

08

Устройство для увеличения пиннинга магнитного потока в гранулярных нанокompозитах на основе высокотемпературной сверхпроводящей керамики

© И.В. Карпов,^{1,2} А.В. Ушаков,^{1,2} А.А. Лепешев,^{1,2} Л.Ю. Федоров,^{1,2} Е.А. Дорожкина,^{1,2}
О.Н. Карпова,^{1,2} А.А. Шайхадинов,² В.Г. Дёмин²

¹Федеральный исследовательский центр Красноярский научный центр СО РАН,
660036 Красноярск, Россия

²Сибирский федеральный университет,
660041 Красноярск, Россия
e-mail: sfu-unesco@mail.ru

(Поступило в Редакцию 28 февраля 2017 г. В окончательной редакции 18 апреля 2017 г.)

Рассмотрено устройство для модифицирования гранулярной высокотемпературной сверхпроводящей керамики в плазме дугового разряда низкого давления. Описаны особенности конструкции и принцип действия устройства. Устройство позволило в одном технологическом цикле совместить синтез наночастиц, играющих роль дополнительных центров пиннинга, и одновременное осаждение их на микрогранулы высокотемпературной керамики. Представлены экспериментальные данные по влиянию дополнительных центров пиннинга на повышение критического тока за счет образования самоорганизующихся структур в виде „усов“.

DOI: 10.21883/JTF.2018.02.45415.2219

Введение

Сегодня большое внимание уделяется фундаментальным исследованиям по созданию сверхпроводниковых материалов, которые дадут возможность по-новому подойти к вопросам создания электротехнических устройств нового поколения [1,2].

Увеличение плотности тока, повышение удельной мощности, а также наличие особых, присущих только сверхпроводникам, физических свойств создают предпосылки для разработки высокоэффективных видов электротехнического оборудования. В связи с этим научно значимой является проблема разработки высокотемпературных сверхпроводящих материалов с высокой управляемой токнесущей способностью.

Одним из перспективных направлений по улучшению функциональных характеристик, в том числе плотности критического тока, является внедрение инертных неорганических тугоплавких добавок с характерными размерами частиц порошка в несколько десятков нанометров для создания искусственных центров пиннинга. Известны работы по введению в высокотемпературную сверхпроводящую керамику (ВТСП) наноразмерных добавок MgO [3], NbC, TaC, TiC, Si₃N₄, HfN [4,5], в которых была показана возможность повышения J_c сверхпроводящих соединений (Bi,Pb)₂Sr₂CaCu₂O₈ + x(Bi2212) и (Bi,Pb)₂Sr₂Ca₂Cu₃O₁₀ + x(Bi2223).

Однако при модифицировании ВТСП наноразмерными частицами важнейшим условием является сохранение создаваемой гетерогенности при дальнейших технологических операциях, например, отжиге при температурах 900–950°С. Поэтому важнейшим моментом является подбор инертного нанопорошка, его химического со-

става и структуры, поскольку использование порошков с повышенной реакционной способностью приведет к размытию переходной зоны, изменению состава сверхпроводящей керамики.

Высокий уровень агрегации получаемых нанопорошков и необходимость их последующего равномерного распределения по поверхности спекаемых частиц сверхпроводящей керамики стимулируют исследования по эффективному проведению этих операций или совмещения их в рамках одного процесса. Такая возможность может быть реализована с использованием плазмы дугового разряда низкого давления [6–11]. В этом случае синтез наночастиц в контролируемой среде и их осаждение на порошок сверхпроводящей керамики осуществляется *in situ* в рамках единого технологического процесса.

Целью настоящей работы является создание устройства для введения в состав сверхпроводящей керамики наночастиц, играющих роль центров пиннинга и проведение параметрических испытаний устройства по созданию центров пиннинга в ВТСП YBa₂Cu₃O_{7-y}.

