

На правах рукописи

Безницкий Александр Иванович

ВЛИЯНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ НА СТРУКТУРУ И
ВТСП-ХАРАКТЕРИСТИКИ СВОБОДНЫХ ФОЛЬГ В1-Sr-Ca-Cu-O.

01.04.07 - физика твердого тела

Безницкий

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Харьков - 1994

Робота виконана на кафедрі фізики металів і напівпровідників Харківського політехнічного інституту

Научний керівник - доктор фізико-математических наук,
професор Палатник Л. С.

Офіційні опоненти: - доктор фізико-математических наук,
професор Фінкель В. А.,
кандидат фізико-математических наук,
старший науковий співробітник
Демирський В. В.


Ведуча організація - Харківський державний університет.

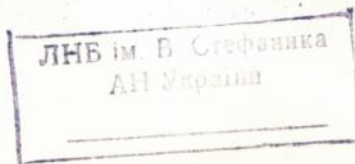
Захист проводиться "28" апреля 1994 г. в 14³⁰ годин
на засіданні спеціалізованого вченого ради К 068.39.02 при
Харківському політехнічному інституті
(310002, Харків, ГСП, ул. Фрунзе, 21)

С дисертацією можна ознайомитися в бібліотеці Харківського політехнічного інституту

Автореферат розослан "25" марта 1994 г.

Учений секретар

спеціалізованого вченого ради  Сокол А. А.



ЛНБ України ім. В. Стефаніка



00801539 (Q)

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. ВТСП-материалы в виде эпитаксиальных пленок широко используются в микроэлектронике и в других областях новой техники. В таких пленках плотность критического тока j_c достигает $10^9 + 10^{10}$ А/см². Их площадь - до 3 см², толщина - около 1 мкм, а толщина подложки на два - три порядка выше. Такой плотности критического тока было бы достаточно с избытком для использования в электротехнике, но этому препятствует керамическая природа ВТСП-пленки и подложки, не позволяющая навивать обмотки, например, для применения в электрических машинах. Существует, однако, возможность применять в устройствах электротехники ВТСП-материал по другому назначению - для перераспределения магнитного потока по ветвям магнитопровода, а не для создания магнитного потока. При этом не потребуются изгибать ВТСП-материал. Напротив, ему необходимо придать форму тонкой пластины - свободной фольги, без подложки. Такая свободная фольга толщиной 50 + 500 мкм и критической плотностью тока 10^9 А/см² по своей экранирующей способности будет эквивалентна ВТСП-пленке на подложке. Но для ее изготовления не потребуются уникальная по структурным характеристикам подложка, что важно для массового производства. Фольгу без подложки можно разместить в зазоре магнитопровода величиной 0.1 + 0.5 мм. Это не приведет к ухудшению эксплуатационных характеристик электротехнического устройства, так как в действительности зазоры такой величины технологически неизбежны и имеются во всех реальных устройствах. В работе исследованы процессы фазообразования в системе Bi-Sr-Ca-Cu-O, содержащей как сверхпроводящие, так и несверхпроводящие фазы. Разработаны способы получения свободных фольг с T_{c0} до 105 К, с пониженными эксплуатационными затратами на охлаждение.

Цель работы: а) изучение закономерностей формирования сверхпроводящей структуры в фольгах в результате скоростной закалки расплава с последующей термообработкой с образованием структуры с достаточно высокими критическими характеристиками; б) изучение влияния на характеристики свободных фольг процессов, происходящих в поверхностном слое соприкасающихся гранул при термомеханической обработке порошков системы Bi-Sr-Ca-Cu-O по способу импульсного прессования.

Научная новизна. Исследованы инконгруентные процессы, происходящие при кристаллизации из жидкого состояния и формировании сверхпроводящей структуры из аморфной фазы. Исследованы изменения состава свободных фольг при процессах термической обработки. Продемонстрирована возможность повышения критических характеристик ВТСП-фольг за счет удаления с поверхности гранул прослоек несверхпроводящих веществ методом импульсного прессования. Впервые исследовано влияние физических факторов открытого космического пространства на свободные ВТСП-фольги Bi-Sr-Ca-Cu-O . Обнаружен процесс самопроизвольной кристаллизации несверхпроводящих фаз в аморфной ВТСП-фольге при хранении в атмосферных условиях, что впоследствии препятствует формированию в фольге структуры с высокими критическими характеристиками.

Практическая ценность. Выявленные закономерности формирования сверхпроводящих фаз в керамике Bi-Sr-Ca-Cu-O позволяют получать сверхпроводящие фольги, пригодные для использования в устройствах электротехники и микроэлектроники в качестве экранов магнитного потока. Предложены конкретные конструкции таких устройств. Одна из конструкций реализована и показала свою работоспособность.

Научные положения выносимые на защиту:

1. Результаты исследования фазовых превращений при процессах кристаллизации из расплавов не однофазных ВТСП-порошков 2212 и 2223 системы Bi-Sr-Ca-Cu-O .

С помощью предложенного варианта диаграммы равновесия $T(x_1)$ инконгруентных перовскитообразных структур 2200, 2201, 2212, 2223, 2234 ... объяснены причины гетерогенной их кристаллизации при медленных и быстрых процессах охлаждения от температур расплава в интервале 850 ± 900 С. В том числе дано объяснение причины образования ВТСП-фаз, обогащенных компонентами CaO и CuO , по сравнению с исходным составом ВТСП-порошка. Например, образование более богатой фазы 2223 при исходном составе порошка 2212 и. т. п. Кроме того, объяснены причины деградации структуры и ВТСП-свойств свободных фольг, формируемых в результате слишком мощных ударов при импульсном механическом прессовании порошков Bi-Sr-Ca-Cu-O .

