

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ  
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ  
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ  
ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ  
УНИВЕРСИТЕТ РАДИОТЕХНИКИ, ЭЛЕКТРОНИКИ И АВТОМАТИКИ  
(МГТУ МИРЭА)»

## **НАМАГНИЧИВАНИЕ КОЛЕЦ ИЗ СВЕРХПРОВОДНИКА**

Методические указания по выполнению лабораторной работы по курсам «Физическая химия материалов и процессов электронной техники» и «Физико-химические основы процессов микро- и наноэлектроники» для студентов, обучающихся по специальности 210104 «Микроэлектроника и твердотельная электроника» и бакалавров по направлениям подготовки 210100 «Электроника и наноэлектроника», 222900 – «Нанотехнологии и микросистемная техника»

МОСКВА 2013

Составители: А.А. Буш, А.М. Бишаев, К.Е. Каменцев, М.В. Козинцева

Редактор: И.В. Гладышев

В методических указаниях приведены краткие сведения по физике сверхпроводимости и о сверхпроводящих материалах, дано описание установки для намагничивания сверхпроводящих колец, порядка выполнения на ней лабораторной работы по намагничиванию сверхпроводящих колец, сформулированы контрольные вопросы.

Методические указания предназначены для студентов дневного отделения при освоении ими курсов «Физическая химия материалов и процессов электронной техники» и «Физико-химические основы процессов микро- и наноэлектроники». Они могут быть использованы также для их самостоятельной работы над данными курсами.

Печатаются по решению редакционно-издательского совета университета.

Рецензенты: д.ф.-м.н., проф. Э.А. Тищенко,  
д.х.н., проф. А.А. Евдокимов

Нелегальное копирование данного продукта запрещено, электронное издание, номер государственной регистрации xxxxxxxx от xxx xxxx 2013 г.

ISBN xxxx

©МГТУ МИРЭА, 2013

Методические указания напечатаны в авторской редакции

## 1. Общие сведения по сверхпроводникам

### 1.1. Краткие сведения по физике сверхпроводников

**Сверхпроводники, их критические параметры.** К *сверхпроводникам* (СП) относят вещества, которые в некоторой области температур обладают следующими двумя фундаментальными свойствами [1 – 6]:

- 1) нулевым омическим сопротивлением по постоянному току;
- 2) идеальным диамагнетизмом.

Температура, при которой сопротивление падает до нуля, называется *критической температурой* ( $T_c$ ). Важнейшими характеристиками СП, кроме  $T_c$ , являются также *критическое магнитное поле* ( $H_c$ ) и *критическая плотность электрического тока* ( $j_c$ ). Эти параметры соответствуют таким значениям  $H$  и  $j$ , при превышении которых образец переходит из СП в нормальное состояние.

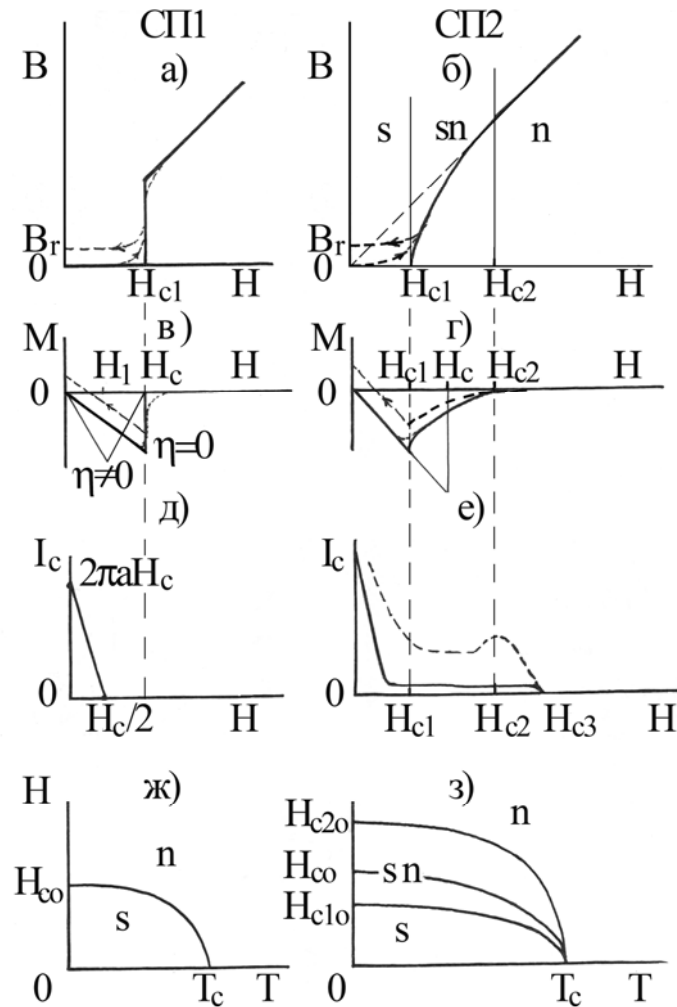
Оценка удельного электрического сопротивления ( $\rho$ ) по затуханию со временем электрического тока в СП кольце дает  $\rho < 4 \cdot 10^{-24}$  Ом·см, что по крайней мере на 14 порядков меньше лучших проводящих металлов (для Cu при 4,2 К  $\rho = 10^{-9}$  Ом·см).

**Эффект Мейснера-Оксенфельда.** Идеальный диамагнетизм материалов в СП состоянии означает, что магнитная индукция ( $B$ ) в их объеме равна нулю и, следовательно, магнитная восприимчивость равна:

$$\chi = -1/4\pi \text{ (СГС)}, \quad \chi = -1 \text{ (СИ)}$$

(так как в системе СГС  $\mathbf{B} = \mathbf{H} + 4\pi\mathbf{M}$ , а в СИ  $\mathbf{B}/\mu_0 = \mathbf{H} + \mathbf{M}$ ,  $\mathbf{H}$  - напряженность внешнего магнитного поля,  $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7}$  Гн/м – магнитная постоянная,  $\mathbf{M}$  - намагниченность,  $\chi = \mathbf{M}/\mathbf{H}$  – для однородного изотропного вещества). Выталкивание постоянного магнитного поля из объема СП образца (*эффект Мейснера-Оксенфельда*) объясняется тем, что при введении образца в поле на его поверхности индуцируются стационарные круговые токи, которые внутри образца в точности компенсируют внешнее приложенное поле. В поверхностном слое СП, в котором протекают экранирующие токи,  $B \neq 0$ ; проникновение магнитного поля в поверхностный слой СП характеризуется *глубиной проникновения*  $\delta$  - расстоянием, на котором  $H$  убывает в  $e$  раз. Это важная характеристика СП, обычно  $\delta$  составляет 100 - 1000 Å.

**Теория БКШ, куперовские пары.** Микроскопическая теория, объясняющая возникновение СП состояния, была дана в 1957 году Дж. Бардиным, Л. Купером и Дж. Шриффером (сокращенно *теория БКШ*). Они показали, что в кристаллической решетке между двумя электронами помимо кулоновского отталкивания возникает эффективное притяжение, в результате чего они объединяются в пары (так называемые *куперовские пары*). В пары объединяются электроны с противоположно направленными спинами и импульсами, результирующий спин куперовской пары ра-



**Рис. 1.** Сравнение свойств сверхпроводников I-го (СП1) и II-го (СП2) рода: зависимости магнитной индукции  $B$ , намагниченности  $M$ , критического тока  $I_c$  от внешнего магнитного поля  $H$ ; критических магнитных полей  $H_c$  от температуры (сплошными линиями даны зависимости для идеального СП образца, пунктирными – для неидеального,  $\eta$  - коэффициент размагничивания).

вен нулю. Притяжение между электронами в кристаллической решетке СП объясняется в теории БКШ, как результат квантовомеханического обмена электронов фононами. Куперовскую пару можно рассматривать как новую частицу, ее заряд и масса равны удвоенным значениям соответствующих величин для электрона. Эффективный диаметр куперовской пары  $\xi$ , называемый ее *длиной когерентности*, является одной из важнейших характеристик СП. Для чистых СП металлов  $\xi$  составляет около  $10\,000\text{ \AA}$ .

Движению электронов в металле при квантовомеханическом описании соответствуют плоские волны (так называемые *волны де Бройля*) с длиной волны  $\lambda_B$  соизмеримой с постоянной кристаллической решетки  $a$ .

В нормальном металлическом состоянии ( $n$ ) эти волны рассеиваются на динамических и статических дефектах решетки, что и определяет появление электрического сопротивления металла ( $R$ ). Для куперовской пары  $\lambda_B \approx \xi \gg a$ , рассеяние соответствующих волн на кристаллической решетке ничтожно мало, электрическое сопротивление в СП состоянии ( $s$ ) исчезает. Образование макроскопических волн де Бройля является основной причиной возникновения характерных особенностей СП состояния.

При образовании и конденсации куперовских пар в спектре электронных возбуждений СП возникает *энергетическая щель*  $2\Delta(T)$ , равная минимальной энергии, необходимой для разрыва пары. Величина щели и, соответственно, концентрация куперовских пар изменяются от максимальных до нулевых значений при увеличении температуры от 0 К до  $T_c$ . В теории БКШ выполняется следующее соотношение:

$$2\Delta(0 \text{ К})/k_B T_c = 3,52 \quad (k_B - \text{константа Больцмана}).$$

Теория БКШ дает возможность качественного описания свойств СП. Однако в настоящее время имеется сравнительно мало расчетов  $T_c$  конкретных СП. Это связано со сложностью соответствующих расчетов и недостаточным знанием необходимых для расчетов параметров не СП состояния (электронной структуры, фононного спектра и т.д.). Этим объясняются также расхождения в теоретических прогнозах о возможном максимальном значении  $T_c$ .

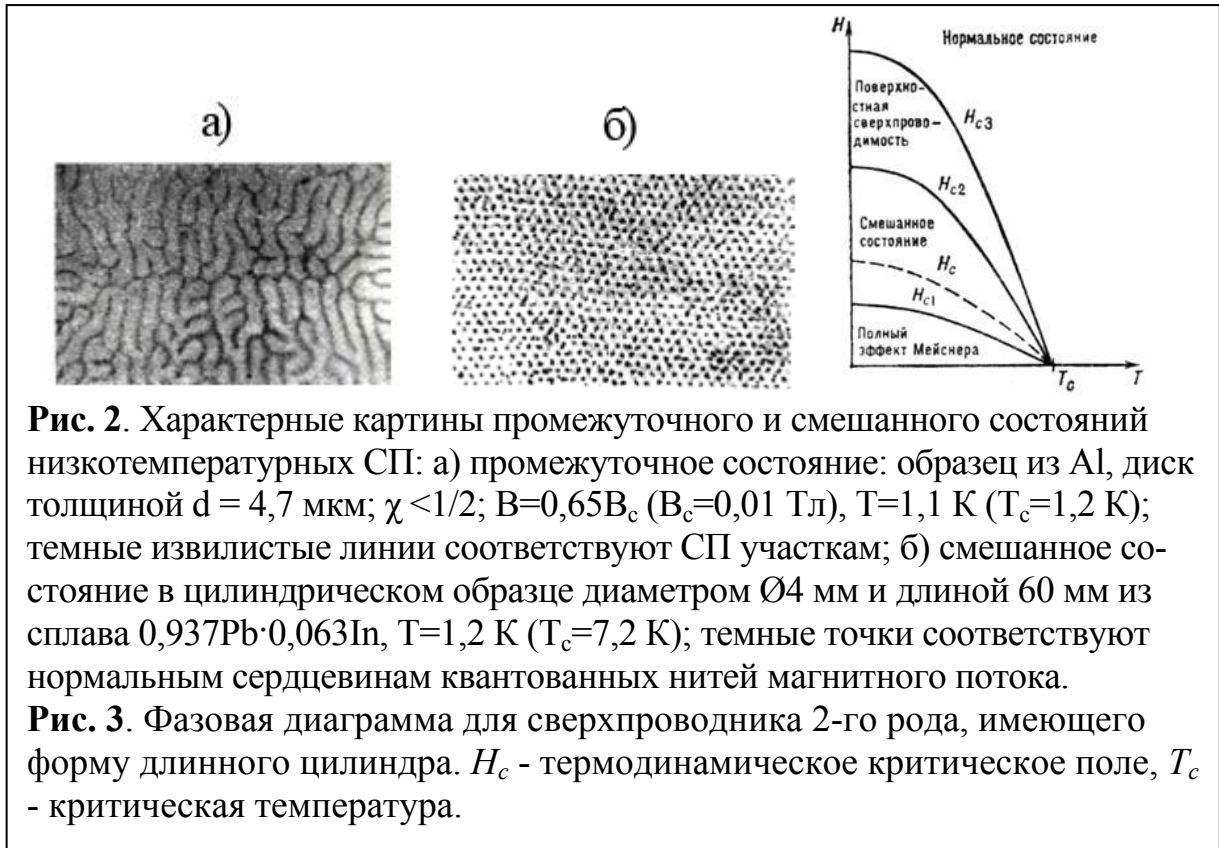
**СП I-го и II-го рода.** В зависимости от величины  $\kappa = \delta/\xi$  (*параметр Гинсбурга-Ландау*) СП делятся на СП I-го ( $\kappa < 0,71$ ) и II-го рода ( $\kappa > 0,71$ ). Различия свойств присущих этим двум типам СП (рис. 1) связаны с тем, что для них поверхностная энергия границы раздела  $s$  и  $n$  фаз ( $\alpha_{ns}$ ) имеет разные знаки:  $\alpha_{ns} > 0$  для СП1 и  $\alpha_{ns} < 0$  для СП2.