Конструкция и принцип работы установки

Установка состоит из вакуумной камеры 1 (рис. 1), установленной на раме. Корпус вакуумной камеры 1 снабжен системой термостатирования, системой откачки воздуха, системой подачи инертного газа (гелий, аргон), системой подачи рабочего газа — кислорода, вакуумными уплотнительными вводами и выводами.

На верхней стенке камеры 1 смонтирован корпус 2 электродугового испарителя. В корпусе 2 электроду-

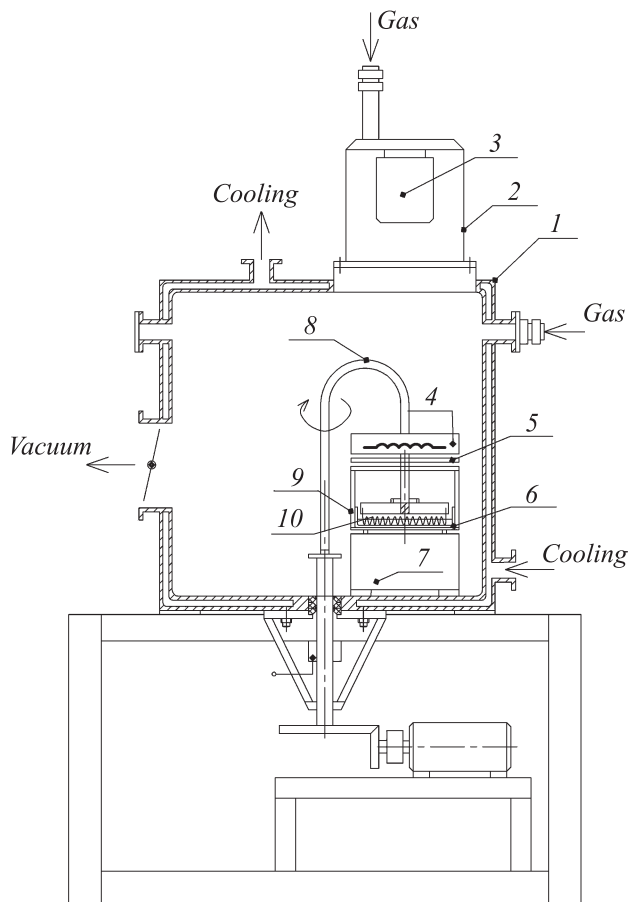


Рис. 1. Установка для модифицирования высокотемпературной сверхпроводящей керамики (пояснение в тексте).

гового испарителя установлен электрод — катод 3, выполненный из распыляемого металла. В вакуумной камере 1 вертикально соосно катоду 3 смонтированы катушка индуктивности 4, электростатический ускоритель ионов в виде металлического перфорированного диска, круглый лоток 6 для порошка, вибропривод 7. Катушка индуктивности 4 и диск 5 укреплены на гибком электродпроводном валу 8 с возможностью вращения.

Лоток 6 установлен на вибропривод 7. Лоток 6 оборудован неэлектропроводным крепежным кронштейном 9 с закрепленным на нем при помощи подшипника валом 8, а также оборудован горизонтальными бесприводными диэлектрическими перемешивающими устройствами, например, спиральными 10.

Вибропривод 7 установлен на дно вакуумной камеры 1. Гибкий электродпроводный вал 8 оборудован приводом вращения, расположенным вне корпуса вакуумной камеры 1.

Расстояние от катода 3 до поверхности порошка в лотке 6 регулируется от 650 до 850 мм. Катушка индуктивности 4 расположена на расстоянии не выше 110 мм от поверхности порошка в лотке 6, сетка 5 — не ниже 80 мм.

Корпус вакуумной камеры 1, катод 3 соединены с источником напряжения, электродпроводный вал 8 также соединен с автономным источником напряжения. Источники напряжения на эскизе не показаны. Корпус вакуумной камеры 1 выполняет функцию анода электродугового испарителя. Лоток 6 и перемешиватели 10 выполнены из немагнитного материала.

Вибропривод 7 снабжен электромагнитом и импульсным источником регулирования частоты и амплитуды вибрации. Привод вращения соединен с двигателем постоянного тока.

