левитация человека. “Подопытным кроликом” стал 142-килограммовый борец сумо (национального японского вида борьбы), а впоследствии — и все желающие, включая авторов настоящей фотографии. Борец левитировал, стоя на магнитном диске, который плавал над сверхпроводящим «пьедесталом», охлажденным кипящим жидким азотом (-196°C). Зазор между диском и тумбой был совсем не мал — около 1 см. Это, конечно, потрясающий успех! Даже ребенок мог заставить вращаться левитирующего гиганта, и только незаметное глазу сопротивление воздуха в конце концов тормозило его свободное вращение. Сверхпроводящие блоки, над которыми висел в воздухе чемпион Страны восходящего солнца, имели сложную микроструктуру. Исследователь, вооруженный микроскопом, мог бы обнаружить много очень интересных и совсем не случайных особенностей, know-how, при различных увеличениях на макро-, мезо- и микроуровнях структуры. Именно это позволило облечь ВТСП-материал в продуманную форму и полностью реализовать потенциал физического явления, которое демонстрируют ВТСП-фазы. Такой материал может спокойно висеть и над, и под магнитом, а также от малейшего толчка вращаться в воздухе в любом положении (даже сбоку от магнита), презирая силу всемирного тяготения. Ни для какого другого материала это больше не реализуется!

«Керамическая губка». Фрагмент сверхпроводящей пенокерамики состава $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ после «расплавной» обработки. (бинокулярная лупа). Для проведения процесса «преформу» состава Y_2BaCuO_5 пропитывали высокотемпературным серебросодержащим кислород - фторидным купратным расплавом (980°C), медленно охлаждали систему до температур $880\text{--}850^\circ\text{C}$, а затем окисляли полученный материал при температурах $300\text{--}350^\circ\text{C}$ в кислороде в течение недели. Видны крупные поры и керамические «жилки», которые остались после реакции материала преформы с расплавом при охлаждении. Конечная пенокерамика тем самым сохранила исходную форму «преформы», которая была получена с использованием так называемой шликерной технологии – литья высокодисперсного керамического порошка, смешанного со связкой-клеем и пластификатором, в пластиковую матрицу сложной формы. В качестве пластиковой матрицы выступала обычная полиуретановая губка с размерами пор, близкими к изображенному на рисунке.



«Сверхпроводящая мозаика». Иерархическая дефектная структура сверхпроводящей (ВТСП) пенокерамики на основе иттрий - бариевого купрата $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$. (оптическая микроскопия в поляризованном свете на шлифе образца, последовательная полировка вплоть до размеров зерна абразива 0.5 микрон). Данная фотография представляет большой методический интерес, поскольку наглядно демонстрирует сложную реальную структуру современных

многокомпонентных неорганических материалов. Почти единственный путь получения такой микроструктуры, необходимой для рекордных сверхпроводящих характеристик, — кристаллизация расплава, так как в нем скорость диффузии компонентов гораздо выше, чем в твердом теле. Кроме того, из-за относительно малой вязкости расплава возможна “подстройка” формирующихся анизотропных кристаллитов друг относительно друга, как совпадающих частей мозаики. Ансамбли псевдомонокристаллических областей, размер которых может достигать 0.5 – 5 см, являются основным мотивом микроструктуры в случае крупнокристаллической ВТСП-керамики, полученной из расплава. Каждый домен является агрегатом ламелей (5-50 нм) фазы $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_z$.



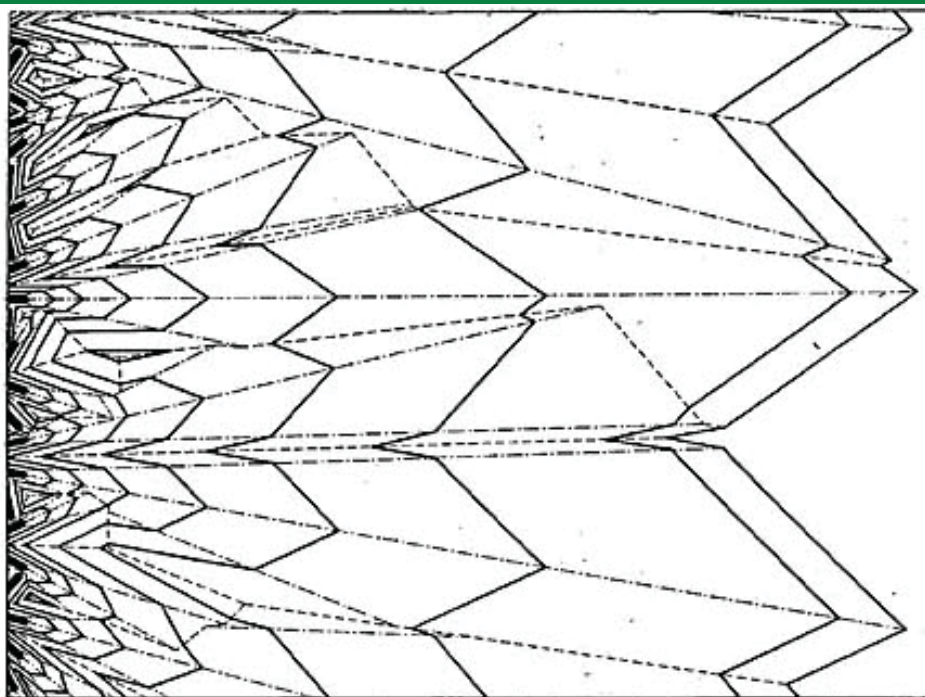
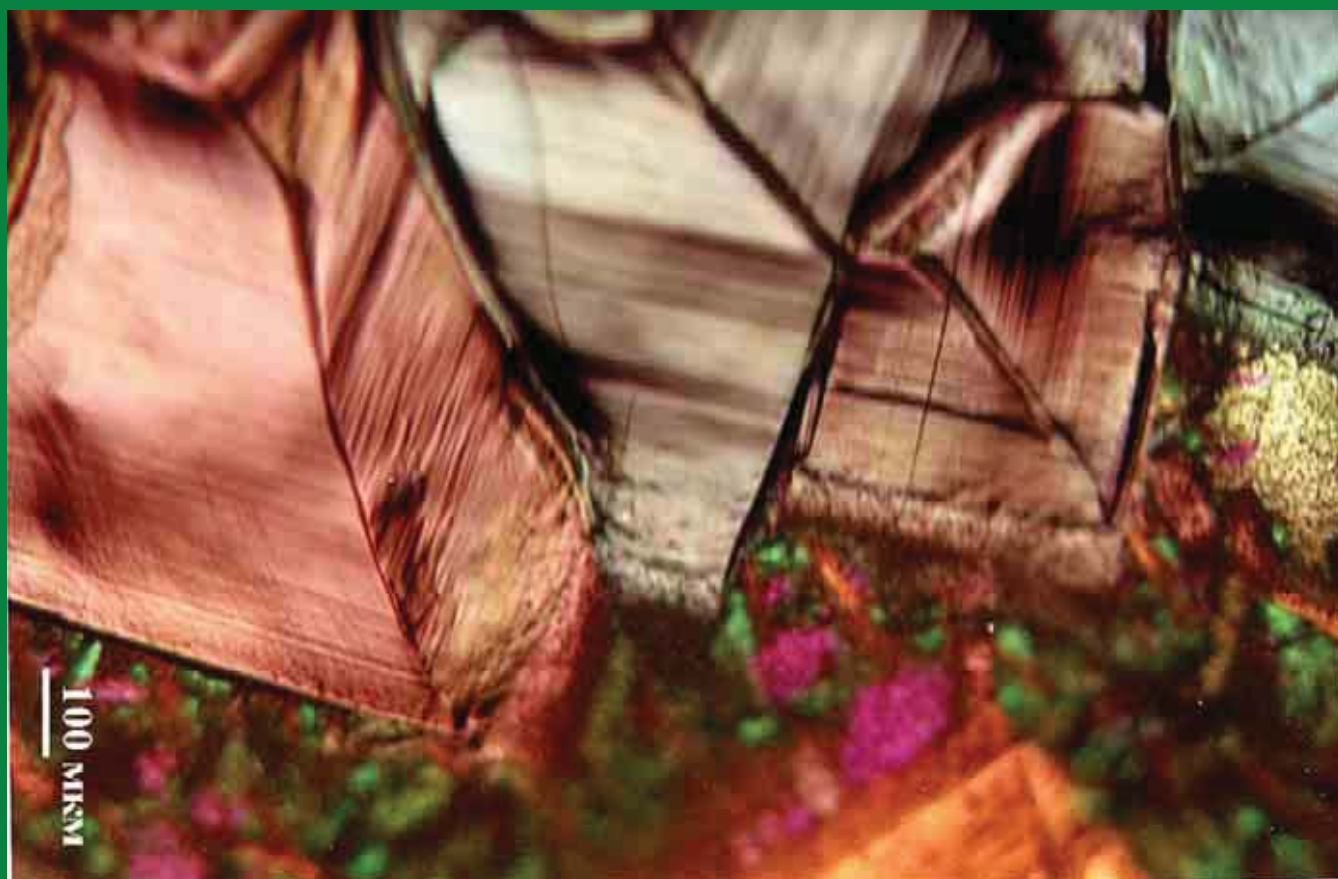
Пластинки ориентированы параллельно друг другу и разделены малоугловыми границами, что делает их проницаемыми для протекания тока (полированные торцы пластинчатых кристаллов видны на фотографии). Микроструктура ВТСП-керамики, текстурированной с использованием расплавных методов, характеризуется существованием различных типов протяженных дефектов, таких как двойниковые границы (они видны на фотографии как чередующиеся красные и желто-розовые полосы на пластинчатых кристаллитах), высокодисперсные включения несверхпроводящих фаз (в данном случае – зерна «зеленой фазы» Y_2BaCuO_5), дислокации, микро- и макротрещины. Таким образом, реальная структура ВТСП-керамики, полученной из расплава, может быть рассмотрена как система с ярко выраженными «коллективными» сверхпроводящими свойствами, являющимися результатом специфических механизмов кристаллизации. Псевдомонокристаллические домены образуют макроскопические агрегаты, через которые потенциально могут протекать большие токи (гораздо больше, чем в

