

**Козырев Арсений Алексеевич,**

бакалавр, Ангарский государственный технологический университет,

email: senyakozyrev666.ru

**Истомина Алена Андреевна,**

к.т.н., доцент, Ангарский государственный технологический университет,

email: alenaist@ya.ru

## ПРОГРЕСС В ИЗУЧЕНИИ СВЕРХПРОВОДЯЩИХ КЕРАМИК

Kozyrev A.A., Istomina A.A.

## PROGRESS IN THE STUDY OF SUPERCONDUCTING CERAMICS

**Аннотация:** Рассмотрены теоретические основы явления сверхпроводимости, классификация сверхпроводников; сверхпроводящая керамика, ее состав, применение, технологии получения, методы исследования и аспекты развития применения сверхпроводящих керамик.

**Ключевые слова:** сверхпроводимость, керамика, высокотемпературные сверхпроводники (ВТСП).

**Abstract:** Theoretical foundations of the phenomenon of superconductivity, classification of superconductors are considered; superconducting ceramics, its composition, application, production technologies, research methods and development aspects of superconducting ceramics.

**Keywords:** superconductivity, ceramics, high temperature superconductors (HTSC).

Сверхпроводимость – свойство материалов обладать абсолютно нулевым электрическим сопротивлением при достижении ими температуры ниже определённого значения (критической температуры  $T_{кр}$ ). Выше критической температуры материал находится в нормальном состоянии, а после достижения значения критической температуры и ниже удельное сопротивление скачкообразно становится равным нулю (рис. 1) [1].

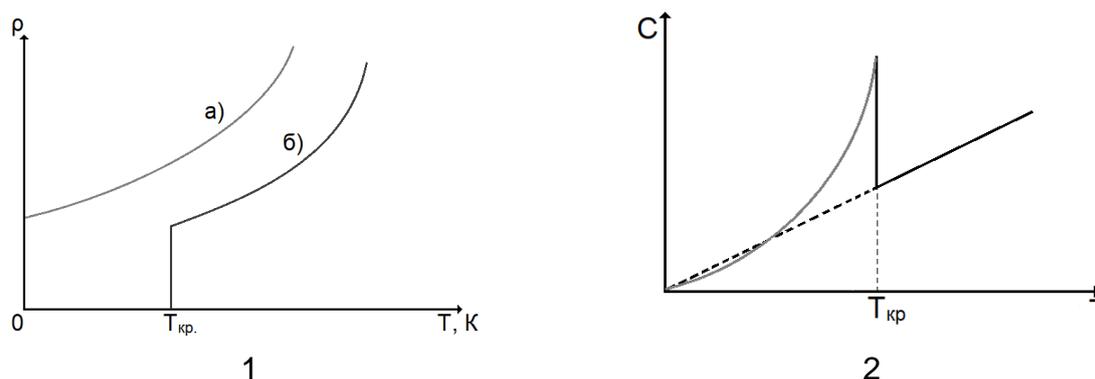


Рисунок 1 – Условное изображение: 1 – зависимости удельного сопротивления от температуры: а) нормального металла, б) сверхпроводника; 2 – изменения теплоемкости с понижением температуры

Сверхпроводимость свойственна различным веществам, среди которых металлы, сплавы, полупроводники, керамические материалы и другие соединения (например, сероводород) [1]. Сверхпроводимость сопровождается вытал-

киванием магнитного поля из его объема [2]. Отсюда возникает ещё один важный критический параметр – критическое магнитное поле  $H_{кр}$ . Если напряженность магнитного поля оказывается больше критического значения, то при охлаждении металла оно не вытесняется и сверхпроводимость не возникает. Зависимость критического магнитного поля от температуры описывается формулой:

$$H_{кр}(T) = H_{кр0} \cdot (1 - T^2/T_{кр}^2),$$

где  $H_{кр0}$  – критическая напряженность магнитного поля при абсолютном нуле,  $T$  – данная температура,  $T_{кр}$  – критическая температура.

