

PACS numbers: 74.60.Ge, 74.60.Jg, 74.72.Bk, 74.76.Bz, 81.15.Gh, 81.15.Kk

Высокотемпературные сверхпроводящие материалы с высокими токонесущими характеристиками и методы их получения

С. А. Позигун, В. М. Пан, В. А. Алексеев*, В. М. Струнников*,
А. Р. Кауль**, О. Ю. Горбенко**

*Институт металлофизики им. Г. В. Курдюмова НАН Украины,
бульв. Акад. Вернадского, 36,
03680, ГСП, Киев-142, Украина*

**Троицкий институт инновационных и термоядерных исследований,
142190 Троицк Московской обл., Россия*

***Химический факультет МГУ им. М. В. Ломоносова,
Ленинские горы,
119992, ГСП-3, Москва, Россия*

Развитие технологии получения ВТСП-материалов, которые могут нести бездиссипативные токи высокой плотности, привело к настоящему времени к появлению коммерческих сверхпроводящих кабелей, работающих при температуре жидкого азота, а также длинномерных пленочных ВТСП-материалов. При решении задачи повышения токонесущей способности металлооксидных купратов приходится решать две разнородные задачи: с одной стороны, необходимо получить материал с высоким совершенством кристаллической структуры, близким к монокристаллу, и с другой — для обеспечения высоких значений плотности критического тока образец должен содержать кристаллические дефекты, эффективно способствующие пиннингу вихрей Абрикосова. В работе проводится анализ технологии обработки поликристаллических ВТСП-материалов, полученных традиционными методами механотермической обработки с помощью мощной импульсной плазмы. Полученные результаты сравниваются с нетрадиционными методами получения ВТСП-материалов на примере тонкопленочной технологии химического осаждения из паровой фазы с применением металлоорганических соединений. Делается вывод о высокой перспективности именно нетрадиционных методов получения ВТСП-материалов с высокими токонесущими характеристиками на основе металлооксидных сверхпроводящих пленок.

The development of technology of HTSC-materials with their outstanding

possibility to conduct high-dense superconducting currents without dissipation has led to the appearance of commercial superconducting cables with work temperature of liquid nitrogen and the large-long HTSC film materials. When anyone tries to increase the current capability of copper oxides, he will be met by two opposite problems: on the one hand, it is needed to create the material, which has the high perfect crystallinity close to the single crystal; on the other hand, to ensure high-dense superconducting currents in a specimen, special structure defects must be presented enough for effective pinning force of the Abrikosov vortex lines. In our work, we analyze the technology of preparing of traditional polycrystalline HTSC-materials, which includes their thermomechanical treatment by using the high-density pulsed plasma. These results are compared with the untraditional technology of HTSC's preparing on the base of metal-organic chemical vapour deposition of thin films. The conclusion about the high perspectiveness of the untraditional technology of HTSC's preparing based on synthesis of the copper-oxide superconducting thin films is made.

Розвиток технології отримання ВТНП-матеріалів, які можуть нести бездисипативні струми високої щільності, привів до теперішнього часу до появи комерційних надпровідних кабелів, які працюють при температурі рідкого азоту, а також плівкових ВТНП-матеріалів великої довжини. Під час вирішення завдання підвищення струмонесучої здібності металооксидних купратів приходиться вирішувати дві розбіжні задачі: з однієї сторони, необхідно отримати матеріал з високою досконалістю кристалічної структури, близької до монокристалу, і з іншої — для забезпечення високих значень щільності критичного струму зразок повинен містити в собі кристалічні дефекти, які ефективно сприяють пінінгу вихорів Абрикосова. У роботі проводиться аналіз технології обробки полікристалічних ВТНП-матеріалів, отриманих традиційними засобами механо-термічної обробки за допомогою потужної імпульсної плазми. Отримані результати зрівнюються із нетрадиційними засобами отримання ВТНП-матеріалів на прикладі тонкоплівкової технології хімічного осадження із парової фази з використанням металоорганічних з'єднань. Робиться висновок щодо високої перспективності саме нетрадиційних засобів отримання ВТНП-матеріалів з високими струмонесучими здібностями на основі металооксидних надпровідних плівок.

Ключевые слова: ВТСП-материалы, импульсная плазма, технология МОСVD.

(Получено 4 ноября 2003 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

Открытие высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП) в 1986 г. Дж. Беднорцем и К. Мюллером [1] ознаменовало собой начало создания целого ряда новых технологий получения сверх-

проводящих материалов.

Если первые ВТСП, полученные классическим твердофазным синтезом [2], представляли собой поликристаллы с низкой плотностью критического тока $j_c \sim 10\text{--}100 \text{ А/см}^2$, то современные эпитаксиальные ВТСП-пленки имеют плотность транспортного критического тока порядка $j_c \sim (5\text{--}7)\cdot 10^6 \text{ А/см}^2$ при температуре жидкого азота [3–5].

К настоящему времени сформировалось два основных направления получения металлооксидных сверхпроводников:

1. традиционные методы получения ВТСП с применением различных способов твердофазного синтеза и термомеханической обработки, в том числе модифицированными методами порошковой металлургии [2, 6, 7];
2. различные нетрадиционные методы получения ВТСП, позволившие создать эпитаксиальные сверхпроводящие пленки с высокими критическими параметрами (T_c и j_c) [3–5, 8–10].

Традиционные методы изготовления ВТСП-лент позволяют получать образцы с $j_c \sim (3\text{--}6)\cdot 10^4 \text{ А/см}^2$ при $T = 77 \text{ К}$ и уже сейчас применяются для создания различных токонесущих ВТСП-кабелей, работающих при температуре жидкого азота (или азота под откачкой) [11, 12]. Результаты, полученные к настоящему времени по ВТСП-кабелям, позволяют рассчитывать на их широкое практическое применение уже в ближайшем будущем: величина критического тока таких кабелей достигает 6 кА (при $T = 77 \text{ К}$, диаметр кабеля около 130 мм), получены и успешно испытаны образцы таких кабелей длиной 30–50 м, и в ближайшие годы их длина достигнет 700–1000 м [13–15].

Помимо токонесущих кабелей достаточно активно начинают применяться различные ограничители тока на ВТСП [16, 17]; весьма успешно прошли испытания генератора переменного тока с ротором из ВТСП [18], мощность пробного генератора составила 450 кВт, а КПД достигает 97%. В настоящее время проектируется генератор с применением ВТСП мощностью 2 МВт [19]. Хотя это значительно уступает пока проектируемым генераторам на основе «гелиевых» сверхпроводников типа NbTi [20], тем не менее развитие ВТСП-технологий может в дальнейшем сделать эти материалы еще более конкурентноспособными (тем более учитывая их большой потенциал в плане улучшения токонесущих характеристик).

ВТСП-материалы успешно применяются для создания различных систем точного подвеса с использованием эффекта левитации сверхпроводника во внешнем магнитном поле [21], успешно испытаны экспериментальные линии поездов с магнитным подвесом [22, 23].

Что касается пленочных ВТСП-материалов, то успешное развитие получили сейчас как физические методы получения сверхпроводящих пленок (лазерное, магнетронное напыление, методы молекулярной эпитаксии) [8, 10, 24], так и химического осаждения из паровой фазы с использованием летучих металлоорганических соединений [25–27].

Весьма успешные результаты по получению высококачественных эпитаксиальных пленок металлооксидных купратов [3–5, 10] с транспортным критическим током до $j_c \sim 7 \cdot 10^6$ А/см² при $T = 77$ К уже сейчас открывает им прекрасные перспективы для использования в различных устройствах электроники [28, 29]. Результаты, полученные по биаксиальной эпитаксии пленок $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ [30], также позволяют рассчитывать на значительный успех в различных сильноточных применениях пленочных ВТСП-материалов.

В данной работе проводится сравнительный анализ двух различных подходов к получению ВТСП-образцов с высокими токонесущими характеристиками:

1. поверхностная обработка традиционных поликристаллических ВТСП импульсной плазмой различного элементного состава;
2. технология получения эпитаксиальных $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -пленок методом МОСVD (metalorganic chemical vapor deposition).

2. ПРИРОДА ТОКОНЕСУЩЕЙ СПОСОБНОСТИ ВТСП

Практически сразу же после открытия ВТСП и выяснения внутренней керамической природы этих новых материалов исследователи столкнулись с принципиально двойственным характером протекания сверхпроводящего тока в этих материалах. Во-первых, все поликристаллические ВТСП, полученные обычной технологией твердофазного синтеза [31, 32], имеют гранулярную структуру, когда образец состоит из сверхпроводящих гранул размером порядка от одного до нескольких мкм, соединенных между собой межгранулярной средой, состоящей из основной и примесных фаз. Такая структура приводит к тому, что транспортный критический ток в образце $j_c^{\text{трансп}}$ имеет величину только $j_c^{\text{трансп}} \sim 10\text{--}100$ А/см² [33, 34], в то время как бесконтактные методы измерений внутригранулярной плотности критического тока $j_c^{\text{гран}}$ давали такую высокую величину, как $j_c^{\text{гран}} \sim 10^5\text{--}10^6$ А/см² [35, 36].

Во-вторых, кристаллическая структура металлооксидных купратов является сильно анизотропной: в случае соединения $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, например, параметр c кристаллической решетки примерно в 3 раза больше параметров a и b [37], сверхпроводя-

щий ток при этом протекает преимущественно вдоль медь-кислородных плоскостей.

Первоначальным методом повышения транспортного критического тока ВТСП было получение плотных спеченных поликристаллических образцов с хорошими контактами между сверхпроводящими гранулами, в том числе с добавлением Ag и Au. Таким способом действительно удалось получить образцы на основе состава $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ с величиной $j_c^{\text{трансп}}$ до $j_c^{\text{трансп}} \sim 10^3$ А/см² [38]. Однако дальнейшего увеличения критического тока путем традиционного твердофазного синтеза, в том числе для различных композитных образцов, не происходило.

Через какое-то время стало ясно, что простое уплотнение поликристаллических образцов не приводит к существенному увеличению j_c , и что дальнейший прогресс в создании ВТСП-материалов может быть связан только с получением образцов с направленной текстурой, когда то или иное кристаллографическое направление в образце имеет преимущественное развитие.

Этот факт наряду с открытием к тому времени ВТСП на основе Bi позволил добиться существенного прогресса. Это связано с тем, что Bi-содержащие сверхпроводники менее чувствительны, в отличие от $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, к стехиометрии по кислороду, что делает их в ряде случаев более технологичными [39, 40].

Довольно быстро стало ясно, что сверхпроводящие токи в металлооксидных купратах протекают преимущественно в плоскости (a , b) кристаллической решетки [37], поэтому развитая структура образца должна способствовать увеличению j_c . Для получения таких образцов довольно эффективными оказались различные методы механо-термической обработки с использованием направленной кристаллизации [41, 42], аморфизации расплавов ВТСП [43–45], которые привели к существенному прорыву в повышении их токонесущей способности.

Так, например, группой проф. Маеды (Япония) был разработан метод получения толстых пленок состава $Bi_2Sr_2CaCu_2O_x$ с помощью модифицированного метода Doctor Blade [40], при котором исходный материал частично плавят при температуре около 880°C, а затем охлаждают со скоростью 2–20 К/мин до температуры $\sim 850^\circ\text{C}$. Полученные таким путем сверхпроводящие ленты имеют рекордные токонесущие способности при температуре 4,2 К: $j_c = 1,4 \cdot 10^5$ А/см² в поле 25 Тл, что превосходит все известные металлические сверхпроводники. При температуре 77 К в нулевом поле плотность критического тока $j_c = 1,3 \cdot 10^4$ А/см². При этом синтез лент состава $Bi_2Sr_2CaCu_2O_x$ ($T_c \sim 80$ К) оказался в ряде случаев более предпочтительным, т. к. кристаллы этой фазы намного легче образуются из расплава по сравнению с составом $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_x$ ($T_c \sim 110$ К).

Современные методы получения ВТСП-кабелей включают в себя получение тонких текстурированных сверхпроводящих лент (как правило, на основе Bi), которые затем переплетаются между собой, и покрываются защитным серебряносодержащим слоем [14, 15].

Хотя состояние технологии ВТСП-кабелей уже сейчас позволяет создавать экономически выгодные линии электропередач и другие сложные технические устройства, критический сверхпроводящий ток токонесущих текстурированных ВТСП-элементов в 100 и более раз меньше величины j_c для эпитаксиальных ВТСП-пленок А/см² [5, 11].

Поэтому поиск технологий получения высоких токонесущих характеристик для случая традиционных поликристаллических ВТСП-материалов остается сейчас не менее актуальной задачей, чем и 10 лет назад. Технологию получения высоких значений j_c для поликристаллических образцов различного состава мы рассмотрим на примере импульсной плазменной обработки.

3. ВЛИЯНИЕ ПЛОТНОЙ ИМПУЛЬСНОЙ ПЛАЗМЫ НА СВЕРХПРОВОДЯЩИЕ СВОЙСТВА ВТСП

Основной идеей обработки ВТСП в потоках плотной импульсной плазмы являются те факты, что свойства металлооксидных купратов критическим образом зависят от стехиометрии по кислороду (особенно сильно это проявляется в случае $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ [37]), могут иметь в своем составе несколько различных сверхпроводящих фаз (как для случая Bi-содержащих ВТСП); кроме того, на токонесущие свойства ВТСП можно эффективно влиять различными методами термомеханической обработки.

Из опыта применения импульсной плазмы водорода для обработки металлических образцов было известно, что такая обработка приводит к аморфизации поверхности образца на глубину порядка нескольких микрон [46], также было известно о значительном упрочнении и увеличении износостойкости металлических изделий благодаря такой обработке [47, 48]. При этом, если в случае металлических образцов эффект плазмы носит в основном термический и механический характер, то в случае применения этого способа обработки для ВТСП-материалов можно рассчитывать также на полезные химические превращения в образце.