**СП первого рода; промежуточное состояние.** Для СП1 переход  $s \rightarrow n$  происходит скачком при значении критического поля  $H_c$  (рис. 1а). Зависимость  $H_c(T)$  для них хорошо аппроксимируется эмпирической формулой:

$$H_c = H_{c0} [1 - (T/T_c)^2],$$

где  $H_{c0}$  - критическое поле при 0 К (рис. 1ж).

Приведенные на рис. 1 зависимости  $B(H)$  и  $M(H)$  для СП I-го рода относятся к случаю длинного цилиндрического образца с осью, параллельной  $\mathbf{H}$ . В случае образцов произвольной формы силовые линии  $\mathbf{H}$  около образца изменяются, и поле будет иметь разные значения в разных точках образца. При росте  $H$  оно станет равным критическому при выполнении условия  $H_1 = H_c(1-\eta)$  ( $H$  - напряженность внешнего поля, измеренная вдали от образца,  $\eta$  - коэффициент размагничивания) вначале в каком-нибудь месте поверхности образца. При этом произойдет частичное разрушение СП, увеличивающееся по мере приближения  $H$  к  $H_c$ . При  $H_1 < H < H_c$  сверхпроводник находится в *промежуточном состоянии*, в котором он представляет собой совокупность



чередующихся между собой макроскопических s и n слоев (рис. 2а). Форма кривых намагниченности СП образцов с  $\eta \neq 0$  видоизменяются (см. рис. 1в).

**СП второго рода; смешанное состояние.** Переход  $s \rightarrow n$  в СП2 происходит в целой области полей - от *нижнего критического поля*  $H_{c1}$  до *верхнего критического поля*  $H_{c2}$  (рис. 1б,г). При  $H_{c1} < H < H_{c2}$  наблюдается *смешанное состояние*, когда матрица из СП пронизывается цилиндрическими нитями нормального металла (*флюксоидами* или *флаксонами*), образующими регулярную структуру (рис. 2б). Радиус такой нити равен  $\sim \xi$ , а магнитный поток  $\Phi = \int \mathbf{B} d\mathbf{S}$  через нее равен *кванту магнитного потока*:

$$\Phi_0 = h/2e = 2,067 \cdot 10^{-15} \text{ Вб (Тл} \cdot \text{м}^2)$$

( $h$  - постоянная Планка,  $e$  - заряд электрона).

**Различие между промежуточным и смешанным состояниями.** Промежуточное состояние возникает в сверхпроводниках 1-го рода и обусловлено отличным от нуля магнитометрическим коэффициентом размагничивания. Смешанное состояние присуще сверхпроводникам 2-го рода. Оно не зависит от магнитометрического коэффициента размагничивания. Доменная структура промежуточного состояния выглядит грубее, чем периодическая решетка квантованных нитей магнитного потока (рис. 2а, б). Общими признаками являются параллельная внешнему магнитному полю

ориентация границ доменов, остовов квантованных нитей магнитного потока и проявление резистивных свойств.

**Термодинамическое, парамагнитное и орбитальное критические поля.** Если кривую  $M(H)$  СП2 заменить кривой намагниченности СП1 так, чтобы площади под ними были равны, то получим значение *термодинамического критического поля*  $H_c$  для СП2 (рис. 1,г, рис. 3).

Величина  $H_{c2}$  растет с ростом  $\kappa$ , однако этот рост ограничен *парамагнитным пределом Чандрасекара-Клогстона*:

$$H_p(0\text{ K}) = 1,84 T_c \text{ (Тл)},$$

который объясняется тем, что при больших  $H$  электронам энергетически выгодно повернуть свои спины параллельно  $H$ , а не сохранять антипараллельную ориентацию СП состояния.

Разрушение СП в магнитном поле под действием сил Лоренца, противоположно направленным для электронов куперовской пары из-за различия в направлениях их импульсов, называется *орбитальным эффектом*. При этом аналогично  $H_p$  вводится *орбитальное критическое поле*  $H_{c2}^*$ , которое представляет собой критическое поле вещества при отсутствии взаимодействий между внешним полем и спинами электронов. Для СП типа БКШ  $H_{c2}$  определяется *соотношением Маки*:

$$H_{c2} = H_{c2}^* \cdot H_p / (2H_{c2}^{*2} + H_p^2)^{1/2}.$$

Для большинства СП  $H_{c2}^* \ll H_p$  и  $H_{c2} \approx H_{c2}^*$ . Для характеристики парамагнитного эффекта введен *параметр Маки*  $a$ :

$$\alpha = 2^{1/2} H_{c2}(0\text{ K}) / H_p(0\text{ K}).$$

**Поверхностная СП.** В СП с  $\kappa > 0,418$  может существовать поверхностная СП, характеризующаяся *третьим критическим полем*  $H_{c3}$ . Максимальное значение  $H_{c3}$ , равное  $1,695 \cdot H_{c2}$ , достигается при поле, параллельном поверхности образца, с увеличением угла между ними  $H_{c3}$  резко падает.

**Экспериментальное определение  $H_{c2}(0\text{ K})$ .** Экспериментально редко удается измерить необходимые параметры СП материалов вблизи 0 К. Относительно легко можно измерить изменение критического магнитного поля  $dH_{c2}/dT$  при температурах, лежащих несколько ниже  $T_c$ . Из термодинамической теории Гинсбурга-Ландау выведено:

$$H_{c2}(0\text{ K}) = 0,693 (-dH_{c2}/dT)_{T=T_c},$$

а при учете возможности парамагнитного ограничения:

$$H_{c2}^*(0\text{ K}) = H_{c2}(0\text{ K})(1 + \alpha^2)^{-1/2}, \quad \alpha = a(dH_{c2}/dT)_{T=T_c}, \quad a = 0,533$$

при измерении  $H_{c2}$  в Теслах,  $T$  – в Кельвинах.

**Зависимость  $j_c(H)$ .** Критическое магнитное поле на поверхности можно создать, пропуская через него электрический ток критической плотности  $j_c$ .

В СП1, из-за идеального диамагнетизма, ток может течь только по поверхностному слою толщиной  $\delta$ .  $J_c$  для цилиндрического образца радиусом  $a$

определяется *правилом Сильсби*:  $j_c = H_c/2a$ . Зависимость  $I_c$  от  $H$  для проволоки в перпендикулярном магнитном поле показана на рис. 1д:  $I_c$  - резко падает с ростом  $H$  и обращается в нуль при  $H = H_c/2$ .

В СП2 подобная зависимость наблюдается только до  $H < H_{c1}$  (рис. 1е). При больших полях образец переходит в смешанное состояние и ток течет по всему сечению образца. В идеальном бездефектном образце СП2, из-за взаимодействия флюксоидов с транспортным током, появляется сила Лоренца  $\mathbf{F}_L = (n\Phi_0/B)[\mathbf{j} \times \mathbf{B}]$ , которая будет двигать решетку флюксоидов внутри образца. При этом расходуется энергия и возникает электрическое сопротивление. Ненулевое  $j_c$  в смешанном состоянии СП2 вплоть до  $H_{c3}$  связана с поверхностной СП (рис. 1е).

**Пиннинг, жесткие СП.** Если образец СП2 содержит неоднородности размерами  $d \sim \xi$  (примеси, выделения второй фазы, дислокации и т.п.), флюксоиды закрепляются за них, что существенно повышает  $j_c$ . Явление захвата вихревых нитей дефектами решетки называют *пиннингом* (от англ. pinning - закрепление).

СП II рода, в которых движение флюксоидов ограничено пиннингом, называют жесткими СП. *Жесткие СП* - это неидеальные СП II рода, то есть СП, имеющие химические и физические неоднородности, превышающие атомный размер (отличаются сильной неупорядоченностью в кристаллической структуре образца той или иной природы). Эти неоднородности играют роль удерживающих центров, препятствующих движению линий магнитного потока под действием лоренцевской силы. Практически это все СП II рода, приготовленные обычными металлургическими методами. Они обладают всеми свойствами, характерными для СП II рода - верхним и нижним критическим магнитным полем, "смешанным" состоянием, фазовым переходом II рода в смешанном состоянии и отсутствием эффекта Мейснера в смешанном состоянии. Кроме того, жесткие СП обладают свойствами присущими только им:

1) они могут пропускать ток в присутствии поперечного магнитного поля. В некоторых случаях при наличии определенной структуры материала  $j_c$  может быть очень высоким;

2) величина  $j_c$  пропорциональна сечению проводника  $S$ ;

3) кривые намагничивания жестких СП имеют петлю гистерезиса, что отличает их от идеальных СП II рода.

В поперечных магнитных полях на деформированных СП2 часто, наблюдается *тик-эффект* – возрастание  $j_c$  вблизи  $H_{c2}$  (рис. 1з), сопровождающееся падением  $R$ .

Из-за этих отличий жесткие СП иногда называют *СП III рода*. Эти СП открыли реальные возможности использования СП в электротехнических устройствах, соленоидах и магнитных системах для получения сильных магнитных полей, электротехнических машин, трансформаторов и т.





**Рис. 4.** Температурные зависимости относительного электрического сопротивления ( $R/R_0$ ) олова на разных частотах: 1 –  $f=0$  Гц; 2 –  $1,2 \cdot 10^9$  Гц; 3 –  $9,4 \cdot 10^9$  Гц; 4 –  $2,0 \cdot 10^{13}$  Гц ( $R_0$  – сопротивление олова при  $T=T_c$ ).

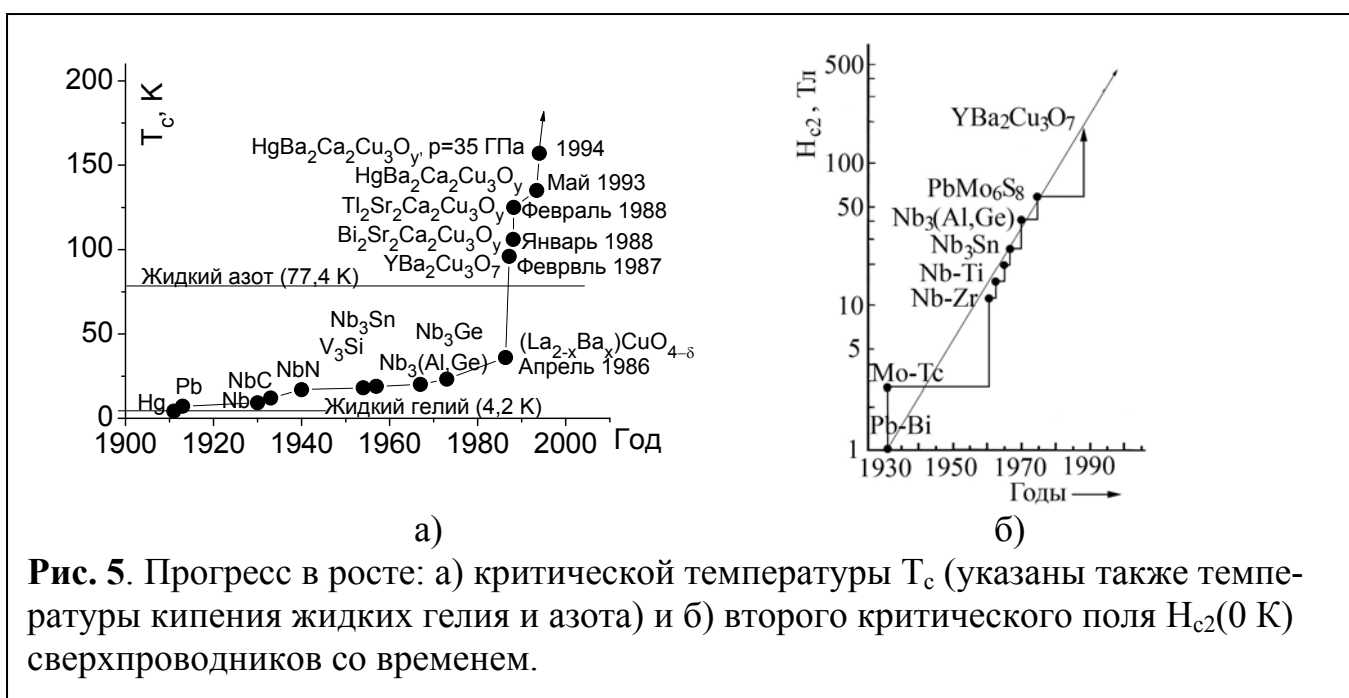
д. Такие работы стимулировались также появившимися в начале 60-х годов теоретическими работами Абрикосова, Горькова, Ландау, Гинсбурга по "жестким" СП. Развитие этой теории и применение ее к выявленным новым СП на основе Nb-Zr-Ti-сплавов и интерметаллидам типа  $Nb_3Sn$  качественно изменили ситуацию в использовании сильноточных СП.