Чтобы обладать сверхпроводимостью, материал должен находиться в области ниже критической температуры и напряженности магнитного поля. Также важным параметром является критическая плотность тока  $j_{кр}$ . Если по сверхпроводнику пропускается ток, то он будет создавать магнитное поле, препятствующее возникновению сверхпроводимости. Следовательно, критическим является ток, создающий критическое магнитное поле. Наконец, к свойствам сверхпроводников относятся глубина проникновения магнитного поля, длина когерентности (расстояние, на котором электроны взаимодействуют друг с другом и создают сверхпроводящее состояние), удельная теплоемкость  $C$ . Последняя скачкообразно увеличивается при достижении критической температуры (рис. 1).

Явление сверхпроводимости можно наблюдать, если охладить, например, диск из сверхпроводниковой керамики с помощью жидкого азота. Вытесненное из объема магнитное поле будет снаружи, о чем свидетельствует левитирующий над сверхпроводником магнит, обладающий собственным магнитным полем, отталкивающимся от вытесненного (эффект Мейснера) (рис. 2).

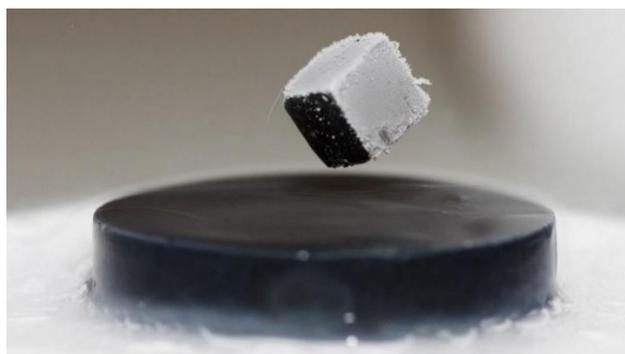


Рисунок 2 – Магнит, левитирующий над вытесненным магнитным полем охлажденного керамического сверхпроводника

Исходя из действия эффекта Мейснера магнитное поле выталкивается из сверхпроводника токами, циркулирующими в его поверхностном слое, толщина которого приблизительно равна глубине проникновения. Эти токи создают магнитное поле, которым компенсируется поле, приложенное извне, не позволяя ему проникнуть внутрь. Также, если закольцованный проводник (замкнутая

цепь) охладить, а затем подвести к нему ток, он будет циркулировать неограниченно долго.

Одним из объяснений исчезновения сопротивления материала при его охлаждении является теория Бардина-Купера-Шриффера. Как известно, активное (омическое) сопротивление в цепи возникает из-за того, что двигающиеся поодиночке электроны сталкиваются с узлами кристаллической решетки материала, теряя при этом свою энергию, которая преобразуется в тепло. Чем выше температура, тем больше колебание ионов в узлах кристаллической решетки и тем больше вероятность столкновения электрона с узлом кристаллической решетки. Суть теории состоит в том, что электроны имеют разный спин (+1/2 и -1/2), а при достижении критической температуры электроны с противоположными спинами притягиваются, образуя так называемые куперовские пары, имеющие нулевой спин и удвоенный заряд электрона. Суммарный спин куперовской пары равен нулю, она обладает свойствами бозона. Бозоны образуют конденсат Бозе-Эйнштейна, к которому присоединяются все свободные бозоны, и находятся в одном квантовом состоянии. Они становятся единым целым, способным двигаться без столкновения с решеткой и оставшимися электронами, то есть без потерь энергии, без электрического сопротивления. Благодаря этому возникает эффект сверхпроводимости. Недостатком теории является то, что она неспособна объяснить явление высокотемпературной сверхпроводимости [2]. Классификация сверхпроводников приведена в таблице 1.

Таблица 1

#### Классификация сверхпроводников

По критической температуре (за основу разделения взята температура кипения азота 77,4 К)	
Низкотемпературные – имеющие критическую температуру ниже 77 К	Высокотемпературные – критическая температура выше 77 К
По отклику на магнитное поле	
I рода – при достижении значения критической напряженности магнитного поля, огибающее проводник, возвращается внутрь, что сопровождается прекращением эффекта сверхпроводимости.	II рода – имеют два критических магнитных поля: при достижении первого $H_{кр1}$ критического значения напряженности происходит частичное проникновение магнитного поля внутрь, но эффект сверхпроводимости остается. При достижении второго $H_{кр2}$ – магнитное поле полностью возвращается вглубь проводника, сверхпроводимость теряется.