Установка работает следующим образом. В вакуумной камере 1 посредством системы откачки воздуха создают вакуум 10^{-3} Па. В лоток 6 помещают порошок сверхпроводящей керамики, например, $YBa_2Cu_3O_{7-y}$. Включают вибропривод 7, подбирают частоту вибрации от долей до десятков герц и амплитуду — от долей до нескольких миллиметров. Лоток 6 с находящимся в нем порошком перемещается с частотой, соответствующей вибрационным импульсам. Включают привод вращения со скоростью $5-20 \text{ min}^{-1}$. Происходит вращение гибкого электродпроводного вала 8, катушки индуктивности 4, металлического перфорированного диска 5, крепежного кронштейна 9 и перемешивателей 10. Происходит перемешивание порошка. Одновременно с этим катод 3 и корпус вакуумной камеры 1 (анод) подключают к источнику электрического тока, зажигают дугу.

Через гибкий электродпроводный вал 8 подают постоянный электрический ток до 1 А на катушку индуктивности 4 и постоянное напряжение до 5000 В на сетку 5. На сетке 5 происходит образование электростатического поля, которое передает энергию ионам аргона. Под действием ускоренного потока ионов происходит очистка поверхности дисперсных частиц порошка, что способствует улучшению адгезионных свойств поверхности.

Катушка индуктивности 4 образует магнитное поле, которое способствует иницированию зарождения кристаллов распыляемого материала и формированию направленной структуры. Управление процессом формирования структуры может осуществляться за счет регулирования тока на катушке 4. А также за счет изменения давления газовой смеси в вакуумной камере, с последующим формированием наночастиц необходимого размера.

Распыляемый материал в виде кристаллов осаждается (напыляется) на поверхность дисперсных частиц порошка при постоянном перемешивании.

Методика проведения параметрических испытаний устройства

Модифицируемый порошок прекурсора $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ был получен при помощи метода твердофазного синтеза. $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ /нано-CuO композит синтезировали при следующих условиях. В качестве катода для распыления выбрана медь марки М0. Порошок ВТСП предваритель-

но подвергался очистке в тлеющем разряде при напряжении на подложке 1000 В в течение 1 min, активацию ионной бомбардировкой проводили в течение 1 min при токе дугового разряда 20 А и напряжении на подложке 1000 В. Частота вращения устройства перемешивания составила 8 min^{-1} , амплитуда вибрации 1 mm, частота вибрации 50 Hz. Непосредственное осаждение наночастиц оксида меди на микрогранулы ВТСП проводили при токе разряда 500 А, напряженность продольного магнитного поля на поверхности катода, создаваемого фокусирующей катушкой, 80 Oe. Для осуществления плазмохимических реакций в камеру после предварительной откачки до давления 10^{-3} Pa при помощи двухканального регулятора расхода газа напускалась газовая смесь 10% $\text{O}_2 + 90\%$ Ar. Синтез производился при давлении от 60 Pa. После нанесения наночастиц образцы пассивировали в атмосфере чистого кислорода в течение суток. Весовые концентрации добавок составляли 10 и 20 wt.%.

Полученную смесь прессовали в таблетки с диаметром 1 mm и длиной 5 mm при давлении 10 МПа. Затем гранулы спекали при 940°C в течение 24 h, с последующим охлаждением до комнатной температуры в печи на воздухе.

Структурные исследования образцов проводили на растровом электронном микроскопе JEOL JSM-7001F, сканирующем электронном микроскопе сверхвысокого разрешения Hitachi S-5500 и просвечивающем электронном микроскопе JEOL JEM-2100.

Для регистрации намагниченности применялся метод дифференциальной холловской магнитометрии, который заключается в использовании двух полупроводниковых преобразователей Холла (ПХ), включенных встречно относительно холловских потенциальных выводов. В результате аппаратного вычитания холловского потенциала первого ПХ из значения потенциала второго ПХ возникал суммарный сигнал, соответствующий намагниченности $M(H)$.