2. Все сверхпроводящие и несверхпроводящая фазы системы Bi-Sr-Ca-Cu-O являются "бертоллидами" - твердыми растворами в

широкой области концентрации всех ее компонентов. В результате довольно часто нарушаются стехиометрические составы, в том числе ВТСП-фаз: 2212, 2223 и 2234 из-за несовершенства технологии изготовления исходных (неоднофазных) ВТСП-порошков.

3. Дано обоснование оптимальной температуры отжига = 850 С с целью повышения критической плотности тока j_c любых образцов ВТСП системы Bi-Sr-Ca-Cu-O, в том числе свободных фольг, независимо от исходного состава порошков. Выше 850 С возникает частичное оплавление, которое может вызвать образование несверхпроводящих прослоек между ВТСП-гранулами, снижающих критический ток в свободных фольгах, а также в образцах висмутовой керамики.

Апробация работы. Материалы диссертации были доложены на пленарном заседании Четвертой международной конференции по физике и технологии тонких пленок в Ивано-Франковске 5 мая 1993 г.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, литературного обзора, описания материалов и методов исследования, пяти глав с изложением и обсуждением результатов, общих выводов и списка использованной литературы (66 источников). Работа изложена на 118 странице машинописного текста, включает 23 рисунков и 17 таблиц.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Глава 1 - введение. Обоснована актуальность темы; сформулированы цель и задачи; дана общая характеристика работы.

Во второй главе приведен обзор современных представлений о механизме высокотемпературной сверхпроводимости, проанализированы различные методы формирования изделий из ВТСП-керамики. Подробно рассмотрены достижения, полученные с использованием метода скоростной закалки расплава с целью получения стеклообразного изделия с последующим формированием в нем в процессе отжига структуры с высокими критическими характеристиками. Также рассмотрены методы термомеханического воздействия на ВТСП-порошок с целью получения массивной керамики. Рассмотрены методы контроля характеристик ВТСП-материалов. Проанализированы попытки использования ВТСП-материалов в электротехнике.

В третьей главе описаны материалы и методы исследования.

В разделе 3.1 показано, что на поверхности ВТСП-порошков имеются образовавшиеся в результате взаимодействия с атмосферой

несверхпроводящие фазы: CaO , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, SrO , $\text{Sr}(\text{OH})_2$, PbN . Приведены данные о химическом и фазовом составе исходных ВТСП-порошков.

В разделе 3.2 описана аппаратура и методика исследования температурной зависимости электросопротивления.

В разделе 3.3 дана характеристика аппаратуры для исследования зависимости магнитной восприимчивости ВТСП-фольг от температуры и от величины внешнего магнитного поля. Оригинальная установка, позволяла исследовать фольги во внешнем поле величиной от 0.1 А/м до 30 А/м. К образцу прикладывалось измерительное магнитное поле величиной менее 0.1 А/м с частотой от 200 до 400 кГц. Описана методика расчета величины плотности критического тока в фольгах с учетом размагничивающего фактора.

В разделе 3.4 изложена методика исследования фазового состава *in situ* при отжиге рентгеноаморфных в исходном состоянии ВТСП-фольг. Высокотемпературная рентгendifрактометрическая камера УВД-2000 позволяла проводить исследования при температуре до 1300 С. Эта камера устанавливалась на рентгendifрактометре ДРОН-1. Съемки производились по стандартной схеме $\theta - 2\theta$ в диапазоне углов $\theta = 10 + 50^\circ$ в излучении $\text{Cu} - K_\alpha$. Ввод пучка в камеру осуществлялся через систему экранов из Be , Ni , Al . Установленный в камере нагреватель позволял нагревать образец со скоростью не более 150 С/мин. в диапазоне температур $20 + 600$ С, а также поддерживать выбранное значение температуры образца с погрешностью не более ± 3 С. Экспозиция дифрактограммы в диапазоне углов $0 + 50^\circ$ составляла 20 минут. Поэтому образцы подвергались ступенчатому нагреву с выдержкой 20 минут при каждой выбранной температуре.

В разделе 3.5 описана методика измерения коэффициента излучательной способности ВТСП-фольг в диапазоне длин волн $\lambda = 4 + 40$ мкм при 20 С с помощью терморадиметра ТРМ "И".

В четвертой главе рассмотрены процессы, оказывающие влияние на формирование стеклообразной, сверхпроводящей структуры в ВТСП-фольге.

В разделе 4.1 описан процесс получения стеклообразных свободных (без подложки) ВТСП-фольг. ВТСП-порошок, спрессованный в таблетку, плавился на родиевой проволочке в индукторе. Падающая капля расплава с помощью фотодиода, блока управления приводила в движение одну из молибденовых пластин и превращалась в стеклообразную фольгу за счет быстрого охлаждения между двумя массивными

пластинами. В результате получалась рентгеноаморфная фольга толщиной $50 + 60$ мкм, площадью $2-3$ см². Плавление таблетки осуществлялось на воздухе в в.ч.-индукторе за $80 + 90$ секунд. В результате плавления образовывались летучие соединения с кислородом и покидали расплав в виде паров, состав которых был изучен после конденсации на пластинку из MgO, расположенную над индуктором. Конденсат исследовался на рентгенфлуоресцентном анализаторе VRA-30. Данные, нормированные на интенсивность сигнала от Sr, приведены в таблице 1. Там же показаны данные по химическому составу прессовки из исходного порошка до и после отжига, аморфной фольги до и после отжига, по которым можно судить об изменениях химического состава в процессе плавления и в процессе отжига. Незначительные изменения химического состава в процессе отжига прессовки из исходного порошка свидетельствуют о небольших отклонениях от стехиометрии. Отмечено уменьшение содержания Bi и Pb в аморфной фольге в процессе отжига на воздухе за счет образования летучих соединений. Установлено уменьшение содержания Ca и Cu в аморфной фольге по сравнению с таблеткой ВТСП-порошка. Изменение химического состава происходит в результате плавления таблетки на воздухе. Эти процессы изменения химического состава в некоторой степени компенсируют друг друга в зависимости от их продолжительности.