Стоит отметить, что наибольший научный интерес представляют именно высокотемпературные сверхпроводники, так как они охлаждаются более дешевым аналогом хладагентов жидкого гелия и водорода – жидким азотом. Сверх-

проводники применяются для создания сильных магнитных полей, поездов на магнитной подушке, мощных генераторов тока, лазерных систем; в медицине, измерительных приборах, ускорителях частиц. Также используются в качестве линий электропередач для передачи больших напряжений, так как обладают более тонким диаметром провода, по сравнению с обычными проводниками.

С открытия голландским ученым Камерлинг-Оннесом в 1911 г. явления сверхпроводимости ведутся исследования, направленные на поиск сверхпроводников, обладающих более высокой критической температурой, то есть высокотемпературных [3]. Изначально на данное свойство проверяли металлы. Революцией стало открытие материала, обладающего высокой критической температурой (23 К) – керамики состава  $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ . Полученные соединения стали называться высокотемпературными сверхпроводниками (ВТСП). Дальнейшие исследования проводились с подобным составом, но с заменой определенного элемента, например, бария или лантана. Были открыты ВТСП состава  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ ,  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{CuO}_{8+x}$ ,  $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{CuO}_{8+x}$ ,  $\text{Hg}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{CuO}_{8+x}$  и другие. Кроме того, были исследованы также фуллерены и нанотрубки, материалы на их основе. Таким образом, сверхпроводящая керамика от обычной отличается тем, что имеет определенный состав, обязательные компоненты которого – редкоземельные элементы. Благодаря соблюдению пропорции и наличию определенных элементов получается кристаллическая решетка, обладающая необходимыми свойствами (рис.3) [3].

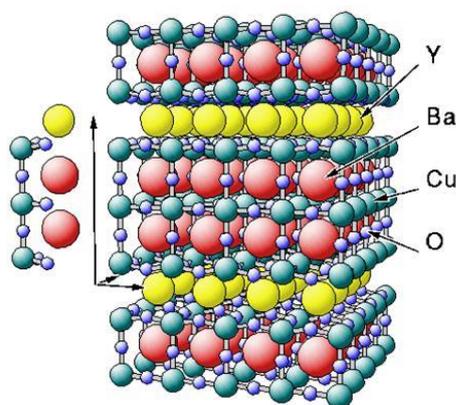
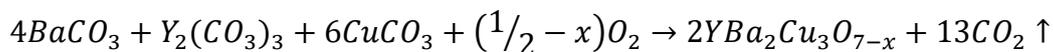


Рисунок 3 – Кристаллическая решетка YBCO-керамики

Современная технология получения ВТСП-керамик незначительно отличается от технологии получения обычной керамики и состоит из следующих основных этапов [3]:

- измельчение (диспергирование) оксидов металлов и получение их смеси;
- формование и прессование изделия;
- обжиг при высокой температуре (около 1000 °С).

В качестве исходного материала не всегда используются оксиды. Например, для получения YBCO-керамики могут использоваться карбонаты, которые впоследствии разлагаются и окисляются кислородом воздуха:



Полученные традиционным методом ВТСП-керамики в объеме и на поверхности выполнены из одного и того же материала. Учитывая стоимость редкоземельных элементов, производство не рационально. Для получения сверхпроводящих свойств достаточно незначительного количества материала. Кроме того, керамика в чистом виде представляет собой хрупкий материал, не всегда способный выдержать вибрации, нагрузки, напряжение на изгиб и т.п. Поэтому были изобретены другие способы, отличные от классических.

Один из способов рационального использования заключается в том, что сверхпроводящая керамика наносится на подложку (пластину, ленту, проволоку и т. п.) в виде пленки. Рассмотрим способ, описанный в источнике [4]. ВТСП наносится на тонкую кристаллическую кварцевую подложку толщиной 0,5-1 мм. Перед нанесением подложка подлежит очистке до шероховатости < 50 нм, проходя через этапы очистки ацетоном в ультразвуковой среде, изопропанолом в ультразвуковой среде, сушки азотом. На очищенной поверхности получают трехслойное покрытие: первый слой из ZrO<sub>2</sub> (90-110 нм), стабилизированный оксидом иттрия (служит в качестве химического барьера между подложкой и сверхпроводящей пленкой), второй из CeO<sub>2</sub> (90-110 нм), третий – YBCO (90-110 нм).