Таким образом, наличие в образце физических или химических неоднородностей (неидеальности образца) вызывает изменение его СП свойств. Увеличение плотности дефектов вызывает рост  $j_c$ , появление гистерезиса и некоторого размытия кривых  $V(H)$ ,  $M(H)$ , *остаточного* или «замороженного» магнитного потока, скачков потока, связанных с увеличением сил пиннинга. Одновременно сокращается длина свободного пробега электронов в материале, что приводит к сильному росту  $H_{c2}$  и  $H_{c3}$ .

**Сопротивление СП по переменному току.** При пропускании через СП образец переменного тока в нем появляется электрическое сопротивление  $R_{\omega}$  тем большее, чем выше частота тока (рис. 4). Это сопротивление обусловлено инерционностью, движения куперовских пар и взаимодействием их с нормальными электронами. При низких температурах  $R_{\omega}$  уменьшается из-за резкого уменьшения плотности нормальных электронов. Если частота  $f$  переменного тока превышает значение  $2\Delta/h$ , то энергии квантов электромагнитной волны хватает, чтобы разорвать пару, при этом СП не проявляется даже при  $T=0$  К.

## 1.2. Сверхпроводящие вещества

Начиная с 1911 года, когда голландский физик Х. Камерлинг-Оннес обнаружил при  $T < T_c = 4,2$  К сверхпроводимость (СП) у ртути, непрерывно ведется поиск и исследование новых СП веществ. Эти работы стимулируются необходимостью повышения критических параметров сверхпроводников -  $H_c$ ,  $j_c$  и, в особенности,  $T_c$  для реализации перспектив их практического использования.



**Рис. 5.** Прогресс в росте: а) критической температуры  $T_c$  (указаны также температуры кипения жидких гелия и азота) и б) второго критического поля  $H_{c2}(0\text{ K})$  сверхпроводников со временем.

К настоящему времени выявлено более, чем 2000 различных веществ, проявляющих при низких температурах явление СП [7 – 9]. Эти СП имеют самые различные химические составы и разнообразное кристаллическое строение. Основные классы и подклассы СП веществ, выделенные по их химическому составу и типу кристаллического строения, а также данные о максимальной для указанных классов критической температуре  $T_{cm}$  представлены в таблице 1.

К двойным (или псевдодвойным) относятся при этом соединения, состоящие только из двух различных атомов, или в которых атомы размещены только в двух различных кристаллографических позициях кристаллической структуры. Аналогично определяются тройные и четверные соединения. Дальнейшее подразделение известных СП веществ на подклассы (СП со структурами типа A15, B1, СП оксиды, халькогениды и т.д.) проведено на основе более детального учета их химического состава и атомно-кристаллического строения (см. таблицу 1).

За 75 лет исследований СП  $T_c$  удалось поднять лишь до 23,2 К ( $H_{c2}$  до ~60 Тл), средняя скорость увеличения  $T_c$  составляла при этом 0,25 град/год (рис. 5). Из более, чем 1000 СП менее 100 имеют  $T_c$ , лежащие выше 10 К. До 1986 года такие СП относили к высокотемпературным сверхпроводникам (ВТСП). Рекордные значения для  $T_c$ ,  $H_{c2}$  и  $j_c(0\text{ K})$  до 1986 года составляли 23,2 К (Nb<sub>3</sub>Ge), (60 - 80) Тл (PbMo<sub>6</sub>S<sub>8</sub>) и (1 – 10) ГА/м<sup>2</sup> (у композиционных материалов на основе Nb<sub>3</sub>Sn и NbN<sub>0,75</sub>C<sub>0,15</sub>).

В конце 1986 - начале 1987 года произошел резкий скачок в повышении  $T_c$ . Менее, чем за год  $T_c$  была поднята на 77 К. Максимальные значения  $T_c$ ,  $H_{c2}(0\text{ K})$  и  $j_c(0\text{ K})$  новых ВТСП составили соответственно 100 К,

Таблица 1.

| Примеры сверхпроводников   | $T_{cm}, K$                                     |
|--|---|
| <b>ЭЛЕМЕНТЫ</b>  |   |
| Nb, Tc, Pb, V, $\alpha$ -La, Ta, $\alpha$ -Hg, $\beta$ -Sn,<br>In, Tl, Re, Al, Ga, Mo, Os, $\alpha$ -Zr, $\alpha$ -Ti  | 9,3<br>3,4                                      |
| <b>СП в условиях высокого давления:</b><br>$\beta$ -La ( $p \approx 20$ ГПа), S (p), Te (p), Si (p),<br>Se (p), Sb (p), Xe (p), P (p), Ge(p)   | 12,9<br>7,0                                     |
| <b>СП в тонкопленочном состоянии:</b><br>Be (250 Å), Si(100 Å), Ge (100 Å)   | 9,7   |
| <b>МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ СПЛАВЫ</b>  |   |
| Tc(Nb); Mo(Re); Tc(Ti); Tc(V); Tc(Mo);<br>Nb-Zr; Nb-Ti; Nb(Hf); Nb-V; Nb-Ta;<br>Nb-Mo; Ta-Ti; Pb(Sb); Pb(Bi); V-Ti   | 12,8<br>10,0<br>9,3                             |
| <b>ИНТЕРМЕТАЛЛИДЫ</b>  |   |
| <b>Стр.<sup>1</sup> A15:</b> Nb <sub>3</sub> X, X=Ge, Ga, Si, Sn,<br>Al, Au, Ir, Pt, Pb, In, Tl, Bi; Te, Rh, Os;<br>V <sub>3</sub> X, X=Si, Ga, In, Al; Ge, Sn, Os, Pb;<br>Ta <sub>3</sub> Pb, Ta <sub>3</sub> Au; Mo <sub>3</sub> X, X=Re, Os, Ga, Ir   | 23,2<br>18,2<br>17,1<br>17,0                    |
| <b>A12(x):</b> NbTc <sub>3</sub> ; MoRe <sub>6</sub> ; TiTc <sub>6</sub> ; NbRe <sub>4</sub>   | 12,9  |
| <b>D8<sub>b</sub>(<math>\sigma</math>):</b> Mo <sub>3</sub> Tc <sub>7</sub> ; Nb <sub>5</sub> Ir <sub>3</sub> ; W <sub>2</sub> Tc <sub>3</sub>   | 15,8  |
| <b>B1:</b> NbC <sub>0,75</sub> N <sub>0,25</sub> ; (Pd <sub>0,55</sub> Cu <sub>0,45</sub> )H <sub>0,8</sub> ; NbC;<br>AN, A= Nb, Zr, Hf, V; TaC; MoC; WC   | 18,0<br>17,3                                    |
| <b>C14:</b> TaV <sub>2</sub> ; ZrTc <sub>2</sub> ; ZrRe <sub>2</sub> ; LaOs <sub>2</sub> ; HfRe <sub>2</sub>   | 10,0  |
| <b>C15:</b> Hf(V,Nb) <sub>2</sub> ; HfV <sub>1,85</sub> Fe <sub>0,15</sub> ; HfV <sub>2</sub> ;<br>LaOs <sub>2</sub> ; ZrV <sub>2</sub> ; CaRh <sub>2</sub> ; SrIr <sub>2</sub> ; CsBi <sub>2</sub>  | 10,4<br>8,9                                     |
| <b>D5<sub>c</sub>:</b> (Y <sub>0,7</sub> Th <sub>0,3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>3,1</sub> ; Lu <sub>2</sub> C <sub>3</sub> ; Y <sub>2</sub> C <sub>2,7</sub> ;<br>La <sub>2</sub> C <sub>2,7</sub> ; V <sub>2</sub> C <sub>3</sub> ; Th <sub>2</sub> C <sub>3</sub>   | 17,0<br>11,0                                    |
| <b>C16:</b> RhZr <sub>2</sub> , IrZr <sub>2</sub> , CoZr <sub>2</sub> ; BMo <sub>2</sub> ; TlAu <sub>2</sub>   | 11,3  |
| <b>C40:</b> NbX <sub>2</sub> , TaX <sub>2</sub> , X=Ge, Si   | 16,0  |
| <b>B2:</b> PbLi; V <sub>53</sub> Ru <sub>40</sub> Rh <sub>7</sub> ; VRu; OsHf;<br>TiRu; OsTi; OsAl   | 7,2<br>1,5                                      |
| <b>A13:</b> Mo <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> C; Nb <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> N   | 11,2  |
| <b>C32:</b> MgB <sub>2</sub> ; (Mo <sub>1,7</sub> Zr <sub>0,3</sub> ) <sub>2</sub> B <sub>5</sub> ; MoB <sub>2,5</sub> ;<br>NbB <sub>2,5</sub> ; ThSi <sub>2</sub> ; VB <sub>2</sub>   | 39<br>6,4                                       |
| <b>LI<sub>2</sub>:</b> NbRu <sub>3</sub> ; InLa <sub>3</sub> ; TaLa <sub>3</sub> ; LaSn <sub>3</sub> ; AlLa <sub>3</sub>   | 15,0  |
| <b>Разные:</b> PuCoGa <sub>5</sub> ;<br>гекс. MoN; $\alpha$ -Mo <sub>2</sub> C; <b>E9<sub>3</sub>:</b> Zr <sub>3</sub> Rh;<br><b>LI<sub>0</sub>:</b> ReBe <sub>22</sub> ; <b>A3<sub>3</sub>:</b> Pb <sub>2</sub> Bi; <b>Bf:</b> NbB;<br><b>DO<sub>c</sub>:</b> Mo <sub>3</sub> P; <b>C1:</b> PbMg <sub>2</sub> ; <b>B31:</b> GeIr;<br><b>D8<sub>8</sub>:</b> Pb <sub>3</sub> Zr <sub>5</sub> ; <b>B8<sub>1</sub>:</b> BiNi; <b>DO<sub>20</sub>:</b> CoLa <sub>3</sub> ;<br><b>Cc:</b> Ge <sub>2</sub> Y; <b>B20:</b> AuBe; <b>D1<sub>c</sub>:</b> AuSn <sub>4</sub> ;<br><b>D2<sub>d</sub>:</b> Au <sub>5</sub> Ba | 18,5<br>14,8<br>9,6<br>7,0<br>4,6<br>3,8<br>0,7 |