обычных металлах-проводниках), поскольку микроструктурно они представляют собой систему с чистыми сверхпроводящими границами и двуоснотекстурированными кристаллитами. Большое количество дефектов способствует образованию системы эффективных центров захвата так называемых вихрей Абрикосова (магнитных флюксоидов), которые необходимо «пришпилить» дефектами (pinning), чтобы они не гуляли свободно по сверхпроводнику в сверхпроводящем состоянии, рассеивая энергию и приводя к возникновению электрического сопротивления.



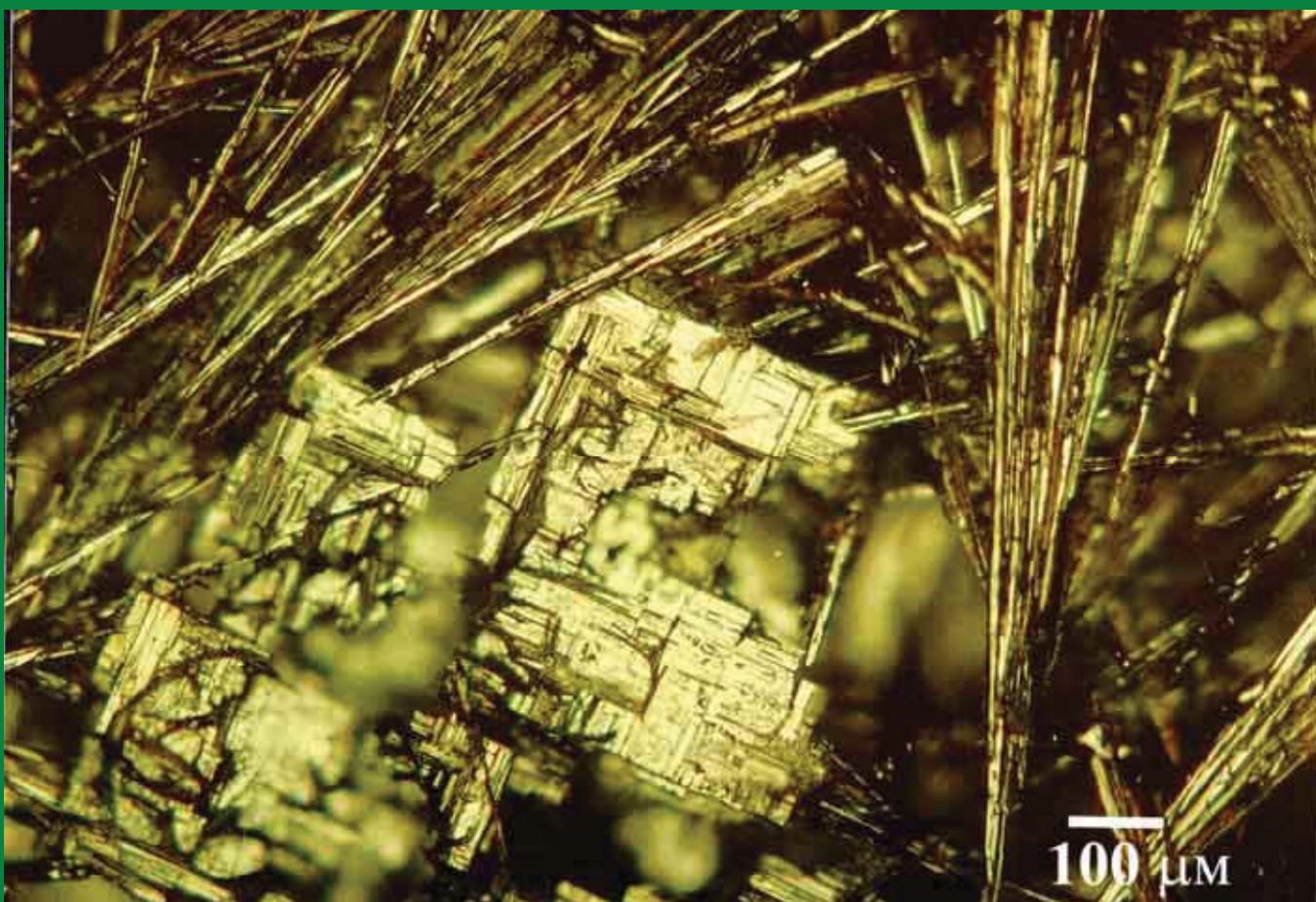
«Проблемы роста». Ростовая микроморфология прожилок пенокерамики (оптическая микроскопия в поляризованном свете). Видны островки роста на поверхности пенокерамики, а также эшелоны ступеней роста. Образец не шлифован и сохраняет естественные неровности поверхности, в которых «записана» история кристаллизации образца.