До начала цикла наших исследований было известно, что стационарная СВЧ-плазма кислорода может эффективно применяться для увеличения T_c поликристаллических образцов таких ВТСП, как $La_2CuO_{4-\delta}$ и $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ [49]. В результате обработки образцов YBCO плазмой мощностью 0,005 Вт/см³ в течение 285 ч

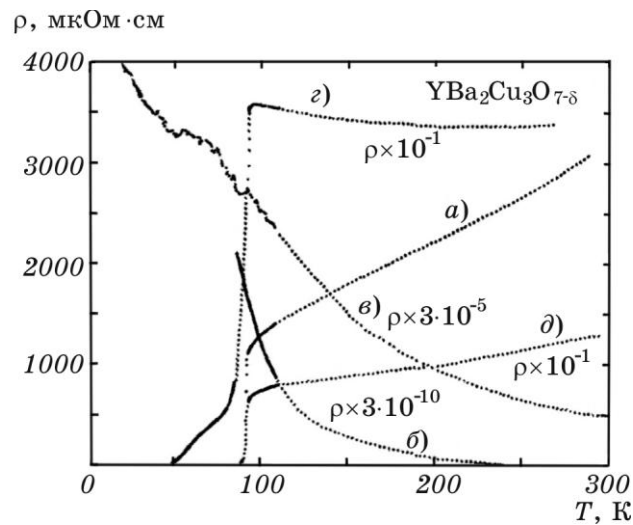


Рис. 1. Влияние СВЧ-плазмы кислорода на сверхпроводящие свойства $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ [49]: а) исходный синтезированный образец; б) после отжига в вакууме при 450°C в течение 15 ч; в) после 117 ч плазменного окисления; г) после 210 ч плазменного окисления; д) после 285 ч плазменного окисления.

их критическая температура достигла $T_c = 90 \text{ K}$ (см. рис. 1 и 2).

СВЧ-плазма успешно используется также для синтеза пленок составов Y-Ba-Cu-O и Bi-Sr-Ca-Cu-O в методе МOCVD [50, 51]. Во всех этих случаях мощность плазмы не превышает величину порядка 150 Вт, процесс идет в условиях термодинамического равновесия. Применение плазмы позволяет уменьшить температуру напыления пленок и избавляет от необходимости дополнительного отжига в кислороде. В работе [52] сообщается о термодинамически неравновесном воздействии высокотемпературной кислородной плазмы мощностью 3 кВт на пленки $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ и $\text{Bi}_2(\text{Sr,Ca})_3\text{Cu}_2\text{O}_x$, однако в описываемых экспериментах наблюдается снижение T_c пленок.

Об успешном применении термодинамически неравновесной плазмы (ТНН—thermodynamic nonequilibrium high-temperature plasma) для отжига поликристаллических образцов Y-Ba-Cu-O сообщается в работе [53]. Мощность достигала 3,5 кВт, плазменный отжиг проводился в потоке кислорода при давлении 0,7 Торр при температуре около 300°C в течение времени от 1 мин до 30 мин. Как оказалось, атомарный кислород, присущий для ТНН-плазмы, позволяет эффективно переводить образцы $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ из исходной тетрагональной фазы в орторомбическую сверхпроводящую, критическая температура образца достигала

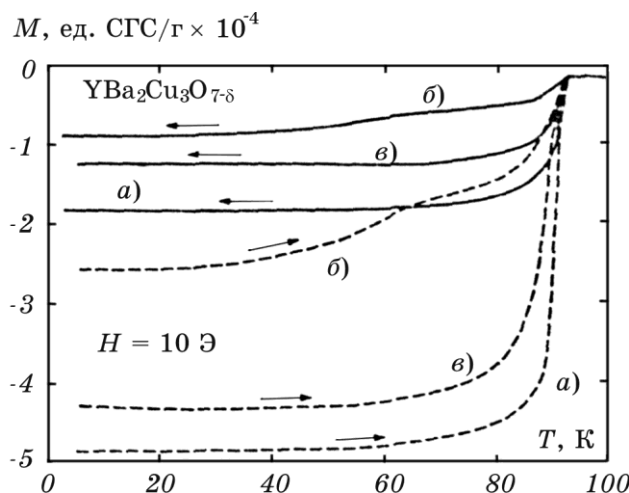


Рис. 2. Влияние СВЧ-плазмы кислорода на магнитные свойства $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ [49]: а) исходный образец; б) после 210 ч плазменного окисления; в) после 285 ч плазменного окисления. Сплошные линии — кривые эффекта Мейсснера, пунктирные — кривые экранировки; стрелками показано направление изменения температуры.

при этом $T_c \sim 90$ К [53].

Применение плотной импульсной плазмы для обработки ВТСП приводит к повышению температуры поверхности образца до нескольких тысяч градусов [54]. При этом происходит аморфизация поверхности образца, происходит переход различных фаз образца друг в друга (газовой в жидкую, жидкой в твердую и др. комбинации), т.е. происходят различные плазмохимические процессы. Теоретические расчеты термодинамических процессов в системе $\text{Y}-\text{Ba}-\text{Cu}-\text{O}$ при температурах, характерных для плотной плазмы, ограничивается работой [55].

Применение плазмохимических методов нанесения покрытий $\text{Y}-\text{Ba}-\text{Cu}-\text{O}$ позволяет также добиться высокой дисперсности образцов (с размером частиц 0,3–3 мкм) и высокой $T_c \sim 90$ К [56, 57].

Первоначальный подбор оптимальных режимов плазмы, приводящих к увеличению T_c и j_c ВТСП, проводился на образцах, полученных классическим твердофазным синтезом [58–61], основные результаты этих работ описываются в следующем разделе.

3.1. Влияние плотной плазмы на поликристаллические ВТСП

Первоначально эксперименты с обработкой ВТСП плотной плаз-

мой проводились на поликристаллических образцах таких составов, как Y–Ba–Cu–O (в том числе легированных другими элементами), Bi(Pb)–Sr–Ca–Cu–O (в том числе образцов, аморфизованных закалкой из расплава), Tl–Ba–Ca–Cu–O [58–61]. При этом начать эти исследования по многим причинам было логично с состава $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ввиду того, что его поведение является наиболее прогнозируемым. Прежде всего, сверхпроводящие свойства $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ критическим образом зависят от стехиометрии по кислороду [62, 63], что позволяет надеяться на эффективность влияния на такие образцы, например, импульсной плазмой кислорода. Кроме того, в системе Y–Ba–Cu–O существует единственная сверхпроводящая фаза $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ с $T_c \sim 90 \text{ K}$ [64, 65], что также определяет интерес именно к таким образцам.

На начальной стадии исследований основное внимание уделялось подбору режимов плазмы, позволявшей увеличить T_c исходного образца [66, 67]. При этом исследовалась также модификация рельефа образца и изменение структуры поверхности. После решения этой задачи были проведены исследования по влиянию плазмы различных элементов на токонесущие способности ВТСП-материалов, основными образцами для этого служили покрытия $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, полученные методом трафаретной печати [68].

3.1.1. Аппаратурное оформление процесса плазменной обработки

Для создания плотной импульсной плазмы обычно используют установки типа «плазменных пушек» [46, 48, 54], как с использованием системы магнитной транспортировки плазмы, так и без нее. Один из примеров такой установки показан на рис. 3 [54], типичные параметры плазменного потока для нее таковы: скорость ионов $v_u = 3 \cdot 10^7 \text{ см/с}$, энергия ионов $E_u = 3 \text{ кЭв}$, плотность ионов $n = 3 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$, плотность энергии потока $Q_p = 500 \text{ Дж/см}^2$, рабочий газ — H_2 , длительность импульса $\tau = 10^{-5} \text{ с}$, плотность мощности потока $W_p = 10^7 \text{ Вт/см}^2\text{с}$.

Первые положительные результаты по обработке ВТСП плазмой были получены на показанной на рис. 3 установке. После этого все дальнейшие эксперименты выполнялись на специально собранной отдельной установке, позволявшей проводить обработку плазмой не только водорода, но и других элементов. Ее блок-схема показана на рис. 4.

Вакуумная камера выполнена из нержавеющей стали толщиной 2 мм и имеет высоту 125 мм и диаметр 144 мм. На верхней части камеры расположена крышка из оргстекла, которая является одновременно изолятором ускорителя. Сквозь крышку через резиновые вакуумные уплотнения внутрь камеры заведены 9 прутков длиной 104 мм. Один из них является центральным, ос-

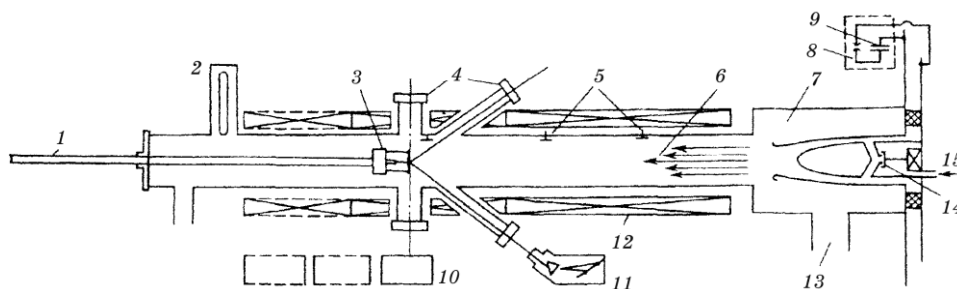


Рис. 3. Схема импульсного коаксиального плазменного ускорителя МКТ [54]: 1 — подвижная штанга; 2 — затвор вакуумного шлюза; 3 — головка штанги с образцами; 4 — оптические окна; 5 — пристеночные магнитные зонды; 6 — плазмопровод; 7 — ускоритель плазмы; 8 — вакуумные разрядники; 9 — конденсаторная батарея ускорителя; 10 — приборы для регистрации видимого и мягкого рентгеновского излучения; 11 — ИК полихроматор; 12 — соленоиды; 13 — вакуумная откачка; 14 — импульсный газовый клапан; 15 — газовый ввод.

тальные симметрично расположены вокруг него и направлены вдоль образующей цилиндрической поверхности с радиусом 30 мм. Центральный пруток является сменным, его диаметр в наших экспериментах изменялся от 5 до 10 мм, материалом служила медь или молибден. Периферийные прутки имели диаметр 5 мм и были выполнены из меди, снаружи они объединялись медным кольцом. Центральный пруток является отрицательным электродом ускорителя, периферийные — положительным электродом.

Образцы ВТСП закреплялись на дне вакуумной камеры напротив центрального электрода. Расстояние от него до образца составляло около 30 мм. Вакуумная камера имеет отверстие, через которое осуществляется предварительная откачка атмосферы и последующее дозированное заполнение рабочим газом. Предварительная откачка камеры осуществлялась форвакуумным насосом. В качестве емкости рабочего газа использовался баллон с газом или медицинская кислородная подушка.

В описываемых экспериментах регистрировались значения тока и напряжения ускорителя с разрешением во времени, а также интегральные за время разряда значения полной энергии потока, плотности потока, плотности энергии, падающей на поверхность образца, и распределения энергии по сечению потока. Регистрация во времени осуществлялась с помощью осциллографов, сигнал напряжения подавался на их вход с высоковольтного делителя, а сигнал тока — с пояса Роговского [54]. Для измерения характеристик энергии использовались несколько видов калори-

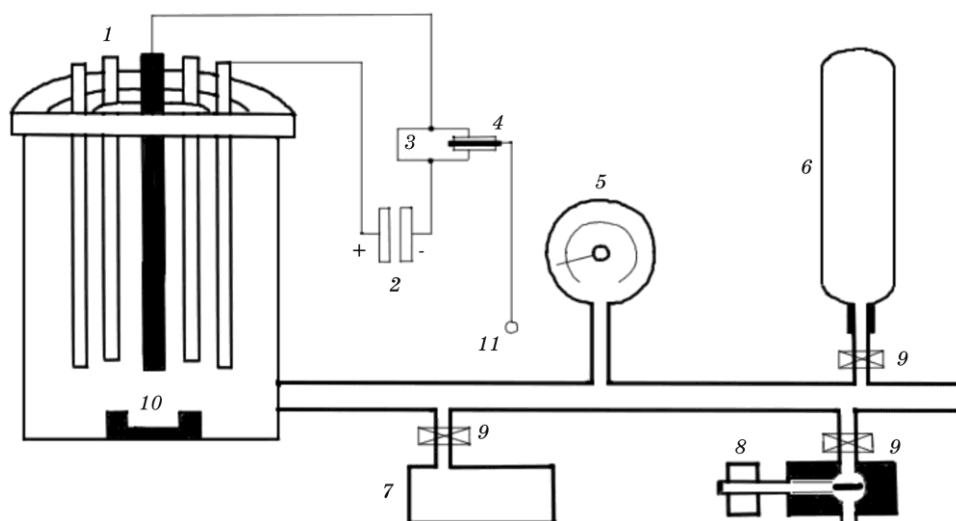


Рис. 4. Блок-схема плазменного ускорителя, применявшегося для обработки ВТСП-материалов: 1 — электродная система; 2 — батарея конденсаторов; 3 — вакуумный разрядник; 4 — схема поджига; 5 — манометр; 6 — баллон с рабочим газом; 7 — мерный объем; 8 — форвакуумный насос; 9 — вакуумные вентили; 10 — калориметр; 11 — заземление.

метров с термопарами, показания которых фиксировались с помощью цифрового вольтметра.

Цикл плазменной обработки состоит из нескольких этапов. Вначале в камере устанавливается образец, затем в камере создается вакуум, и с помощью дозатора газа заполняется рабочим газом до давления 1–8 Торр. Плотность молекул газа при этом варьируется от единиц до десятков единиц на 10^{16} см^{-3} . Затем конденсаторная батарея заряжается до рабочего напряжения, а после зарядки осуществляется включение коммутатора тока. При появлении напряжения на электродах ускорителя происходит электрический пробой его межэлектродного промежутка и в цепи возникает ток. При взаимодействии тока с его собственным магнитным полем происходит ускорение токовой шайбы вдоль оси ускорителя и на его выходе под действием разгоняющих ponderomotorных сил и самосогласованной формы силовых линий магнитного поля появляется сфокусированный в области оси плазменный поток. Именно в этом месте устанавливается мишень (обрабатываемый образец).

Как показали пробные эксперименты [66], для получения положительного результата после плазменной обработки образца (для повышения его T_c) необходимо подавать импульс плазмы

такой мощности, чтобы происходило частичное оплавление поверхности образца.

Характерная длительность импульса плазмы в описываемых процессах составляет около $\tau \approx 50 \cdot 10^{-6}$ с. За это время нагрев образца происходит лишь в поверхностном слое, поэтому все существенные изменения в образце происходят лишь на небольшой глубине порядка 10 мкм [54].

Специально проведенная оценка для величины плотности энергии Q_M , необходимой для оплавления поверхности ВТСП (с учетом теплофизических характеристик материала) дает следующую величину:

$$Q_M = 2,9-4,8 \text{ Дж/см}^2. \quad (1)$$

Эксперименты проводились при зарядке конденсаторной батареи напряжением $U = 1,5-3,6$ кВ. Проводились измерения распределения энергии по сечению пятна обработки. Оказалось, что при максимальном рабочем напряжении 3,6 кВ плотность переданной на калориметр энергии в пятне диаметром 10 мм составляет ~ 100 Дж/см², а в кольцевом сечении между 10,5 и 20 мм ~ 12 Дж/см². Как видно из условия (1), такой плотности энергии с избытком хватает для расплавления верхнего слоя ВТСП-керамики.