**Сверхпроводящие вещества**

| Примеры сверхпроводников  | $T_{cm}, K$                              |
|---|--|
| <b>ДВОЙНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ</b>   |  |
| <b>C7:</b> NbSe <sub>2</sub> , NbS <sub>2</sub> , TaS <sub>2</sub> , NbTe <sub>2</sub> , TaSe <sub>2</sub>  | 7,4                                      |
| <b>D7<sub>3</sub>:</b> Pr <sub>3</sub> X <sub>4</sub> , La <sub>3</sub> X <sub>4</sub> , X= Se, S; Te,<br>Zr <sub>3</sub> S <sub>4</sub> , Pb <sub>3</sub> Te <sub>4</sub>  | 19,0<br>7,8                              |
| ZrTe <sub>3</sub> , TaSe <sub>3</sub> , NbSe <sub>3</sub>   | 3,0                                      |
| <b>B1:</b> InTe, SnTe, GeTe, PbSe, PbS  | 3,5                                      |
| <b>Интеркалитр. соед. графита:</b><br>$\alpha$ CsBi <sub>0,5</sub> C <sub>4</sub> , KTi <sub>1,5</sub> C <sub>4</sub> ; KHgC <sub>8</sub> , K <sub>x</sub> C <sub>8</sub> ,   | 4,1                                      |
| <b>ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ И ПОЛИМЕРЫ</b>   |  |
| <b>Соли Бечгарда:</b> (TMTSF) <sub>2</sub> X, X=<br>FSO <sub>3</sub> (p), ClO <sub>4</sub> , PF <sub>6</sub> (p), AsF <sub>6</sub> (p),<br>TaF <sub>6</sub> (p); ReO <sub>4</sub> (p), SbF <sub>6</sub> (p), $p \sim 1$ ГПа   | 2,1<br>1,4                               |
| <b>ET<sub>2</sub>X,</b> X=[CuN(CN) <sub>2</sub> ]Z (Z=Cl (p), Br),<br>Cu(NCS <sub>2</sub> ), I <sub>3</sub> , AuI <sub>2</sub> , IBr <sub>2</sub>   | 12,8<br>10,4                             |
| $\alpha$ -TTF[Pd(dmit) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> ( $p \sim 2$ ГПа)  | 6,0                                      |
| (DNET) <sub>2</sub> X, X=AuY <sub>2</sub> (Y=Br (p), Cl);<br>Au(CN) <sub>2</sub> (p), IBr <sub>2</sub> , AuI <sub>2</sub> (p), I <sub>3</sub>   | 1,0<br>0,8                               |
| (MDT-TTF) <sub>2</sub> AuI <sub>2</sub>   | 3,5                                      |
| <b>Фуллерены:</b> M <sub>3</sub> C <sub>60</sub> , M= Cs, Rb, K;<br>RbTiC <sub>40</sub> , CsRb <sub>2</sub> C <sub>60</sub>   | 30<br>43                                 |
| (SN) <sub>n</sub>   | 0,3                                      |
| <b>ТРОЙНЫЕ И ЧЕТВЕРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ</b>   |  |
| <b>Халькогениды</b>   |  |
| <b>Интеркалитр. слоистые соед.:</b><br>A <sub>x</sub> MX <sub>2</sub> , A=K, Rb, Cs, Sr, Li, Na, Fe;<br>M=Mo, W, Ta, Nb, X= S, Se, $x \sim 0,3$ ;<br>A <sub>x</sub> (NH <sub>3</sub> ) <sub>y</sub> MoS <sub>2</sub> ; A=Ca, Ba, Yb, Sr;<br>TaS <sub>2</sub> ·(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N) <sub>6/13</sub> ; TaS <sub>2</sub> ·[Cr(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>x</sub> ;<br>Li <sub>0,1-0,3</sub> Ti <sub>1,1</sub> S <sub>2</sub>   | 6,0<br>5,7<br>3,7<br>13,7                |
| <b>Фазы Шевреля:</b> A <sub>x</sub> Mo <sub>6</sub> X <sub>8</sub> , $0 \leq x \leq 4$ ,<br>A= Pb, Sn, La, Cu, Yb, Pr, Ag, Dy,<br>Er, Tb, Ho, Gd, Na; X = S, Se,<br>Mo <sub>6</sub> S <sub>6</sub> Br <sub>2</sub> , Mo <sub>6</sub> S <sub>6</sub> I <sub>2</sub> , Mo <sub>6</sub> S <sub>8</sub> , Mo <sub>6</sub> Se <sub>8</sub> ,<br>Mo <sub>6</sub> S <sub>7</sub> I, Mo <sub>4</sub> Re <sub>2</sub> Te <sub>8</sub> ; Mo <sub>6</sub> Te <sub>6</sub> I <sub>2</sub> ;<br>In[Mo <sub>6</sub> Se <sub>8</sub> ][Mo <sub>9</sub> Se <sub>11</sub> ];<br>In <sub>2,9</sub> [Mo <sub>6</sub> S <sub>8</sub> ][Mo <sub>9</sub> S <sub>11</sub> ]; TiMo <sub>6/2</sub> Se <sub>6/2</sub> | 15,2<br>2,2<br>14,0<br>7,6<br>5,3<br>4,2 |
| <b>Стр. шпинели:</b> CuRh <sub>2</sub> X <sub>4</sub> , X=S, Se,<br>CuV <sub>2</sub> S <sub>4</sub>   | 5,8<br>4,5                               |
| PbNbS <sub>3</sub> , PbTaS <sub>3</sub>   | 3,1                                      |

| Продолжение  |                   |
|--|-------------------|
| Примеры сверхпроводников   | $T_{cm}$ , К      |
| <b>ОКСИДЫ</b>  |                   |
| <b>Стр шпинели:</b> $Li_xTi_{3-x}O_4$ , $x \sim 1,0$   | 13,7              |
| <b>W(Мо,Re,V)-бронзы:</b> $M_{0,5}WO_3$ ,<br>M=Rb, K, Sr, Ca, Na; $Cs_{0,3}MoO_3$ ;<br>$Li_{0,9}Mo_6O_{17}$                            | 7,2<br>2          |
| <b>Ниобаты:</b> $Li_xNbO_2$ , $x \sim 0,45$ ;<br>$(Sr_{1-x}R_x)Nb_2O_{6-y}$ ; R=Nd,La,Pr,Ce, $x \sim 0,1$ ;<br>$Ba_xNbO_{2-\square}$   | 5,5<br>12<br>20   |
| <b>Стр. пироклора:</b> $MOs_2O_6$ , M=K, Rb  | 9,5               |
| <b>Стр. перовскита:</b> $SrTiO_{3-x}$ ;<br>$Ba(Pb_{1-x}M_x)O_3$ , M=Bi, Sb; $x=0,25$ ;<br>$(M_{1-x}K_x)BiO_3$ , M=Ba, Sr, $x \sim 0,4$ | 0,3<br>13,4<br>30 |
| $Na_xCoO_2 \cdot nH_2O$ , $x \sim 0,35$ , $y \sim 1,3$   | 4,3               |
| <b>Слоистые перовскитоподобные ВТСП купраты, рутенаты, рутунокупраты</b>   |                   |
| $RBa_2Cu_3O_y$ , R=Y, PЗЭ, $y=7,0$   | 96                |
| $RBa_2Cu_4O_y$ ; $R_2Ba_4Cu_7O_y$  | 83; 65            |
| $La_{2-x}M_xCuO_y$ , M=Sr, Ba, Ca, $x \sim 0,15$<br>(1RS·1P*); $La_{2-x-y}R_xSr_yCuO_z$ , R=Sm, Eu                                     | 40<br>37          |
| $La_{2-x}Sr_xCaCu_2O_y$ , $x \sim 0,4$ (1RS·2P)  | 60                |
| $R_{2-x}Ce_xCuO_y$ , R=Pr, Nd, Sm, Eu, $x \sim 0,15$ ;<br>$Na_2CuO_{4-x}F_x$ (1F·1P); $R_{2-x}Th_xCuO_y$                               | 25<br>27          |
| $(R_{1-x}Ce_x)_2(Ba_{1-z}R_z)_2Cu_3O_y$ , R=Nd, Sm, Eu, $x \sim y \sim 0,33$ , (1F·3P);  | 40                |
| $Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_y$ , $n=1 \div 3$ (3RS·nP)  | 110               |
| $Bi_2(R_xCa_{3-x})Cu_2O_y$ , R=Pr, Nd, Sm, $x \sim 0,3$  | 60                |
| $MBa_2Ca_{n-1}Cu_nO_y$ , M=Hg, Tl (2RS·nP),<br>Hg-1223, $p=35$ ГПа   | 135<br>164        |
| $Tl_2M_2Ca_{n-1}Cu_nO_y$ , M=Ba, Sr (3RS·nP)   | 125               |
| $M_2Sr_2(R_{1-x}Ce_x)_2Cu_2O_y$ , M=Bi, Tl, R= Sm, Eu, Gd, $x \sim 0,15$ (3RS·P·F·P)   | 25                |
| $nBi_2Sr_2CuO_6 \cdot mSr_2CuO_2CO_3$ , $n=m=1$ ;<br>$n=1$ , $m=2$ (оксикарбонаты)   | 30<br>40          |
| $Pb_2Sr_2(Ca, Y)Cu_3O_y$ (RS·2P·RS·P)  | 80                |
| $Pb_2(Sr_{1-x}La_x)_2Cu_2O_y$ (P·RS·P·RS)  | 30                |
| $Sr_2RuO_4$  | 1,5               |
| $RuSr_2RCu_2O_y$ , R=Gd, Eu, Sm, Y   | 45                |
| $RuSr_2(R_{1+x}Ce_{1-x})Cu_2O_y$ , $x \sim 0,4$ , R=Gd, Eu   | 42                |
| $(Sr_{1-x}R_x)CuO_2$ , R=La, Nd, $x \sim 0,1$ ;<br>$(Ca_{1-x}Sr_x)_{1-u}CuO_{2-z}$ , $x \sim 0,1$                                      | 43<br>110         |
| $M1M2_2(Y, Ca)_{n-1}Cu_nO_y$ , M1=Au, Ga, (Pb, Cu), M2=Sr, Ba, $n=2$   | 84                |
| $CuBa_2Ca_{n-1}Cu_nO_y$ , $n=2, 3, 4$  | 117               |

| таблицы 1.1   |  |
|---|--|
| Примеры сверхпроводников  | $T_{cm}$ , К                             |
| <b>РАЗНООБРАЗНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ</b>   |  |
| <b>Бориды:</b> $RRh_4B_4$ , R=Lu, Y, Tm, Er, Nd;<br>$RRuB_2$ , R=Lu, Y, $ROsB_2$ , R=Lu, Y, Sc;<br>$ROs_3B_2$ , R= Y, Lu, La, Th;<br>$LaRh_3B_2$ ; $ThIr_3B_2$ , $ThRu_3B_2$ ;<br>$YTB_4$ , T=Os, Ru;<br>$M_{2/3}Pt_3B_2$ , M= Ba, Sr, Ca | 11,7<br>10,0<br>6,0<br>2,8<br>1,4<br>5,6 |
| <b>Силициды:</b> $Sc_5T_4Si_{10}$ , T= Rh, Ir, Co;<br>$RRu_2Si_2$ , R= La, Th, Y, U; $LaRhSi_2$ ;<br>$R_2Fe_3Si_5$ , R= Lu, Sc, Y;<br>$Y_2Fe_3Si_5$ ; $LaT_3Si_2$ , T= Ru, Rh;<br>$LaTSi$ , T=Rh, Ir; $TaReSi$ , $TaPtSi$                 | 9,0<br>7,6<br>6,1<br>5,0<br>4,4          |
| <b>Германиды:</b> $Y_5T_4Ge_{10}$ , T=Os, Ir,<br>$R_3Os_4Ge_{13}$ , $R_3Ru_4Ge_{13}$ , R=Lu, Y;<br>$TlIrGe$ , T=Hf, Zr; $MRhGe_2$ , M=Zr, Hf;<br>$LaT_2Ge_2$ , T=Pd, Pt   | 8,8<br>3,9<br>5,0<br>1,1                 |
| <b>Станиды:</b> $MT_xSn_y$ , M=Ca, Yb, Sc,<br>Sr, Lu, Y, La; T=Rh, Ir, Co, Ru;<br>$x \approx 1,2$ ; $y \approx 4,5$ ;<br>$RPd_2Sn$ , R=Y, Tm, Yb, Lu, Er  | 8,7<br>5,0                               |
| <b>Фосфиды, арсениды:</b><br>$MRuP$ , M=Zr, Hf, Ti; NbSP;<br>$MOsP$ , M= Zr, Hf;<br>$LaRu_4P_{12}$ , $LaFe_4P_{12}$   | 13,0<br>7,4<br>7,1                       |
| <b>СП тяж. фермионов:</b> $CeRu_2$ ,<br>$U_6Fe$ , $URu_2Si_2$ , $UB_{13}$ , $UPt_3$ , $CeCu_6$ ,<br>$CeCu_2Si_2$ , $CePb_3$   | 6,0<br>3,9<br>0,5                        |
| $Hg_{3-\delta}AsF_6$ ( $p=10$ кбар)   | 0,3                                      |
| <b>Борокарбиды:</b> $RNi_2B_2C$ , R=Lu,<br>Sc, Y, Tm, Er, Ho, Th, Dy;<br>$RPd_2B_2C$ , R=Y, Lu, Er, Dy, Ho;<br>$RPt_2B_2C$ , R=Y, La, Th, Pr;<br>$Mo_2BC$ ; $RB_2C_2$ , R=Yb, Y, Lu, Mo   | 16,6<br>15,6<br>23,0<br>10,0<br>7,5      |
| <b>Боронитриды:</b> $La_3Ni_2B_2N_3$ , $Nb_2BN$   | 13                                       |
| $MgCNi_3$   | 8,0                                      |
| $\beta-TNCl$ , T=Hf, Zr; $Li_xHfNCl$ , $x \sim 0,1-0,7$   | 25,5                                     |
| $La_2C_2X_2$ , X=Br, I  | 7,0                                      |
| Стр. – структура, (p) – СП в условиях высокого давления; nRS·mP·kF – схема чередования слоев в структуре ВТСП фаз,  |  |

~200 Тл и  $10^{11}$  А/м<sup>2</sup> (керамика и пленки фазы  $YBa_2Cu_3O_7$ ). Новые ВТСП относятся к группе металлооксидных Cu-содержащих соединений (купратов) с перовскитоподобной структурой. Скорость увеличения  $T_c$  в этой группе СП существенно выше, чем в других группах (см. рис. 5).