Таблица 1. Влияние плавления и отжига на химический состав.
(в относительных единицах)

Образец	до отжига					после отжига				
	Bi	Pb	Sr	Ca	Cu	Bi	Pb	Sr	Ca	Cu
порошок	1.66	0.466	2	0.946	3.48	1.61	0.352	2	1.15	3.81
аморфная фольга	1.74	0.525	2	0.710	3.41	1.15	0.272	2	1.89	3.80
пар	5.15	7.13	2	7.30						

В разделе 4.2 исследованы *in situ* в высокотемпературной камере рентгендифрактометра процессы кристаллизации при нагреве аморфной фольги. Предварительно *in situ* было исследовано изменение электропроводности аморфной фольги при ее нагреве со скоростью 10 С/мин. Обнаружено два процесса кристаллизации: а) Низкотемпературный процесс кристаллизации фазы 2200 с максимумом

при 200 ± 8 С. Интенсивность процесса значительно снижается с понижением температуры. Рефлексы фазы 2200 обнаруживаются в аморфной фольге после хранения при комнатной температуре в течение 11 месяцев. После трехмесячного хранения также происходит структурная деградация, снижающая критические характеристики даже при оптимальных условиях отжига; о) Высокотемпературный процесс кристаллизации фазы 2201 с максимумом 472 ± 2 С. Скорость нагрева фольги в районе этой температуры влияет на количество фазы 2201 после отжига. При скорости нагрева $V > 120$ С/мин. формируется структура с большим содержанием фазы 2201, а при $V < 5$ С/мин ее содержание незначительное.

В разделе 4.3 описаны режимы отжига фольг разного химического состава, приводящие к повышению критических характеристик. Так, в фольгах 2223 $T_{co} = 103$ К, $j_c = 10$ А/см² и $T_{co} = 96$ К, $j_c = 240$ А/см². В фольгах состава 2212 $T_{co} = 78$ К, $j_c = 1800$ А/см².

В главе 5 рассмотрены процессы происходящие при импульсном прессовании ВТСП-порошка в обойме.

В разделе 5.1 описана аппаратура и методика импульсного прессования ВТСП-порошка в обойме.

В разделе 5.2, показаны закономерности импульсного деформирования обоймы для ВТСП-порошка, выявленные в результате статистического исследования деформации 30 обойм.

В разделе 5.3, статистически исследованы процессы импульсного деформирования 30 обойм заполненных ВТСП-порошком. Исследованы закономерности импульсного и статического прессования ВТСП-порошка в обойме. В исследованном интервале деформаций (вплоть до разрушения обоймы) выделена область существенного перераспределения и уплотнения порошка в обойме, а также область, в которой основная доля усилия приходится именно на прессование порошка. Установлена высокая воспроизводимость условий импульсного деформирования ВТСП-порошка на применяемом оборудовании.

В разделе 5.4 рассмотрено влияние величины взаимоперемещения гранул в процессе прессования ВТСП-порошка, а также импульсного локального разогрева трением гранул на свойства получаемой ВТСП-фольги в зависимости от условий отжига. Сравнивались зависимости $R(T)$, магнитной восприимчивости $\chi(T)$ и результаты фазового анализа четырех образцов состава $Bi_{1-x}Pb_{0.4}Sr_2Ca_2Cu_3O_y$ (70% - фаза 2212). Образцы имели одинаковые размеры. Образец

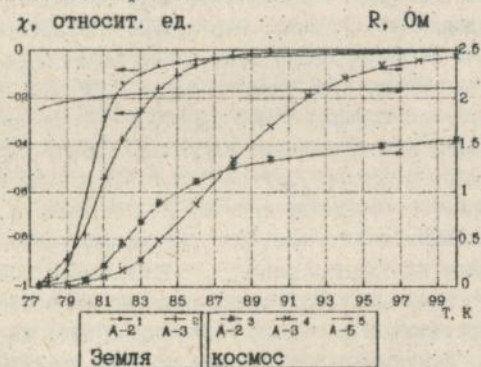
N1 - прессовался в прессформе в квазигидростатических условиях с минимальной величиной взаимоперемещения гранул порошка. Образцы N2, N3, N4 прессовались в обойме из медного кольца с внутренним диаметром 8 мм, толщиной и высотой стенки - 1 мм. Статическое усилие $4 \cdot 10^4$ Н и $3 \cdot 10^5$ Н прикладывалось при прессовании образцов N2 и N3. В образце N4 порошок был подпрессован в обойме усилием $4 \cdot 10^4$ Н, а затем он прессовался ударом с энергией $E = 15$ Дж, что составляет 60 Дж на грамм порошка. Наибольшая электропроводность при 300 К - у образца N4, наименьшая - в N1, но с минимальным повреждением гранул. После непрерывного отжига на воздухе 850 С длительностью 50 часов, эти различия в образцах практически незаметны. По зависимости $R(T)$, у образца N4 $T_{co} = 104$ К, а у образца N1 - $T_{co} = 106$ К. По температурной зависимости $\chi(T)$ рост диамагнитных свойств в образце N1 заканчивается при 86 К, а образец N4 непрозрачен для магнитного поля уже при 104 К. Высокая температура появления полного диамагнетизма, высокая электропроводность в нормальном состоянии и на порядок выше значение критической плотности тока показывают, что при прессовании ударом возникают межгранульные контакты с удовлетворительными токовыми характеристиками и повышается их объемная концентрация. Это является результатом взаимоперемещения гранул и импульсного, локального разогрева микрообъемов мест соприкосновения гранул.