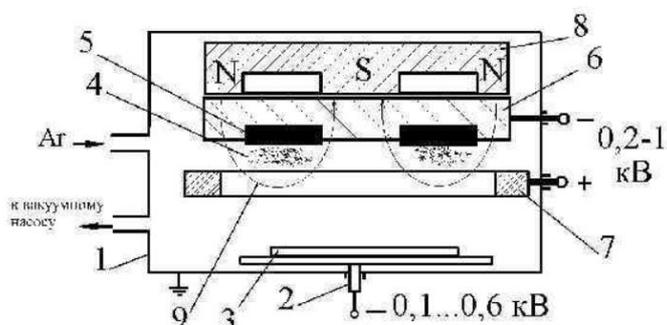


Рисунок 4 – Принцип действия магнетронного распыления.

Слои на поверхность наносятся методом радиочастотного магнетронного распыления (рис. 4): в камере, где происходит напыление, с помощью насоса поддерживается вакуум. В камеру подается инертный (аргон) и активный газ (кислород). Магнит, подключенный к минусу (катод), создает магнитное поле, перпендикулярно которому образуется электрическое поле, ионизирующее газ в камере. Анодом является мишень из материала, который требуется нанести на подложку. Ионная плазма движется от катода к аноду и, разгоняясь, врежется в мишень. Происходит выбивание атомов мишени на подложку, в результате чего на ее поверхности образуется пленка. При необходимости в системе циркулирует охлаждающая вода. Можно регулировать такие параметры про-

цесса, как мощность магнетрона, давление в камере, процентное соотношение активного газа, температуру подложки, длительность напыления и расстояние мишени от образца. Например, для нанесения первого слоя требуется: температура подложки 720-880 °С; расстояние от мишени до подложки 4,4-5,4 см; мощность магнетрона 90-110 Дж/см<sup>2</sup>; давление в камере 0,09-0,11 мбар; содержание кислорода в кислород-аргонной смеси 18-22 %.

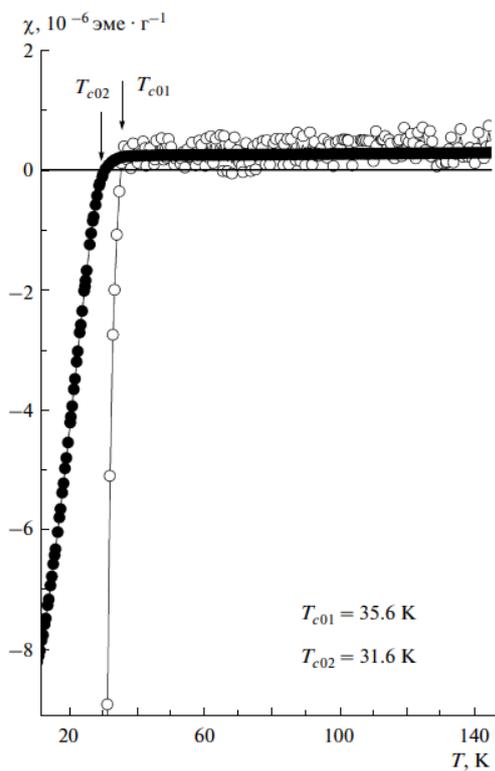
Второй слой наносится аналогичным образом. Заключительный слой, то есть слой ВТСП наносится по другой технологии – методом импульсного лазерного осаждения эксимерным лазером. Световая энергия собирается в пучок. Можно регулировать плотность энергии лазера, частоту и число импульсов. Так, для слоя ВТСП-керамики условиями являются: температура подложки 760 °С; плотность энергии лазера 1,7 Дж/см<sup>2</sup>; число импульсов 1950; частота импульсов 5 Гц; длительность осаждения 400 с; расстояние от мишени до образца 6 см; давление в камере 0,6 мбар.

Полученный образец с напыленными слоями подвергают кислородному отжигу при давлении кислорода 860 мбар и температуре 780 °С в течение 1 часа. Таким образом получается подложка с тремя слоями, последний из которых – ВТСП [4].