### 1.3. Технические сверхпроводники

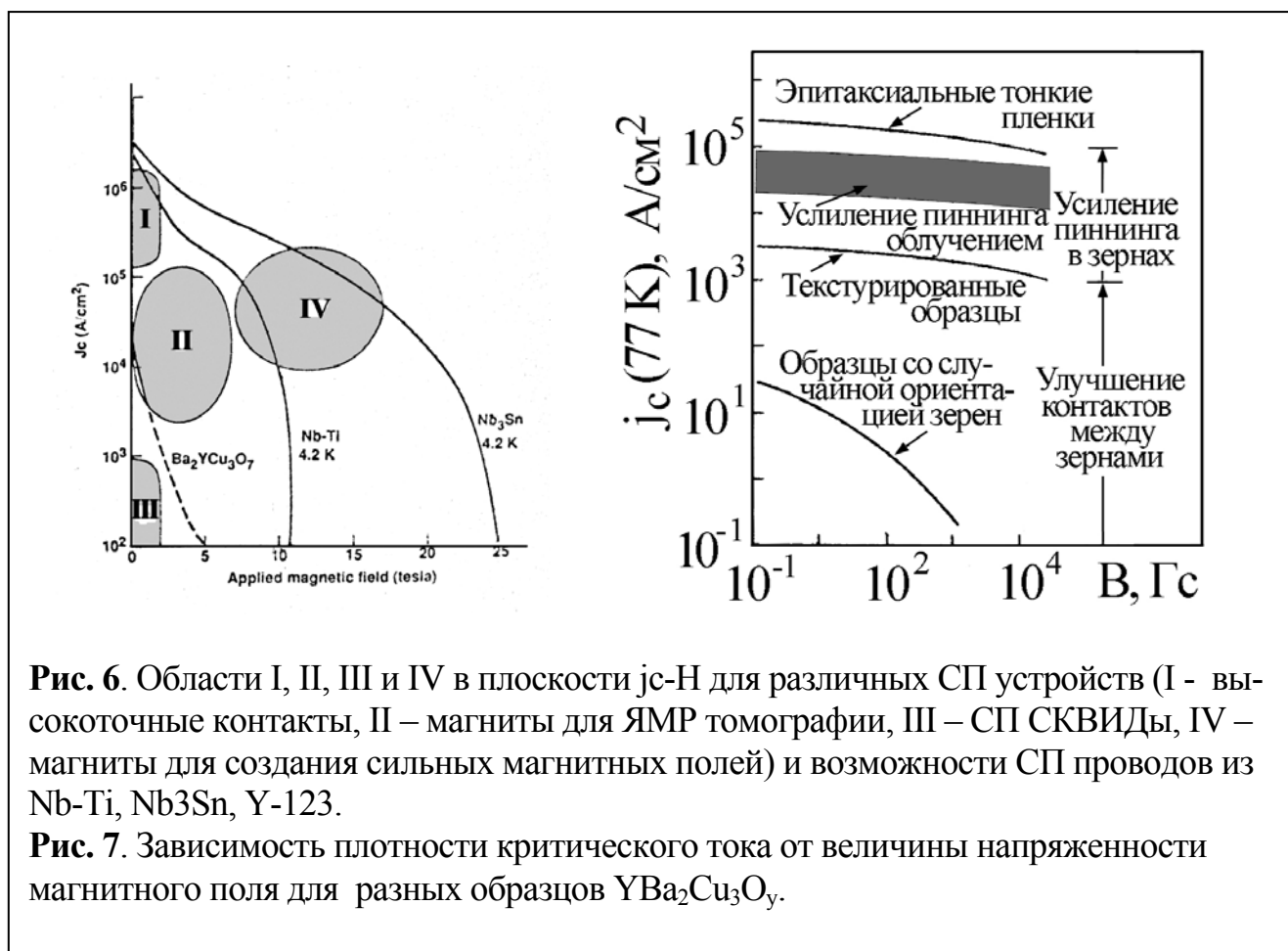
**Технические сверхпроводники, требования к ним.** СП материалы, которые могут использоваться для создания СП технических устройств электроники и сильноточной техники, называют *техническими СП*. Такие материалы должны удовлетворять определенным *эксплуатационным, технологическим* и *экономическим* требованиям [9 - 10].

**Эксплуатационные требования к техническим СП.** В зависимости от конкретного применения СП материал должен иметь подходящий набор физических характеристик - высокие критические параметры  $T_c$ ,  $j_c$ ,  $H_{c2}$ , определенные механические свойства, высокую коррозионную стойкость, быть устойчивыми к циклическим изменениям температуры и напряжений, устойчивыми к радиоактивному воздействию и т.д. К техническим СП предъявляют высокие требования по стабильности СП характеристик, химической и структурной однородности.

Одним из важнейших параметров СП материала является его  $T_c$ . Все известные до 1986 года СП материалы имели  $T_c$ , не превышающую 23,2 К (низкотемпературные сверхпроводники - НТСП), из них практический интерес могут представлять СП вещества с  $T_c$ , превышающей температуру кипения жидкого гелия (4,2 К), который используется в качестве хладагента для поддержания рабочей температуры НТСП материала. Выявленные после 1986 года СП купраты с  $T_c > 77$  К [8, 10, 11] (высокотемпературные сверхпроводники - ВТСП), могут работать в жидком азоте, который значительно дешевле жидкого гелия, что существенно удешевляет их использование. Значительное дальнейшее удешевление и повышение эффективности работы может произойти с открытием веществ, сверхпроводящих при комнатной температуре (комнатно-температурные сверхпроводники - КТСП).

**Слаботочные и сильноточные СП материалы.** В зависимости от требований к токонесущей способности СП материалы делят на *слаботочные* ( $j_c < 10^3$  А/см<sup>2</sup>) и *сильноточные* ( $j_c > 10^4$  А/см<sup>2</sup>), последние делятся, в свою очередь, на группы, пригодные для работы в слабых, средних и сильных магнитных полях. Требуемые  $j_c$ - $H$ -области для разных групп СП материалов - слаботочных (I), сильноточных с невысокими (II), средними (III) и высокими (IV) значениями критического магнитного поля, а также возможности существующих СП материалов показаны на рис. 6 и 7.

Слаботочные СП материалы применяются, в основном, в качестве



активных элементов СП электроники (в детекторах излучения, в элементах вычислительной техники, в слаботочной технике измерений). В качестве таких материалов используются обычно сверхпроводники в тонкопленочном исполнении (Nb, Pb, Nb(N,C) и др.).

Сильноточные СП материалы, относящиеся к группе II, используются для передачи и преобразования электроэнергии, а также в мощных СП переключателях; сильноточные СП материалы, относящиеся к группам III и IV, используются для изготовления СП обмоток магнитов разной мощности.

**Технологичность СП материалов.** Материал называют технологичным, если он полностью удовлетворяет эксплуатационным требованиям и может быть изготовлен с применением наиболее прогрессивных и экономически целесообразных процессов.

При изготовлении материала используются современные способы получения, методы анализа и определения свойств.

Большинство известных СП соединений образуются по перитектическим реакциям. Из-за большой хрупкости, термодинамической нестабильности, высокой химической активности СП соединений необходимо при-

бегать к диффузионным, химическим, электролитическим и другим способам синтеза. Необходимость электроизоляции и уменьшения потерь по переменному току требует параллельного присоединения обычного проводника с малым электрическим сопротивлением.

**Размеры и конфигурации СП материалов.** Для разных применений СП материалы должны иметь разные размеры и конфигурации - тонкие (для ИК датчиков, СКВИДов, переключателей на Джозефсоновских связях) и толстые (переключатели токовых цепей) пленки, массивные материалы ограниченных размеров (для магнитных подшипников, микроволновых экранов, сильноточных переключателей), длинномерные провода и ленты (для обмоток соленоидов, моторов и генераторов, силовых трансформаторов, линий передачи электроэнергии). СП материалы, используемые, например, для изготовления сильноточных переключателей, магнитных подшипников, экранов, обмоток СП соленоидов, имеют вид блоков, стержней, толстых пластин, цилиндров, гибких лент и проводов соответственно. Для их изготовления используются самые разные технологические приемы. Так, при формовании массивных СП образцов могут использоваться штампование, прессование, экструзия, ударное компактирование, горячее прессование и др. методы. Особые трудности имеются в получении длинномерных гибких СП проводов и/или лент из интерметаллидов, фаз Шевреля, СП оксидов, вызванные хрупкостью этих СП веществ.

**СП, имеющие техническое значение, и их критические характеристики.** Казалось бы, из огромного числа синтезированных и изученных СП можно легко выбрать подходящие для создания лабораторных соленоидов, магнитных систем для токамаков, МГД-генераторов, линий электропередачи и т.д. Однако это далеко не так. В подавляющем большинстве СП вещества не удовлетворяют требованиям, предъявляемым к техническим материалам по их эксплуатационным характеристикам (в основном, по величинам критических параметров и механическим свойствам), а также по технологическим и экономическим требованиям. В частности, для большинства из них  $T_c < 4,2$  К, а СП материалы с высокими критическими параметрами, как правило, нетехнологичны и изготовление из них гибких СП проводов, лент или труб большой длины представляет собой сложную, трудно решаемую задачу.

Круг СП веществ, представляющих практический интерес для сильноточных СП устройств, невелик и эти вещества можно представить в виде сравнительно короткой таблицы (табл. 2), только для некоторых из них освоено промышленное производство - Nb-Ti(Zr), Nb<sub>3</sub>Sn, V<sub>3</sub>Ga. Из них наиболее продвинутыми и широко используемыми являются Nb-Ti(Zr) сплавы и интерметаллическое соединение Nb<sub>3</sub>Sn. Остальные потенциально перспективные СП вещества пока остаются менее востребованными. На НТСП достигнуты следующие значения -  $T_c=23,2$  К,  $H_{c2}=(60-70)$  Тл,  $j_c=(1-10) \cdot 10^6$  А/см<sup>2</sup>

В плане практического использования наибольший интерес представляют следующие СП: Nb, V, соединения со структурами A15 ( $Nb_3X$ ,  $X = Ge, Sn, Al, V_3Ga$ ), B1 ( $NbN, Nb(C,N)$ ), фазы Шевреля ( $AMo_6S_8$ ,  $A = Pb, Sn$ ), новые ВТСП купраты. Так из композиционных материалов на основе  $Nb_3Sn$  и  $V_3Ga$  осуществлены коммерческие конструкции магнитов, создающие магнитные поля напряженностью до 20 Тл. Большие надежды возлагаются на использование новых ВТСП материалов.

