

05.04;12

©1993

СИНТЕЗ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ СВЕРХПРОВОДЯЩИХ МАТЕРИАЛОВ ОКИСЛЕНИЕМ СПЛАВОВ СОСТАВА 1-2-3

*Л.А.Акашев, В.И.Конonenко, Н.А.Шуравенко,
С.В.Голубев, Л.Л.Безукладникова*

Получение и сохранение сверхпроводящих свойств высокотемпературных сверхпроводников в условиях длительного воздействия на них газовой среды, магнитных полей и токов высокой плотности являются одной из важнейших задач.

Получить устойчивые по свойствам ВТСП по традиционной — керамической [1] или растворноосадительной технологии [2] не всегда удается. В то же время известно, что поликристаллические ВТСП сохраняли свойства до величины критического тока от 1 до 10 А/см², а на пленках и монокристаллах удавалось сохранять свойства и при 10⁴–10⁵ А/см². Это свидетельствует об отсутствии ограничений фундаментального характера в получении высоких значений критического тока.

Специалисты Белл лабораториз Американского общества по исследованию материалов, используя технологию получения керамики 1-2-3 из жидкой фазы (расплав оксидов), на три порядка повысили критические токи. ВТСП, полученные таким образом (нагревание керамики 1-2-3 до жидкого состояния, быстрое охлаждение, насыщение кислородом для восстановления сверхпроводящих свойств), выдерживают плотность критического тока до 7400 А/см² в отсутствие магнитного поля и 10³ А/см² при его воздействии. Нулевое сопротивление отмечалось при 90 К.

Среди различных методов синтеза ВТСП перспективным представляется синтез через жидкую металлическую фазу. В работе [3] методом закалки из расплава приготовлена фольга сплава Yb₁Ba₂Cu₃ с неравновесной структурой (включающей, в частности, аморфную фазу). Найдено, что при нагревании на воздухе при температуре $T \simeq 490$ К начинается структурная перестройка образцов и при $T \gtrsim 540$ К образуется высокотемпературный окисел Yb₁Ba₂Cu₃O_{6,8}. В соединениях, полученных таким методом, температура начала перехода в сверхпроводящее состояние

достигала 91 К, температура конца перехода (нуль сопротивления) — 85 К. Критические плотности тока при $T = 4.2$ К составляли 1.9 А/см^2 в нулевом магнитном поле и 0.4 А/см^2 в поле 7 Тл.

В работах [4,5] были получены ВТСП состава $\text{Eu}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. В [4] металлические аморфные ленты $\text{Eu}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3$ толщиной 80 мкм готовились разливкой из расплава на медный диск в атмосфере аргона. Далее ленты нагревались со скоростью 10 К/мин на воздухе. При изотермическом отжиге при 1223 К в течение 3–48 часов содержание кислорода было повышено до 6.7; при этом получили $T_{c0} = 93$ К и $T_{c1} = 87$ К, j_c составила 20 А/см^2 в нулевом поле и 1.3 А/см^2 в поле 7.5 Тл при $T = 4.2$ К.

В работе [5] в отличие от [4] окисление сплава $\text{Eu}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3$ проводили в чистом кислороде. Нулевое сопротивление на образцах наблюдалось при температуре $T_c = 91-93$ К, плотность критического тока не приведена.

Авторы [6] создали сверхпроводящие микрокомпози́ты путем окисления металлических полуфабрикатов. Ими рассмотрены проблемы создания токонесущего материала на основе ВТСП с удовлетворительными механическими свойствами. Был предложен путь прямого синтеза металлооксидных композитов, состоящий в приготовлении сплава $\text{REBa}_2\text{Cu}_3 + 50-70\% \text{Ag}$ или Au ; его окислении при 300°C (20 дней) и последующем отжиге в токе O_2 при 920°C , приводящем к образованию микрокомпозита из ВТСП и армирующего благородного металла. Фазовые соотношения в жидком состоянии позволяют приготовить такие сплавы обычным плавлением и кристаллизацией в случае системы $\text{Eu}-\text{Ba}-\text{Cu}$. Для остальных систем считается перспективной быстрая закалка из расплава методом спиннингования.

С целью изучения возможности получения сверхпроводящей оксидной пленки на металлической поверхности в [7] проведено окисление элементарных металлов двойных и тройных сплавов различного состава в системе $\text{Cu}-\text{Y}-\text{Ba}$. Показано, что увеличение содержания Y повышает жидкотекучесть сплавов. Скорость образования оксидной пленки в интервале температур $20-500^\circ \text{C}$ увеличивается при переходе от сплава 85–10–5 к сплаву 60–20–20. В зависимости от состава сплава цвет оксида меняется от белого до черного. Авторы [7] считают, что наиболее перспективными с точки зрения требуемого состава пленки являются образцы 70–20–10 и 75–20–5, однако и для них пока не подтверждена сверхпроводимость.