В разделе 5.4 показано, что лучшие результаты получаются при прессовании ВТСП-порошка ударом с энергией 20 Дж/г при комнатной температуре. Увеличение энергии удара (60; 80; 120; 300 Дж/г), температуры прессования (200 С; 800 С) и числа ударов (5; 10; 15) приводит к повреждениям структуры гранул ВТСП-порошка. Энергия удара менее 20 Дж/г не способствует завершению процесса первоначального перераспределения ВТСП-порошка в обойме. Также не обеспечиваются локальный импульсный разогрев гранул в микрообъемах мест их соприкосновения, образование качественных контактов между гранулами. Повышенная температура прессования способствует образованию CuO и CaO . Повышенная энергия удара - образованию CaO . Импульсное прессование порошка при 800 С обеспечивает преобладание в фольге фазы 2212 с критической температурой 78 К без дополнительного отжига. Импульсное прессование порошка 2212 при комнатной температуре ударом с энергией 60 Дж/г сформировало фольгу, в которой после отжига $J_c = 1300$ А/см², $T_{co} = 79$ К.

В главе 6 описаны с помощью микроскопа РЭМ-200 морфология кристалитов: а) свободно насыпанного ВТСП-порошка; б) фольги в аморфном состоянии; в) этой же фольги после отжига $T_{co} = 98$ К, $j_c = 240$ А/см²; г) прессованной ударом 60 Дж/г фольги $j_c = 40$ А/см², $T_{co} = 104$ К после отжига. В порошке с размером гранул $7 + 10$ мкм встречаются сростки кристаллов с размером $\cong 25$ мкм и развитой поверхностью. Сравнение изображений порошка, отожженной фольги и отожженного образца прессованного на молоте, позволяют отметить общую для них особенность - сформировавшиеся кристаллы имеют продолговатую форму и склонность срастаться боковыми гранями. Наиболее крупные кристаллы - в образце прессованном ударом. Наименьшие размеры формируются при отжиге первоначально аморфной фольги. Ее плотность благодаря отсутствию пор - близка к теоретической.

В главе 7 описано влияние факторов открытого космического пространства (ОКП) на ВТСП-фольги. На структуру и химический состав ВТСП-материалов влияют следующие факторы: атомарный кислород, вакуумный ультрафиолет (ВУФ), термоциклирование (200 + 500 К). Образцы находились на внешней поверхности станции "МИР" 137 суток.

Рис. 1. Влияние факторов открытого космического пространства на свойства ВТСП-фольги.



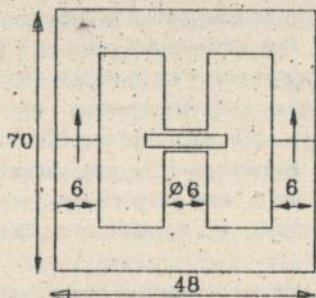
На рис. 1 представлены температурные зависимости магнитной восприимчивости образцов А-2, А-3 в исходном состоянии и температурные зависимости электросопротивления образцов А-2, А-3, А-5 после экспозиции в ОКП. Воздействие факторов ОКП увеличило кри-

тическую плотность тока в А-2 с 672 до 1007, а в А-3 с 244 до 500 А/см². В образце А-5 в исходном состоянии сверхпроводящих свойств не было. После экспозиции в ОКП в образце зарегистрированы сверхпроводящий переход с началом при температуре 83 К, сверхпроводящий ток с критической плотностью - 86 А/см². На дифрактограмме видны рефлексы формирующейся фазы 2212. Рентгенодифрактограмма свободной аморфной фольги А-1 и исследования магнитной восприимчивости свидетельствуют об отсутствии изменения структуры и свойств фольги. Установлен эффект стабильности свойств свободных фольг Bi-Sr-Ca-Cu-O в условиях ОКП.

В главе 8 описаны результаты исследования свойств ВТСП-фольг в ИК-диапазоне 4 + 40 мкм. Установлена возможность контролировать наличие сверхпроводящих свойств по значению коэффициента излучательной способности ϵ . Для фольг без сверхпроводящих свойств $\epsilon = 0.84 + 0.63$, обладающими сверхпроводимостью - $\epsilon = 0.60 + 0.48$.

В главе 9 сообщается о результатах экспериментальной проверки работоспособности электротехнического устройства с применением ВТСП-фольги, показанного на рис. 2.

Рис. 2. Токоограничивающее устройство.