Плотность частиц плазмы n для эффективного воздействия на образец ВТСП должна быть:

$$n > 10^{14} \text{ см}^{-3}, \quad (2)$$

поскольку при меньшей плотности плазмы улучшения сверхпроводящих свойств образцов не происходит [67].

3.1.2. Влияние импульсной плазмы на образцы ВТСП различного элементного состава

Поликристаллические образцы состава $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ были получены обычным твердофазным синтезом [58], включавшем промежуточное перетирание, были однофазны и с точностью $\pm 2\%$ состояли из фазы Y-123. Эти образцы были приготовлены группой доктора химических наук А. А. Фотиева, г. Екатеринбург.

Для плазменной обработки и последующих измерений сверхпроводящих свойств из исходных образцов вырезались пластинки размерами $3 \times 3 \times 0,5$ мм.

Измерения модуляционной магнитной восприимчивости образцов проводилось на специально разработанной и созданной для этого установке [69, 70] с высокой чувствительностью и разреше-

нием по температуре.

Плотность энергии потока плазмы постепенно увеличивалась от эксперимента к эксперименту в пределах $Q = 10\text{--}100$ Дж/см², плотность частиц плазмы была постоянной и составляла $n \sim 10^{17}$ см⁻³ (это соответствовало давлению газа в камере ускорителя ~ 6 Торр). В случае обработки образцов одним-двумя импульсами плазмы их сверхпроводящие свойства изменялись слабо. На наш взгляд, это связано с тем, что в течение первых двух импульсов происходит очистка и обезгаживание поверхности образца, и поэтому его свойства изменяются слабо. Поэтому все дальнейшие эксперименты проводились с количеством импульсов плазмы $N \geq 2$.

При увеличении количества импульсов плазмы до $N = 3$ и больше наблюдалось монотонное уменьшение T_c (как следовало из измерений температурных измерений магнитной восприимчивости) на величину до 10 К для случая водородной плазмы с $N = 5$ и $Q = 100$ Дж/см².

После определения основных параметров плазмы, необходимых для изменения сверхпроводящих свойств исходных образцов, были проведены развернутые эксперименты на установке, показанной на рис. 4 (описанной в предыдущем разделе), позволявшей в широких пределах варьировать элементный состав плазмы и энергию ее импульса.

Следует отметить, что каждый новый элементный состав плазмы требовал длительного подбора оптимальных режимов (от 5 до 20 экспериментов) для достижения положительного результата (увеличение T_c и j_c). Ниже мы приводим только результаты положительных экспериментов, опуская описание менее результативных опытов.

В качестве одного из исходных образцов была взята керамика с высоким содержанием кислорода $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,89 \pm 0,03}$ (образец 1). В результате длительного старения (в течение 6 мес.) содержание кислорода в образце уменьшилось, в результате чего был получен состав $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,78 \pm 0,03}$ (образец 2).

Согласно данным резистивных измерений обр. 1 имел T_c около 90 К.

Поскольку сверхпроводящие свойства системы Y–Ba–Cu–O весьма чувствительны к стехиометрии по кислороду, поиск оптимальных режимов (см. выше) плазменной обработки образцов 1 и 2 проводился именно в плазме кислорода. Результаты пробных экспериментов привели к выбору плотности энергии в каждом импульсе плазмы 90 Дж/см², обработка проводилась в серии из 10 импульсов. Плотность частиц плазмы составляла 10^{17} см⁻³. Учитывая, что поглощение энергии образцом составляет около 10% (см. предыдущий раздел), получим, что материал в течение

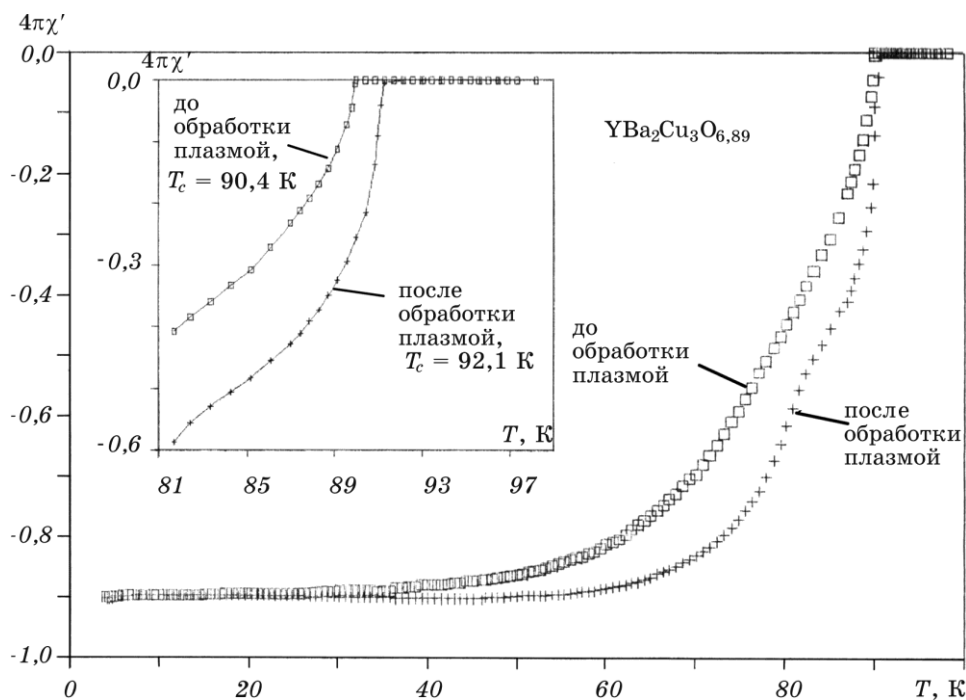


Рис. 5. Температурные зависимости магнитной восприимчивости обр. 1 (состав $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,89}$) до и после обработки в плазме кислорода (на вставке показана область вблизи сверхпроводящего перехода, $h_0 = 80$ мЭ).

каждого импульса получает энергию около 9 Дж/см^2 . Как видно, при этом соблюдаются условия (1) и (2), необходимые для расплавления поверхностного слоя образца и эффективного воздействия на его свойства.

Интервал между импульсами плазмы составлял около 1 мин, т. е. времени, необходимого для откачки плазменной камеры после предыдущего импульса и для подачи свежей порции плазмообразующего газа.

На рис. 5 показаны кривые сверхпроводящего перехода $\chi'(T)$ для обр. 1 соответственно до и после импульсной плазменной обработки в плазме кислорода. Магнитные измерения проводились в модулирующем поле $h_0 = 80$ мЭ. Как видно на вставке к рис. 5, критическая температура исходного образца составляет $T_c = 90,4 \text{ К}$, после плазменной обработки критическая температура увеличилась на $1,7 \text{ К}$ и составила $T_c = 92,1 \text{ К}$, т. е. стала максимальной для фазы $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ [65]. При этом также уменьшилась ширина сверхпроводящего перехода (с $\Delta T_c \sim 25 \text{ К}$ до $\Delta T_c \sim 17 \text{ К}$). Двухфазность сверхпроводящего перехода, проявляющаяся при тем-

пературе $T \sim 80$ К связана, по-видимому, с улучшением межгранулярных контактов в образце в результате его частичного оплавления.

Влияние импульсной плазмы кислорода на морфологию образца показано на рис. 6, на котором показаны микрофотографии обр. 1 соответственно до обработки (рис. 6, *a*) и после нее (рис. 6, *б*). Хорошо видна модификация рельефа поверхности образца с его частичным оплавлением и образованием неровностей размером до 100 мкм.

Для выяснения о наличии в обработанном образце аморфных фаз проводился рентгенофазовый анализ обр. 1 до и после плазменной обработки. По данным этого анализа, выполненного на дифрактометре ДРОН-2.0 в $\text{CuK}\alpha$ -излучении, исходный обр. 1 является однофазным и с точностью $\pm 2\%$ состоит из фазы $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (см. рис. 7, *a*). Как видно из рис. 7, *б*, плазменная обработка обр. 1 приводит к деградации и частичному разложению фазы Y-123 на его поверхности, что видно по уменьшению интенсивности всех основных максимумов. В области угла $2\theta \sim 30^\circ$ хорошо виден ряд узких сливающихся максимумов, соответствующих кристаллическим фазам. При углах $2\theta \sim 28^\circ$ и 43° хорошо видны широкие максимумы небольшой интенсивности, соответствующих аморфной фазе.

Из данных рентгенофазового анализа определялись также параметры кристаллической ячейки и стехиометрия по кислороду фазы $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. В табл. 1 приводятся соответствующие данные для обр. 1, где представлены данные для исходного образца 1, его поверхности, обработанной плазмой, а также для приповерхностного слоя образца, следующего за слоем оплавленного материала.

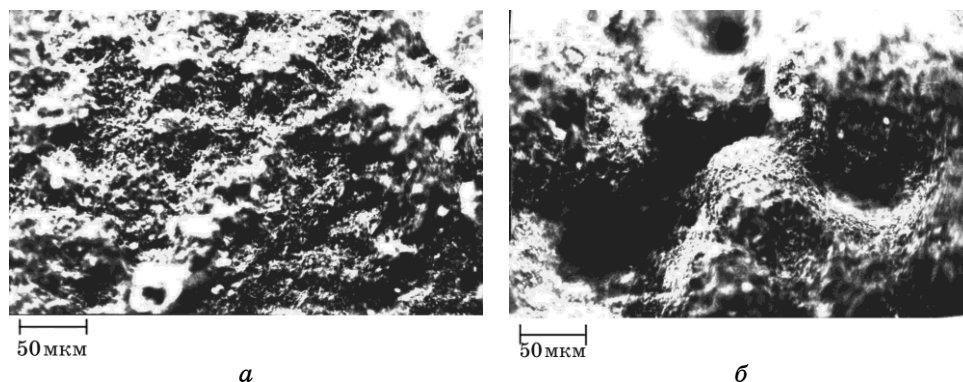


Рис. 6. Микрофотографии образца 1: *a* — исходный образец; *б* — поверхность образца после обработки в кислородной плазме.

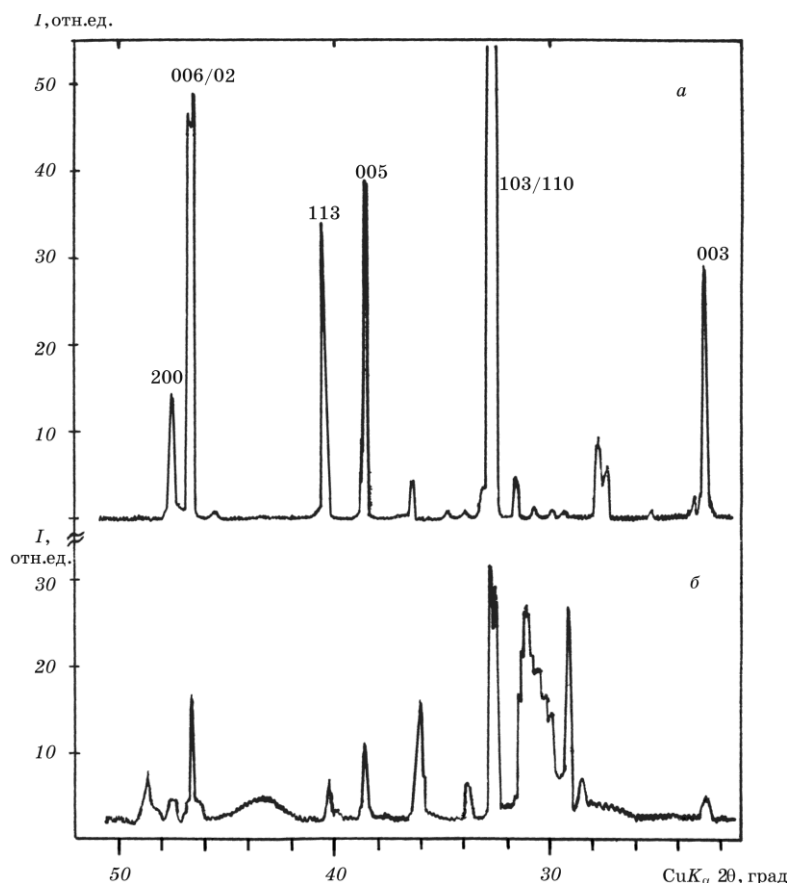


Рис. 7. Рентгенограммы образца 1: *a* — исходный образец; *б* — поверхность образца после обработки в кислородной плазме. При углах 2θ — 28° и 43° видны максимумы, соответствующие аморфной фазе.

Как следует из этой таблицы, после плазменной обработки параметр c кристаллической ячейки непосредственно на поверхности образца увеличивается, что указывает на обеднение состава кислородом. В то же время для слоя образца на глубине порядка 1 мкм параметр c уменьшается, т. е. здесь происходит насыщение состава кислородом (см. табл. 1).

В случае обр. 2, состав которого был $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,78}$, температура сверхпроводящего перехода, определенная по началу диамагнитного отклика, составляла $T_c = 85$ К (рис. 8, кривая 1). После обработки в импульсной плазме кислорода, проведенной в тех же режимах, что и для обр. 1, критическая температура возросла до $T_c = 89$ К (рис. 8, кривая 2), т. е. увеличение T_c составило 4 К.

Следует отметить, что применяемая диагностика сверхпрово-

ТАБЛИЦА 1. Параметры элементарной ячейки и содержание кислорода для обр. 1 до и после обработки в кислородной плазме.

	a (Å)	b (Å)	c (Å)	стехиометрия по кислороду 7- δ
YBa ₂ Cu ₃ O _{7-δ} до обработки	3,826 ± 0,004	3,888 ± 0,005	11,6761 ± 0,0006	6,89
YBa ₂ Cu ₃ O _{7-δ} после обработки, поверхность образца	3,826 ± 0,002	3,893 ± 0,003	11,683 ± 0,007	6,83
YBa ₂ Cu ₃ O _{7-δ} после обработки, приповерхностный слой образца, не оплавленный плазмой	3,826 ± 0,002	3,893 ± 0,003	11,661 ± 0,005	7,00

дящих свойств образцов с помощью измерений магнитной восприимчивости $\chi'(T)$ является объемной характеристикой материала и дает максимальную величину T_c (в отличие от резистивных измерений).

Исследовалось также влияние импульсной плазмы различного элементного состава на керамики Y–Ba–Cu–O со стехиометрией, отличной от Y-123; образцы Y–Ba–Cu–O, легированные др. элементами [67]; а также на ВТСП на основе Bi и Tl [71].

