

СТАТЬИ

УДК 548.536

**УСКОРЕННЫЙ СИНТЕЗ Tl (Bi) ВТСП-МАССИВНЫХ
ОБРАЗЦОВ КЕРАМИКИ С РЕКОРДНЫМИ ПАРАМЕТРАМИ
И ИХ ПРАКТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ**

¹Алтухов В.И., ¹Вигаев В.П., ²Саввин В.С., ¹Санкин А.В.

¹Северо-Кавказский федеральный университет, Ставрополь, Пятигорск, e-mail: Zam-id@pfncfu.ru;

²Обнинский институт атомной энергетики (МИФИ), Обнинск

В работе приведены результаты разработки и оптимизации ускоренных режимов технологии (6–10 ч вместо 50–60 ч) получения массивных образцов Tl (Bi) ВТСП-керамики с рекордными параметрами (температурами сверхпроводящего перехода (T_c) до 205 К, плотностью транспортного критического тока (J_c) вплоть до десятков тысяч и более А/см²). Показана возможность получения образцов с T_c до 150–205 К и выше. Приведены сведения по практическому применению массивных образцов ВТСП-керамики: таблетки, массивные образцы, изделия. Общая себестоимость изделий из новых ВТСП-материалов при серийном производстве будет существенно ниже, чем у ВТСП-материалов второго поколения. По нашим оценкам, только производство 1 км транспортного силового кабеля, изготовленного по этой технологии, в 700–800 раз дешевле аналогичного по физическим параметрам кабеля, изготовленного по «сэндвичной» технологии. Нужно учесть и дешевизну эксплуатации кабеля, работающего при температуре «сухого льда» по сравнению со стоимостью обслуживания силового кабеля, изготовленного по технологии ВТСП-материалов второго поколения и работающего при температуре жидкого азота. Предлагаемые авторами ускоренные технологические режимы синтеза ВТСП-керамики и теоретическая обработка полученных результатов в значительной мере решают задачу реализации ускоренной производственной технологии получения ВТСП материалов.

Ключевые слова: ВТСП-керамика, Tl (Bi) ВТСП, рекордные температуры сверхпроводящего перехода, применения Tl (Bi) ВТСП-керамики

**ACCELERATED SYNTHESIS OF Tl (Bi) HTS-MASSIVE CERAMIC SAMPLES
WITH RECORD PARAMETERS AND THEIR PRACTICAL APPLICATION**

¹Altukhov V.I., ¹Vigaev V.P., ²Savvin V.S., ¹Sankin A.V.

¹North Caucasus Federal University, Stavropol, Pyatigorsk, e-mail: Zam-id@pfncfu.ru;

²Obninsk Institute of Atomic Energy (MEPhI), Obninsk

The paper presents the results of the development and optimization of accelerated modes of the technology (6–10 hours instead of 50–60 hours) of obtaining massive samples of Tl (Bi) HTS ceramics with record parameters (superconducting junction temperatures (T_c) up to 205 K, the density of transport critical current (J_c) up to tens of thousands or more A/cm²). The possibility of obtaining samples from T_c up to 150–205 K and above is shown. Information on the practical application of massive samples of HTS ceramics is given: tablets, massive samples, products. The total cost of products from new HTS materials in mass production will be significantly lower than that of HTS materials of the 2nd generation. According to our estimates, only the production of 1 km of transport power cable manufactured using this technology is 700–800 times cheaper than a similar cable in terms of physical parameters, made using “sandwich” technology. It is necessary to take into account the cheapness of operating a cable operating at the temperature of “dry ice” in comparison with the cost of servicing a power cable made using the technology of HTS materials of the 2nd generation and operating at a temperature of liquid nitrogen. The accelerated technological modes of synthesis of HTS-ceramics proposed by the authors and the theoretical processing of the results obtained largely solve the problem of implementing an accelerated production technology for obtaining HTS materials.