ВТСП-элемент в виде фольги или тонкой пластины расположен в зазоре (шириной b) среднего стержня магнитопровода. На крайних стержнях расположены две половины обмотки, ток нагрузки в которой и требуется ограничивать. Каждая половина обмотки создает в своем стержне переменный магнитный поток. Направление потоков в одном из полупериодов показано стрелками. В ядре оба магнитных потока направлены встречно. Если ВТСП-элемент находится в нор-

мальном состоянии, то он прозрачен для магнитного поля и магнитные потоки замыкаются пройдя через ВТСП-элемент. Индуктивность всего устройства - максимальна и равна сумме индуктивностей половин обмотки. Ток в нагрузке - минимален. В случае перехода ВТСП-элемента в сверхпроводящее состояние магнитные потоки не смогут замкнуться по центральному стержню и будут компенсировать друг друга в ярме. Индуктивность устройства - минимальна, в идеале - равна нулю. Ток нагрузки - максимален. В действительности, магнитные потоки проходят по стержню с ВТСП-элементом. Но магнитное сопротивление этого пути возросло и магнитному потоку необходимо огибать ВТСП-элемент по пути с меньшей в $\mu_s / \mu_v = 10^4$ раз магнитной проницаемостью и большей длиной ($L/b = 8 \text{ мм} / 0.5 \text{ мм} = 16$). При этом величина индуктивности устройства должна уменьшиться в 9 раз. Эта оценка сделана для диаметра магнитопровода - 6 мм. Диаметр ВТСП-элемента - 8 мм. Величина зазора в магнитопроводе = 0.3 мм. Однако по магнитной восприимчивости эффективная ширина зазора возрастает до $b = 0.5 \text{ мм}$ из-за снижения качества стали на торцах поверхности зазора при фрезеровании. Описанное устройство погружалось в жидкий азот и с ВТСП-элементом, и без него. Так было учтено влияние уменьшения активного сопротивления обмотки на результаты эксперимента. На миниатюрной модели ток в нагрузке был в 1.5 раза больше, если в зазоре магнитопровода находился ВТСП-элемент. При нормальных размерах устройства диапазон регулирования увеличивается на порядок. Несомненное преимущество подобного устройства: быстродействие - на три порядка выше, чем у обычных устройств, так как переход ВТСП-элемента в нормальное состояние под действием тока или магнитного поля происходит за 10^{-8} с. Кроме того, это устройство позволяет осуществлять не только дискретное, но и плавное управление величиной тока нагрузки.

В главе 10 приводится обсуждение результатов. Обсуждается причина образования гетерогенной структуры, состоящей из серии перовскитообразных окислов: 2200, 2201, 2212, 2223, 2234, ... системы Bi-Sr-Ca-Cu-O при процессах медленной или быстрой кристаллизации из жидкого расплава ВТСП-порошков в интервале температур $850 \pm 900 \text{ C}$, а также структурной деградации ВТСП-гранул в результате слишком высокой энергии импульсного механического

удара. Для этой цели на основе литературных ^{1), 2)} и наших экспериментальных данных была построена упрощенная модель диаграммы равновесия $T(x_1)$ (рис. 4), где x_1 соответствуют составам: 2200, 2201, 2212, 2223, 2234.

На рис. 3 в аксонометрической проекции изображен концентрационный тетраэдр четырехкомпонентной системы $\text{BiO}_{3/2}\text{-SrO-CaO-CuO}$. Внутри тетраэдра отмечены фигуративные точки, изображающие составы перечисленных фаз: 2200 - внутри концентрационной оси двухкомпонентной системы $\text{BiO}_{3/2}\text{-SrO}$; 2201 - внутри концентрационного треугольника - трехкомпонентной системы $\text{BiO}_{3/2}\text{-SrO-CuO}$; 2212, 2223, 2234 (или еще другой возможной фазы - 2245) - внутри объема концентрационного тетраэдра четырехкомпонентной системы $\text{BiO}_{3/2}\text{-SrO-CaO-CuO}$.

Через перечисленные фигуративные точки, изображающие все 5 (или 6) составов, проведена пространственная кривая, которая после выпрямления превращается в обычную одномерную концентрационную ось x_1 изображенную на рисунке 4.

При построении модели диаграммы $T(x_1)$ были допущены следующие предположения и упрощения:

1) Все участвующие на диаграмме $T(x_1)$ перовскитообразные фазы, включая 2200 и 2201, являются инконгруентными, с перитектическими превращениями при процессах кристаллизации или плавления. При этом "плавление" (или "кристаллизация") осуществляется путем совместного образования жидкой и кристаллической фаз отличающихся по своему составу от исходного на величину $+\Delta x_1$ и $-\Delta x_1$, соответственно. Отметим, что инконгруентность фаз типа 2212 и 2223 была ранее экспериментально установлена для Bi-Sr-Ca-Cu-O и для ряда других подобных систем ^{1), 2)}.

2) Температуры "плавления" всех перечисленных инконгруентных фаз в "чистом" виде (исключая влияние легирующих легкоплавких компонентов - например, PbO) убывают с уменьшением концентрации компонентов CaO и CuO (при сохранении состава 2200). В виду отсут-

1. Y. Hidaka, M. Suzuki. Developments in High T_c -Single Crystal Growth in Japan Part 1. Bulk Single Crystals. High T_c single crystal growths in Japan 1992, 211-214.

2. H. Komatsu, Y. Kato, S. Miyashita, T. Inoue, S. Hayashi. Proceeding of the Workshop on Chemical designing and processing of High- N_c superconductor. Ranazawa Japan, July 27-29, 1991.

Рис. 3. Концентрационный тетраэдр системы $\text{BiO}_{3/2}$ - SrO - CaO - CuO .