Импульсная плазменная обработка включает в себя как изменение химического состава образца, так и быстрое охлаждение поверхности образца после воздействия импульса плазмы. Таким образом, можно рассчитывать на образование и закрепление новых «метастабильных» сверхпроводящих фаз в объеме образца и их сохранение в течение измерений.

В дальнейшем обработка всех керамических ВТСП проводилась серией из 10 импульсов плазмы с плотностью энергии 90 Дж/см² в каждом импульсе.

В работе [72] сообщалось об обнаружении сверхпроводимости около 240 К (впоследствии не подтвердившейся) в образце состава Y₅Ba₆Cu₁₁O_x (5–6–11), полученным твердофазным синтезом. В данной работе также исследовались сверхпроводящие свойства образцов состава Y₅Ba₆Cu₁₁O_x, а также влияние кислородной плазмы на его свойства. Синтез образцов состава 5–6–11 прово-

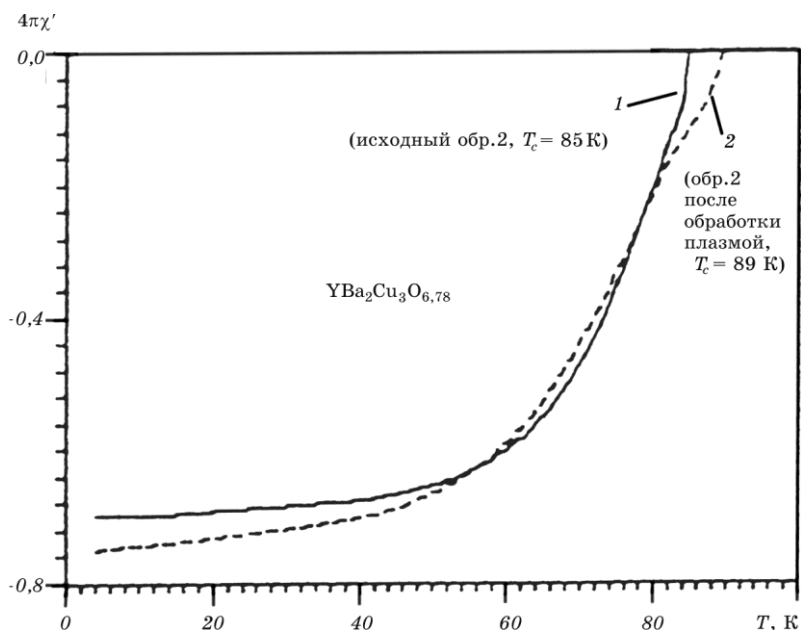


Рис. 8. Температурные зависимости магнитной восприимчивости обр. 2 (состав $YBa_2Cu_3O_{6.78}$) до и после обработки в плазме кислорода.

дился в соответствии с технологией, описанной в работе [72] путем твердофазного синтеза из исходных порошков Y_2O_3 , $BaCO_3$ и CuO . После смешивания порошков в необходимом соотношении и прессования образцов проводили отжиг при температуре 930°C в течение 10 ч в атмосфере воздуха. Затем полученные образцы размалывали, снова прессовали таблетки и вновь отжигали при $T = 930^\circ\text{C}$ в течение 10 ч на воздухе. Эти операции повторялись до получения таблеток черного цвета. Полученный продукт измельчали, прессовали из него таблетки при удельном давлении $3,1$ тонн/см², и затем спекали при $T = 900^\circ\text{C}$ в течение 24 ч в потоке кислорода, после чего охлаждали до комнатной температуры вместе с печью. Полученные образцы вновь размалывали, прессовали при том же давлении и снова спекали в потоке кислорода при той же температуре.

Из полученных таблеток вырезались стержни размером $2 \times 1 \times 1$ мм, которые помещались в автоклав с давлением кислорода 130 атм и нагревалась при этом давлении до 150°C , после чего выдерживались при этой температуре в течение 96 ч. Синтезированные таким образом образцы выгружались в герметичную стеклянную ампулу, наполненную кислородом, с осушителем — прокаленным La_2O_3 . Магнитные измерения полученных образцов $Y_5Ba_6Cu_{11}O_x$ показывают однофазный сверхпроводящий переход с

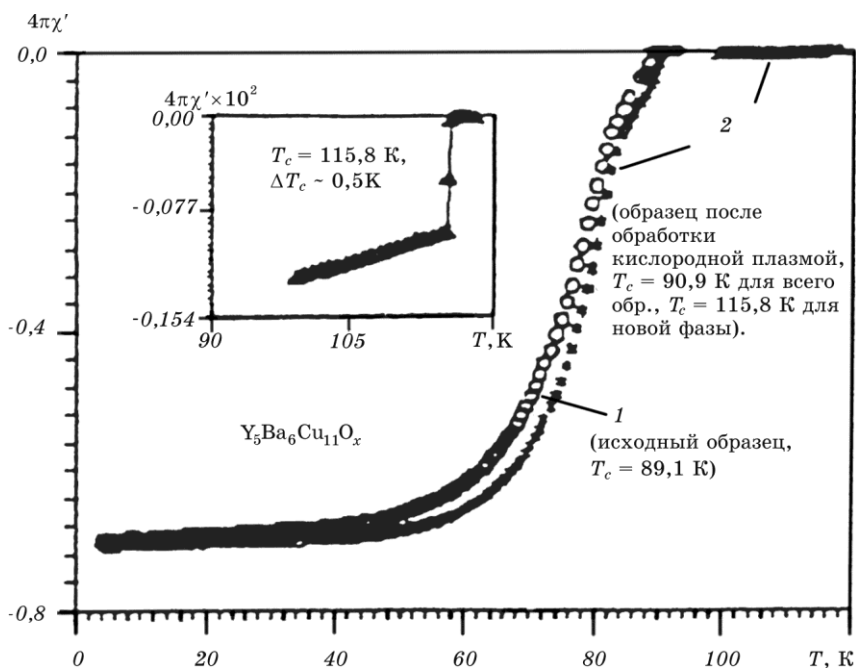


Рис. 9. Влияние импульсной плазмы кислорода на образец состава $Y_5Ba_6Cu_{11}O_x$ (на вставке показан переход для новой метастабильной сверхпроводящей фазы с $T_c = 115,8$ К).

критической температурой $T_c = 89,1$ К (см. рис. 9, кривая 1), других сверхпроводящих фаз вплоть до температуры 250 К обнаружено не было.

Плазменная обработка одного из таких образцов привела к появлению новой сверхпроводящей фазы с объемным содержанием в образце около 0,1% и $T_c = 115,8$ К, определенными соответственно по величине и началу диамагнитного отклика (см. вставку к рис. 9). При этом критическая температура основного образца выросла до $T_c = 90,9$ К (кривая 2 на рис. 9). Новая сверхпроводящая фаза имела резкий сверхпроводящий переход с $\Delta T_c < 0,5$ К, ее время жизни составило около 1 ч. Ввиду короткого времени жизни вновь образованной сверхпроводящей фазы идентифицировать ее структуру нам не удалось.

Следующая группа экспериментов была проведена с легированной керамикой Y–Ba–Cu–O. В качестве плазмообразующего газа при этом использовался фторид серы SF_6 . Выбор такого состава плазмы был вызван тем, что в некоторых более ранних работах сообщалось о положительном эффекте частичного замещения кислорода на фтор в керамиках состава $YBa_2Cu_3F_xO_{6,5+\delta-0,5x}$ [73, 74], а также предполагалось наличие сверхпроводимости при

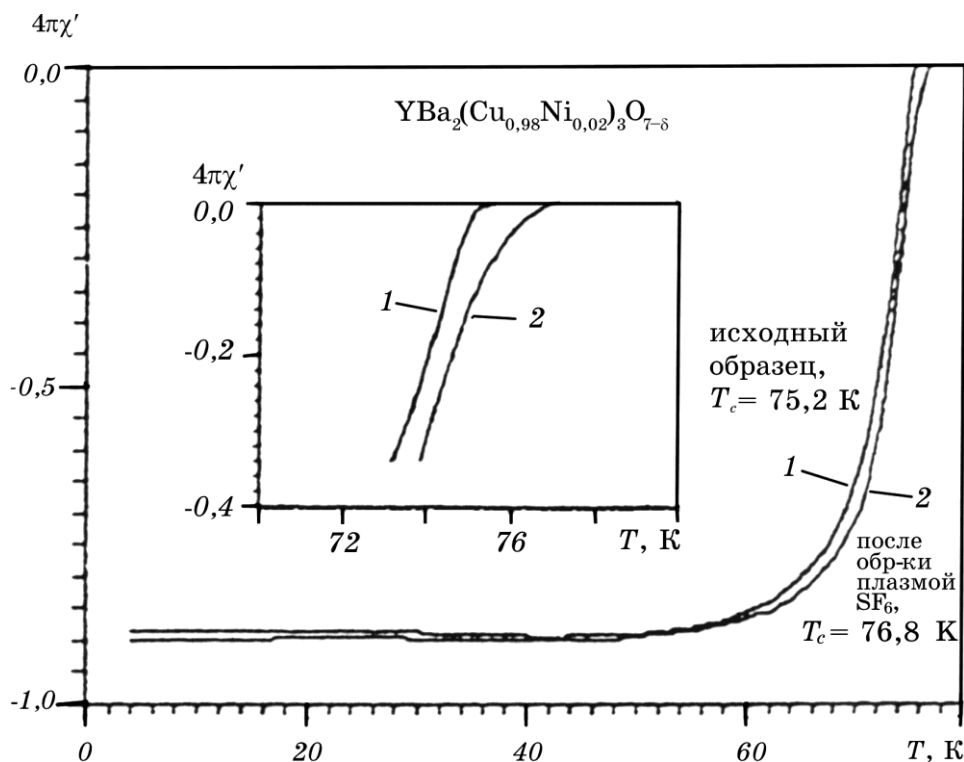


Рис. 10. Влияние импульсной плазмы SF_6 на образец состава $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{0,98}\text{Ni}_{0,02})_3\text{O}_{7-\delta}$ (на вставке показана область сверхпроводящего перехода вблизи T_c).

$T_c \sim 155$ К [74]. В работе [73] образцы получали обычным твердофазным синтезом, при этом для содержания фтора $x = 0,066$ удалось поднять критическую температуру до $T_c = 93,4$ К.

В качестве обрабатываемых образцов для плазмы SF_6 использовали керамику Y-Ba-Cu-O , легированную Ni с целью увеличить вероятность получения новых сверхпроводящих фаз. Выбранный для эксперимента образец имел состав $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{0,98}\text{Ni}_{0,02})_3\text{O}_{7-\delta}$, т. е. 2% Cu было замещено на Ni .

Синтез образца проводился методом разложения нитратов с последующим спеканием полученной смеси оксидов. Эти образцы были предоставлены В. М. Шишковым, ВНИИНМ, г. Москва.

Сверхпроводящий переход исходного образца показан на рис. 10, кривая 1. Образец имеет однофазный переход с критической температурой $T_c = 75,2$ К и шириной перехода $\Delta T_c \sim 10$ К.

Обработка образца в серии из 10 импульсов плазмы SF_6 привела к увеличению критической температуры до $T_c = 76,8$ К и уменьшению ширины сверхпроводящего перехода до $\Delta T_c \sim 8$ К

(кривая 2 на рис. 10). Таким образом, фторсодержащая плазма приводит лишь к небольшому увеличению T_c , аналогичному для случая твердофазного синтеза [73]; других сверхпроводящих фаз с $T_c > 80$ К нами обнаружено не было.

Следующим классом образцов, проходивших плазменную обработку, были ВТСП на основе Bi. Обработка этих образцов также проводилась в серии из 10 импульсов плазмы с плотностью энергии в каждом импульсе плазмы 90 Дж/см², плотность частиц плазмы составляла около 10^{17} см⁻³. При работе с керамиками состава Bi(Pb)-Sr-Ca-Cu-O необходимо учитывать, что в отличие от ВТСП на основе Y, в висмутовых керамиках возможно существование трех различных сверхпроводящих фаз с $T_c \sim 20, 80$ и 110 К [75]. Другой важной особенностью образцов на основе Bi является то, что кислородная стехиометрия не играет для них такой критической роли, как в случае $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ [39, 76].

Поэтому мы исследовали влияние импульсной плазмы кислорода на керамику состава Bi(Pb)-Sr-Ca-Cu-O. Состав исследованного нами образца был $Bi_{3,2}Pb_{0,8}Sr_4Ca_5Cu_7O_x$. Синтез исходного образца проводился твердофазным синтезом из исходных карбонатов и оксидов [59].

Согласно данным резистивных измерений образец имеет однофазный сверхпроводящий переход с критической температурой $T_c \sim 107$ К. Магнитные измерения этого образца показаны на рис. 11, кривая 1. Магнитный сверхпроводящий переход является двухфазным, что характерно для гранулированных систем с неплотной укладкой кристаллитов [77], критическая температура образца, определенная по началу сверхпроводящего перехода, составляет $T_c = 106$ К. Результат плазменной обработки этого образца показан на кривой 2 (рис. 11). Как видно на вставке к рис. 11, критическая температура увеличилась на $1,5$ К и стала равной $T_c = 107,5$ К. На рис. 11 видно также, что низкотемпературная часть сверхпроводящего перехода, соответствующая межгранулярному пространству в образце [59], также сместилась в область более высоких температур, что говорит об улучшении межгранулярных контактов в образце. Новых сверхпроводящих фаз с более высокими T_c в данном образце мы не обнаружили.

После экспериментов с керамиками Bi(Pb)-Sr-Ca-Cu-O проводились исследования влияния плазмы различного элементного состава на ВТСП состава $Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_x$. Прежде чем перейти к описанию результатов этих экспериментов, остановимся более подробно на вопросе о влиянии плазмы различного элементного состава на морфологию поверхности образцов. На рис. 12 в качестве примера показана поверхность керамики Y-Ba-Cu-O до и после обработки в плазма Ar (рисунки соответственно 12, а и б).