«Выживает быстрее». Направленная кристаллизация слоя ВТСП-фазы в концентрационном градиенте ионов редкоземельных элементов (*оптическая микроскопия в поляризованном свете*). Данный уникальный метод позволяет осуществлять управляемое самотекстурирование растущих ВТСП кристаллов одновременно на всем протяжении ленты или поверхности, на которой напечатан рисунок из различных по составу компонентов кристаллизующейся системы.



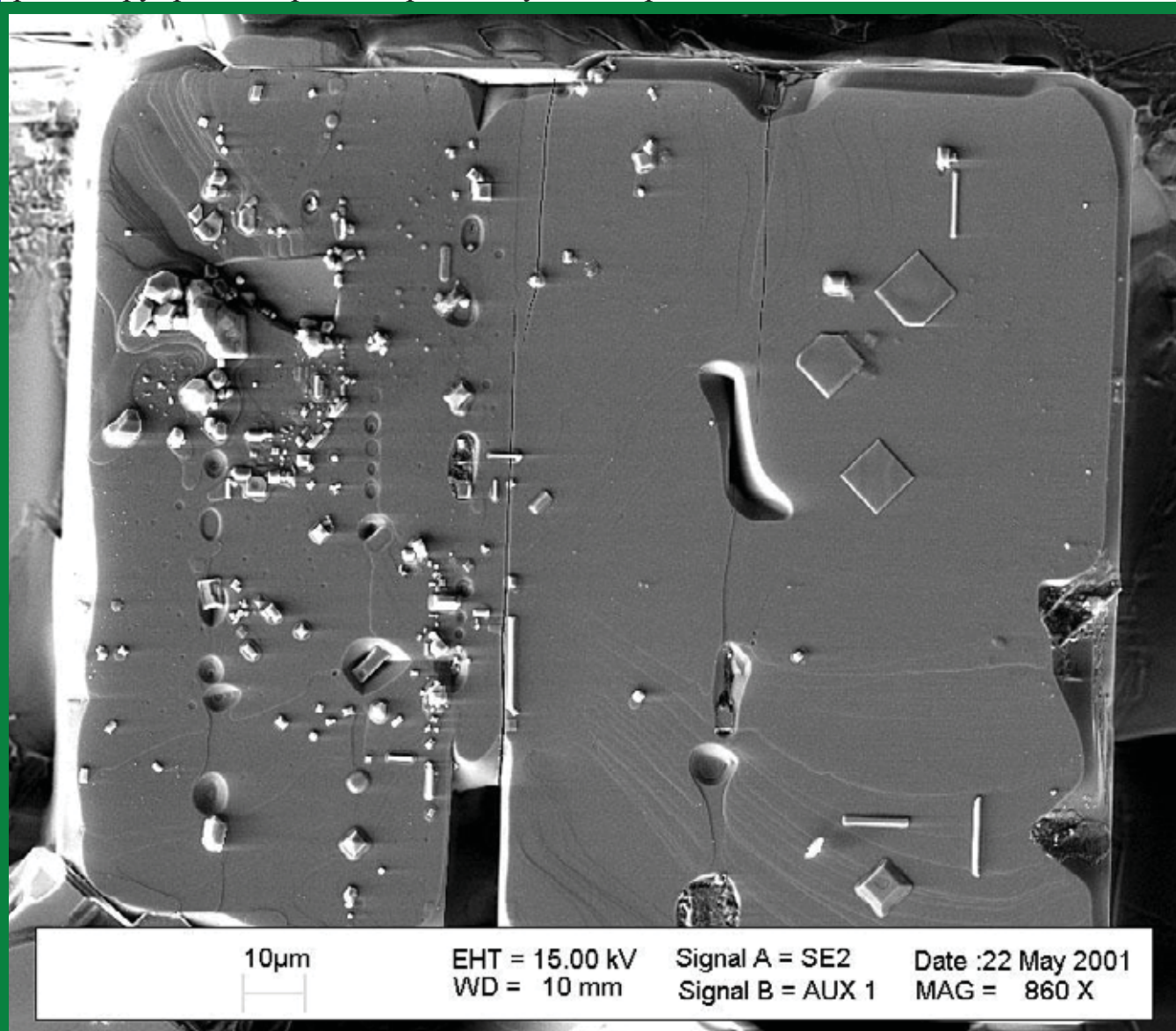
Принцип геометрической селекции при массовой кристаллизации.

«Пиршество скелетных кристаллов». Образование первых кристаллов неодим-бариевого ВТСП-купрата $\text{Nd}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_z$ при охлаждении расплава, содержащего игольчатые кристаллы проперитектической фазы $\text{Nd}_4\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{O}_{10}$ (оптическая микроскопия в поляризованном свете). Формирование ВТСП-купрата происходит в условиях «голодания» (недостатка компонентов для роста), что приводит к формированию только наиболее быстро растущих граней, поглощающих практически все доступное вещество для роста из питательной среды-расплава, в то время как остальные участки не имеют возможностей образовываться со сколь либо заметной скоростью. В результате формируется реберная или так называемая скелетная форма кристаллов, которые при росте требуют растворения игольчатых кристаллов, являющихся своеобразной «пищей» для скелетной формы ВТСП-купрата. Потенциально все игольчатые кристаллы могут трансформироваться в скелетные с течением времени.