В [8] была сделана попытка получить ВТСП окислением металлической, закаленной из расплава ленты. Однако

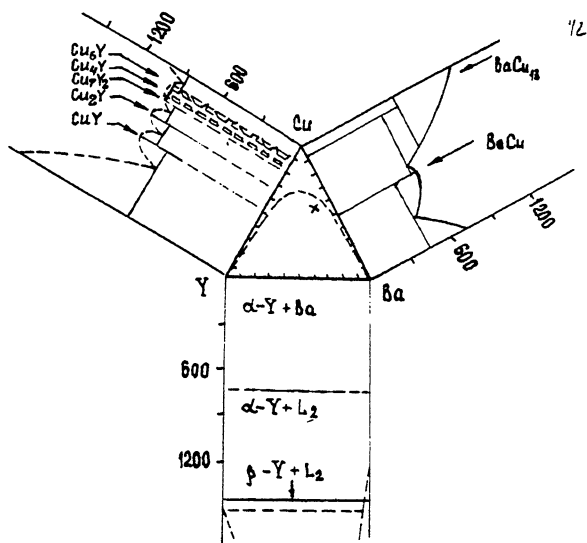


Рис. 1. Диаграммы состояния двойных систем и схематичные диаграммы тройных, на которых наличие областей несмешиваемости в жидком состоянии для Y-Ba-Cu. Состав сплава ReBa_2Cu_3 отмечен на рисунке [5].

эксперименты, проведенные в [8], с металлической основой $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Cu}$ не позволили синтезировать ВТСП.

В работе [5] авторы указывают, что только Eu (или Yb) дают монофазные жидкости RE-Ba-Cu, как это необходимо для процесса плавления, поскольку их валентность изменяется от 2 в металлическом состоянии (гарантируя полную смешиваемость с Ba) до 3 в оксиде. На рис. 1 и 2 показаны диаграммы состояния для систем Y-Ba-Cu и Eu-Ba-Cu соответственно.

В обзоре [9], посвященном применению методики механического "сплавления" несмешивающихся (в расплавах) элементов (МСНЭ), представлены результаты по синтезу сверхпроводящих материалов. Сущность метода заключается в термообработке скомпактированной при высоком давлении (~ 300 МПа) соответствующей смеси элементов. Указывается, что МСНЭ позволяет получать фазы, которые крайне трудно синтезировать с помощью стандартной расплавной технологии. Анализируются достоинства МСНЭ при приготовления фаз Si-Pb, Si-Pb-Bi (с высокими значениями H_c) Cu-V-Si, Cu-Nb-Sn, Nb-Sn, а также перспективы данной методики при синтезе фаз с высокими значениями T_c (Y, Gd, Ho, Er) — Ba-Cu-O (I), Bi-Sr-Ca-Cu-O (II). Авторы [9] отмечают, что использование МСНЭ обеспечивает

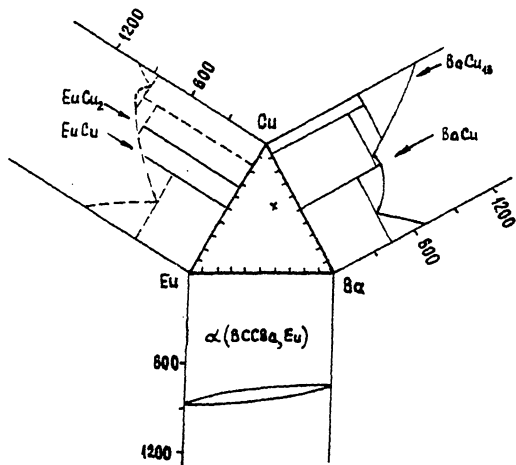


Рис. 2. Диаграммы состояния двойных систем для Eu-Ba-Cu [5].

в последнем случае высокую гомогенность керамики. Показано, что T_c полученных МСНЭ образцов (I) составляет 89–91 К, а значение j_c достигает 138 А/см² (при 77 К). Соответствующие результаты для (II) составляют 110 К (нулевое сопротивление при 79 К) и 20 А/см².

Сравнительно недавно появился ряд работ [10], в которых, используя процесс направленной кристаллизации из расплава “melt textured growth process”, были получены образцы в системе Y-Ba-Cu-O с плотностью критического тока 10⁴ А/см² при 77 К и магнитном поле 1 Тл.

Из вышесказанного следует, что получение ВТСП через жидкую фазу достаточно сложная задача. При этом возникают следующие основные трудности: а) нужно подобрать материал тигля для синтеза сплава, так как РЗМ и барий химически очень активные металлы и имеют низкие температуры кипения; б) редкоземельные металлы (кроме двухвалентных европия и иттербия) не смешиваются в жидком состоянии с барием. Поэтому получение гомогенного сплава состава RE-Ba-Cu обычным сплавлением представляется сложной задачей.