Keywords: HTS ceramics, Tl (Bi) HTS, record temperatures of superconducting transition, applications of Tl (Bi) HTS ceramics

В настоящем сообщении рассмотрены результаты поиска и оптимизации параметров технологических режимов ускоренного синтеза образцов таллиевой и висмутовой ВТСП-керамики с рекордными характеристиками. Имеются в виду конкурентоспособные объемные образцы керамики, позволяющие наладить выпуск ВТСП-продуктов, имеющих коммерческое значение [1–3]. Если 7–9 лет назад длина производимых по сэндвичной технологии ВТСП-проводников ограничивалась одним метром (Tl, Pb) -1223 провод с J_c до 10⁴А/см² при 77 К [4], то сегодня это ленты ((Tl, Bi)-

1223 и Tl-1223 ВТСП-провода второго поколения) с высокой токонесущей способностью, длиной более 1000 м и средним линейным критическим током $I \sim 500$ А на 1 см ширины (американские компании SuperPower и American Superconductor (AMSC) [5, гл. 17]). Технологии изготовления ВТСП-лент второго поколения, в частности, разрабатываются на химическом факультете МГУ им. М.В. Ломоносова при участии Института физики металлов УрО РАН, а также других НИИ и предприятий [3, 5].

Возможность увеличения транспортного критического тока в ВТСП-проводниках

второго поколения на сегодня в основном связывают с увеличением толщины сверхпроводящего слоя без существенного снижения остроты текстуры. В трехслойном ВТСП-покрытии толщиной 2 мкм уже достигнут линейный критический ток до 660 А/см ширины. Другой путь увеличения пиннинга за счет увеличения концентрации преднамеренно введенных центров пиннинга с большим потенциалом пиннинга [3, с. 425]. При этом важную роль играют различные по сути методы осаждения эпитаксиальных пленок YBCO и других исходных ВТСП-материалов на подготовленные подложки.

Выбор подложки и метода осаждения пленок ВТСП-керамики для кабелей второго поколения приобретает ключевое значение, поскольку этим определяется значение высокой цены и эксплуатационные характеристики ВТСП-кабеля и успех коммерциализации технологии. Интерес к подходящим для этих целей материалам, к Tl и Bi ВТСП-образцам, а также к их потенциальным возможностям побудил авторов возобновить работы по оптимизации ускоренного синтеза ВТСП-керамики с рекордными физическими характеристиками.

Значения полученных рекордных характеристик

Нами были рассмотрены различные технологии синтеза таллиевой и висмутовой керамики и реализована технология синтеза, дающая стабильные образцы ВТСП-керамики с оптимальными и рекордными характеристиками. В результате на образцах керамики различного стехиометрического состава нами получены температуры сверхпроводящего перехода от 93 до 124 К с плотностями транспортных критических токов от 1000 до 3000 А/см². Были изучены дифракционные рентгеновские спектры, измерен эффект Мейсснера и проведены магнитные и резистивные измерения для образцов с различной температурой сверхпроводящего перехода [1, 2].

В ходе исследований плотность транспортного критического тока измерялась методом падения напряжения на образцах. Удельное сечение транспортных ВТСП-жгутов на образцах не было промерено, и плотность транспортного критического тока считалась по сечению образца, а не ВТСП-жгута. А так как, согласно дифракционным рентгеновским спектрам, объемная доля ВТСП-жгутов в теле образцов ВТСП-керамики оценивалась на уровне 25–30%, есть основания утверждать, что реальная плотность транспортного критического

тока в ВТСП-жгутах полученных образцов достигала 1000–10000 А/см². То есть, если увеличить удельную плотность ВТСП-жгутов в материале, то можно величину плотности критических токов поднять в несколько раз.

В работе, кроме однофазных образцов с ВТСП-переходом при 125 К, на которых в основном и отработывалась технология синтеза, были получены отдельные одно-, двух-, трехфазные образцы и более с аномально высокими температурами сверхпроводящих переходов при 145–150 К, 170–175 К, 190–205 К и даже 270–275 К. Это указывает на реальную возможность повышения критической температуры перехода в сверхпроводящее состояние вплоть до достижения области температур «сухого льда» (195 К – твердая двуокись углерода) и выше.

Таким образом, нами была разработана технология стабильного ускоренного синтеза таллиевой ВТСП-керамики. Процесс синтеза был значительно сокращен по времени (по сравнению с известными двухступенчатыми технологиями). Таким образом, была развита оптимальная технология синтеза Tl и Bi ВТСП-керамики, которая после некоторой доработки может быть трансформирована в заводской технологический процесс.

Структура и температурная зависимость свойств полученных ВТСП-образцов

Измерения свойств, полученных ранее массивных образцов (таблеток) ВТСП-керамики были проведены на физическом и химическом факультетах МГУ (2011–2012 гг., Москва). Результаты измерений приведены в табл. 1, 2 и на рис. 1–5.