Как видно из рис. 12, б, плазма Ar также приводит к частич-

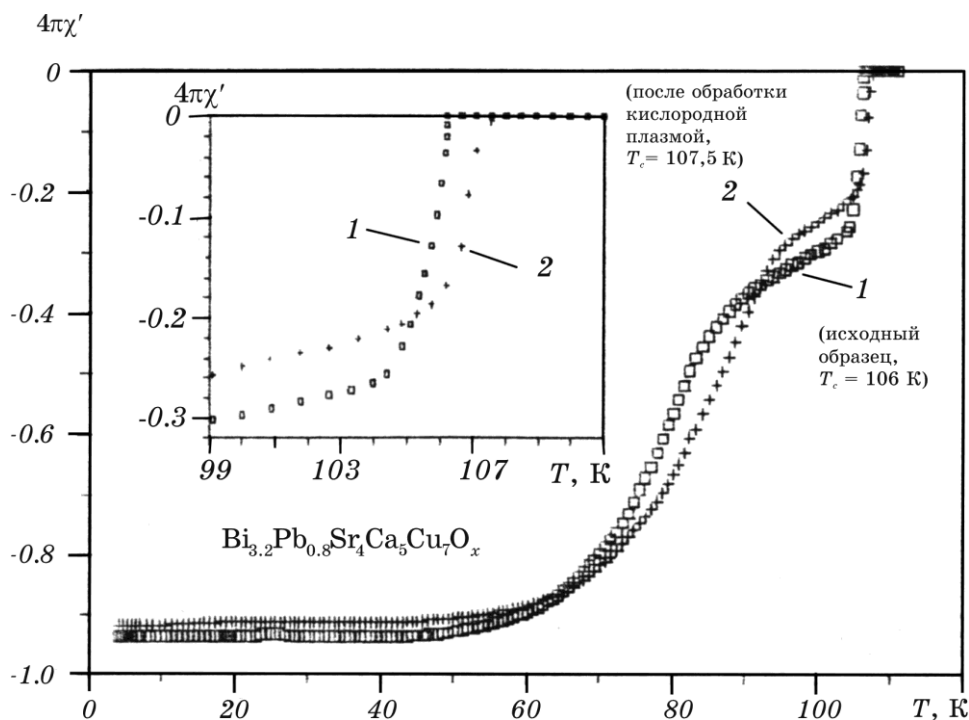


Рис. 11. Температурные зависимости магнитной восприимчивости образца $\text{Bi}_{3.2}\text{Pb}_{0.8}\text{Sr}_4\text{Ca}_5\text{Cu}_7\text{O}_x$ до и после обработки в импульсной плазме кислорода (на вставке показана область вблизи T_c).

ному оплавлению поверхности образца, однако вид поверхности образца существенно отличается от случая его обработки плазмой кислорода (см. рис. 6, б). В данном случае размер неровностей на поверхности имеет величину 10–30 мкм, т. е. существенно меньше, чем для случая кислородной плазмы. Таким образом, выбор элементного состава плазмы влияет как на плазмохимические процессы на поверхности образца, так и на характер термического воздействия.

Для приготовления образцов $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ был использован традиционный метод твердофазного синтеза [60]. Полученные образцы имели согласно данным резистивных измерений $T_c \sim 120$ К. Далее с образцами $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ проводили обработку в плазме различных элементов, а также смеси различных элементов. В табл. 2 показано изменение критической температуры исходного образца (равной 119,5 К из данных магнитных измерений) в результате воздействия плазмы различного состава. Как и в случае ВТСП на основе Bi, обработка плазмой проводилась серией из 10 импульсов с плотностью энергии в каждом импульсе

ТАБЛИЦА 2. Влияние плазмы различного элементного состава на критическую температуру керамики $Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_x$.

Образец	Критическая температура
$Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_x$, исходный	119,5 К
образец после обработки в плазме O	116 К
после обработки в плазме Ar	117 К
после обработки в плазме 50% O + 50% Ar	118,6 К
после обработки в плазме H	120 К
после обработки в плазме He	118,4 К
после обработки в плазме 50% H + 50% Ar	120,6 К

$Q \sim 90$ Дж/см², плотность частиц плазмы составляла $n \sim 10^{17}$ см⁻³.

Как видно из этой таблицы, плазма чистого кислорода приводит к снижению T_c . Аналогичный эффект имеет плазма чистого аргона. Однако в плазме из 50%-ной смеси этих элементов снижение критической температуры существенно меньше. Единственным плазмообразующим элементом, который увеличил T_c исходного образца на 0,5 К, оказался водород. Причем в случае его применения в смеси с аргоном увеличение T_c составило 1,1 К.

Дальнейшие исследования по влиянию на ВТСП импульсной плазмы были связаны с изучением влияния плазмы на токонесущие характеристики образцов и более детально рассмотрены в следующем разделе, в котором рассматривается влияние плазмы на пленки и покрытия ВТСП. Этот раздел мы закончим описанием влияния плазмы на аморфный материал состава $Bi(Pb)-Sr-Ca-Cu-O$.

Аморфизация материала проводилась путем расплавления с

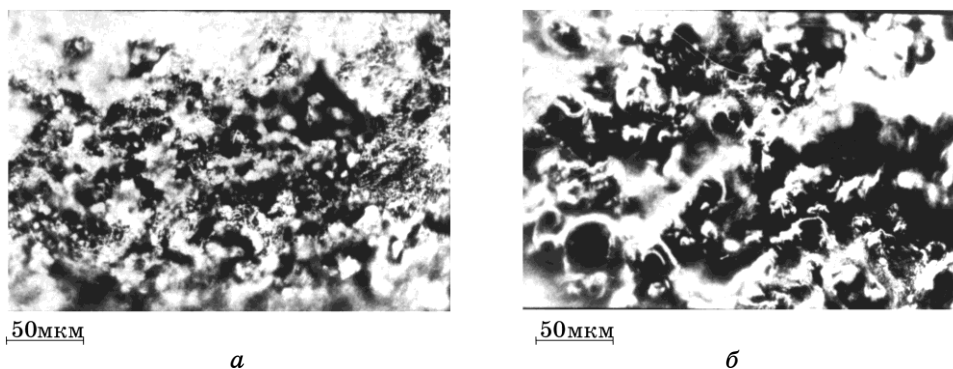


Рис. 12. Влияние импульсной плазмы Ar на морфологию поверхности образца $Y-Ba-Cu-O$: *a* — исходный образец; *б* — образец после плазменной обработки.

ТАБЛИЦА 3. Влияние плазмы различного состава на аморфные образцы Bi(Pb)–Sr–Ca–Cu–O.

Аморфный образец Bi(Pb)–Sr–Ca–Cu–O, исходная плотность критического тока	Состав плазмы, плотность критического тока после обработки
244 А/см ²	плазма Ar — 258 А/см ²
204 А/см ²	плазма H — 247 А/см ²
188 А/см ²	плазма O — 255 А/см ²

помощью импульсного инфракрасного лазера исходной керамики состава $\text{Bi}_{3,2}\text{Pb}_{0,8}\text{Sr}_4\text{Ca}_5\text{Cu}_7\text{O}_x$ и выливания полученного расплава на медную подложку. Полученный аморфный материал отжигался в течение 15–30 ч на воздухе при температуре 800°C. Измерения j_c проводились методом экранировки [78] и сравнивались с результатами контактных измерений. В табл. 3 показаны результаты воздействия плазмы различного состава на плотность критического тока образцов. Величина j_c измерялась индивидуально на каждом образце до и после обработки для увеличения точности измерений.

Как видно из этой таблицы, наиболее значительное увеличение j_c (до 36%) дает плазма кислорода, причем плазма водорода и аргона также увеличивает j_c , хотя и в меньшей степени. Это связано, на наш взгляд, с тем, что благодаря термическому воздействию плотной плазмы улучшаются межгранулярные контакты между кристаллитами образца, что приводит к увеличению j_c . В случае кислородной плазмы происходят также благоприятные плазмохимические процессы, приводящие к дополнительному увеличению j_c .

Более подробно влияние плазменной обработки на критический ток образцов ВТСП рассматривается в следующем разделе.

3.1.3. Влияние плотной плазмы на пленки и покрытия Y–Ba–Cu–O

Как было показано в предыдущем разделе, плазменная обработка ВТСП-материалов носит ярко выраженный поверхностный характер, при этом глубина термического воздействия плазмы в наших условиях составляет глубину порядка $\delta_T \sim 10$ мкм [46, 54]. Поэтому наиболее предпочтительными образцами ВТСП для подобных исследований являются пленки и покрытия металлооксидных керамик, поскольку для них воздействие плазмы будет наиболее эффективным [79]. В этом разделе исследуется влияние различных режимов плазменной обработки на пленочные образцы Y–Ba–Cu–O.

Использовавшиеся при этом пленки и покрытия синтезировались методами пиролиза [80] и трафаретной печати [81].

В случае использования плазмы кислорода с плотностью энергии импульса около 90 Дж/см^2 , использовавшейся для обработки керамических ВТСП (см. предыдущий раздел), никакого положительного эффекта для пиролизных пленок (имевших толщину около 10 мкм) не наблюдалось, поскольку даже в случае обработки образца одним таким импульсом происходило полное разложение сверхпроводящей фазы с потерей образцом пленки сверхпроводящих свойств. Поэтому первое, с чем пришлось столкнуться — это с необходимостью подбирать новые режимы плазменных потоков, позволявших поднять критические сверхпроводящие параметры пиролизных пленок (T_c и j_c).

В результате многочисленных экспериментов мы пришли к выводу, что для достижения положительного результата на пленках плотность энергии импульса плазмы должна быть снижена до $2,5 \text{ Дж/см}^2$ [79], что несколько меньше нижнего значения условия (1).

Как и в случае керамических образцов, сверхпроводящие свойства и морфология поверхности пленок исследовались соответственно с помощью измерений магнитной восприимчивости, сканирующей электронной микроскопии, а также рентгеновских измерений. Кроме этого, проводились также детальные исследования токонесущих свойств образцов и влияние на них потоков плазмы различного элементного состава.

Исходные пленки $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, полученные методом пиролиза, обладали достаточно высокой критической температурой, но имели низкую полевою устойчивостью. Это проявлялось в том, что в минимальном модулирующем магнитном поле $h_0 = 0,8 \text{ мЭ}$ эти пленки имели $T_c \sim 75\text{--}80 \text{ К}$ и достаточно узкий сверхпроводящий переход с $\Delta T_c \sim 10 \text{ К}$. При увеличении h_0 происходит резкое подавление величины эффекта Мейсснера, однако величина T_c практически не изменяется. На основании такого поведения пленки можно сделать вывод о том, что межгранулярные контакты в образце имеют достаточно низкую плотность критического тока [77]. В то же время достаточно высокая критическая температура образца и слабая зависимость T_c от величины модулирующего поля говорит о высоком качестве внутригранулярного материала образца [77]. Как было показано в предыдущем разделе, плазменная обработка керамических ВТСП способна улучшать межгранулярные контакты в образце. Поэтому следовало ожидать улучшения токонесущих характеристик также в случае пленочных образцов.

Обработка пленок $\text{Y}\text{--}\text{Ba}\text{--}\text{Cu}\text{--}\text{O}$, полученных пиролизом, проводилась в «мягкой» кислородной плазме с плотностью энергии $2,5 \text{ Дж/см}^2$ в каждом импульсе в серии из трех импульсов. Такой режим плазменной обработки оказался оптимальным, поскольку

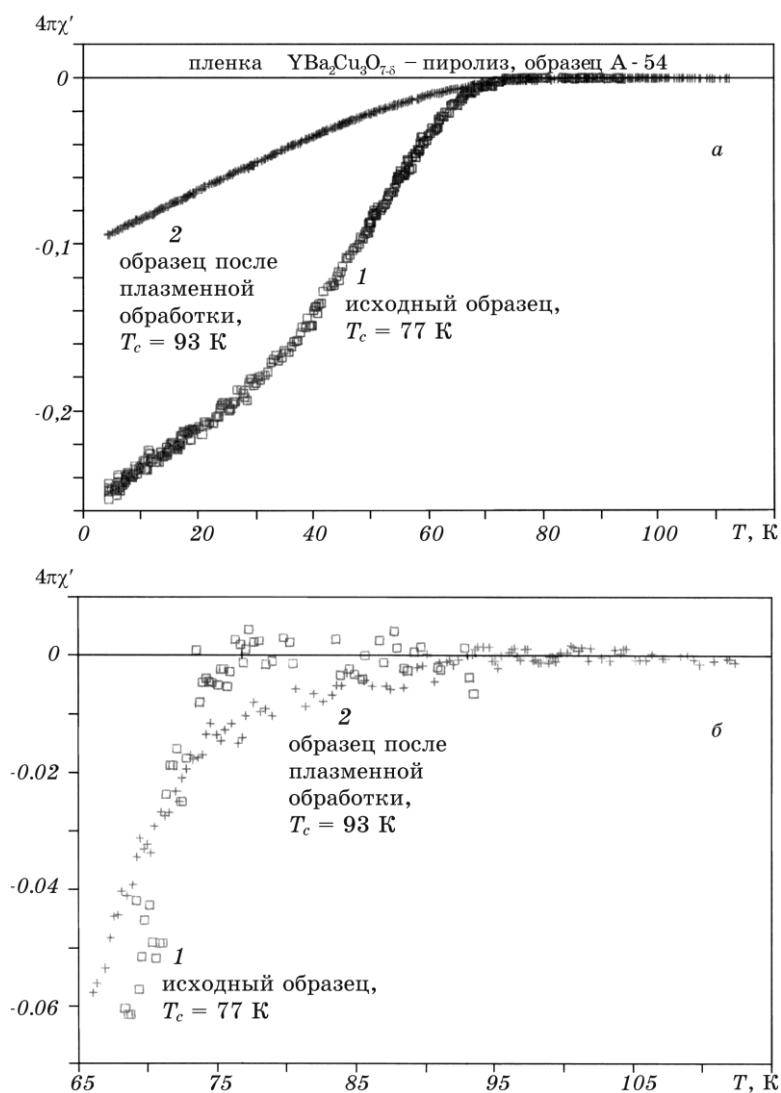


Рис. 13. Кривые сверхпроводящего перехода пленки, полученной пиролизом, Y-Ba-Cu-O до и после импульсной плазменной обработки в плазме кислорода (на рис. 13, б показана область вблизи начала сверхпроводящего перехода).

с увеличением энергии в импульсе происходило разрушение материала пленки, а импульсы плазмы с меньшей энергией не приводили к существенным изменениям сверхпроводящих свойств в образце.