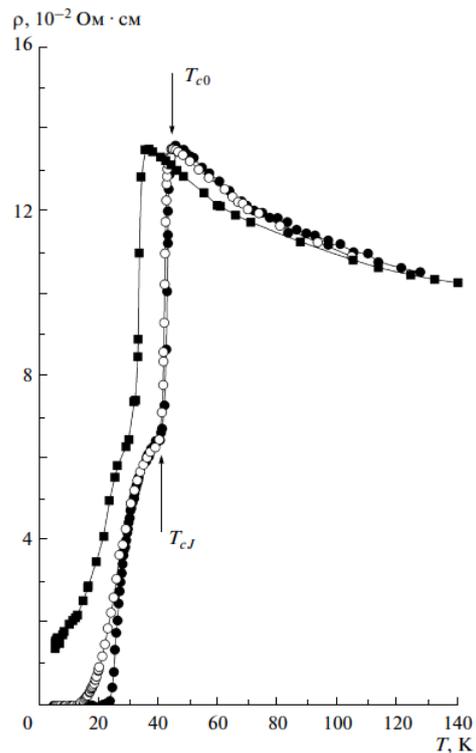
Для производства ВТСП используются и другие редкоземельные элементы. Например, проблемой YBCO-керамики является недостаточная влагостойкость [5]. Решить ее можно, включив в состав оксид циркония ZrO<sub>2</sub> в количестве 2-3 % от общей массы. Полученная керамика не только обладает повышенной влагостойкостью, но и имеет более высокую критическую температуру 104-107 °С.

Рассмотрим пример изучения сверхпроводящих и магнитных свойств ВТСП. В источнике [6] были исследованы образцы ВТСП состава La<sub>1,85</sub>Sr<sub>0,15</sub>CuO<sub>4</sub>, полученного методом твердофазного синтеза. Данный ВТСП представляет собой поликристаллическую керамику с размером зерна 1-3 мкм, является сверхпроводником II рода.

На рисунке 5 представлена температурная зависимость магнитной восприимчивости образца La<sub>1,85</sub>Sr<sub>0,15</sub>CuO<sub>4</sub>, измеренная с помощью сверхчувствительного магнитометра. Магнитная восприимчивость  $\chi$  – связь между напряженностью магнитного поля  $H$  и намагниченностью  $J$ , характеризует способность магнетика намагничиваться:  $\vec{J} = \chi \vec{H}$ . Намагниченность  $J$  в свою очередь является отношением суммы магнитных моментов атомов  $P_i$  к единице объема  $\Delta V$ . Измерения проводились при постоянной напряженности магнитного поля – 10 Э (белые точки) и 10 кЭ (черные точки), где Э (1 Эрстед) = 1000/4 $\pi$  А/м. Так, критическая температура  $T_{c1}$  составила для 10 Э 35,6 К.



а)



б)

Рисунок 5 – а) магнитная восприимчивость образца керамики от температуры; б) зависимость удельного сопротивления образца керамики от температуры

Температурные зависимости сопротивления  $\rho$  проводились при трех разных токах (рис. 5): 0,3 мА (черные точки), 3 мА (белые точки) и 10 мА (черные квадраты). Кривые в области сверхпроводящего перехода совпадают, критическая температура понижается с увеличением силы тока. Сопротивление снижается не сразу, а имеет определенную область перехода – 44-23 К, причем зависимость близка к логарифмической  $\rho = \ln T$ .  $T_{c0}$  – температура начала сверхпроводящего перехода. Также в этой области наблюдается ступенька сопротивления в интервале 40-36,5 К, связанная с тем, что образуются так называемые перколяционные цепочки джозефсоновских связей между гранулами, обуславливающие сверхпроводящее состояние. Данной ступеньке соответствует температура  $T_{cJ}$ , которая варьируется в зависимости от величины силы тока. Аналогичным образом сила тока внешнее магнитное поле с его увеличением понижает критическую температуру.

Рассмотрим также пример изучения структурных характеристик. В работе [6] исследованы образцы YBCO-керамики, отличающиеся видом получения, а именно температурой спекания. Материалы были получены твердофазным спеканием из смесей оксидов  $Y_2O_3$ , BaO и CuO в эквивалентных количествах путем смешивания, измельчения в ступке с этиловым спиртом на протяжении нескольких часов, прессовании под давлением  $\sim 100$  МПа и спекании в течение

10-25 часов. После этого образцы перемалывались и спекались заново для повышения плотности и однородности. Всего 7 образцов, каждый из которых спекался при  $T = 900$  (a),  $910$  (b),  $920$  (c),  $927$  (d),  $930$  (e),  $932$  (f) и  $936$  (g) °C.