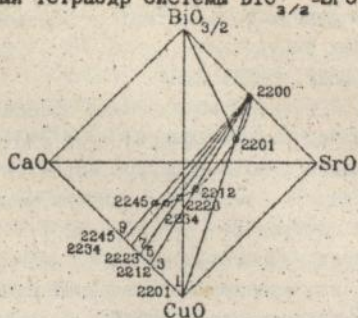
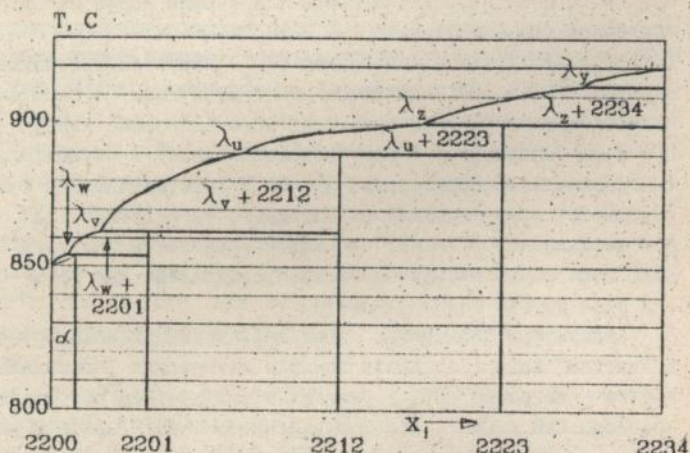


Рис. 4. Модель диаграммы инконгруэнтных фазовых превращений в системе Bi-Sr-Ca-Cu-O (2200-2201-2212-2223-2234-...).



ствия необходимых литературных данных, сделаны следующие оценки температур инконгруэнтного "плавления": $T_m^{2200} = 850$ С и $T_m^{2201} \cong 860$ С, которые не противоречат нашим экспериментальным данным. 3) На диаграмме $T(x_i)$ фазы 2201, 2212, 2223 ... упрощенно изображены в форме "дальтонилов" (у которых якобы имеет место "полная" взаимная нерастворимость в твердом состоянии соседних

"компонентов" - кристаллических фаз: 2201 - 2212, 2212 - 2223 и т. д.). На самом же деле все они являются типичными "бертоллидами", с возможностью образования непрерывного ряда гомогенных твердых растворов. Данное упрощение, однако, не оказывает существенного влияния на основной характер инконгруэнтных фазовых превращений, которые следуют из диаграммы $T(x_1)$ для случая кристаллизации из исходной жидкой фазы состава 2212. При этом легко прослеживается последовательность гетерогенного образования твердых фаз, включая каждый очередной инконгруэнтный распад жидких фаз состава λ_u и λ_v .

Подобным образом можно описать цикл инконгруэнтных превращений в случае более сложных исходных составов расплавленных порошков ВТСП: 2223, и 2234, с добавлением процессов инконгруэнтного распада жидких фаз состава λ_z или λ_x и λ_y , соответствующих, предшествующих описанным выше для состава 2212.

Нарушения в фольгах исходного состава ВТСП-порошков, содержащих ВТСП-фазы: 2223 \rightarrow 2212, или 2212 \rightarrow 2201, или (наоборот): 2212 \rightarrow 2223 и т. п. связаны с распадом или образованием сверхпроводящих фаз 2201, 2212, 2223, 2234 вследствие определенной особенности системы Bi-Sr-Ca-Cu-O. Эти фазы являются не только инконгруэнтными, но и метастабильными в определенных диапазонах температур. В результате под влиянием воздействия температуры или интенсивного режима импульсного прессования (большой энергии удара или нескольких ударов) могут происходить следующие реакции, представляющие собой простой распад удвоенных молекул с образованием соседних по составу сверхпроводящих или несверхпроводящих фаз:

$2 \cdot (2212) \leftrightarrow 2223 + 2201$; $2 \cdot (2223) \leftrightarrow 2234 + 2212$ и т. п.

Знак \leftrightarrow означает обратимость соответствующих превращений метастабильных фаз. В результате протекания инконгруэнтных превращений из фазы 2212 образуется гетерогенная структура из нескольких фаз типа 2223 + (2212) + 2201 + 2200. А из фазы 2223 - гетерогенная структура 2234 + (2223) + 2212 + 2201 + 2200. При этом преобладающей может оказаться фаза: 2212 либо 2223, а остальные фазы окажутся в сравнительно малом количестве и не всегда выявляются рентгенодифрактометрическим методом вследствие невысокой его чувствительности (при содержании фаз $< 1 + 5\%$).

Рассмотрены процессы кристаллизации из жидкой фазы λ задан-

ного состава - например 2212 системы Bi-Sr-Ca-Cu-O_x при температуре T_{λ}^{2212} . Как видно из рис. 4, вследствие инконгруентности ВТСП-фазы 2212, вместо непосредственной кристаллизации возникает серия последовательных инконгруентных превращений. Первый этап состоит из первичной кристаллизации соседней ВТСП-фазы состава 2223 в интервале температур от 900 до 890 С, который завершается образованием жидкой фазы также измененного состава λ_u . Второй этап в интервале температур 890 + 860 С состоит из кристаллизации именно искомой ВТСП-фазы состава 2212, который завершается образованием жидкой фазы состава λ_v . Третий (последний) этап кристаллизации в интервале температур $\cong 860 + 850$ С завершается образованием двух твердых фаз: 2201 + 2200, где 2200 в действительности является, как и предыдущие фазы, не "дальтони́дом", а "бертолли́дом" - то есть однофазным твердым раствором (см. ниже).