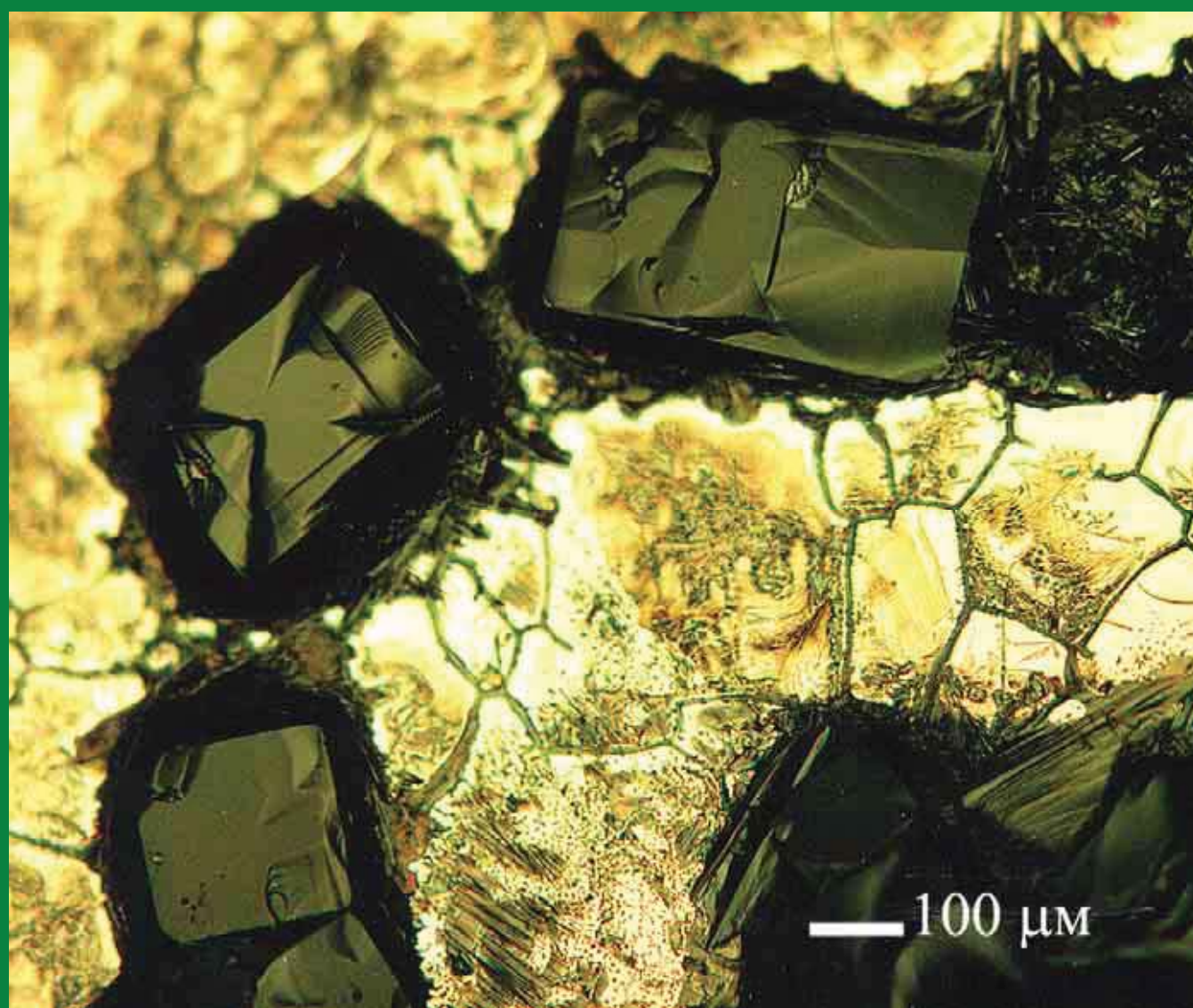
«Индивидуальность кристаллита». Ростовые дефекты отдельного кристаллита РЗЭ-бариевого купрата (цифровой электронный микроскоп). На поверхности видны квадратные и палочкообразные кристаллы BaCuO_2 , эпитаксиально (ориентированно) выросшие на поверхности большого кристалла $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$. BaCuO_2 являлся компонентом тонкой пленки маточного расплава, смачивавшей кристалл иттрий-бариевого купрата при высокой температуре во время его роста, которая превратилась в смесь твердых фаз при затвердевании во время понижения температуры. Справа внизу на фотографии отчетливо видны эшелоны ступеней роста, свидетельствующие о послойном росте кристалла в условиях достаточно низкого пересыщения. Наличие овальных впадин

свидетельствует о «голодании» кристалла (недостатке ростового вещества) во время роста. Наличие продольных трещин – результат термического шока при быстрой закалке кристалла после стадии роста. В принципе, ростовая морфология кристаллов сугубо индивидуальна и, как по отпечаткам пальцев на месте преступления, во многих случаях практически полностью позволяет реконструировать предысторию получения кристалла.