Приведенные ниже графики (рис. 1) подтверждают, что ВТСП-образцы имеют штатно-высокие и рекордные параметры характеристик: температуры сверхпроводящего перехода T_c (125 К) и более высокие транспортные критические токи (до 4000 А/см²) и другие характеристики, что делает эту технологию весьма перспективной в области науки, техники и медицины. Значения полученных в работе параметров согласуются с результатами других авторов [3, 5]. Полученные по предлагаемой технологии синтеза данные для таллиевых и висмутовых образцов ВТСП-керамики были частично опубликованы в региональной печати и материалах конференций. Результаты этих исследований для таллиевой ВТСП-керамики до сих пор остаются рекордными, что делает дальнейшие исследования в этом направлении весьма перспективными [3].

Таблица 1

Рабочие номера образцов и индексы $22(n-1)n$ – структур $Tl_2Ba_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4}$

№ образца	Индексы соединения TlBaCaCuO	Количество фаз	T_c , К	J_c , А/см ²	Содержание фаз, %
18.2.56	2212	1	113	288	80
18.2.33	–	2	103	277	20
	2223		123		70
18.1.63	2201	2	93	135	25
	2212		110		65
16.1.56	2212	1	110	203	75
19.1.65	2201	2	93	187	30
	2212		113		55
4.1.36	2234	2	115	315	25
	1245		119		50
4.2.26				338	
16.2.67				407	
19.2.74				388	

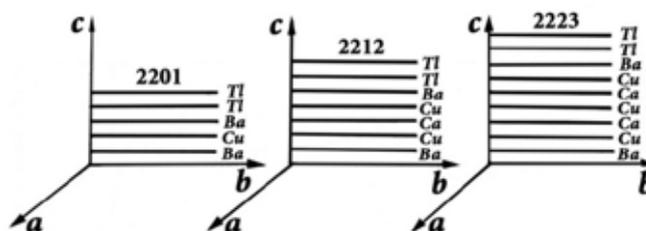


Рис. 1. Схема слоистой структуры различных фаз таллиевых сверхпроводников типа $Tl_2Ba_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4}$

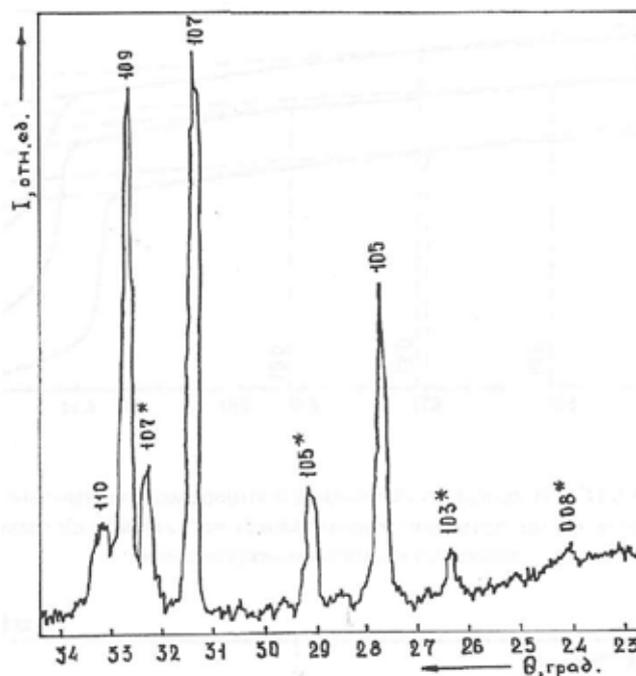


Рис. 2. Дифракционный рентгеновский спектр образца $Tl_2Ba_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4}$, представляющего собой смесь двух сверхпроводящих фаз – 2223 и 2212

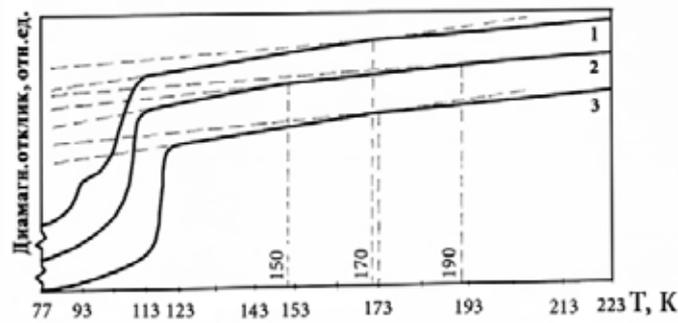


Рис. 3. Измерения эффекта Мейсснера в многофазных образцах Tl – ВТСП-керамики с характерными изломами на кривых, при температурах, значительно превышающих T_c основного перехода