На основе правила рычага, дается количественное описание всех трех перечисленных этапов кристаллизации, из жидкой фазы λ_{2212} с учетом того обстоятельства, что после первого и второго этапов происходят изменения не только состава, но и масс вторичных жидких фаз λ_u и λ_v . По мере усложнения исходного состава жидкой фазы $\lambda_{\text{ВТСП}}$, то есть повышения концентрации компонентов CaO и CuO, число этапов увеличивается: до четырех - для системы 2223 и пяти - для системы 2234. Температуры инконгруентного распада фазы заимствованы из литературы: $T_m^{2223} = 900$ С; $T_m^{2212} = 890$ С. Остальные оценочные температуры - распада и образования инконгруентных фаз являются приближенными. Таким образом, диаграмма $T(x_1)$ и изложенные описания и соображения могут служить теоретическим обоснованием: почему вместо однофазной искомой структуры ВТСП при кристаллизации из жидкости заданного состава формируется гетерогенная структура, состоящая из сверхпроводящих и несверхпроводящей фаз. Превращение из гетерогенной в гомогенную (однофазную) структуру возможно при оптимальных условиях высокотемпературного отжига при одной и той же температуре = 850 С, независимо от исходного состава искомой ВТСП-фазы, как это следует из рис. 4.

При построении диаграммы $T(x_1)$ (рис. 4) предполагалось что фаза 2200 также представляет собой "бертолли́д" с довольно широкой областью ее однофазного существования. Для проверки справедливости этого предположения приводим следующие доказательства:

В таблице 2 представлены химические и структурные характеристики пока недостаточно изученных сложных перовскитообразных оксидов $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{O}_8$ и $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_8$, встречающихся на различных стадиях формирования ВТСП-материалов системы Bi-Sr-Ca-Cu-O . Эти характеристики вычислены на основе работы ³⁾, охватывающей обширный класс сложных перовскитообразных сверхпроводящих и несверхпроводящих оксидов системы Bi-Sr-Ca-Cu-O , в действительности являющимися "бертоллидами" - однофазными в широкой области концентраций компонентов этой системы, по крайней мере в пределах литературных и экспериментальных данных, фигурирующих в работе³⁾.

Таблица 2. Химические и структурные характеристики сложных перовскитообразных оксидов $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{O}_8$ и $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_8$.

Символ фазы	Диапазон отклонений от стехиометрии в "бертоллидах"	Диапазон атомных концентраций в %	Диапазон периодов a, c, (b) кристаллической решетки в результате отклонений от стехиометрии	
			a, c, (b), Å	относит. сжатие периодов КР, %
2200	$2(2_+1.26)00$ (тетрагональная решетка)	Bi +23 Sr -23	a=13.48 _± 13.20 c=4.329 _± 4.20	$\Delta a/a = -2$ $\Delta c/c = -3$
2201	$2(2_+1.33)0(1.5_+0.73)$ (тетрагональная решетка)	Bi +7 _± -3 Sr +1 _± -12 Cu +11 _± -4	a=24.63 _± 24.60 c=5.392 _± 5.386	$\Delta a/a = -0.12$ $\frac{\Delta c}{c} = -0.1$
2201	$2(2.67_+1.5)0(1.33_+0.86)$ (ромбическая решетка)	Bi +6 _± -17 Sr +8 _± -9 Cu +8 _± -3.5	a=24.627 _± 24.42 c = 5.425 _± 5.40 b=23.524 _± 23.254	$\frac{\Delta a}{a} = -0.8$ $\frac{\Delta c}{c} = -0.5$ $\frac{\Delta b}{b} = -1.2$

Как видно из таблицы 2, диапазон атомных концентраций Bi, Sr, а также Cu в оксидах $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{O}_8$ и $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_8$, простирается в интервалах от 10 до 23 атомн.%. Доказательствами однофазности исследуемых "бертоллидов" является сохранение типа решетки перовскита - (тетрагональной или ромбической) и довольно узкий диапазон непрерывных относительных изменений периодов $\Delta a/a$; $\Delta c/c$ и

³⁾ Л. А. Клиноква "Единый гомологический ряд в системе A - B - O (A - Ca, Sr, Ba, La, Y; B - Cu, Ti, Tl, Pb)". Сверхпроводимость: физика, химия, техника. 1993, т. 5, с. 1052 - 1058.

($\Delta b/b$) в пределах от 0.1% до 1 + 3%. В соответствии со значениями ионных радиусов (а также и ковалентных, при наличии ионно-ковалентной связи в решетках перовскитов), по мере возрастания сверхстехиометрических концентраций Bi (или Cu), обладающими наименьшими размерами радиусов r , периоды a и c (или a , b , и c) вполне закономерно и монотонно уменьшаются. Таким образом, фаза 2200 действительно является "бертоллидом", что специально и отражено на диаграмме $T(x_1)$ рис. 4 в форме "перитектики".

В конце работы приводятся общие выводы:

1. Разработан новый вид ВТСП-материала в форме свободных фольг (без подложек) толщиной от 50 до 500 мкм, предназначенных для активных криоэлементов различных электротехнических устройств, на основе использования эффекта Мейснера. Разработаны способы получения свободных ВТСП-фольг из порошков системы Bi-Sr-Ca-Cu-O:
 - а) стеклокерамический - путем расплавления порошков, закалки и последующего отжига фольг;
 - б) импульсного механического прессования порошка в обойме.
2. На основе литературных данных и экспериментальных исследований фазообразования при процессах кристаллизации из расплавленных порошков Bi-Sr-Ca-Cu-O предложена модель диаграммы равновесия $T(x_1)$, где x_1 соответствует инконгруэнтным перовскитообразным сверхпроводящим и несверхпроводящим фазам 2200, 2201, 2212, 2223, 2234 ... С помощью диаграммы $T(x_1)$ объясняются: закономерности образования гетерогенной структуры порошков, керамики и свободных фольг системы Bi-Sr-Ca-Cu-O; механизм образования "высших" и "низших" фаз по составу x_1 из исходного состава ВТСП-порошка 2212, 2223 и др.; найденное многими авторами оптимальное для системы Bi-Sr-Ca-Cu-O значение температуры отжига = 850 С оказалось в непосредственной зависимости от природы самой низкотемпературной неверхпроводящей инконгруэнтной "бертоллидной" фазы 2200. Эта фаза и обуславливает оптимальное значение температуры отжига практически для любого состава системы Bi-Sr-Ca-Cu-O.
3. Исследовано влияние величины энергии удара E на структуру фольг полученных по способу импульсного прессования ВТСП-порошков в обойме. Экспериментально установлено оптимальное зна-