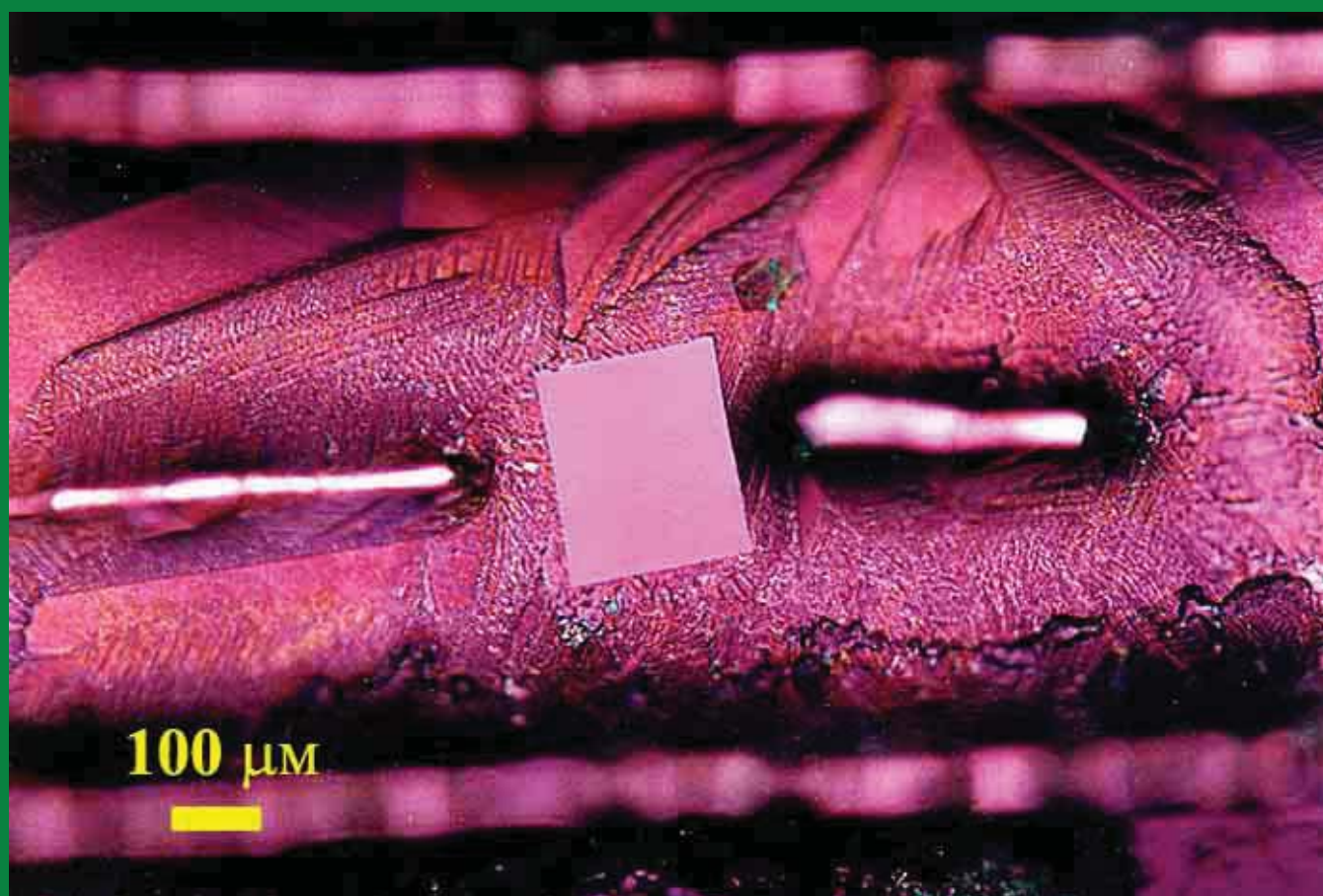


Самый крупный в мире кристалл ВТСП неоди́м-бариевых купратов (2 см), полученный модифицированным методом Чохральского. (SRL ISTEС, Япония)

«Правый переворот». Графоэпитаксия: «умные затравки» (*оптическая микроскопия*). Впервые графотекстурирование удалось использовать для современных многокомпонентных функциональных материалов (высокотемпературных сверхпроводников). Изображен рост кристаллитов иттрий-бариевого купрата $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ на поверхности палладий-серебряного сплава (желтый фон, видны зерна металлического сплава) при медленном охлаждении. Кристаллы повторяют контуры поверхностной структуры, полученной трафаретной печатью (нанесением рисунка через трафарет). На фотографии показан верхний левый угол рисунка, представлявшего собой систему вложенных друг в друга квадратов. Образование самих сверхпроводящих кристаллов происходило за счет химического взаимодействия керамических «чернил» рисунка (порошка фазы Y_2BaCuO_5 с органическим клеем) с высокотемпературным эвтектическим расплавом состава « $\text{Ba}_3\text{Cu}_5\text{O}_8$ », которым пропитывали рисунок (поверхностную структуру) при температуре $970-990^\circ\text{C}$. Название «умные затравки» обусловлено тем, что кристаллы сами образуются уже в нужной ориентации, заранее заданной за счет симметрии рисунка при геометрически – ограниченном росте кристаллитов в «жилках».



«Морозные узоры». Характерная микроструктура затвердевшего эвтектического купратного расплава («морозные узоры»), на поверхности которого плавал пластинчатый кристаллит сверхпроводящего иттрий-бариевого купрата $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_z$ (в центре) (*оптическая микроскопия в поляризованном свете*). Вверху, внизу и в центре – стенки из сплава серебро-палладий, выступающие над поверхностью расплава (вид сверху), которые составляли часть поверхностного рельефа гибкой металлической ленты, на которой производилась кристаллизация. Выступающие части стенок окружены мениском, возникающим из-за смачивания материала ленты купратным расплавом. Соответственно, «вогнутость» поверхности расплава около элементов искусственного рельефа становится очевидной из-за декорирования соответствующего участка на микрофотографии ламельками затвердевших компонентов расплава (смесь BaCuO_2 и CuO). При графотекстурировании необходима подвижная среда, в которой растущие кристаллиты могут перемещаться, вращаться и тем самым «подстраивать» свою ориентацию в соответствии с расположением элементов искусственного рельефа.



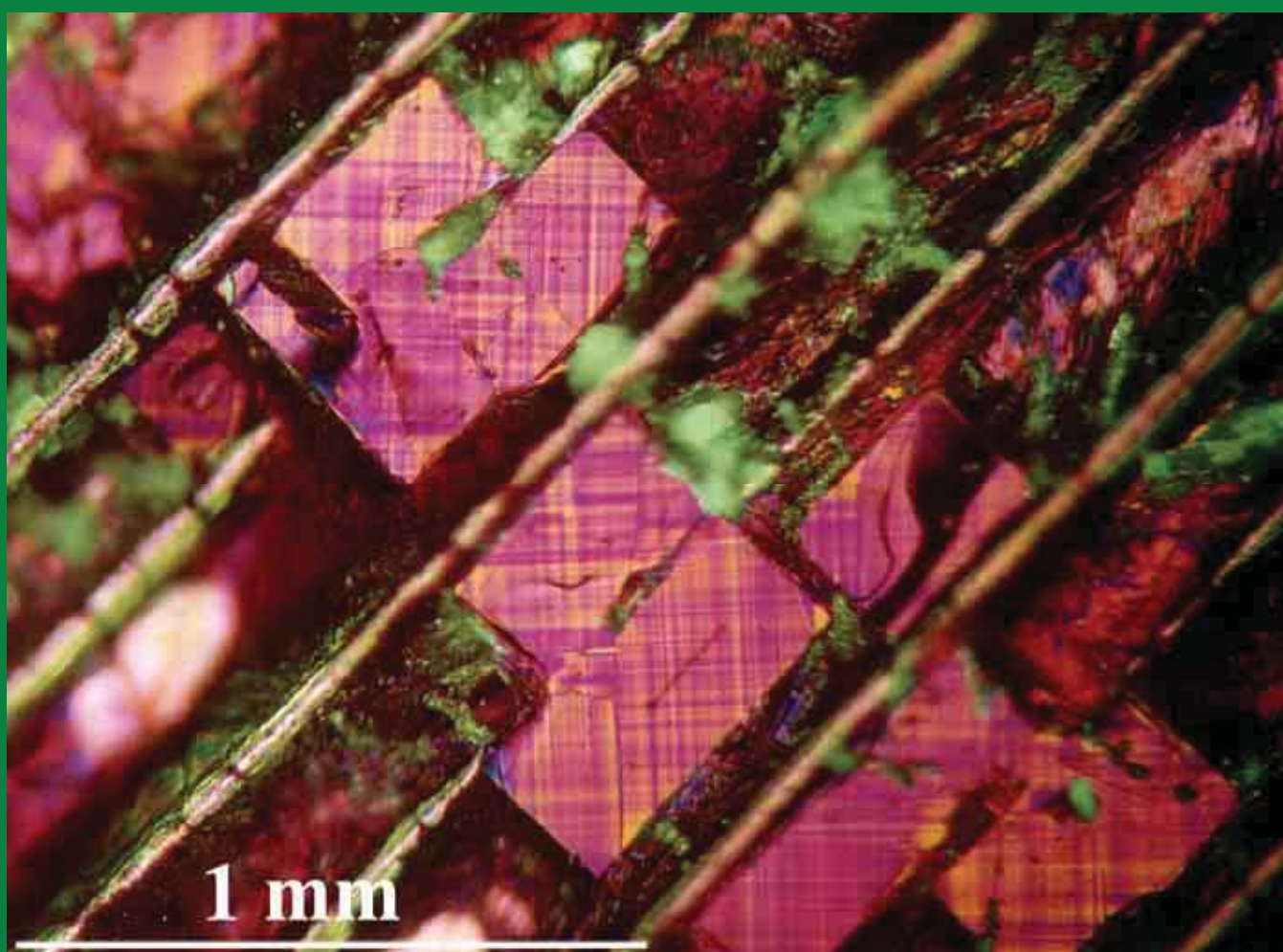
«Графокристаллическое дерево». Графоэпитаксия: «дерево кристаллитов», образовавшееся за счет последовательного разрастания исходного кристалла (внизу) через элементы искусственного рельефа поверхности (стенки канавок размером 0.1 мм на поверхности ленты из сплава серебро-палладий, формирующие полосчатый рельеф, вид сверху) (*оптическая микроскопия*). Проникновение кристаллитов в соседние канавки снизу вверх вызвано тем, что при температурах 920-930⁰С, которые применялись для кристаллизации, в металлическом сплаве уже появляются следы эвтектической жидкой фазы,