На рис. 13 показаны кривые сверхпроводящего перехода вбли-

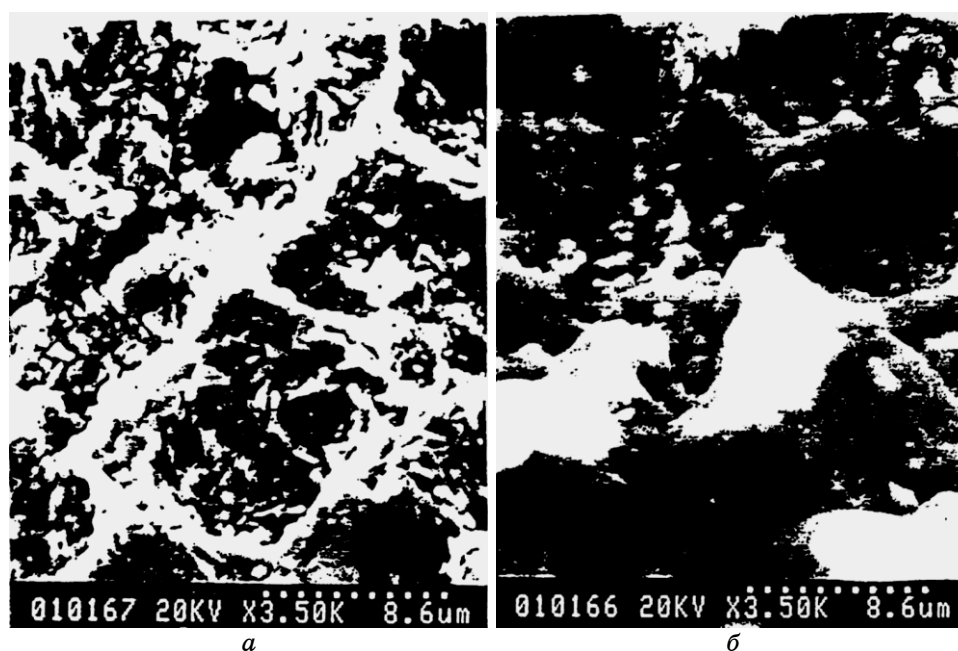


Рис. 14. Микрофотографии пленки $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, полученной пиролизом: *a* — для исходного образца; *б* — после обработки кислородной плазмой.

зи T_c для одного из таких образцов с оптимальным режимом обработки в плазме кислорода. Как видно из этого рисунка, исходный образец имеет критическую температуру $T_c = 77$ К (кривая 1), а после плазменной обработки T_c увеличилась до $T_c = 93$ К (кривая 2), т. е. стала максимальной для состава $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ [65]. На рис. 13, *б* показана область вблизи сверхпроводящего перехода пленки.

Изменение морфологии поверхности пленки показано на рис. 14, на котором изображены микрофотографии образца пленки, полученной пиролизом, соответственно до обработки плазмой (рис. 14, *a*) и после нее (рис. 14, *б*). Как видно из этих микрофотографий, обработка плазмой приводит к оплавлению пленки и сглаживанию ее поверхности (сравните с микрофотографиями на рис. 6 для поликристаллического образца $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$).

Рентгеновские исследования пленки $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ проводились в CuK_α -излучении и показаны на рис. 15, где изображены соответственно рентгенограммы исходного образца, пленки после одного импульса плазмы, а также после трех импульсов с плотностью энергии каждого импульса $Q = 2,5$ Дж/см². После первого импульса плазмы вид рентгенограммы меняется незначительно. Несколько уменьшается интенсивность основных максимумов, но

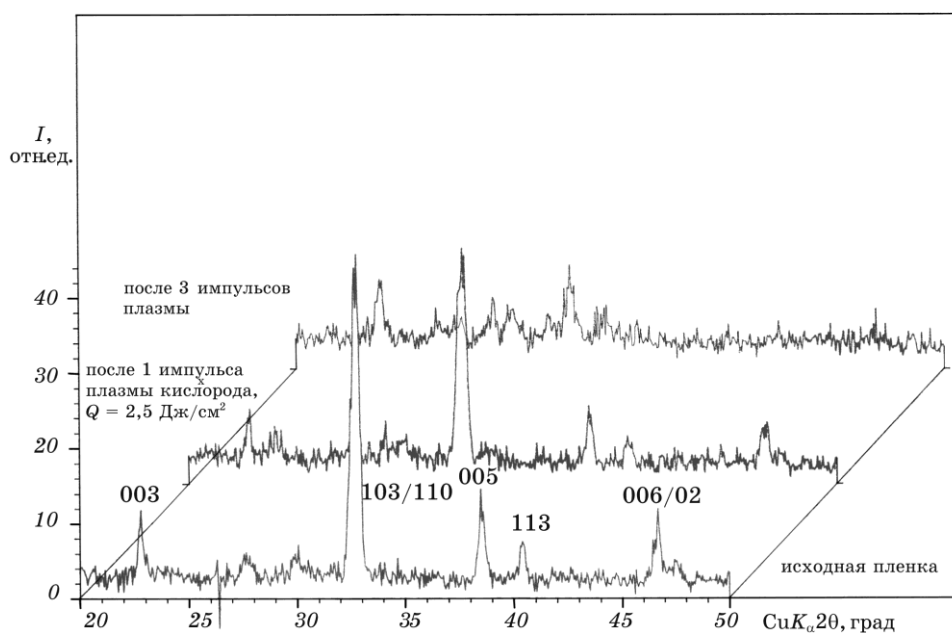


Рис. 15. Рентгенограммы образцов пленки $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, полученной пиролизом, для различных режимов плазменной обработки.

вых максимумов не появляется. После трех импульсов происходит значительное разрушение фазы Y-123, что видно по сильному уменьшению интенсивности всех основных максимумов рентгенограммы, соответствующих этой фазе (см. рис. 15). Кроме этого, появляются новые максимумы небольшой интенсивности, а также видна тенденция к формированию широких максимумов, соответствующих аморфной фазе (в области углов $2\theta \sim 30^\circ$).

В случае пленок ВТСП также весьма эффективными оказались измерения транспортных критических свойств методом экранировки [78]. Измерения экранировки проводились при температуре 4,2 К на одном и том же образце вначале до, а затем после плазменной обработки.

На рис. 16, а показана кривая экранировки для исходного образца пиролизной пленки Y-Ba-Cu-O. Начиная с минимального модулирующего тока наблюдается резкий рост пятой гармоники сигнала. Для величины $I_{\text{мод}} = 3$ мА наблюдается дополнительный плавный рост сигнала $U^{\text{БКГЦ}}$, который соответствует достижению внутригранулярного критического тока образца [78]. Величины $I_{\text{мод}}$ и плотность критического тока j_c связаны между собой формулой [78]:

$$j_c [\text{A}/\text{cm}^2] = I_{\text{мод}} [\text{mA}] \times 4 \cdot 10^4. \quad (3)$$

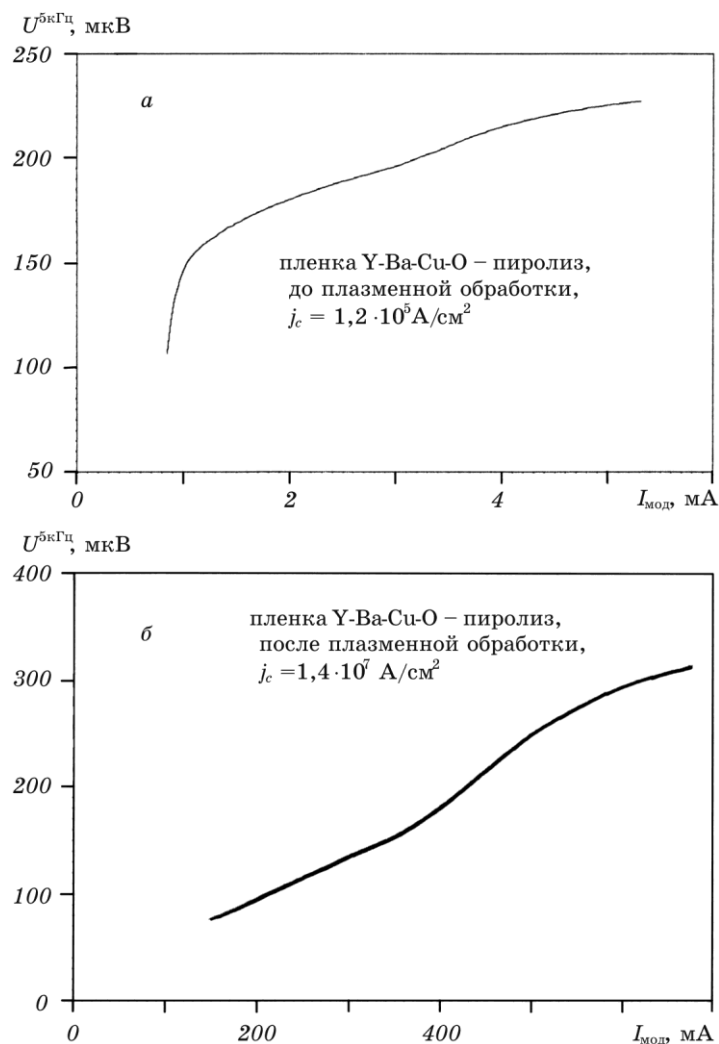


Рис. 16. Экранирующие свойства пленки $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ при $T = 4,2 \text{ К}$, полученной пиролизом из раствора [81]: *а* — образец исходной пленки; *б* — пленка после 3-х импульсов плазмы кислорода с плотностью энергии в каждом импульсе $2,5 \text{ Дж/см}^2$.

Используя формулу (3), для величины критического тока исходной пленки будем иметь: $j_c = 1,2 \cdot 10^5 \text{ A/cm}^2$. Плазменная обработка этого образца в трех импульсах с плотностью энергии $2,5 \text{ Дж/см}^2$ приводит к резкому изменению его экранирующих свойств, которые показаны на рис. 16, б. Как видно из этого рисунка, начало генерации пятой гармоники модулирующего сигнала смещается в сторону значительно большего модулирующего

поля. Начало последнего перегиба на кривой $U^{5кГц}(I_{\text{мод}})$ наблюдается при $I_{\text{мод}} = 360$ мА, что соответствует величине критического тока образца $j_c = 1,4 \cdot 10^7$ А/см². Таким образом, обработка пиролизной пленки $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ привела к увеличению ее критического тока более чем в 100 раз.

По-видимому, столь значительное увеличение j_c связано в первую очередь с улучшением межгранульных контактов в пленке в результате частичного оплавления ее поверхности [79].

На основании результатов, полученных для пленок ВТСП толщиной около 10 мкм, исследовалось влияние импульсной плазмы различного элементного состава на покрытия состава Y–Ba–Cu–O толщиной 30–50 мкм [79, 81]. Образцы этой серии были получены методом трафаретной печати [68].

Как показали наши поисковые эксперименты, покрытия $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ достаточно стойко ведут себя в результате плазменной обработки, что позволяет варьировать энергию импульса плазмы от минимальной (около 2 Дж/см²) до величины, близкой к использованной для керамических ВТСП (около 60 Дж/см² и выше). Основное внимание при подборе оптимальных режимов и состава применяемой плазмы уделялось улучшению токонесущих характеристик исходных покрытий ВТСП. С этой целью проводились измерения транспортных критических свойств исходного образца, а затем аналогичные измерения проводились после плазменной обработки. Образцы покрытий имели вид прямоугольных пластинок с размерами 3×15 мм. От каждой такой пластинки вначале отрезался квадратный образец размером 3×3 мм, с которым проводились исходные измерения j_c . Оставшаяся часть пластинки также делилась приблизительно на равные части 3×3 мм, которые затем проходили различные режимы плазменной обработки.

Такой метод позволяет более точно зафиксировать изменения величины j_c и избежать влияния на результаты исследований отличия сверхпроводящих свойств различных образцов покрытий ВТСП. Наиболее удобным методом исследования токонесущих свойств образцов в данной серии экспериментов также оказался метод экранировки [78].

Кривые экранировки $U^{5кГц}(I_{\text{мод}})$ покрытий имеют достаточно характерный вид и подробно описаны в работе [78]. Отметим только, что величина внутригранулярного критического тока $j_c^{\text{гран}}$ рассчитывалась по началу последнего на роста кривой $U^{5кГц}(I_{\text{мод}})$, а величина транспортного критического тока $j_c^{\text{трансп}}$ — по началу предпоследнего роста $U^{5кГц}(I_{\text{мод}})$ [78].

Для нескольких выбранных образцов покрытий были проведены контактные измерения плотности критического тока, токовые контакты наносились серебряной пастой и отжигались в атмо-

ТАБЛИЦА 4. Влияние импульсной плазмы кислорода на токонесущие свойства покрытий $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$.

покрытие $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, толщина 30 мкм	$j_c^{\text{трансп}}$, А/см ² , $T = 4,2$ К	$j_c^{\text{гран}}$, А/см ² , $T = 4,2$ К
исходный образец	$1,75 \cdot 10^5$	$3,12 \cdot 10^6$
образец после обработ- ки плазмой кислорода, плотность энергии им- пульса 2 Дж/см ² , число импульсов — 5	$1,66 \cdot 10^5$	$2,66 \cdot 10^6$
плотность энергии им- пульса 2 Дж/см ² , чис- ло импульсов — 10	$2,28 \cdot 10^5$	$2,34 \cdot 10^6$
плотность энергии им- пульса 20 Дж/см ² , число импульсов — 5	$1,88 \cdot 10^5$	$1,45 \cdot 10^6$
плотность энергии им- пульса 60 Дж/см ² , число импульсов — 3	$1,86 \cdot 10^5$	$2,34 \cdot 10^6$

сфере кислорода при 400°С в течение 1 ч. Результаты контактных измерений j_c отличались от результатов бесконтактных измерений не более чем на 20%, что является хорошим результатом для токовых измерений [82].

При обработке покрытий Y–Ba–Cu–O плазмой кислорода от эксперимента к эксперименту постепенно увеличивалась энергия каждого импульса плазмы, а также количество импульсов [81]. Полученные данные представлены в табл. 4.

Как видно из этой таблицы, с увеличением энергии плазмы и количества импульсов происходит вначале монотонное уменьшение внутригранулярного критического тока $j_c^{\text{гран}}$, а затем начинается его рост для максимальных значений энергии импульса.

Поведение транспортного критического тока $j_c^{\text{трансп}}$ существенно отличается: для минимальной дозы плазмы величина $j_c^{\text{трансп}}$ снижается примерно на 5%, а затем наблюдается рост $j_c^{\text{трансп}}$. Как видно из табл. 4, максимальное увеличение $j_c^{\text{трансп}}$ составляет около 30%, и наблюдается в случае применения «мягкой» плазмы с минимальной энергией импульса (число импульсов равняется 10). При увеличении плотности энергии импульса Q результирующий $j_c^{\text{трансп}}$ постепенно уменьшается, хотя даже для максимальной величины $E = 60$ Дж/см² величина $j_c^{\text{трансп}}$ превосходит транспортный критический ток исходного образца на 6,5%.

ТАБЛИЦА 5. Влияние импульсной плазмы аргона на токонесущие свойства покрытий $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$.