Изучение структуры и фазового состава проводилось с помощью методов рентгеновской дифрактометрии, исследования спектров комбинационного рассеяния. Морфология была определена методом электронной микроскопии. Плотность – отношением веса к объему.

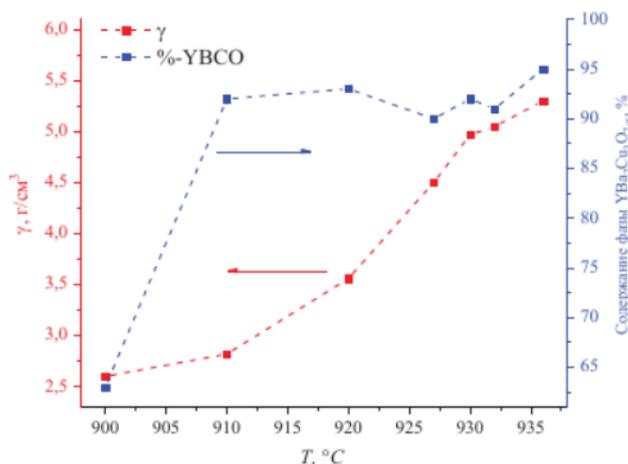


Рисунок 6 – Зависимость плотности и содержания сверхпроводящей фазы от температуры спекания образцов

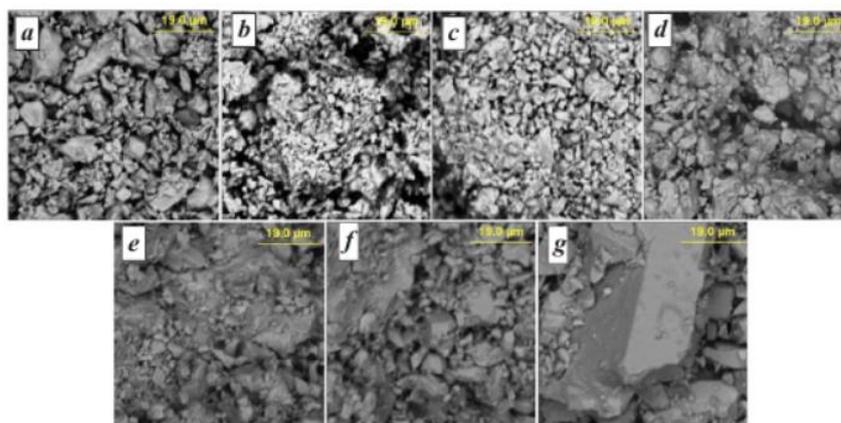


Рисунок 7 – Профили шероховатости образцов

Рентгенограммы порошков показали, что, спекая при температуре  $900$  °C присутствуют несверхпроводящие фазы:  $Y_2BaCuO_5$  (до 21%) и  $CuO$  (до 16%). При повышении температуры спекания до  $910$  °C содержание сверхпроводящей фазы резко возрастает до 92% и в дальнейшем практически не изменяется. Для  $936$  °C содержание сверхпроводящей фазы соответствует 95%. Содержание кислорода варьируется в пределах 6,86-6,99 %. На рисунке 6 показана также зависимость от температуры спекания плотности ( $\gamma$ ) и содержания фазы YBCO. Наблюдается увеличение плотности образцов (от 2,6 до 5,3 г/см<sup>3</sup>) с уве-

личением температуры спекания и повышение содержания сверхпроводящей фазы. Морфология поверхности была получена с помощью электронной микроскопии (рис. 7). Исследование шероховатости профиля образца, спеченного при 963 °С, показало шероховатость более 40 мкм, большие размеры кристаллов и правильную прямоугольную форму.

Как уже было отмечено в технологии производства, для использования и получения сверхпроводящего эффекта достаточно небольшого количества ВТСП. Следовательно, в целях удешевления производства и рационализации использования редкоземельных элементов, можно наносить слой керамики на поверхность. Некоторые ВТСП [7], например,  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_{10}$  можно применять в виде наполнителей (волокон, нитей, слоев) композитных материалов в металлической или полимерной матрице. Существует технология «порошок в трубе», которая заключается в запрессовывании порошка внутрь серебряной трубки с ее последующим обжигом и термообработкой.