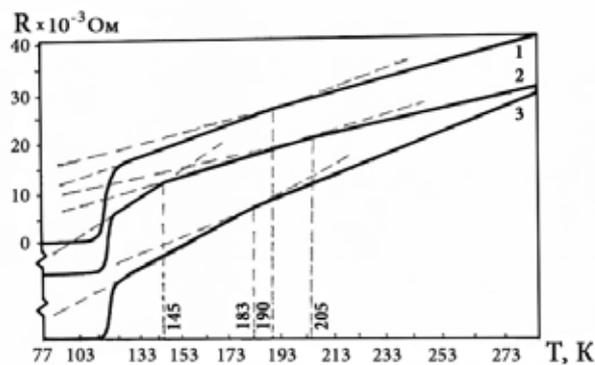


Рис. 4. Температурный график электросопротивления (четырёхконтактный метод) образцов Tl – ВТСП-керамики с изломами при температурах, значительно превышающих T_c основного перехода

Данные измерений температурной зависимости действительной части магнитной восприимчивости (χ') Tl -ВТСП-керамики трех образцов разного состава (1 – 7.1; 2 – 8.1; 3 – 10.1) приведены на рис. 3.

При измерении удельных электросопротивлений образцов наблюдались как традиционно высокие температуры сверхпроводящих переходов от 93 до 125 К, так и для ряда многофазных образцов аномально высокие температуры сверхпроводящих переходов отдельных фаз при 145–150 К, 170–175 К и 193–205 К, как это видно на графиках рис. 3 и рис. 4 (соответствующие изломы на температурных кривых).

На рис. 5 проведено сопоставление результатов расчетов по формулам (1)–(6) с данными опытов по рис. 3 и 4.

Для измерений применялись образцы в форме таблетки (диаметр: 15 мм, толщина 5 мм) однофазного стехиометрического состава $TlBaCaCuO$ -2223 с $T_c = 124$ К. Массовая доля фазы оценочно составляет 70%. Также применялись образцы в форме таблетки-шестигранника (диам. 12 мм, толщ.

5 мм) многофазного стехиометрического состава $TlBaCaCuO$ – 1245/2223/1242/ X с $T_c = 117/123/145/x$ К. Массовая доля фаз соответственно оценочно 50/15/10/ X % (X – сумма фаз с высокими T_c).

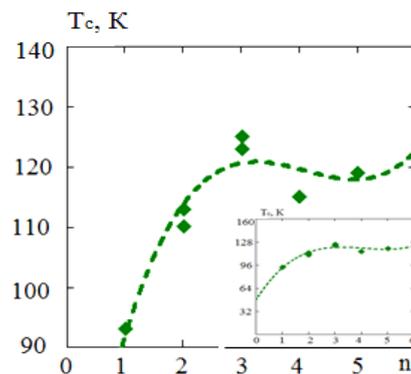


Рис. 5. Зависимость температуры сверхпроводящего перехода T_c : от числа слоёв CuO , для Tl -222 n_1 ($n_1 = 1, 2, 3, 4$ (5)) Tl – ВТСП-керамики; на вставке – та же кривая $T_c(n)$ с другими масштабами по осям

Таблица 2

Значения T_c по измерениям кривых электросопротивления $R(T)$ и магнитовосприимчивости $\chi(T)$ образцов Tl ВТСП-керамики

№ образца график	Температура T_c для различных фаз Tl ВТСП-образцов T_c , отмеченная ранее на графиках по измерениям 1990 г. (К)	Новые T_c , найденные на графиках по измерениям в 2012 и 2022 гг. (К)
10.1 $R(T)$:	113; 123; 145; 205	263
10.1 $\chi(T)$	113; 150; 190	205
7.1 $\chi(T)$	113; 143	183
18.1 $R(T)$	103; 123; 133; 190	250
18.1 $\chi(T)$	90; 103; 123; 153; 173	203
19.1 $R(T)$	103; 115; 121; 143; 153; 180	243; 270

Свойства образцов ВТСП-керамики, полученных ранее, были повторно измерены в 2012 и 2022 гг. на химическом и физическом факультетах МГУ для проверки и подтверждения свойств Tl -ВТСП-образцов на сохранность во времени. В январе 2022 г. снова были проведены эксперименты с образцами, изучавшимися в 1990 и в 2012 гг. на предмет проверки сохранности ВТСП-свойств материала образцов (по измерениям эффекта Мейсснера). Эксперименты показали, что все образцы сохранили свои свойства. Таким образом, нами проведены новые эксперименты по изучению сохранности свойств образцов, полученных по авторской технологии. В данном эксперименте все образцы сохранили свои ВТСП-свойства на протяжении 32 лет при хранении на открытом воздухе.