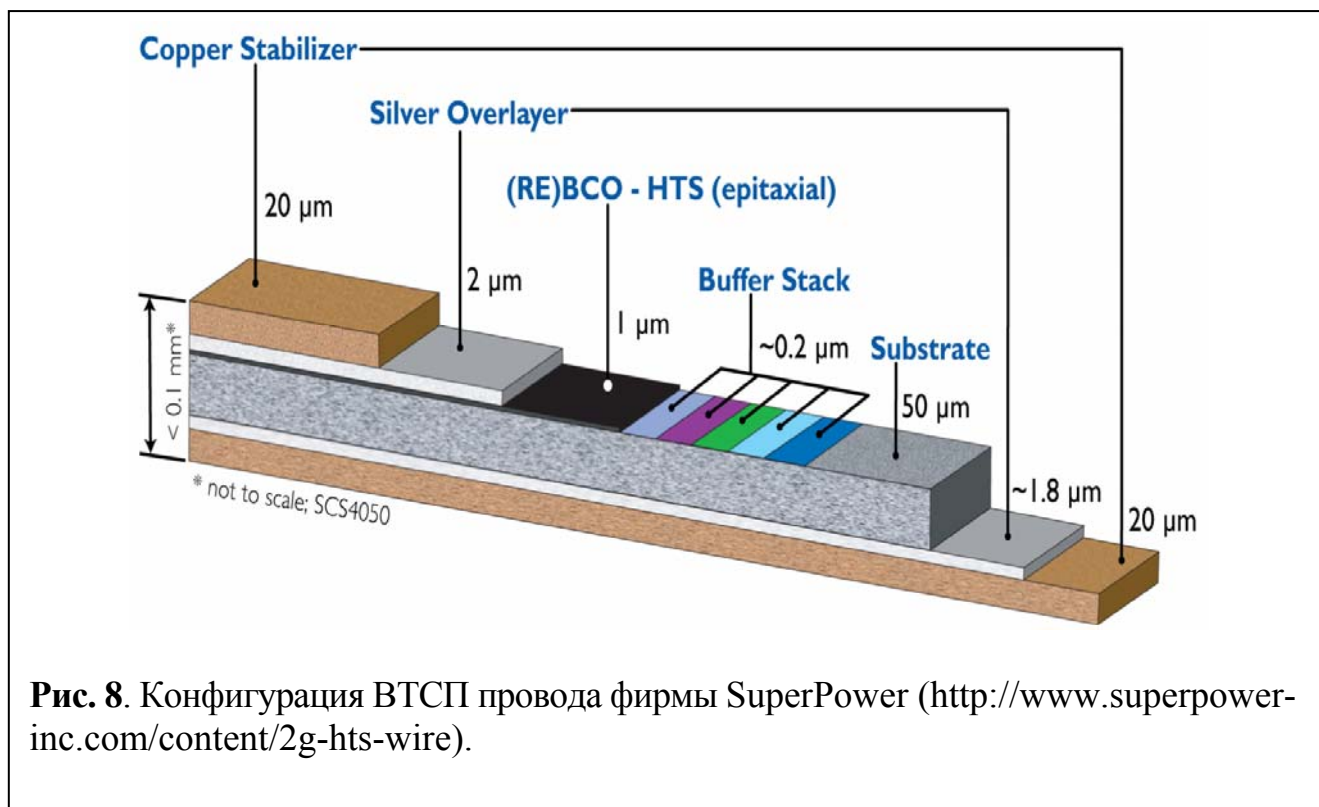
| СП вещество | $T_c$ , К | $H_{c2}(4,2 K)$ , Тл | СП вещество             | $T_c$ , К | $H_{c2}(4,2 K)$ , Тл |
|-------------|-----------|----------------------|-------------------------|-----------|----------------------|
| Hg,Pb,Sn    |           | ~0,03                | Mo-Re                   | 10,0      | 25                   |
| Pb          | 7,2       | 0,1                  | $V_2(Hf_{0,5}Zr_{0,5})$ |           |                      |
| V           | 5,5       | 0,3                  | $Nb_3Sn$                | 17-18     | 22-25                |
| Nb          | 9,3       | 0,7                  | $V_3Ga$                 | 15        | 24                   |
| d-NbN       | 17,3      | 25,0                 | $V_3Si$                 | 17        | 23                   |
| $Nb(N,C)$   | 17,9      | 15,8 (0 К)           | $Nb_3Al$                | 17-18     | 29-32                |
| Pb-Bi       | 8,8       | 1,9 (4,2 К)          | $Nb_3(Al,Ge)$           | 21        | 41                   |
| Nb-Ti       | 9-11      | 7-9                  | $Nb_3Ga$                | 20        | 34                   |
| Nb-Zr       | 8-10      | 9-13                 | $Nb_3Ge$                | 21-24,3   | 37                   |
| Nb-Ti-Zr    | 8-11      | 7-13                 | $MgB_2$                 | 40        |                      |

Темпы поисковых и фундаментальных исследований новых ВТСП в настоящее время очень высоки, и есть все основания надеяться на дальнейший прогресс в этой области в ближайшем будущем. Наряду с проблемой превышения рекордного  $T_c$ , важной научно-технической задачей является также повышение  $T_c$  каждого подкласса СП. Это позволит лучше понять механизм сверхпроводимости и эффективно использовать возможности каждого класса СП. Кроме того, выявление каждого нового СП, даже не обладающего рекордными критическими параметрами, дает дополнительный ключ к пониманию, по-новому освещая связь состав–структура–свойства. В особой степени это относится к новым СП, не принадлежащим к известным СП-структурным семействам. Примеры СП, относящихся к различным группам, и некоторые их характеристики приведены в таблице 2.

#### 1.4. Композиционные СП материалы

Из-за механической и термомагнитной нестабильностей использование СП проводов, изготовленных непосредственно только из чистых СП веществ, крайне неэффективно. Поэтому СП провода и ленты изготавливаются в виде достаточно сложных композитов [9, 10]. При этом достигается электрическая и тепловая защита, минимизация потерь энергии из-за движения магнитных вихрей, уменьшение потерь переменного тока, меха-





**Рис. 8.** Конфигурация ВТСП провода фирмы SuperPower (<http://www.superpower-inc.com/content/2g-hts-wire>).

ническая защита хрупких СП от сил Лоренца и напряжений в процессе эксплуатации, защита от окружающей среды.

**Механическая стабильность.** Общим серьезным недостатком всех СП веществ с  $H_{c2} > 15$  Тл (интерметаллидов, фаз Шевреля, СП оксидов) является их хрупкость, что существенно затрудняет изготовление из них длинномерных гибких проводов. Для этих веществ величина разрушающей деформации  $\epsilon_{irr}$  не превышает 0,05 и при наматывании соленоидов или при их эксплуатации могут образовываться трещины, существенно понижающие  $j_c$ . Поэтому для технических применений необходимо упрочнение проводов, что достигается формированием композитных многожильных проводов или лент, состоящих из СП и нормального металла. Было найдено, что существенный эффект усиления достигается при уменьшении размера жил до нескольких микрон. При приближении диаметра СП жил из  $Nb_3Sn$  до 1 мкм  $\epsilon_{irr}$  достигает (0,6-0,8). С другой стороны показано, что провода с жилами диаметром большим 10 мкм более чувствительны к образованию трещин и, следовательно, деградации  $j_c$ . Аналогичные результаты получены также для фаз Шевреля, СП оксидов. Для Bi-2223 одножильной ленты с толщиной СП слоя 20-30 мкм трещины начинают образовываться при деформациях  $\sim 0,2$ , для многожильной ленты с толщиной жил  $< 5$  мкм параметр  $\epsilon_{irr} > 1$ . Таким образом, развитие СП проводов лент направлено на создание многожильных композитов с уменьшенным диамет-

ром СП жил.

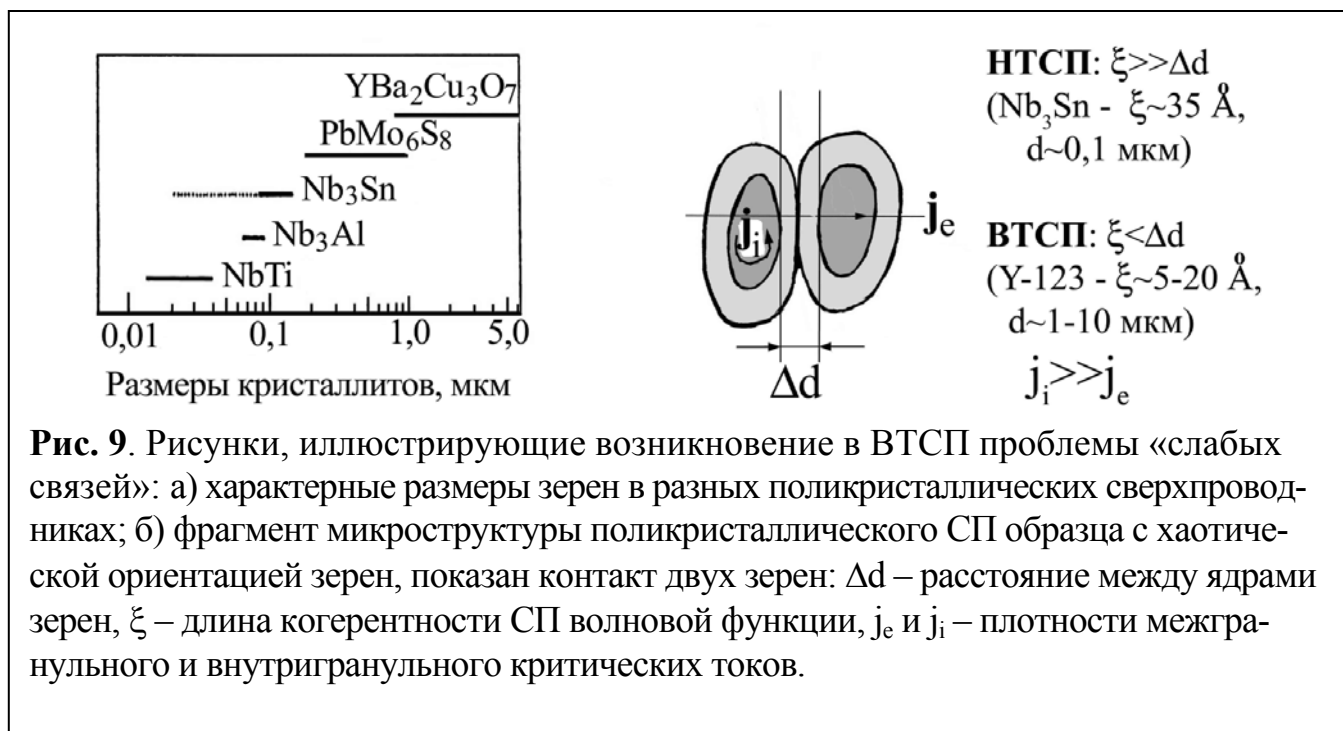
**Криогенная стабильность.** Локальные изменения магнитного поля могут вызывать появление нормальных зон в СП, которые из-за выделения джоулевой теплоты повышают температуру соседних зон, переводя их в нормальное состояние. В результате вся магнитная система может резко перейти в нормальное состояние. Многожильная конфигурация композитных СП проводов предохраняет от таких термомагнитных нестабильностей. В них выделяемое локально тепло быстро передается окружающей матрице, имеющей высокие электрическую и термическую проводимости. Эффективность стабилизации повышается с уменьшением диаметра СП жил.

Производство многожильных проводов на основе  $Nb_3Sn$  в настоящее время достигло очень высокого технологического уровня, с непрерывным получением многожильных композитов. При получении проводов на основе СП сульфидов и оксидов используются менее эффективные методы порошковой металлургии. На рис. 8 приведена конфигурация ВТСП провода, выпускаемого фирмой SuperPower (США).

### **1.5. Возможности практического использования ВТСП, проблема «слабых связей» в ВТСП и пути ее решения**

Большой интерес к ВТСП связан с принципиальными возможностями их практического использования в будущем для передачи энергии без потерь, для создания квантовых генераторов большой мощности. Они могут найти применение в СП электронике и вычислительной технике (передача электроэнергии без потерь, СП элементы памяти для ЭВМ). Открываются большие возможности их использования на транспорте (высокоскоростные поезда на магнитной подушке) и в медицине (СП магнитные системы в томографии).

Известные к настоящему времени соединения, проявляющие ВТСП, относятся к классу металлооксидов, т. е. являются сложными оксидами с металлическим характером проводимости при  $T > T_c$ . Поликристаллические образцы таких металлооксидов имеют характерную гранулярную микроструктуру с размерами гранул от 1 до 100 мкм, что оказывает существенное влияние на их СП и другие свойства. Протяженность межгранулярных контактов в ВТСП образцах, в отличие от низкотемпературных сверхпроводников (НТСП), превышает характерные для данных ВТСП фаз значения длин когерентности СП волновых функций ( $\Delta d > \xi \sim 10 \text{ \AA}$ ) (рис. 9). Поэтому между гранулами возникают так называемые «слабые связи», существенно понижающие токонесущую способность поликристаллических образцов в СП состоянии [8,10]. Несмотря на то, что внутри отдельных гранул  $j_c$  достигает высоких значений, для всего образца в целом  $j_c(77 \text{ K})$  не превышает  $\sim 100 \text{ A/cm}^2$ , что существенно ограничивает возможности их практического применения.



**Рис. 9.** Рисунки, иллюстрирующие возникновение в ВТСП проблемы «слабых связей»: а) характерные размеры зерен в разных поликристаллических сверхпроводниках; б) фрагмент микроструктуры поликристаллического СП образца с хаотической ориентацией зерен, показан контакт двух зерен:  $\Delta d$  – расстояние между ядрами зерен,  $\xi$  – длина когерентности СП волновой функции,  $j_e$  и  $j_i$  – плотности межгранульного и внутригранульного критических токов.

В частности, это относится к ВТСП образцам, полученным по керамической технологии, которая является наиболее простым и доступным способом получения ВТСП фаз.

Таким образом, получение ВТСП материалов, помимо проблем хрупкости образцов и усиления пиннинга в зернах, которые стояли и решались раньше и для НТСП, существенно усложняется неблагоприятным соотношением между длиной когерентности и характерными размерами межгранульных границ и появлением проблемы слабых связей.