Ограничение применения создают критические плотности тока и магнитные поля, влияние которых может препятствовать эффекту, поэтому необходимо проводить исследования по поиску материалов, относящихся к сверхпроводникам II рода (II поколения). Они имеют преимущество, так как значение  $H_{кр2}$ , как правило, велико. Ограничивает применение и критическая температура, поэтому актуальной задачей является ее увеличение. Свойства зависят и от структуры, методов изготовления: чем меньше расстояние между зёрнами материала, тем проще устанавливаются сверхпроводящие связи.

Наконец, приблизиться к активному использованию ВТСП поможет усовершенствование и разработка новых технологий производства. В будущем эффективное производство, хранение, преобразование и передача электроэнергии при возрастании требований к ее качеству станут первостепенными проблемами [7].

Сверхпроводящая керамика – это уникальный материал, находящий широкое применение в различных областях: для создания ЭВМ, проводников без тепловых потерь, магнитных полей, генераторов тока, двигателей, трансформаторов, токоограничителей, лазерных систем, измерительных приборов и т.д. Стоит также подчеркнуть, что:

1. Сверхпроводимость – это интересное и практически полезное явление, открытое Камерлинг-Оннесом в 1911 г., которое свойственно разным материалам (металлам, сплавам, интерметаллидам, неорганическим соединениям). Сверхпроводники характеризуются критической температурой с соответствующим нулевым сопротивлением, критической напряженностью магнитного поля, критической плотностью тока, глубиной проникновения магнитного поля и т.д. Эффект обуславливается изменением квантового состояния и способностью электронов двигаться без столкновений с препятствиями. Различают низкотемпературные и высокотемпературные сверхпроводники, I и II рода;

2. Сверхпроводящая керамика – смесь различных оксидов, среди которых оксиды щелочноземельных, переходных, редкоземельных металлов, а также неоксидные материалы на основе бора, углерода и других элементов;

3. Технология получения сверхпроводящих керамик включает в себя этапы смешивания, измельчения, формования и спекания. Также применяется технология магнетронного напыления и импульсного лазерного нанесения на поверхность;

4. Свойства полученных керамик зависят от внешних факторов: напряженности магнитного поля, силы тока, давления, магнитной проницаемости среды и т.д. От качественного и количественного состава образцов, структуры и кристаллического строения, технологии получения, спекания.

Дальнейшее исследование свойств ВТСП, открытие новых материалов и изучение теории сверхпроводимости откроет широкие перспективы развития науки и промышленности.

## ЛИТЕРАТУРА

1. **Потехин, В. Н.** Сверхпроводимость, открытие, теория и применение / В. Н. Потехин. – Текст: электронный // Наука: научные статьи. – 2018.
2. **Гинзбург, В.** Сверхпроводимость / В. Гинзбург, Е. Андрюшин. – Текст: электронный // Книжный клуб: главы: сверхпроводимость. – 2019.
3. **Панин, Н. С.** Сверхпроводящие материалы / Н. С. Панин, Ю. А. Зыкова. – Текст: электронный // Иркутский государственный технический университет. – С. Молодежный вестник ИРГТУ. – 2014. – С. 31-41.
4. **Патент № 2641099 Российская Федерация, СПК Н01В 12/06 (2006.01).** Высокотемпературная сверхпроводящая пленка на кристаллической кварцевой подложке и способ ее получения: № 2016124000: опубл. 16.01.2018 / Прохоров Н.В; заявитель МГУ. – 15 с.
5. **Патент № 20763987 Российская Федерация, НПК Н01L 39/12.** Высокотемпературная сверхпроводящая керамика: № 5030300/25: опубл. 27.03.1997 / Бочкарев В.Ф: заявитель Институт микроэлектроники РАН. – 7 с.
6. **Далакова, Н. В.** Сверхпроводимость керамических образцов  $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$  / Н. В. Далакова, Б. И. Белевцев, Е. Ю. Беляев и др. // Известия РАН. Серия: Физическая. – 2014. – Т. 78, вып. 4. – С. 486-489.
7. **Высоцкий, В. С.** Сверхпроводимость в электромеханике и электроэнергетике / В. С. Высоцкий, В. Е. Сытников, К. В. Илюшин, Л. К. Ковалев, К. Л. Ковалев, Л. А. Егошкина. // Электричество. – 2005. – С. 31-40.