которые приводят к зернограничному «подплавлению» сплава и формированию микрозазоров в стенках искусственного рельефа поверхности. Результирующая структура – «дерево» сросшихся сверхпроводящих кристаллитов фазы $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ интересна тем, что достигается совершенная взаимная ориентация составляющих «дерево» кристаллитов, что является жизненно-важным для сверхпроводящих материалов.



«Тесное соседство». Поверхностный рельеф как «геометрическое поле», управляющее ростом кристаллитов (*оптическая микроскопия в поляризованном свете*). Изображенные на картинке кристаллы представляют собой сверхпроводящий купрат иттрия и бария $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, находящийся на подложке из сплава серебро-палладий, которая обладает определенной структурой – рельефом поверхности. Происхождение полос на поверхности кристаллов связано с формированием двойниковых дефектов, которые возникают в ферроэластике $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ из-за нестехиометричности сверхпроводящего купрата по кислороду и появляются в результате фазового перехода 2 рода типа «порядок-беспорядок» при окислении кристаллов. Сам внешний вид кристаллов говорит о многом – наличие двойниковых дефектов подтверждает, что кристаллы прошли стадию окисления и обладают сверхпроводящими свойствами, а также то, что они ориентированы совершенно определенным образом – с осью «с», направленной строго вверх, и осями «а» и «b», расположенными параллельно соответствующим граням кристалла. Именно такое, достигнутое искусственно (за

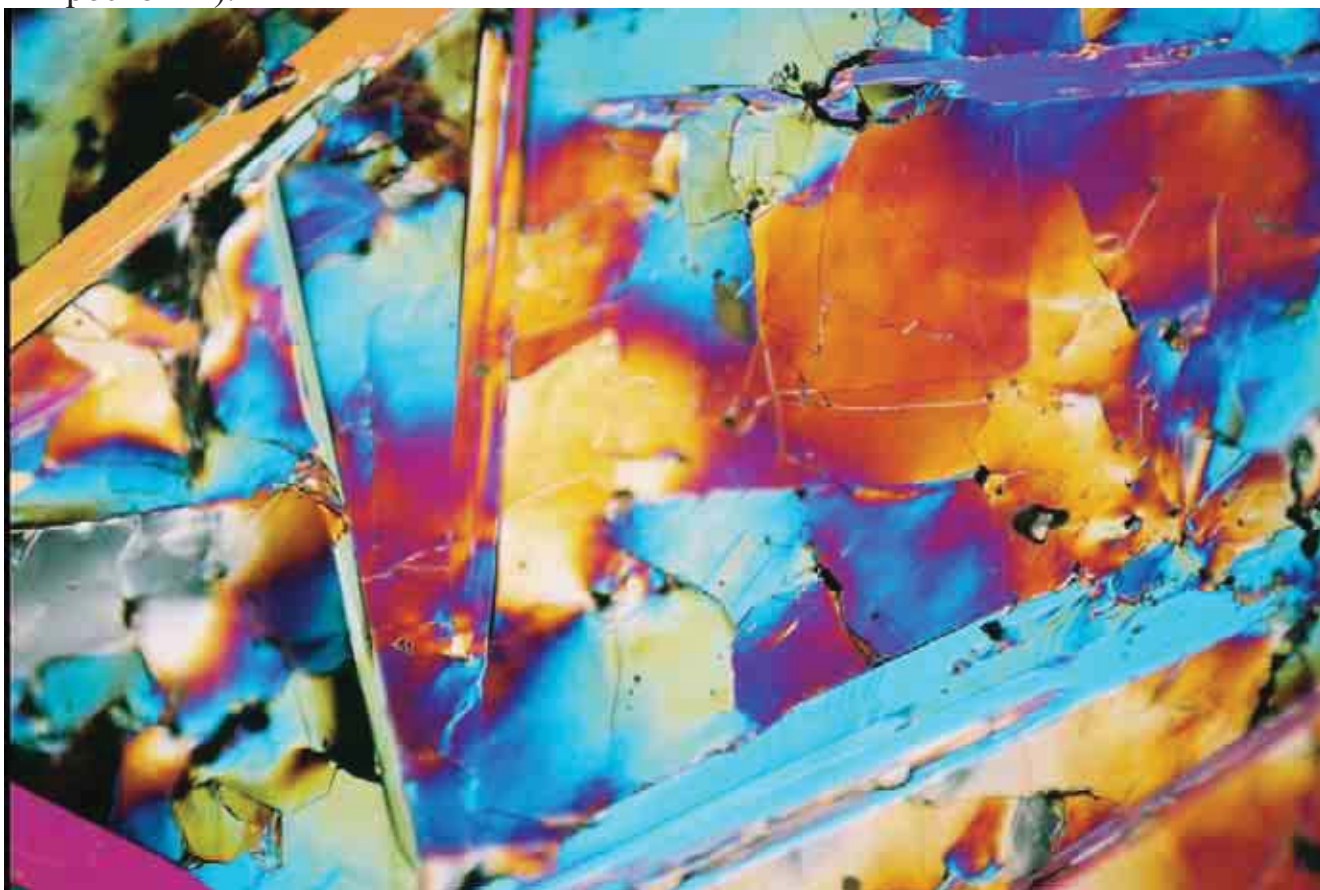
счет полосчатого рельефа поверхности), расположение кристаллов наиболее выгодно с точки зрения реализации транспортных сверхпроводящих характеристик, поскольку ВТСП фазы обладают высокой кристаллографической анизотропией свойств. Кристаллы окружены дисперсными зелеными частицами; это обычный цвет фазы Y_2BaCuO_5 , являющейся полупродуктом при кристаллизации сверхпроводящей фазы из расплава за счет перитектической реакции – одного из механизмов образования крупнокристаллических многокомпонентных материалов.