чение $E = 20$ Дж/г. Удар с меньшей энергией не только не приводит к завершению процесса перераспределения порошка в обьеме, но и не обеспечивает импульсного, локального разогрева микроробъемов мест соприкосновения гранул. В результате не образуются межгранульные контакты с повышенными токовыми характеристиками. Удар с большей энергией приводит к нарушению совершенства структуры гранул и даже к выделению несверхпроводящих фаз CaO и CuO , что снижает критические характеристики фольг.

4. Исследованы процессы деградации ВТСП-фольг под воздействием в течение 137 суток открытого космического пространства (ОКП) на поверхности орбитальной станции "МИР". Обнаружен эффект "синергизма", в результате которого несверхпроводящие фольги, находящиеся на незавершенных этапах оптимальной их термообработки, приобрели сверхпроводящие свойства или улучшили свои критические характеристики. Это результат одновременного воздействия нескольких факторов ОКП: $\cong 2000$ термоциклов в интервале температур 200 ± 500 К, вакуумного ультрафиолета (ВУФ) и космического атомарного кислорода проникающего вглубь фольг вследствие эффекта "структурного дальнего действия" на расстояниях, превышающих на порядки глубину проникновения ВУФ.
5. На основе исследований свободных ВТСП-фольг предпринята попытка их использования в качестве концентраторов магнитного потока. Наилучший результат достигнут в образце фольги с критическими характеристиками: $T_{c0} = 78$ К, $j_c = 1800$ А/см². Уровень ее собственного шума оказался равным $6.6 \cdot 10^{-29}$ Дж/Гц в диапазоне частот 20 ± 100 Гц, то есть не хуже, чем известный результат $\cong 10^{-29}$ Дж/Гц в концентраторах СКВИДа из цилиндрической керамики $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ с характеристиками: $T_c = 80$ К, $j_c = 100$ А/см² ⁴⁾
6. Разработаны токоограничивающие и др. электротехнические устройства на основе свободных фольг Bi-Sr-Ca-Cu-O с повышенным на 3 порядка быстродействием по сравнению с существующими устройствами.

⁴⁾ В. Н. Глянец, И. М. Дмитренко, В. В. Борзенец, В. И. Шнырков. Собственный шум в ВТСП-керамике в области фазового перехода. физика низких температур. 1989, 15, N3, 1001 - 1004.

Основные публикации по материалам диссертации:

1. Л. С. Палатник, В. А. Дудкин, А. Л. Топтыгин, А. И. Безницкий, Л. А. Коток, В. И. Шнырков. Получение, исследование и применение ВТСП-фольг. // Тезисы докладов Четвертой международной конференции по физике и технологии тонких пленок. Ивано-Франковск. 10-12 мая 1993 г.
2. Л. С. Палатник, В. П. Никитский, А. Л. Топтыгин, В. А. Дудкин, С. Б. Рябуха, А. И. Безницкий, В. П. Гордиенко. Влияние условий открытого космического пространства на свойства пленок $Bi-Sr-Ca-Cu-O$. // Тезисы докладов Четвертой международной конференции по физике и технологии тонких пленок. Ивано-Франковск 10-12 мая 1993 г.
3. Л. С. Палатник, В. П. Никитский, С. В. Рябуха, А. И. Федоренко, А. И. Стеценко, В. А. Дудкин, А. Л. Топтыгин, А. А. Козьма, Л. Э. Лубяный, И. И. Фалько, А. Г. Дудолодав, А. Н. Чиркин, Т. И. Храмова, А. И. Безницкий, В. В. Тесленко. О стабильности эпитаксиальных пленок ВТСП в условиях открытого космического пространства. Сверхпроводимость: физика, химия, техника. - 1992, т. 5, с. 139 - 145.
4. Л. Э. Лубяный, Л. С. Палатник, Н. Е. Оверко, И. А. Чичибаба, А. И. Безницкий, Е. Г. Швец. Бесконтактный метод исследования магнитной восприимчивости тонких пленок, конденсированных в вакууме. // Тезисы докладов Всесоюзного семинара "Новые вакуумные методы получения тонких пленок и покрытий". Харьков 1991.
5. А. И. Безницкий, Л. С. Палатник. Устройство для коммутации магнитного поля. Заявка на изобретение N 4817819/07.
6. А. И. Безницкий, Л. С. Палатник. Выпрямитель-инвертор. Заявка на изобретение 4843567/07.
7. А. И. Безницкий, Л. С. Палатник. Токоограничивающее устройство. Заявка на изобретение 4845958/07.

Ответственный за выпуск д. ф. - м. н., проф. Федоренко А. И.

Подп. к печ. 21.11.93.

Формат 60 x 84 1/16

Бумага тип. Печать офсетная. Усл. печ. л. 1.0 Уч.-изд. л. 1.0

Тираж 80 экз.

Зак. № 4829.

Харьковское межвузовское арендное полиграфическое предприятие
310093, Харьков, ул. Свердлова, 115

461191

AB 29453

AB 29.453