покрытие $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, толщина 30 мкм	$j_c^{\text{трансп}}$, А/см ² , $T = 4,2$ К	$j_c^{\text{гран}}$, А/см ² , $T = 4,2$ К
исходный образец	$2,07 \cdot 10^5$	$2,8 \cdot 10^6$
образец после обработки плазмой аргона, плотность энергии им- пульса 20 Дж/см ² , чис- ло импульсов — 1	$2,1 \cdot 10^5$	$4,66 \cdot 10^6$
плотность энергии им- пульса 20 Дж/см ² , чис- ло импульсов — 2	$1,68 \cdot 10^5$	$3,18 \cdot 10^6$
плотность энергии им- пульса 20 Дж/см ² , чис- ло импульсов — 3	$1,63 \cdot 10^5$	$2,64 \cdot 10^6$
плотность энергии им- пульса 20 Дж/см ² , чис- ло импульсов — 4	$1,31 \cdot 10^5$	$2,74 \cdot 10^6$

Достаточно интересный результат был получен для случая обработки покрытий Y-Ba-Cu-O в плазме аргона. Результаты этих исследования приведены в табл. 5.

Как видно из этой таблицы, после обработки покрытия одним импульсом плазмы аргона средней мощности ($E = 20$ Дж/см²) транспортный критический ток $j_c^{\text{трансп}}$ увеличился примерно на 1,4%, а внутригранульный критический ток $j_c^{\text{гран}}$ возрос сразу на 66%. С увеличением дозы плазмы той же энергии транспортный критический ток монотонно снижается, величина $j_c^{\text{гран}}$ также после максимума $j_c^{\text{гран}} = 4,66 \cdot 10^6$ А/см² снижается на величину до 94% от значения $j_c^{\text{гран}}$ для исходного образца.

Для увеличения критической температуры покрытий Y-Ba-Cu-O следовало первоначально применять именно плазму кислорода из-за высокой чувствительности сверхпроводящих свойств фазы $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ по отношению к содержанию кислорода [62, 63]. В отличие от керамических ВТСП, описанных в разделе 4.2, подобрать режимы плазменной обработки, приводящие к увеличению T_c покрытий, оказалось достаточно сложно. В работе пришлось провести не менее 30 экспериментов для достижения роста T_c .

Некоторые выбранные результаты подбора энергии импульса плазмы кислорода и количества импульсов с целью добиться увеличения T_c покрытий представлены в табл. 6. В этой таблице со-

ТАБЛИЦА 6. Влияние импульсной плазмы кислорода на критическую температуру покрытий Y–Ba–Cu–O.

покрытие YBa ₂ Cu ₃ O _{7-δ} толщиной 30 мкм, режим плазменной обработки	концентрация частиц плазмы, n , см ⁻³	критическая температура исходного образца, T_c , К	критическая температура образца после обработки, T_c , К
образец после обработки плазмой кислорода: число импульсов $N = 3$, плотность энергии импульса $Q = 12$ Дж/см ² плюс два импульса с плотностью энергии $Q = 15$ Дж/см ²	$5 \cdot 10^{16}$	79,7 К	81,1 К ↑ (увеличение T_c на 1,4 К)
3 импульса, $Q = 28$ Дж/см ²	$7 \cdot 10^{16}$	84,7 К	83,4 К ↓
10 импульсов, $Q = 32$ Дж/см ²	$2,5 \cdot 10^{16}$	91,5 К	83 К ↓
3 импульса, $Q = 43$ Дж/см ²	$8 \cdot 10^{16}$	84,3 К	84,9 К ↑ (увеличение T_c на 0,6 К)
3 импульса, $Q = 43$ Дж/см ²	$8 \cdot 10^{16}$	80,1 К	78,7 К ↓
1 импульс, $Q = 47$ Дж/см ²	$5 \cdot 10^{16}$	85,2 К	не изменилась
2 импульса, $Q = 62$ Дж/см ²	$5 \cdot 10^{16}$	83,1 К	81 К ↓
5 импульсов, $Q = 62$ Дж/см ²	$5 \cdot 10^{16}$	88,4 К	89,5 К ↑ (увеличение T_c на 1,1 К)
1 импульс, $Q = 90$ Дж/см ²	$2,5 \cdot 10^{16}$	85,2 К	77,9 К ↓
2 импульса, $Q = 90$ Дж/см ²	$2,7 \cdot 10^{16}$	85,6 К	84,5 К ↓
4 импульса, $Q = 90$ Дж/см ²	$2,5 \cdot 10^{16}$	85,3 К	83,6 К ↓

поставляются температуры сверхпроводящего перехода покрытий Y–Ba–Cu–O до и после обработки различной дозой плазменного облучения, направление изменения T_c дополнительно указываются стрелками.

Как видно из этой таблицы, в большинстве случаев наблюдается снижение T_c на величину до 8,5 К (для случая обработки 10-ю импульсами плазмы с плотностью энергии 32 Дж/см²). Небольшое увеличение критической температуры (на величину до 1,4 К) наблюдается для случаев обработки покрытий плазмой с небольшой плотностью энергии импульса $Q = 12-15$ Дж/см² и для некоторых случаев средней плотностью энергии импульсов плазмы $Q = 43$ Дж/см² и $Q = 62$ Дж/см², плазма максимальной энергии во всех случаях приводила к снижению T_c , начиная с обработки одним импульсом плазмы.

Обращает на себя внимание немонотонный характер влияния кислородной плазмы на T_c покрытий: для двух одинаковых ре-

жимов обработки с плотностью энергии импульса $Q = 43 \text{ Дж/см}^2$ наблюдается в одном случае увеличение T_c на $0,6 \text{ К}$, а в другом случае — ее снижение на $1,4 \text{ К}$. Аналогичная ситуация наблюдается при обработке образцов плазмой с плотностью энергии $Q = 62 \text{ Дж/см}^2$: два импульса такой плазмы приводят к уменьшению T_c на $2,1 \text{ К}$, а пять импульсов, наоборот, увеличили T_c на $1,1 \text{ К}$.

По-видимому, такое поведение покрытий Y-Ba-Cu-O связано с тем, что в течение первого импульса плазмы происходит обезгаживание материала покрытия и его очистка, во время которой происходит частичная потеря кислорода. Это объясняет снижение T_c для одного-двух импульсов плазмы. В течение второго и последующего импульсов плазмы происходит эффективное насыщение образца кислородом, что приводит к постепенному увеличению критической температуры. Такая интерпретация данных находит свое подтверждение для случая обработки покрытия $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ плазмой с максимальной плотностью энергии $Q = 90 \text{ Дж/см}^2$ (см. табл. 6). После первого импульса такой плазмы T_c образца снизилась сразу на $7,3 \text{ К}$. Однако в результате обработки двумя импульсами такой плазмы снижение критической температуры составило всего $1,1 \text{ К}$. После 4-х импульсов плазмы этой же энергии T_c снизилась на $1,7 \text{ К}$, однако в этом случае, по-видимому, уже происходит частичное разрушение материала покрытия плазмой большой мощности.

Наилучший результат для импульсной плазмы кислорода был достигнут в случае образца покрытия $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ с исходной критической температурой $T_c = 76 \text{ К}$. Сверхпроводящий переход образца до обработки показан на рисунке 17, кривая 1. При плазменной обработке этого образца были использованы импульсы с небольшой энергией: 1-й импульс имел $Q = 16 \text{ Дж/см}^2$; 2-й и 3-й импульсы имели $Q = 20 \text{ Дж/см}^2$, и 4-й и 5-й импульсы имели $Q = 18 \text{ Дж/см}^2$, плотность частиц плазмы во всех импульсах составляла $n = 2,7 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$. Результатом такой обработки стало увеличение T_c образца до $T_c = 81 \text{ К}$ (кривая 2 на рис. 17), результирующее уменьшение диамагнитного сигнала составило не более 7% его начального значения. На рис. 17, б более детально показана область вблизи сверхпроводящего перехода образца до и после плазменной обработки.

Уменьшение объема Мейсснеровской фазы образца связано с частичным разрушением сверхпроводящей фазы образца и наблюдалось также для керамических ВТСП (см. рис. 8, 10, 11).

После получения положительных результатов обработки покрытий $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ кислородной плазмой в работе исследовалось влияние на образцы таких покрытий импульсной плазмы аргона. Поскольку химическое воздействие такой плазмы на покрытие

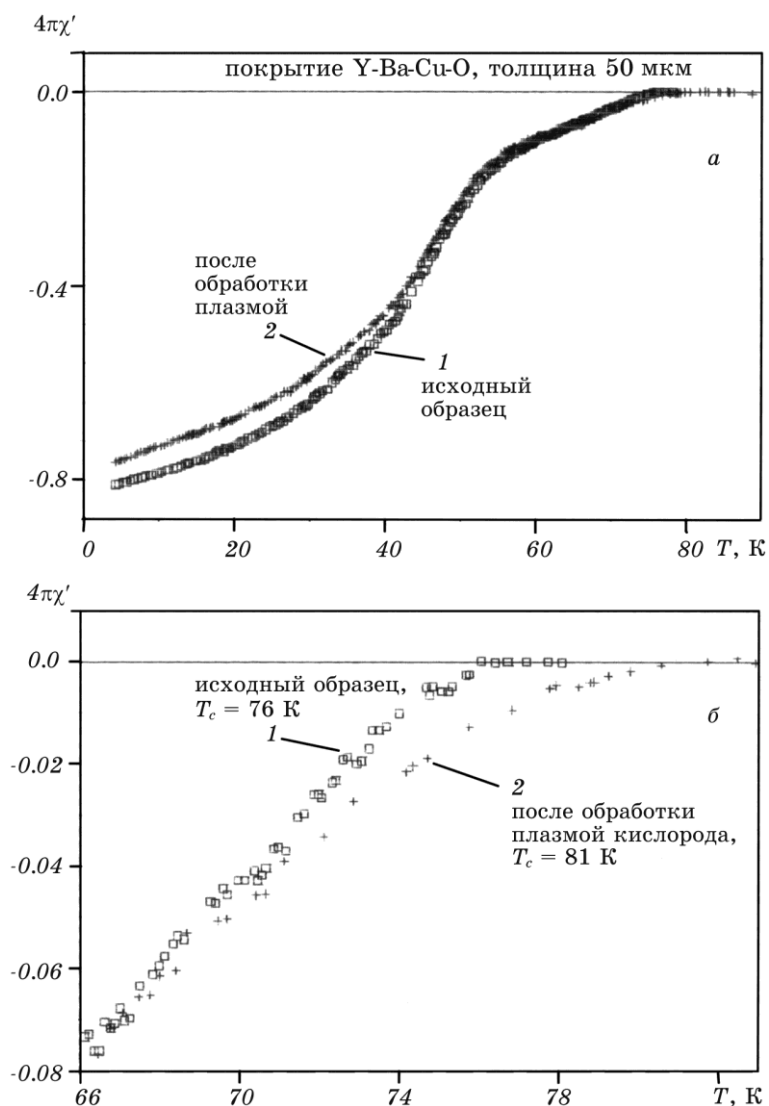


Рис. 17. Кривые сверхпроводящего перехода покрытия Y-Ba-Cu-O до и после импульсной плазменной обработки в плазме кислорода (на рис. 17, б показана область вблизи начала сверхпроводящего перехода).

должно быть меньше соответствующего воздействия плазмы кислорода (поскольку аргон — инертный газ), то для плазменной обработки была использована плазма аргона со средней плотностью энергии импульса $Q = 43$ Дж/см².

Результаты одного из наиболее удачных экспериментов показаны на рис. 18. Исходный образец покрытия имел критическую

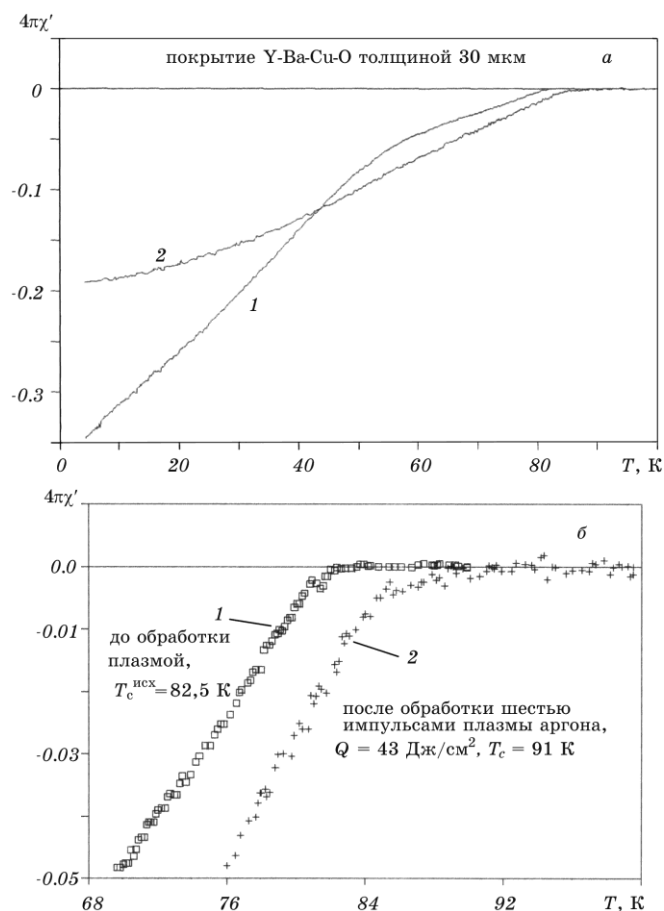


Рис. 18. Кривые сверхпроводящего перехода покрытия Y–Ba–Cu–O до и после импульсной плазменной обработки в плазме аргона (на рис. 18, б показана область вблизи начала сверхпроводящего перехода).

температуру $T_c^{ncx} = 82,5 \text{ K}$ (кривая 1 на рис. 18). Его обработка проводилась в шести импульсах плазмы аргона с плотностью энергии импульсов $Q = 43 \text{ Дж/см}^2$. В результате такой обработки наряду с уменьшением диамагнитного сигнала образца (связанного с частичным разрушением материала образца плазмой) наблюдается увеличение критической температуры образца покрытия до $T_c = 91 \text{ K}$ (кривая 2 на рис. 18), т. е. увеличение T_c составило $8,5 \text{ K}$. На рис. 18, б показана область вблизи сверхпроводящего перехода этого образца.

Таким образом, плазмохимическое воздействие плазмы аргона на покрытия $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ способно положительно влиять не только на их токонесущие характеристики, но и на температуру

сверхпроводящего перехода.

В заключение этого раздела приведем оценки процесса диффузии кислорода в образце ВТСП при плазменной обработке.

Особенностью всех образцов ВТСП является непостоянство со временем их стехиометрии по кислороду в результате постепенной потери кислорода образцом [63].