Указанные и некоторые другие недостатки, присущие поликристаллическим ВТСП-образцам, проявляются в меньшей степени или отсутствуют на текстурированных образцах, в которых Си-О-плоскости разных гранул (кристаллитов) ориентированы не хаотично, а параллельно друг другу. Поэтому решение проблемы слабых связей в ВТСП материалах развивается в направлении разработок технологий получения текстурированных ВТСП образцов. Выполнено множество работ в этом направлении, разработаны различные методы изготовления текстурированных ВТСП материалов с высокой токонесящей способностью. Методы, показавшие лучшие результаты и являющиеся наиболее перспективными для получения текстурированных ВТСП материалов с высокой  $j_c$ , можно разделить на следующие три группы:

1) методы, в которых осуществляется деформация ВТСП порошка в металлической оболочке (Ag) с последующей термообработкой (oxide powder in tube - ОПИТ-метод);

2) методы нанесения различными способами покрытий на поверхно-

сти гибких металлических проводов или лент (плазменное распыление, CVD, погружение в жидкую суспензию ВТСП порошка и т. д.);

3) методы направленной кристаллизации из расплавов в температурном градиенте. Различаются две разновидности расплавных методов: одна - с полным плавлением и другая разновидность - с частичным плавлением (методы MTG - melt textured growth, MPMG - melt powder melt growth, QMG - quench and melt growth). Первая разновидность дает лучшие результаты для фазы Bi-2212, другая - для Y-123. Одним из эффективных способов получения высоко-текстурированных ВТСП-образцов методом направленной кристаллизации с полным плавлением является метод зонной плавки. Из-за предпочтительного роста кристаллов в направлении, лежащем в *a-b*-плоскости (по сравнению с направлением вдоль оси *c*), при зонной плавке в условиях высокого температурного градиента происходит ориентированный рост кристаллитов и формируется осевая текстура с осью текстуры, направленной вдоль оси роста.

Улучшение контактов между зернами при их упорядоченной пространственной ориентации позволяет поднять плотность критического тока при 77 К образцов ВТСП фазы Y-123 до  $5 \cdot 10^4$  А/см<sup>2</sup> и существенно повысить ее стойкость к действию внешнего магнитного поля (рис. 7). Дальнейшего повышения величины  $j_c$  на ~2 порядка можно добиться усилением пиннинга в зернах, в частности, при облучении образцов определенной дозой радиации.

## **2. Лабораторная работа: намагничивание колец из сверхпроводника**

### **2.1. Цель работы**

Одним из важнейших применений СП является создание СП магнитных систем, позволяющих создавать высокие магнитные поля, а также поля сложных конфигураций. Как известно замкнутый СП контур позволяет поддерживать созданное магнитное поле без внешнего источника питания. Поэтому важной характеристикой СП кольца является его способность захватывать магнитный поток.

Целью настоящей лабораторной работы является изучение методов намагничивания сверхпроводящих колец и контроля пространственного распределения создаваемого кольцом магнитного поля.

### **2.2. Указания по подготовке к выполнению лабораторной работы и ее выполнению**

При подготовке к выполнению лабораторной работы студенты должны изучить ее содержание по настоящему пособию, повторить соответствующий теоретический материал с использованием рекомендуемой литературы, ознакомиться с назначением используемых приборов и оборудования, порядком

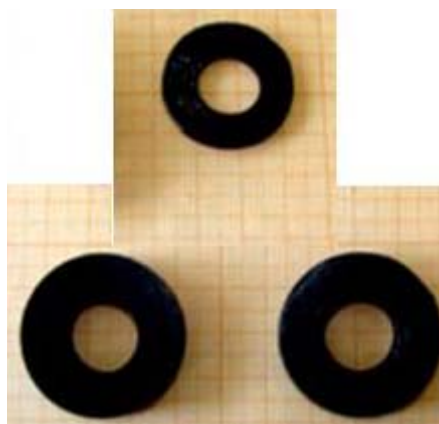
выполнения работы и оформлением результатов, ответить на контрольные вопросы, привлекая дополнительную учебную литературу.

Студенты допускаются к выполнению работы после собеседования с преподавателем, который устанавливает необходимый уровень знаний по теоретической и экспериментальной частям работы. Работа проводится в присутствии преподавателя в лаборатории на стационарной установке, находящейся в рабочем состоянии.

При выполнении работы нужно принять все меры, обеспечивающие безопасность работы и защиту от воздействия вредных факторов. Студенты обязательно должны изучить правила по технике безопасности. В частности, перед началом выполнения работы они должны ознакомиться с учебно-производственными инструкциями на рабочих местах лаборатории, составленными с учетом работы конкретного оборудования, строго соблюдать их в процессе выполнения работы.

Студентам не разрешается включать электрическое оборудование без разрешения преподавателя. Перед включением электрооборудования следует проверить исправность заземляющего провода и наличия ограждающих частей, находящихся перед высоким напряжением.

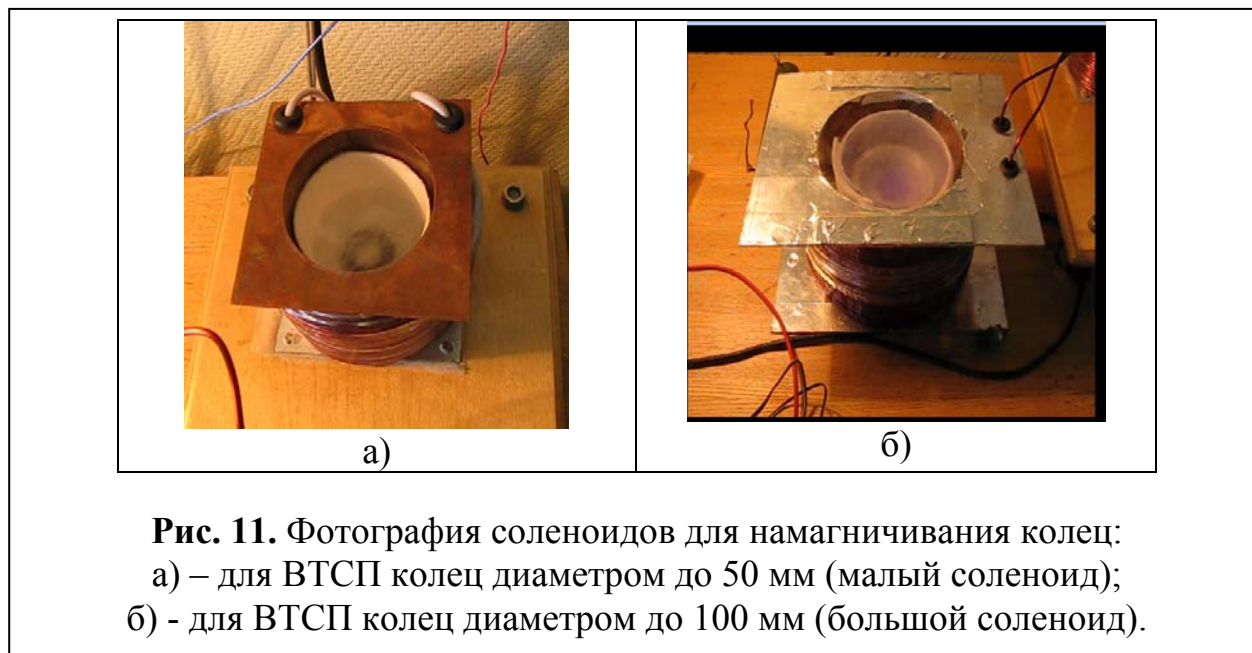
В лабораторной работе для проведения экспериментов по намагничиванию используются три ВТСП кольца, полученные из предварительно синтезированного порошка ВТСП фазы  $YBa_2Cu_3O_y$  методом МТГ. Этот метод включает в себя частичное плавление образца ( $YBa_2Cu_3O_y \rightarrow Y_2BaCuO_5 + \text{Жидкость}$  при  $T=1050^\circ\text{C}$ ), медленное охлаждение образца в температурном градиенте (50 град/см) с формированием образца ВТСП фазы  $YBa_2Cu_3O_y$ , имеющего упорядоченную ориентацию кристаллитов. Два кольца одинаковые и имеют размеры: внешний диаметр – 35 мм, внутренний – 16 мм, толщина – 8 мм. Каждое из них имеет массу 40 г. Размеры третьего кольца следующие: внешний диаметр – 31 мм, внутренний – 15



**Рис. 10.** Фотография трех ВТСП колец, полученных из предварительно синтезированного порошка ВТСП фазы  $YBa_2Cu_3O_y$  методом МТГ.

мм, толщина – 3 мм. Его масса – 9,7 г. Фотография данных образцов приводится на рис. 10.

Для намагничивания ВТСП колец используются два соленоида, внешний вид которых показан на рис.11. Для обоих соленоидов величина



магнитного поля на оси соленоида в его центре должна достигать 0,1 Тл при токе в обмотке 50 А. Обмотка обоих соленоидов была выполнена медным проводом марки ПЭТВ-2500 с диаметром жилы провода 2,5 мм. Число витков в малом соленоиде равно 200, в большом - 288. Намотка обоих соленоидов выполнена в восемь слоев.

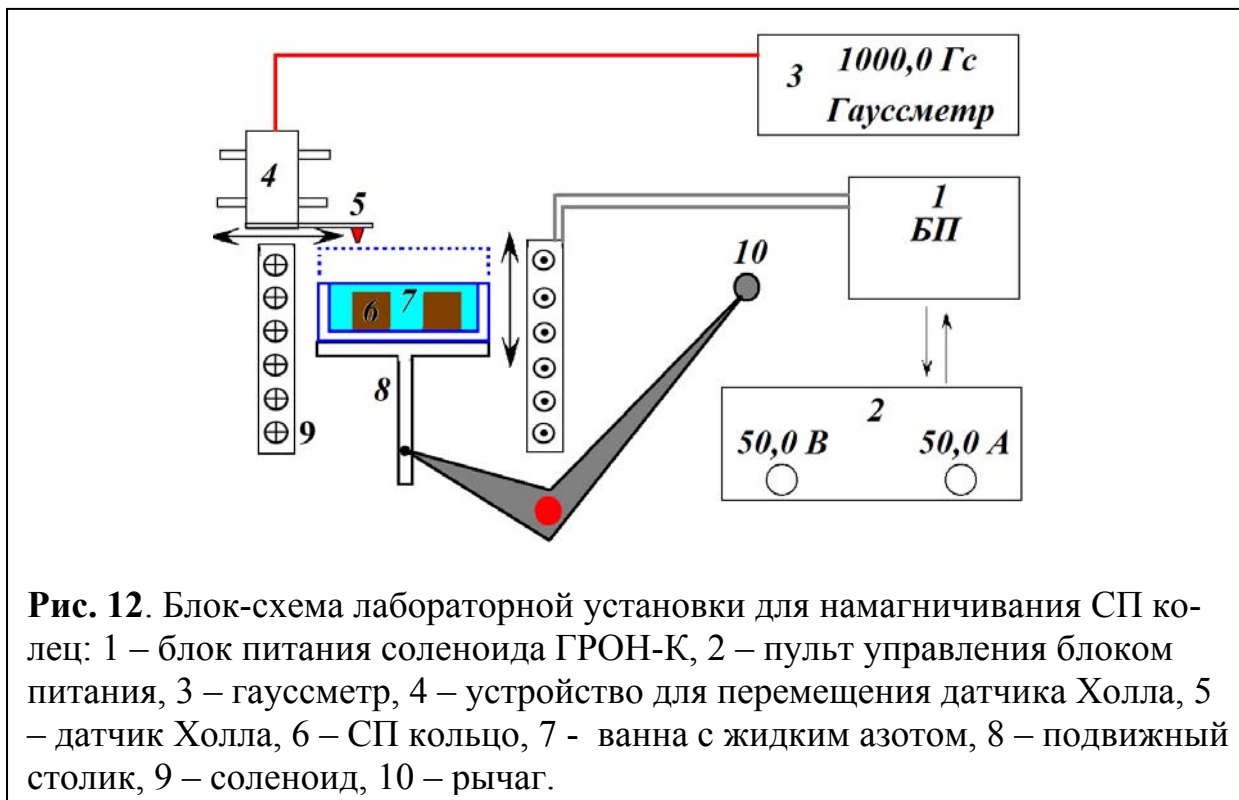
Блок-схема лабораторной установки для намагничивания ВТСП колец показана на рис. 12.

### 2.3. Используемые материалы, приборы и оборудование

1. ВТСП кольца, полученные из предварительно синтезированного порошка ВТСП фазы  $YBa_2Cu_3O_y$  методом МТГ (рис.10) и/или изготовленные из ВТСП провода фирмы SuperPower.
2. Жидкий азот, хранящийся в сосуде Дьюара.
3. Намагничивающий соленоид с рабочим током 50 А, создающий магнитное поле до 0,1Тл.
4. Гауссметр Lake Shore с датчиком Холла.
5. Блок питания соленоида с пультом управления.
6. Переносная емкость для жидкого азота.