Результаты параметрических испытаний

На рис. 2 представлена поверхность микрогранулы ВТСП с осажденным нанопорошком CuO. Особенности синтеза и основные свойства осаждаемого нанопорошка CuO подробно описаны в работах [12–15].

Из рис. 2 видно, что наночастицы CuO достаточно равномерно распределены по поверхности микрогранулы ВТСП.

На рис. 3 и 4 приведены зависимости $J_c = f(H)$ для 0, 10 и 20% концентраций нанодисперсного порошка оксида меди. Для обоих образцов, обработанных в плазме дугового разряда низкого давления, имеет место увеличение критической плотности тока вплоть до значений 7.6 Т. При этом видно, что существенный скачок плотности критического тока происходит при 20% концентрации CuO.

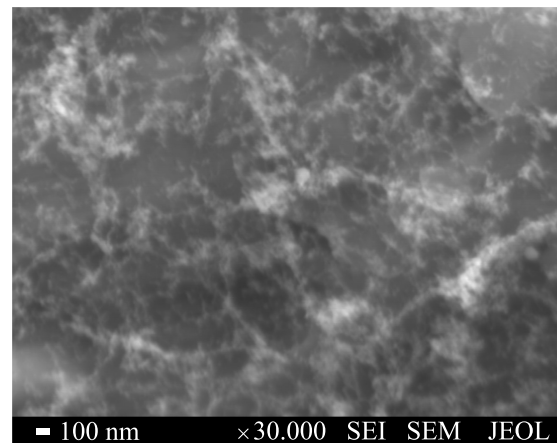


Рис. 2. Микрогранулы ВТСП с осажденным нанопорошком CuO.

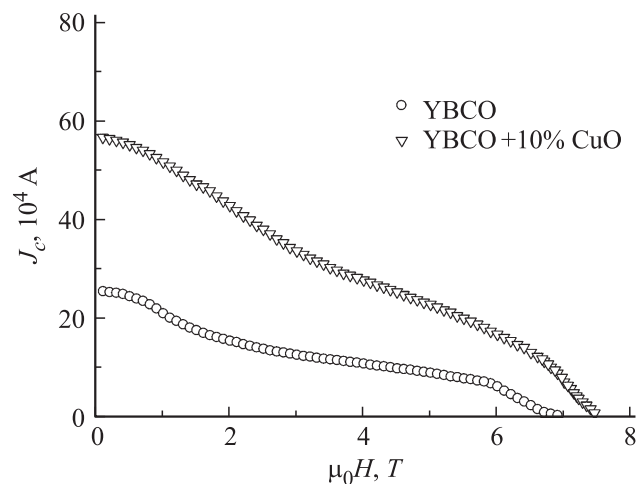


Рис. 3. Зависимости критической плотности тока от внешнего магнитного поля для исходного образца и образца с 10% добавкой нанодисперсного порошка оксида меди.

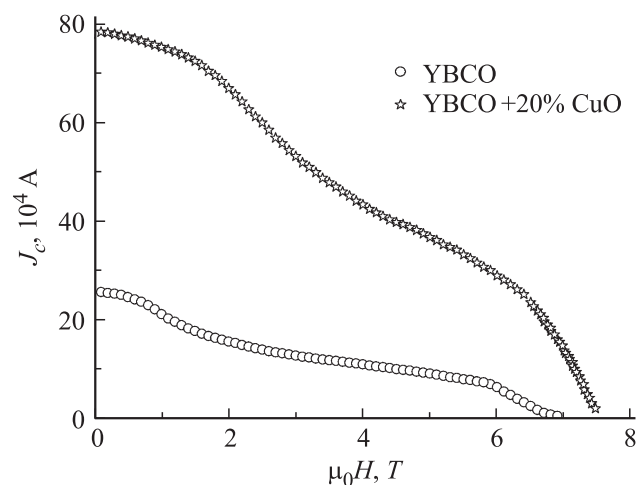


Рис. 4. Зависимости критической плотности тока от внешнего магнитного поля для исходного образца и образца с 20% добавкой нанодисперсного порошка оксида меди.