Самопроизвольное текстурирование висмут-содержащих ВТСП на поверхности серебряных цилиндров. Левый цилиндр не имел искусственного рельефа и не покрыт слоем сверхпроводника. Правый цилиндр имел двусторонний рельеф и поэтому покрыт крупнокристаллической ВТСП-пленкой с винтообразной текстурой с обеих сторон.



Ориентированный рост колонии кристаллитов висмут-содержащих сверхпроводящих купратов состава $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ на серебряной подложке с продольным поверхностным рельефом (параллельные канавки, электронная микроскопия).

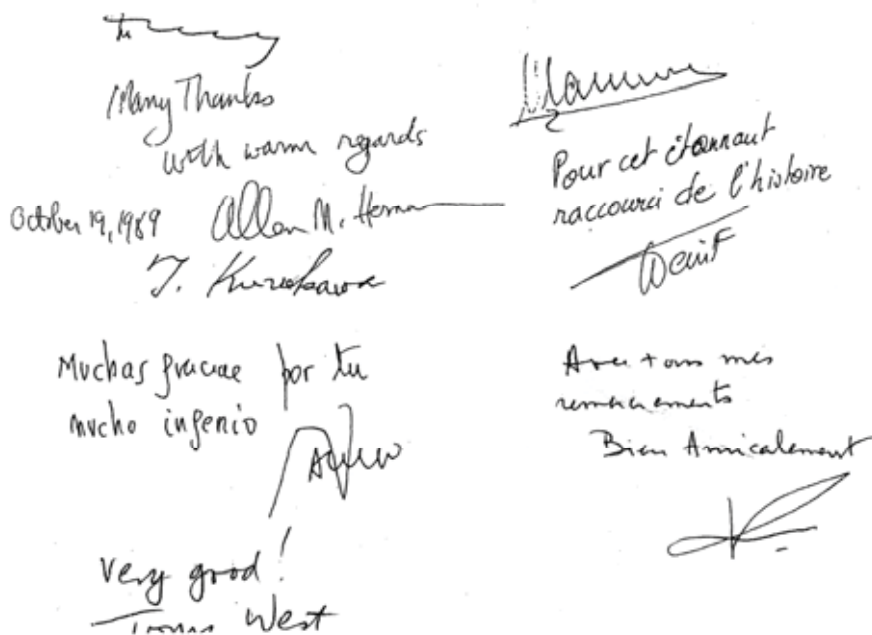


Хаотичный рост кристаллитов висмут-содержащих сверхпроводящих купратов состава $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ при кристаллизации перитектического расплава в результате охлаждения (Б.П.Михайлов, ИМЕТ РАН).

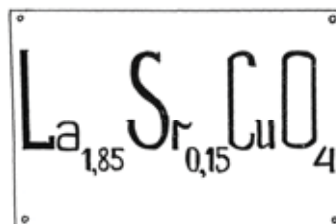
ИЗ ИСТОРИИ РАЗВИТИЯ СВЕРХПРОВОДИМОСТИ (В ТОМ ЧИСЛЕ И ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ)

Н.Н.Олейников

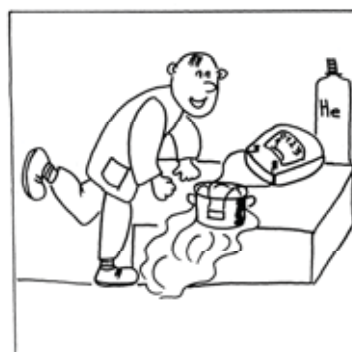
Профессор МГУ, член-корреспондент РАН



Пред Вами известный оксидный состав,
Который недавно пред нами представ,
Умы взбудоражил как ритмика джаза,
А многих ученых довел до экстаза.



А вот перед Вами ученый голландец,
Который отплясывал как африканец
И пел, и кричал, и свистел словно чиж,
Когда вместо омов увидел он ... шиш.



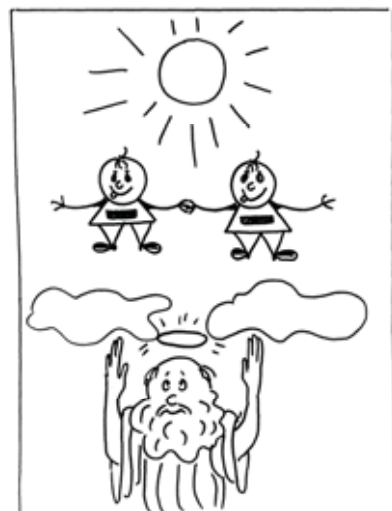
Шиш также имеет известный состав,
Который недавно пред нами представ,
Умы взбудоражил как ритмика джаза,
А многих ученых довел до экстаза.



А вот перед Вами те два электрона,
Которые Купером объединены.
Витают в пространстве, и черт им не брат,
Летают как пара сиамских близнят.

Летают они и во ртути голландца,
Стремясь подчеркнуть всем
Стремительность танца.

Наполнен их танцем известный состав,
Который недавно пред нами представ,
Умы взбудоражил как ритмика джаза,
А многих ученых довел до экстаза.



А вот перед Вами Шаплыгин из ИОНХа,
Который похож на голодного волка.
Впервые им в мире получен купрат,
Но этому Игорь, поверьте, не рад.

Ведь все это начали Купера пары,
Которые сняв резистивности чары
Витают в пространстве, и черт им не брат,
Летают как пара сиамских близнят.

Продолжил все это проклятый голландец,
Который отплясывал как африканец,
И пел, и плясал, и свистел словно чиж,
Когда вместо омов увидел он шиш.

Шиш также имеет известный состав,
Который недавно пред нами представ,
Умы взбудоражил как ритмика джаза,
А многих ученых довел до экстаза.



Фотго выи в нустам мау-
Синяки теперь кесу...