## 2.4. Порядок выполнения работы

1. Включить питание гауссметра Lake Shore.
2. В отсутствии тока в витках соленоида теплое ВТСП кольцо, погруженное в специальный стакан с теплоизолирующими стенками, размес-



**Рис. 12.** Блок-схема лабораторной установки для намагничивания СП колец: 1 – блок питания соленоида ГРОН-К, 2 – пульт управления блоком питания, 3 – гауссметр, 4 – устройство для перемещения датчика Холла, 5 – датчик Холла, 6 – СП кольцо, 7 – ванна с жидким азотом, 8 – подвижный столик, 9 – соленоид, 10 – рычаг.

тить внутри соленоида в его центральном горизонтальном сечении (смотри рис. 11). Столик - в нижнем положении (ручка рычага на рис. 12 вверх).

3. Включить питание электромагнита:

- а) установить ручку «Ток» в крайнее левое положение, ручку «Напряжение» - в крайнее правое положение;
- б) нажать кнопку «СТАРТ»/Вкл один раз (на экране выносного пульта горят цифры 50,0 В, 0,0 А – см. рис. 13);
- в) нажать кнопку «СТАРТ»/Вкл. второй раз (индикатор «СТАРТ» горит зеленым цветом);
- г) медленно увеличить ток до значения 25 А, контролируя его по индикатору «Ток», при этом начинает работать вентилятор воздушного охлаждения блока питания электромагнита.

4. Охладить с помощью жидкого азота СП кольцо для перевода его в сверхпроводящее состояние:

- а) залить из сосуда Дьюара жидкий азот в приемную емкость малыми порциями, чтобы избежать его разбрызгивания;



**Рис. 13.** Экран выносного пульта управления блоком питания соленоида.

б) после того, как активное кипение хладагента закончится, выдержать СП кольцо в магнитном поле в течение двух минут.

5. Плавно (в течении 20-30 секунд) уменьшить ток электромагнита до нуля, вращая ручку «Ток» против часовой стрелки.

6. Нажать кнопку «Стоп»/Откл один раз. Индикатор «Старт» погаснет. Нажать кнопку «Стоп»/Откл второй раз – на главном индикаторе напряжение/ток будут мигать знаки «- - -», «- - -», означающие, что выходная цепь блока питания обесточена.

7. Перевести емкость с СП кольцом в верхнее положение (рычаг на рис. 12 вниз).

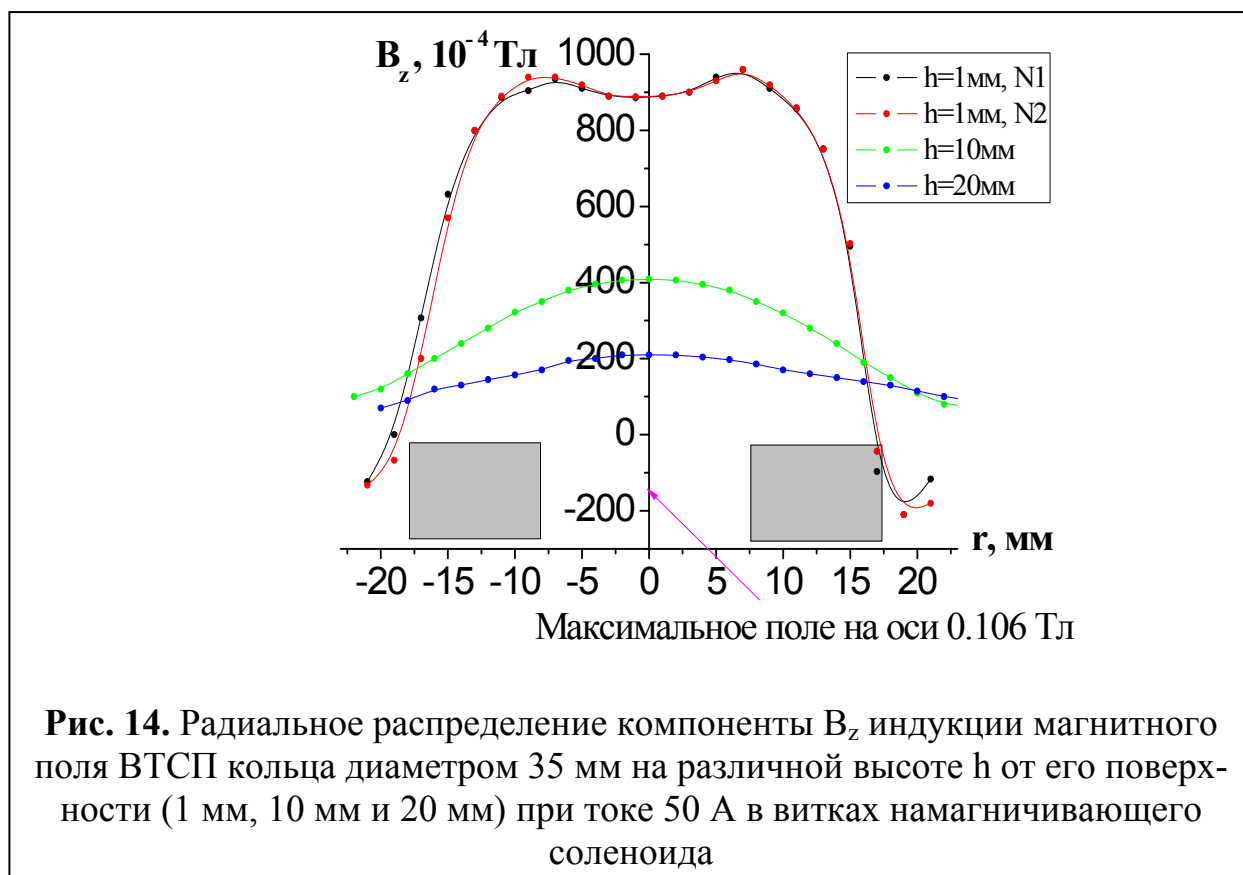
8. Провести измерение вертикальной компоненты магнитного поля СП кольца вдоль его диаметра. Для этого:

а) перемещать датчик магнитного поля (холловский сенсор) вдоль диаметра СП кольца на высоте 5 мм над его поверхностью с шагом 2 (или 5) мм, начав измерения вне кольца на расстоянии 20 мм от его края. Для каждого положения сенсора записать значения координаты, величину и знак индукции магнитного поля;

б) в процессе измерений следить за уровнем хладагента в емкости, в случае необходимости подлить жидкий азот.

9. По окончании измерений:





**Рис. 14.** Радиальное распределение компоненты  $B_z$  индукции магнитного поля ВТСП кольца диаметром 35 мм на различной высоте  $h$  от его поверхности (1 мм, 10 мм и 20 мм) при токе 50 А в витках намагничивающего соленоида

а) выключить питание датчика магнитной индукции;

б) не прикасаться к охлажденному СП кольцу во избежание получения холодовой травмы.

10. Построить график зависимости вертикальной компоненты индукции магнитного поля от радиальной координаты  $B_z(r)$ . Примерный вид получающейся зависимости показан на рис. 14.

11. Используя полученное радиальное распределение  $B_z(r)$ , найти полный магнитный поток, захваченный сверхпроводящим кольцом, по формуле:

$$\Phi = \iint B_z dS = \int_0^{r_{eff}} B_z \cdot 2\pi r dr$$

где эффективный радиус  $r_{eff}$  определяется той точкой радиального распределения, где вертикальная компонента магнитной индукции  $B_z$  меняет знак (рис. 14). Приведенный интеграл вычислить графически, соединив экспериментальные точки плавной кривой, или воспользовавшись специальными математическими пакетами, например, MatCad.

12. Считая распределение плотности тока в сверхпроводящем кольце однородным, вычислить величину сверхпроводящего тока в кольце по формуле:  $I = \Phi / L$ , где  $\Phi$  – полный магнитный поток, захваченный ВТСП кольцом, а  $L$  в данном случае (согласно: Немцов М.В. Справочник по расчету параметров катушек индуктивности, 1981) определяется формулой

$L=2\pi D\{\ln[8D/[(D-d)-1,75]]\}$ . Если  $D$  и  $d$  взяты в мм,  $\Phi$  - в мкВб ( $10^{-6}$  Вб), то величина тока будет иметь размерность Ампер.

13. Определить величину средней плотности тока в сверхпроводящем кольце как  $j=I/S$ , где  $S$  – площадь сечения ВТСП кольца:

$$S = \left(\frac{D}{2} - \frac{d}{2}\right) \cdot h,$$

где  $D$  – внешний диаметр кольца,  $d$  – внутренний диаметр кольца,  $h$  – его высота.

### 3. Контрольные вопросы

1. Какие вещества относят к сверхпроводящим?
2. Эффект Мейснера-Оксенфельда, глубина проникновения магнитного поля в сверхпроводник.
3. Основные положения теории сверхпроводимости Бардина-Купера-Шриффера, куперовские пары.
4. Критическая температура, критическое поле и критический ток.
5. СП I и II рода. Промежуточное и смешанное состояния.
4. Дать определение магнитного потока. Захваченный СП магнитный поток.
5. Явление пиннинга, жесткие сверхпроводники.
6. Основные классы и подклассы сверхпроводящих веществ.
7. Открытие высокотемпературных сверхпроводников.
8. Технические сверхпроводники, требования к ним.
9. Слаботочные и сильноточные СП материалы.
10. СП, имеющие практическое значение и их критические параметры.
11. Композиционные СП материалы.
- 12.. Проблема слабых связей для ВТСП материалов.
13. Как по экспериментальным значениям индукции магнитного поля над плоскостью СП кольца определить магнитный поток?
14. Как вычислить плотность СП тока кольца при заданном магнитном потоке?
15. Охарактеризовать режимы намагничивания FC и ZFC.

**Библиографический список**

1. П. де Жен. Сверхпроводимость металлов и сплавов. М.: Мир, 1968.
2. Б. Буккель. Сверхпроводимость. М.: Мир, 1975.
3. М. Тинкхам "Введение в сверхпроводимость", М. Атомиздат, 1980.
4. В. В. Шмидт. Введение в физику сверхпроводников. – 2-е изд. М.: МЦМНО, 2000.
5. Ю. М. Ципенюк. Физические основы сверхпроводимости. М.: МФТИ, 2003.
6. Д. Сан-Жам, Г. Сарма, Е. Томас. Сверхпроводимость второго рода. Мир. 1970. 365 с.
7. В. А. Финкель. Структура сверхпроводящих соединений. М., 1983. 103 с.
8. А.А. Буш. Получение кристаллов новых сверхпроводящих, сегнетоэлектрических и родственных фаз оксидных систем, изучение их структуры и свойств. Диссертация на соискание ученой степени доктора технических наук. Москва. МИРЭА. 2006 г. 383 с.
9. Е.М. Савицкий, Ю.В. Ефимов, Я. Круждяк и др. Физико-химические основы получения сверхпроводящих материалов. М.: Metallurgia. 1981 г. 480 с.
10. Проблемы получения и исследования СП материалов. Ж. Всесоюзного химического общества им. Д.И. Менделеева. 1989. Т. 34. №4.
11. Н. М. Плакида. Высокотемпературная сверхпроводимость. М.: Наука, 1996.

|  |    |
|--|----|
| 1. Общие сведения по сверхпроводникам  | 3  |
| 1.1. Краткие сведения по физике сверхпроводников   | 3  |
| 1.2. Сверхпроводящие вещества  | 9  |
| 1.3. Технические сверхпроводники   | 13 |
| 1.4. Композиционные СП материалы   | 16 |
| 1.5. Возможности практического использования ВТСП, проблема «слабых связей» в ВТСП и пути ее решения | 18 |
| 2. Лабораторная работа: намагничивание колец из сверхпроводника                                      | 20 |
| 2.1. Цель работы   | 20 |
| 2.2. Указания по подготовке к выполнению лабораторной работы и ее выполнению                         | 20 |
| 2.3. Используемые материалы, приборы и оборудование  | 22 |
| 2.4. Порядок выполнения работы   | 23 |
| 3. Контрольные вопросы   | 27 |
| Библиографический список   | 28 |
|  |    |

Подписано в печать 00.00.2013. Формат 60x84 1/16.  
Усл. печ. л. х.хх Усл. кр.-отт. х,хх. Уч.-изд. л. х,хх  
Тираж 100 экз. Заказ ххх. Бесплатно.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего профессионального образования  
“Московский государственный технический университет радиотехники,  
электроники и автоматики (МГТУ МИРЭА)”  
119454, Москва, пр. Вернадского, 78