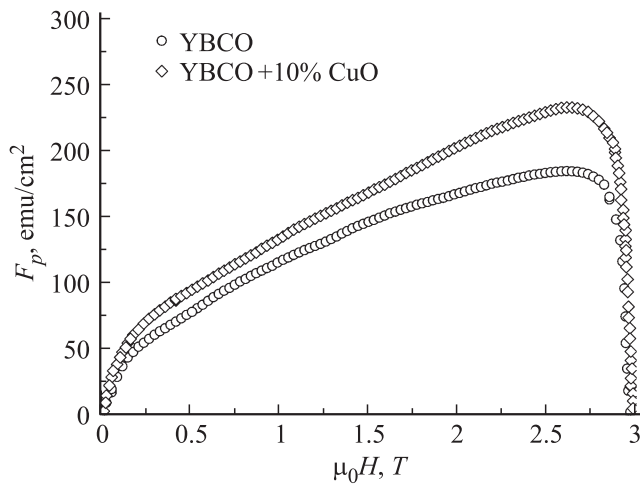


Рис. 5. Зависимости силы пиннинга от внешнего поля для различных образцов: исходного и с добавкой 10% CuO.

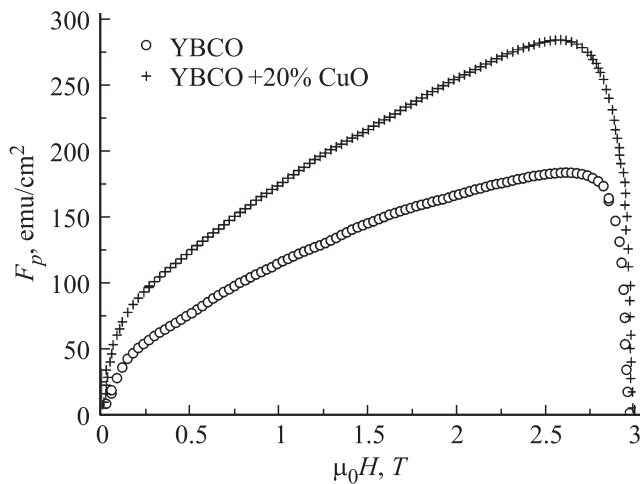


Рис. 6. Зависимости силы пиннинга от внешнего поля для различных образцов: исходного и с добавкой 20% CuO.

На рис. 5 и 6 представлены зависимости силы пиннинга (F_p) от величины магнитной индукции. Расчет силы пиннинга проводился с помощью уравнения $F_p(B) = J_c(B)B$ [16].

Из рис. 5 и 6 видно, что сила пиннинга при $B > 2$ Т заметно превышает значения, характерные для исходного состояния. Однако максимальная сила пиннинга приходится на область средних полей ($B = 2.0-2.7$ Т). При этом в приложенном поле для всех образцов наблюдается смещение максимума силы пиннинга в сторону более низких значений магнитной индукции. Смещение максимума свидетельствует о наличии в материале нанобластей с подавленной сверхпроводимостью в повышенных полях [7], которые и проявляют себя в качестве эффективных центров пиннинга. Максимальные значения F_p наблюдаются у образцов с 20% добавками CuO. Из полученных результатов следует, что появляющиеся в ходе спекания $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ несверхпрово-

дящие частицы, а также дефекты упаковки являются более эффективными центрами пиннинга. Кроме того, результаты показывают, что присутствие в образцах нескольких типов центров пиннинга различной природы