В ходе эксперимента, по прошествии времени, вследствие нагревания образца с однофазной структурой, при переходе температуры через T_c , образец сразу возвращается к магниту. Образцы же с многофазной структурой возвращаются к магниту «ступенчато», по мере прохода, при нагреве до критической температуры, соответствующей T_c каждой из фаз, что видно в динамике эксперимента. В табл. 2 приведены значения T_c , наблюдаемые на опытах, в том числе по изломам кривых сопротивления $R(T)$ для различных фаз Tl – ВТСП образцов.

Аномально высокие значения для T_c отдельных фаз многофазных образцов, синтезированных авторами, подтверждают ранее высказывавшиеся предположения о возможности существования сверхпроводящих переходов при температурах существенно больших, чем 125–127 К и вплоть до температур твердой двуокиси углерода – «сухого льда» (195 К) и выше. Найденные нами режимы синтеза ВТСП-керамики делают такую возможность вполне реальной. Технологически в дальнейшем задача сводится к необходимости выделить из многофазных

образцов Tl –ВТСП-керамики отдельные фазы с нужной T_c и далее из этих моно-фаз синтезировать ВТСП-материал с аномально высокими температурами сверхпроводящего перехода. Сама идея технологического решения такого получения – режима «сепарации» фаз была разработана авторами ранее. Широкое применение Tl - Bi ВТСП керамики, в частности, представлено в работах [5, 6].

Расчеты T_c в модели Хаббарда для разных составов x при $n = 1 - x$.

Рассмотрим температуру сверхпроводящего перехода в модели Хаббарда, допускающей наряду с диэлектрической фазой и притяжение (спаривание) дырок в недозаполненной зоне ($n < 1$). При этом T_c определяется как функция чисел заполнения $n = 1 - x$ и состава x . При $n < 1$ будем исходить из условия заданного химического потенциала μ , т.е. для чисел заполнения $n = 1 - x$ [4]:

$$\sum_p \xi_p^{-1} t_p \operatorname{tg}(\xi_p / 2T) = 1, \quad (1)$$

$$\xi_p = ((2 - n) / 2) t_p - \mu;$$

где t_p – энергия перескока в соседнюю ячейку. При этом для среднего числа электронов в узле подрешетки получаем формулу

$$n = 2(1 - n / 2) \sum_p n_F(\xi_p). \quad (2)$$

Здесь n_F – распределение Ферми; ξ_p – энергия одноэлектронного состояния; множители 2 и $f = 1 - n/2$ учитывают двукратное вырождение по спине и бесконечное отталкивание электронов соответственно; $n = 1 - x$; x – концентрация катионов M^{2+} [4]. Из условий $T_c > 0$ и $T \rightarrow 0$ при $x_c = 1/3$ согласно (2) находим, что $T_c > 0$ в области концентраций электронов $n > n_c$, где $n_c = 2/3$ или $0 < x < x_c$ ($x_c = 1/3$). Для двухмерной под-

решетки катионов меди со слабо меняющейся плотностью состояний, последнюю можно заменить прямоугольной функцией θ с шириной 2ω :

$$\rho_0(\varepsilon) = (1/2\omega)\theta(\omega^2 - \varepsilon^2).$$

В этой простейшей, но реальной модели интегрирование по $d\varepsilon$ удастся провести явно, и согласно (1) и (2) получаем

$$\frac{n(2+n)}{2-n} = \frac{\mu}{\omega} \ln \frac{4\gamma^2(\omega^2 - \mu^2)}{\pi^2 T_c^2}, \quad (3)$$

$$\frac{3n-2}{2-n} = \frac{1}{T_c \omega} \ln \frac{ch(\omega + \mu/2T_c)}{ch(\omega - \mu/2T_c)}, \quad (4)$$