Mann

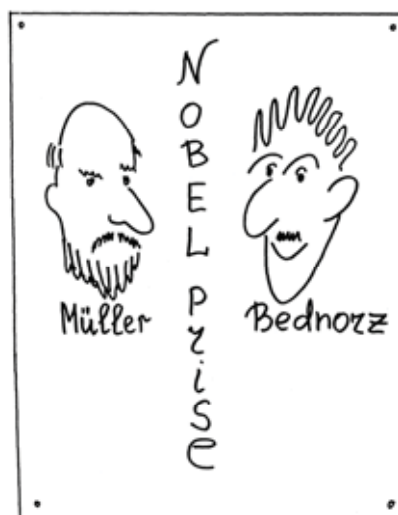
Вот Беднорц и Мюллер сейчас перед Вами.
О премии Нобеля - знаете сами.
Грозит им в науку на пару войти
И всем их зубрить, как Дюлонга и Пти.

Зубрить всем придется того, что из ИОНХа,
Который похож на голодного волка.

Зубрить всем придется про Купера пары,
Которые рвут резистивности чары.

Голландца зубрить, уж хотишь-не хотишь,
Который впервые рассматривал шиш.

Зубрить всем придется известный состав,
Который недавно пред нами представ,
Умы взбудоражил как ритмика джаза,
А многих ученых довел до экстаза.



А вот перед нами китайская пара.
Поверьте, наделала пара немало.
За ней Тараскон и, конечно, Маеда.
Пожалуй, что к ним соберусь и поеду.

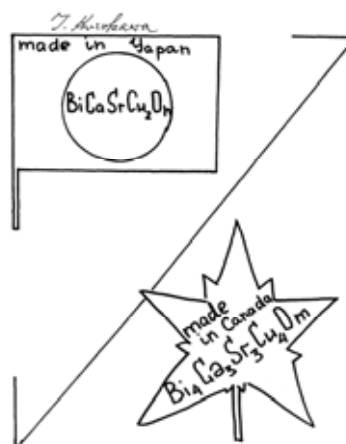
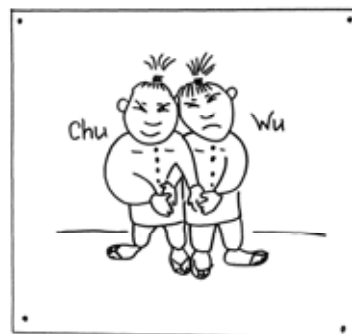
Поеду к Беднорцу и Мюллеру сразу,
Которые были причиной экстаза.

Проведаю также того, что из ИОНХа,
Который похож на голодного волка.

С почтением взгляну я на Купера пары,
Которые рвут резистивности чары.

Голландца припомню, ну как его бишь?
Который впервые рассматривал шиш.

Припомню я также известный состав,
Который пред нами недавно представ,
Умы взбудоражил как ритмика джаза,
А многих ученых довел до экстаза.



А вот перед Вами и Херманн Ален.
Гуляет в тиши Арканзасских аллей.
Из всех элементов привлек его таллий.
Надеюсь, о нем Вы, конечно, слыхали.

Читали у Кристи еще, у Агаты,
Что таллий симптомов дает многогато,
Что таллий хорош при сведении счетов...
Но, в общем, хорош он еще для чего-то.

Он нужен затем, чтоб повесить те-це!
Смотрю, Тараскон изменился в лице.

Маеда сражен. И китайская пара,
Которая, знаем, создала немало.

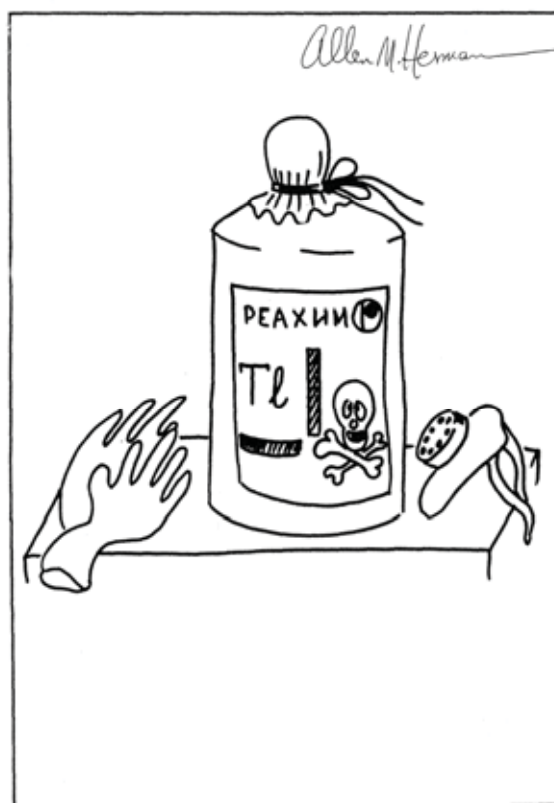
Волнуются Беднорц и Мюллер на пару,
Которые были причиной скандала.

Убит наповал тот, который из ИОНХа,
Который похож на голодного волка.

Тесней прижимаются Купера пары,
Чтоб раньше прорвать резистивности чары.

Голландец в нокауте. Как его...бишь?
Который впервые рассматривал шиш.

Бледнеет, тускнеет известный состав,
Который недавно пред нами представ,
Умы взбудоражил как ритмика джаза
И многих ученых довел до экстаза.



А вот перед Вами и сам Третьяков.
Каков на картинке - и в жизни таков.

Конечно, он чтит Тараскона с Маедой,
К последнему, кстати, намерен поехал.

Конечно же, чтит он китайскую пару,
Которая, знаем, создала немало.

Он чтит и Беднорца, и Мюллера сразу,
Которые были причиной экстаза.

Конечно, он чтит "Арканзасское чудо",
Но верит, что нам если нужно - то будет.

Во что уж не верит тот, что из ИОНХа,
Который похож на голодного волка.
Во что те не верят, что Купера знают,
Труды же голландца совсем не читают.

А чтут лишь известный оксидный состав,
Который недавно пред нами представ,
Нарушил законы, включая и Ома,
И многих ученых довел до дурдома.

А вот перед вами тандем из России.
Теперь их все знают. Любого спросите.
Их ртуть привлекла. А ведь ртуть - не
подарок.

Таит в себе массу серьёзных загадок.
Но смело со ртутью пошли на рекорд.
Весь мир услышал их победный аккорд.

Голландец услышал!
Ну, как его... бишь?
Который впервые рассматривал шиш.

Сражён был вон тот,
Ну, который из ИОНХа,
Который похож на голодного волка.

Руками разводят
И Беднорца, и Мюллера:
Куда же российские Мэтры шагнули?

Китайская пара
В затылках чесала.
И только шептала:
Да, это не мало.

Маеда поехал с визитом в Канаду.
Придя к Тараскону, сказал он: Не надо!
Не надо! Не надо за сердце руками.
Ведь были когда-то и мы рысаками.

И слышал я также,
Что Херман Ален
От горя уехал с родимых аллей.

Да, Купера пары уж сжаты донельзя
Меж ними уже и комар не пролезет.

Всё больше бледнеет известный состав,
Который когда-то пред нами представ,
Умы взбудоражил как ритмика джаза
И многих учёных довёл до экстаза.