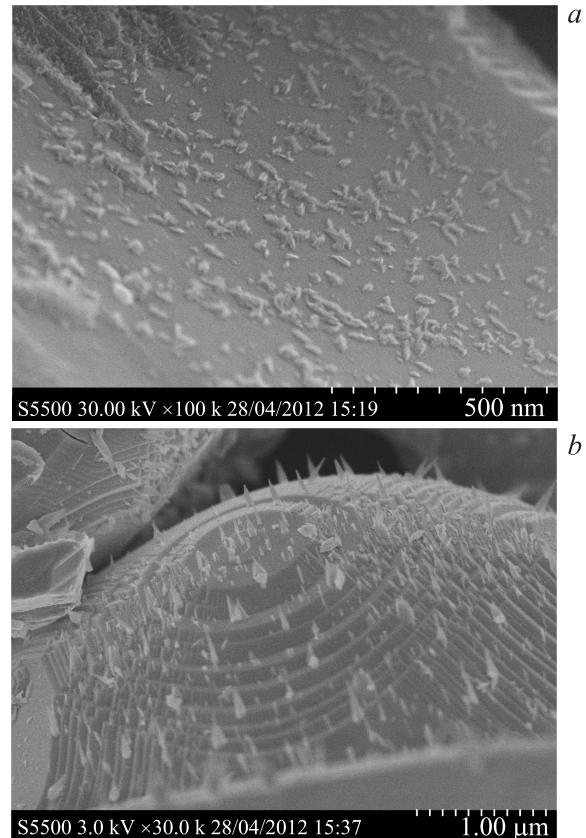


Рис. 7. Микроструктура композита $CuO-YBa_2Cu_3O_{7-y}$ при увеличении концентрации CuO от 10 (a) до 20 wt.% (b).

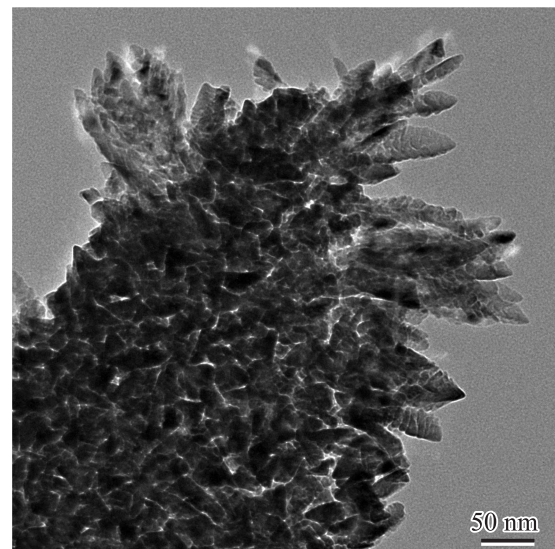


Рис. 8. Микрофотография уса при концентрации CuO 20 wt.%.

(частицы фазы 211, включения CuO , планарные дефекты) приводит к синергическому эффекту, который улучшает токнесущую способность материала за счет комбинации вкладов в силу пиннинга от каждого из них [18].

На рис. 7 показаны результаты растровой электронной микроскопии хрупкого излома полученных образцов при двух концентрациях нанодисперсных добавок CuO . Как видно из фотографий, при добавлении CuO в количестве 10 wt.% (рис. 7, а) дефекты представляют собой каплеобразные включения с максимальным размером от 90 до 120 nm. При увеличении концентрации CuO вплоть до 20 wt.% (рис. 7, б) наряду с каплеобразными дефектами появляются включения в виде усов с размером в длину от 200 до 300 nm. Усы представляют собой столбчатые структуры, направленные преимущественно изотропно. Закругление острия составляет около 10 nm. Статистический анализ нескольких сот дефектов показал, что средний размер каплевидных структур в максимальном поперечнике составляет 65 nm, а столбчатых структур в диаметре у основания составляет 80 nm и в длину 250 nm.

На рис. 8 представлена характерная микрофотография уса при концентрации CuO 20 wt.%, выполненная при помощи просвечивающей микроскопии.

На полученном снимке видно, что ус — это самоорганизующаяся структура, состоящая из нанокристаллитов со средним размером 10 nm. Каждый ус состоит из нескольких усов, диаметр у основания которых составляет 20 nm, а длина 80–100 nm. Радиус закругления острия составляет 3–5 nm.