где $2\gamma/\pi = 1,14$ известная постоянная теории Бардина – Купера; ω – полуширина нижней хаббардовской подзоны [4]. Исключая μ из (3) и (4), получаем явное выражение для температуры сверхпроводящего перехода:

$$T_c = \frac{2\gamma}{\pi} 3\omega \sqrt{\frac{n(1-n)}{2}} \exp\left[-\frac{n(2+n)}{6(n-n_c)}\right]. \quad (5)$$

Согласно (5) для образцов TI-ВТСП керамики T_c сначала возрастает с ростом $n > n_c$, а затем обращается в нуль при $x \rightarrow x_c$ по экспоненциальному закону типа Бардина – Купера (рис. 5).

$$T_c = \frac{2\gamma}{\pi} \omega \exp\left[\frac{-8}{27(x_c - x)}\right]. \quad (6)$$

Таким образом, в интервале $x_c > x > 0$ рассчитанная температура фазового перехода T_c как функция концентрации двухвалентных катионов M^{2+} имеет максимум, что согласуется с результатами опытов для образцов таллиевой сверхпроводящей керамики различного состава (рис. 5 и табл. 3). Температура перехода T_c сначала также возрастает с ростом числа слоев Cu_{n_1} ($n_1 = 1, 2, 3, 4, 5$) для $n_1 < 3$, затем уменьшается при $n_1 > 3$ (рис. 5) и далее проходит через минимум. Семейство высокотемпературных сверхпроводников на основе таллия оказалось перспективным как с точки зрения повышения критической температуры перехода, так и с точки зрения устойчивости к вариациям технологических режимов изготовления. Оптимизация условий изготовления и вариация состава позволили нам получить образцы ВТСП-керамики из семейства $TlBa_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+m+2}$, где $m = 1, 2$ и $n = 1, 2, 3, 4$ (иногда 5), с температурами переходов 90, 110, 115 и 125 (124)

К и выше, а также с критическими токами до 1000–3000 А/см² и выше. Для значений температур перехода при реалистической ширине нижней подзоны $2\omega = 0,12$ эВ семейства (2223) – TI-Ba-Ca-Cu-O керамики по формуле (5) получаем значения T_c в табл. 3.

Таблица 3

Рассчитанные значения температуры T_c для заданных концентраций x

x	0,025	0,050	0,100	0,150	0,200
T_c , К	99,9	128,5	140,4	119,0	71,4

Приведенные в таблице значения T_c согласуются с экспериментальными данными для образцов семейства (2223) табл. 3. Экспериментально достигнутое значение температуры $T_c = 124$ К приходится на $x = 0,10$, что соответствует результатам опытов.

Заключение

Результаты настоящей работы позволяют утверждать о возможности получения TI-ВТСП-материалов третьего поколения со следующими рекордными характеристиками:

- рекордные температуры нового поколения ВТСП материалов составят более 125–127 К (до 205 К);
- плотность критического тока новых TI-ВТСП материалов составит до нескольких десятков тысяч А/см²;
- себестоимость изделий из ВТСП будет существенно ниже, чем у ВТСП материалов второго поколения.

Список литературы

1. Алтухов В.И., Вигаев В.П., Саввин В.С., Санкин А.В., Калитка В.С., Михов А.П. Моделирование оптимальных режимов получения таллиевых и висмутовых макрообразцов ВТСП-керамики с рекордными характеристиками // Математическая физика и ее приложения – МФП: материалы междунауч. конф. (Пятигорск, 28–30 июня 2017 г.). Т. 3. Пятигорск: СКФУ, 2017. С. 76–80.
2. Алтухов В.И., Вигаев В.П., Дядюк М.Н., Касьяненко И.С., Санкин А.В. Расчет рекордных температур сверхпроводящего перехода Та-(Vi)-образцов керамики // Обозрение прикладной и промышленной математики. 2017. Т. 19. № 2. С. 11–13.
3. Токонесущие ленты второго поколения на основе высокотемпературных сверхпроводников / под ред. Амида Гояла; пер. с англ. В.А. Амеличева и др.; ред. пер. А.Р. Кауль. М.: Изд-во ЛКИ, 2009. 432 с.
4. Plakida N.M. HTemperature cuprate superconductors. Ngr. Heidelberg, 2016. 570 p.
5. INFOMINE Research Group. Обзор рынка низкотемпературных сверхпроводников (НТСП) и оборудования на их основе в России. М., 2017. 103 с.
6. Сверхпроводники для электроэнергетики. Информационный бюллетень. Изд-во РНЦ «Курчатовский институт». 2007. Т. 4. Вып. 3. С. 1–1.