Авторы данной работы синтезировали ВТСП обычным сплавлением элементов с последующим окислением полученного сплава на воздухе. Синтез сплава проводился в электропечи сопротивления в атмосфере гелия из элементов: иттербия, бария и меди, взятых в соотношении 1:2:3. Из этого сплава вырезали образцы в виде пластинок размером 5 × 10 × 25 мм. Затем сплав окисляли на воздухе в широком интервале температур. При температуре жидко

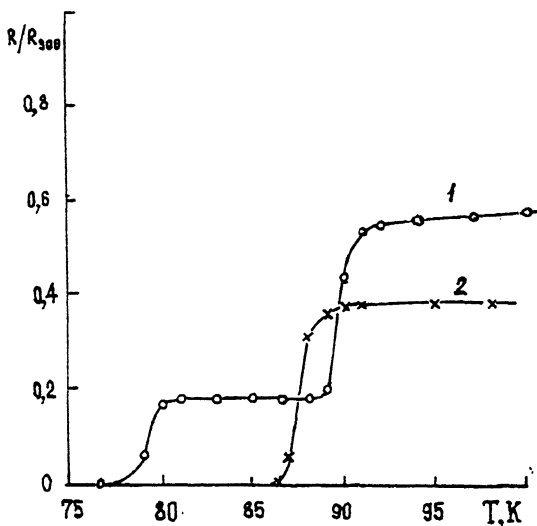


Рис. 3. Температурная зависимость удельного электросопротивления образцов $\text{Yb}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$.

го азота (77 К) на образцах, полученных таким способом, наблюдался эффект Мейснера. Для аттестации образцов проводили измерения объемной плотности, плотности критического тока, температурной зависимости электросопротивления.

Удельное электросопротивление и критический ток измеряли 4-х контактным методом. Оказалось, что объемная плотность составляла 5.3 г/см^3 , плотность критического тока от 10 до 50 А/см^2 . Температурная зависимость удельного электросопротивления некоторых образцов представлена на рис. 3. Как видно из рис. 3, температура начала перехода в сверхпроводящее состояние равна $T_{\text{н}} = 91 \text{ К}$, а окончания $T_{\text{кон}} = 77 \text{ К}$, причем от $T = 89 \text{ К}$ до $T = 80 \text{ К}$ нет изменений удельного сопротивления. По данным рентгенофазового анализа образцы многофазны и для обеспечения высоких критических параметров необходима дополнительная кислородная обработка. Такая ступенчатая зависимость удельного электросопротивления образца от температуры свидетельствует о том, что сплав недоокислен. Иначе ведут себя образцы полностью окисленные (рис. 3, кривая 2). В этом случае "ступенька" на температурной зависимости удельного электросопротивления отсутствует и $\rho = 0$ при $T = 86.5 \text{ К}$, а плотность критического тока равна 50 А/см^2 .

Таким образом, впервые удалось показать: 1. Синтез ВТСП через жидкую металлическую фазу — вполне реаль-

ный и весьма эффективный способ, позволяющий использовать богатый опыт и возможности металлургов и металловедов в части выплавки сплавов, получения из них различных профилей, нанесения в виде покрытий и т.д., соответствующая обработка которых позволит иметь и нужной формы ВТСП. 2. За счет подбора параметров термообработки возможно увеличение j_c на несколько порядков.

Представляется также перспективным синтез ВТСП состава 1-2-3 через жидкую металлическую фазу, содержащую РЗМ, используя четвертый компонент в качестве катализатора, способствующего смешению 3-х валентных РЗМ с барием.

Список литературы

- [1] *Bednors J.G., Müller K.A.* // *Zs. Phys. Kl. B.* 1986. Bd. 64. S. 189.
- [2] *Dunlap B.D.* // *Jap. J. Appl. Phys.* 1987. V. 26. N 1. P. L1.
- [3] *Matsuzaki K., Inoue A., Kimura H., Aoki K., Masumoto T.* // *Jap. J. Appl. Phys.* 1987. Pt 2. V. 26. N 8. L 1310.
- [4] *Matsuzaki K., Inoue A., Kimura H., Masumoto T.* // *Jap. J. Appl. Phys.* 1987. Pt 2. V. 26. N 10. L 1610.
- [5] *Halder R., Lu Y.Z., Giessen B.C.* // *Appl. Phys. Lett.* 1987. V. 51. N 7. P. 538.
- [6] *Yurek G.J., Vander Sande J.B., Rudman D.A., Ching Y.-M.* // *J. Metals.* 1988. V. 40. N 1. P. 16.
- [7] *Stone H.E.N.* // *J. Mater. Sci. Lett.* 1989. V. 8. N 7. P. 753.
- [8] *Набережных В.П., Ткач В.И., Свицунов В.М., Белашов О.М., Лумановский А.И., Гайн И.А., Каменева В.Ю.* // *Письма в ЖТФ.* 1990. Т. 16. В. 1. С. 83.
- [9] *Inoue A., Matsuzaki K., Matsuki K., Masumoto T.* // *Sci. Repts Res. Inst. Tohoku Univ. A.* 1989. V. 34. N 2. P. 216.
- [10] *Murakami M.* // *Modern Phys. Lett. B.* 1990. V. 4. N 3. P. 163.

Поступило в Редакцию
24 мая 1993 г.