Заключение

Таким образом, гомогенно диспергированные наночастицы CuO в матрице сверхпроводников $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ могут привести к дополнительным эффективным центрам пиннинга магнитного потока. Это, в свою очередь, приводит к повышению плотности критического тока и силы пиннинга. Наиболее заметное повышение плотности критического тока силы пиннинга зарегистрировано при введении добавки 20% CuO . Предполагается, что основной вклад в силу пиннинга дают дефекты в виде усов, а „вспомогательный“ пиннинг на каплях препятствует крипу.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 16-19-10054).

Список литературы

- [1] Larbalestier D., Gurevich A., Matthew Feldmann D., Polyanski A. // Nature Mater. 2009. Vol. 414. P. 368–377.
- [2] Foltyn S.R., Civale L., MacManus-Driscoll J.L., Jia Q.X., Maiorov B., Wang H., Maley M. // Nature Mater. 2007. Vol. 6. P. 631–642.
- [3] Ленников В.В., Казин П.Е., Путляев В.И., Третьяков Ю.Д., Jansen M. // ЖОХ. 1996. Т. 41. С. 911.
- [4] Михайлов Б.П., Казин П.Е., Ленников В.В., Шавкин С.В., Ласкова Г.В., Титов А.А. // Неорган. матер. 2001. Т. 37. С. 753.
- [5] Михайлов Б.П., Бурханов Г.С., Казин П.Е., Ленников В.В., Шавкин С.В., Ласкова Г.В., Титов А.А. // Неорган. матер. 2001. Т. 37. С. 1199.
- [6] Ushakov A.V., Karpov I.V., Lepeshev A.A. // J. Supercond. Nov. Magn. 2017. Vol. 30. P. 311–316.
- [7] Ушаков А.В., Карпов И.В., Лепешев А.А., Федоров Л.Ю., Шайхадиев А.А. // ЖТФ. 2016. Т. 86. Вып. 1. С. 105–109.
- [8] Ушаков А.В., Карпов И.В., Лепешев А.А. // ЖТФ. 2016. Т. 86. Вып. 2. С. 105–109.
- [9] Ushakov A.V., Karpov I.V., Lepeshev A.A., Petrov M.I. // J. Appl. Phys. 2015. Vol. 118. N 2. P. 023907.
- [10] Ушаков А.В., Карпов И.В., Лепешев А.А., Петров М.И., Федоров Л.Ю. // Письма в ЖЭТФ. 2014. Т. 99. Вып. 2. С. 105–109.
- [11] Ушаков А.В., Карпов И.В., Лепешев А.А. // ФТТ. 2015. Т. 57. Вып. 11. С. 2251–2253.
- [12] Karpov I.V., Ushakov A.V., Lepeshev A.A., Zharkov S.M. // Vacuum. 2016. Vol. 128. P. 123–127.
- [13] Ushakov A.V., Karpov I.V., Lepeshev A.A., Petrov M.I. // Vacuum. 2016. Vol. 133. P. 25–30.
- [14] Карпов И.В., Ушаков А.В., Лепешев А.А., Федоров Л.Ю. // ЖТФ. 2017. Т. 87. Вып. 1. С. 140–145.
- [15] Ушаков А.В., Карпов И.В., Лепешев А.А., Петров М.И., Федоров Л.Ю. // ФТТ. 2015. Т. 57. Вып. 5. С. 903–907.
- [16] Mochida T., Chikumoto N., Murakami M. // Phys. Rev. B. 2000. Vol. 62. P. 1352.
- [17] Бильгельдеева Т.Ю., Мастеров В.Ф., Хабаров С.Э., Чурсинов А.Н., Полянская Т.А. // Сверхпроводимость: физика, химия, техника. 1990. Т. 3. С. 2117–2120.
- [18] Maiorov B., Baily S.A., Zhou H., Ugruli O., Kennison J.A., Dowden P.C., Holesinger T.G., Foltyn S.R., Civale L. // Nature Mater. 2009. Vol. 8. P. 398.