Коэффициент диффузии O определяется соотношением [83]:

$$D = 10D_0 \frac{T_{o-m} - T}{T_{o-m} \text{ (при } \delta = 0)}, \quad (4)$$

где T_{o-m} — температура перехода из орторомбической фазы $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ в тетрагональную при данном значении δ ,

$$D_0 = 0,1 \exp[-0,5 \text{ эВ}/k_B T] \text{ (см}^2/\text{с)}. \quad (5)$$

При $T = 230 \text{ К}$ $D_0 = 1,1 \cdot 10^{-12} \text{ см}^2/\text{с}$ [83].

Уравнение переноса запишется в виде [83]:

$$\frac{\partial C(x, \tau)}{\partial \tau} = D_0 \frac{\partial^2 C(x, \tau)}{\partial x^2}, \quad (6)$$

где x — пространственная координата, а τ — время.

На рис. 19, а показан схематично процесс потери кислорода

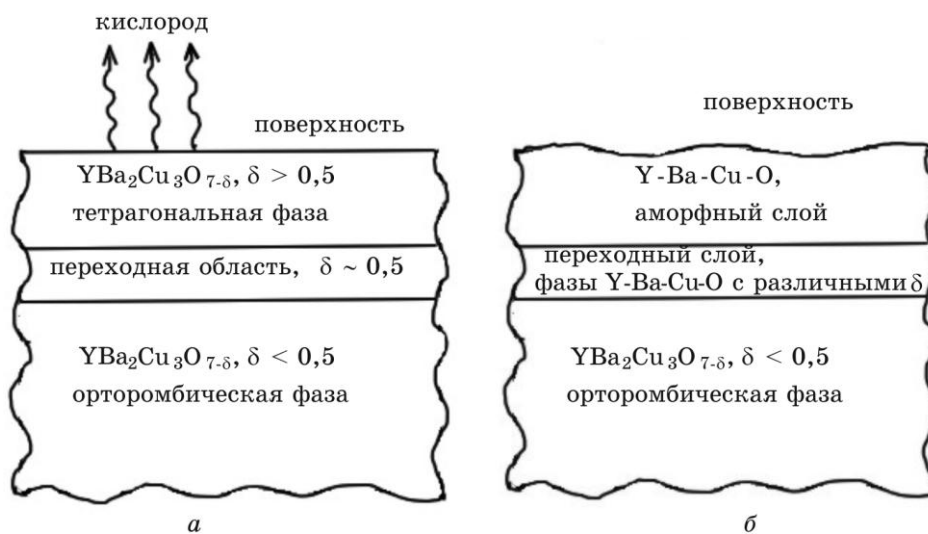


Рис. 19. Влияние плазменной обработки на диффузию кислорода с поверхности образца Y-Ba-Cu-O: схематичное распределение фаз Y-Ba-Cu-O в необработанном образце; б — распределение фаз Y-Ba-Cu-O после плазменной обработки.

образцом. В результате старения образца на его поверхности возникает слой диэлектрической тетрагональной фазы $Y-Ba-Cu-O$ с $\delta > 0,5$, со временем толщина этого слоя увеличивается, приводя к потере сверхпроводимости в исходном образце.

При попадании на поверхность образца потока плазмы происходит проплавление поверхности на глубину порядка нескольких микрон, а при остывании образуется аморфный слой состава $Y-Ba-Cu-O$, который препятствует диффузии кислорода с поверхности.

Для оценки глубины h диффузии атомарного кислорода плазмы в материал образца необходимо использовать соотношение [83]:

$$h \sim 2\sqrt{D\tau}. \quad (7)$$

При высоких температурах, характерных для нагретого плазмой слоя, скорость диффузии кислорода резко увеличивается и может достигать величины $D_{max} = 2 \cdot 10^{-1} \text{ см}^2/\text{с}$ [83]. Подставляя это значение в формулу (7), для характерных в наших экспериментах длительностях импульсов плазмы $\tau \sim 5 \cdot 10^{-5} \text{ с}$ будем иметь:

$$h \sim 70 \text{ мкм},$$

т.е. наиболее предпочтительными образцами для импульсной плазменной обработки являются покрытия толщиной до 100 мкм.

На основе описанных результатов можно сделать вывод о том, что импульсная плазменная обработка ВТСП-материалов является достаточно эффективным средством улучшения и восстановления сверхпроводящих свойств образцов.

Что касается поликристаллических ВТСП, то при их обработке оказалось возможным использовать плазму с максимальной плотностью энергии $\sim 90 \text{ Дж}/\text{см}^2$. Наряду с образованием аморфно-подобного слоя на поверхности при этом происходят химические изменения в образце, позволяющие повышать T_c и получать в некоторых случаях новые сверхпроводящие фазы (как было показано в разд. 3.1.2).

Аморфизация поверхности является при этом дополнительным средством защиты образцов от деградации. Как показали повторные измерения магнитных свойств обработанного плазмой обр. 1 состава $YBa_2Cu_3O_{6,89}$ (см. разд. 3.1.2), проведенные через 3 мес. после обработки плазмой, его критическая температура снизилась всего на 0,1 К и стала равной $T_c = 92 \text{ К}$ [81]. Это делает метод плазменной обработки аналогичным другим методам создания защитных покрытий на поверхности ВТСП [84, 85].

При использовании плазменной обработки для пленок и покрытий ВТСП наиболее эффективным оказалось применение импульсной плазмы для покрытий толщиной 30–50 мкм. При этом удавалось как повышать T_c покрытий, так и их плотность критического тока. Применение «мягкой» плазмы с плотностью энергии импульса $Q = 2,5$ Дж/см² позволяет эффективно улучшать сверхпроводящие характеристики «плохих» пленок, полученных методом пиролиза [80]. Плотность энергии импульса плазмы 2,5 Дж/см² при этом примерно соответствует нижней границе условия (1), необходимого для проплавления верхнего слоя образца. Толщина пиролизных пленок (~10 мкм) является при этом минимально допустимой для описываемого метода обработки [81]. При этом «мягкая» плазма с плотностью энергии импульса $Q < 1$ Дж/см² не приводит к увеличению T_c и j_c исходной пленки, а плазма с плотностью энергии $Q \sim 4$ Дж/см² уже после 1-го импульса разрушает сверхпроводящую фазу [79]. При этом по данным РФА в ряде случаев образуется диэлектрическая фаза Y_2BaCuO_5 , имеющая склонность к эпитаксии.

Применение импульсной плазмы для тонких пленок ВТСП толщиной ~1 мкм и меньше приводило во всех случаях к ухудшению их сверхпроводящих свойств.

На основе полученных данных можно сделать вывод о возможности образования в обрабатываемых плазмой ВТСП-материалах новых сверхпроводящих фаз с более высокими T_c и j_c . Дальнейшие поиски новых сверхпроводящих фаз ВТСП предполагается проводить с использованием специальной азотной приставки [81], которая позволяет проводить обработку ВТСП-материалов при температуре 77 К, а также проводить измерения сверхпроводящих свойств образцов непосредственно на месте обработки.

В то же время метод импульсной плазменной обработки имеет серьезные ограничения в случае применения для ВТСП-материалов и может быть эффективно использован только для покрытий ВТСП с изначально низкими значениями j_c .

Поэтому в дальнейшем мы рассмотрим метод нетрадиционного получения ВТСП состава $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ на примере метода химического осаждения МОСVD.

4. ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПЛЕНОК СОСТАВА $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ МЕТОДОМ МОСVD

Наряду с различными методами улучшения сверхпроводящих характеристик поликристаллических ВТСП практически сразу же после открытия высокотемпературной сверхпроводимости и определения кристаллической структуры, отвечающей за высокую T_c , были предприняты усилия по получению монокристал-

лов состава $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, а затем $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ и $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_2\text{O}_x$ [35, 86]. Это позволило определить ряд важнейших характеристик сверхпроводящей фазы различных составов, а также сделать выводы о их сверхпроводящих свойствах.

Если говорить о токонесущих способностях монокристаллов, то транспортный критический ток монокристаллов YBCO при $T = 77$ К в поле $\mathbf{H} = 1,5$ Т ($\mathbf{H} \parallel c$) оказался равным $j_c = 5,6 \times 10^4$ А/см² [87], т. е. значительно ниже (примерно на 2 порядка) величины внутригранулярного критического тока, получаемой из бесконтактных измерений j_c [35].

Причиной столь низкого значения j_c монокристаллов, несмотря на их близкую к идеальной структуру, является отсутствие достаточного количества центров пиннинга вихрей Абрикосова, что является одним из критических условий для высоких j_c любого сверхпроводника [88]. Как известно в настоящее время [89], основными центрами пиннинга в ВТСП-монокристаллах являются точечные дефекты, обусловленные кислородными вакансиями в кристаллической решетке, а также плоскости двойникования монокристаллов (последние являются эффективными центрами пиннинга в том случае, если магнитное поле направлено вдоль этих границ). Такие центры пиннинга не в состоянии обеспечить эффективное закрепление вихрей Абрикосова, и как следствие, обеспечить высокие j_c .

Эффективным средством увеличения плотности критического тока монокристаллов является их облучение высокоэнергетичными ионами [90]. Образующиеся при этом сквозные треки позволяют повысить величину j_c на 1,5–2 порядка, т. е. приблизиться к идеальному случаю [90]. Однако промышленное применение подобной технологии представляется малореальным из-за его дороговизны и технической сложности процесса.

Однако при исследованиях эпитаксиальных пленок $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ оказалось, что качественные пленки этого состава, полученные как физическими, так и химическими методами [3–5, 8–10, 25–27], демонстрируют довольно часто весьма высокие критические токи (вплоть до величины $j_c \sim (5-7) \cdot 10^6$ А/см² при $T = 77$ К) [5]. Выяснение природы высокой токонесущей способности эпитаксиальных пленок состава YBCO является и в настоящее время актуальной научной задачей, однако некоторые существенные моменты уже достаточно хорошо выяснены [88, 89, 91].

Прежде чем остановиться на этом вопросе, укажем, что еще ранние исследования бикристаллической эпитаксиальной пленки $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ с регулируемой разориентировкой границы [92] указывали на критическую роль угла разориентировки θ , когда при увеличении θ до $\theta \geq 20^\circ$ плотность критического тока падала в 50 раз.

При анализе токонесущей способности ВТСП с использованием

различных моделей взаимодействия решетки вихрей Абрикосова с пиннинг-центрами различной размерности [88, 89] было показано, что для высоких значений j_c требуется, чтобы эти вихри пинниговались протяженными линейными дефектами, причем пиннигованию должна подвергаться не вся решетка вихрей, как единый ансамбль, а каждый вихрь индивидуально [89], именно такая ситуация способна обеспечить максимально высокие критические токи ВТСП.

Как оказалось, при напылении YBCO-пленок варьирование температуры подложки во время процесса напыления позволяет получать пленки с различной степенью разориентации межгранулярных границ [93]. Так, например, при температуре напыления 650°C с помощью магнетрона получают аморфные пленки, сверхпроводимость в которых отсутствует, а при увеличении температуры напыления до $\sim 800^\circ\text{C}$ и выше получались эпитаксиальные монокристаллические пленки с невысокими j_c , характерными для обычных монокристаллов.

Наилучшие результаты были получены для магнетронных и лазерных пленок, полученных при $T \sim 750^\circ\text{C}$ [93]. Такие пленки характеризовались так называемыми малоугловыми границами между соседними зернами (угол разориентировки не превышал величину $2-3^\circ$). Такая разориентировка обеспечивает, с одной стороны, высокую концентрацию линейных центров пиннинга (до величины около 10^{11} линий/ cm^2), а с другой — не приводит к значительному нарушению фазовой когерентности при протекании сверхпроводящего тока через границу между соседними зернами эпитаксиальной пленки.

Ниже мы приводим в качестве примера результаты технологии химического осаждения YBCO-пленок методом MOCVD.

4.1. Аппаратурное оформление метода MOCVD

По своему конструктивному воплощению установки MOCVD различаются устройством систем испарения и транспорта прекурсоров и реактора [94–96]. Среди различных систем транспорта прекурсоров можно выделить такие, как системы индивидуального испарения и доставки [94], системы с импульсными ленточными питателями [95], системы с вибрационными питателями [96].

Реакторы разделяются по своей геометрии (вертикальной или горизонтальной), температуре стенок реактора (реакторы с горячими или холодными стенками); по применению различных методов дополнительной активации процесса напыления, основными методами такой активации являются плазменная и лазерная [97, 98].

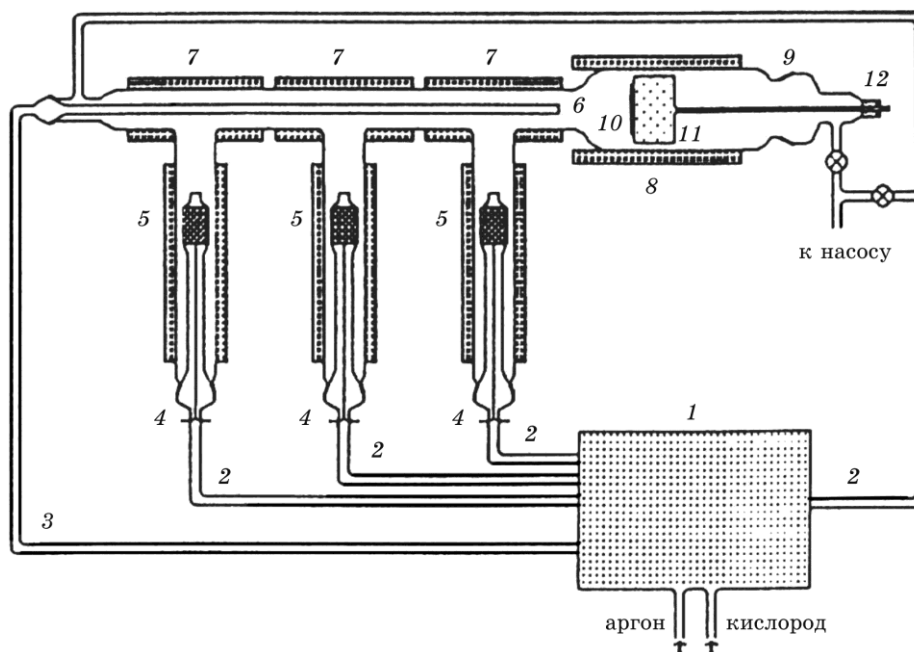


Рис. 20. Блок-схема реактора MOCVD с горячими стенками [96] (1 — блок контроля потока масс; 2 — линии несущего газа аргона; 3 — линия кислорода; 4 — термопры; 5 — индивидуальные испарители прекурсоров катионов; 6 — ввод кислорода; 7 — нагреваемые зоны магистралей пара прекурсоров; 8 — нагреватель реактора; 9 — кварцевый реактор; 10 — подложка; 11 — держатель подложки; 12 — вращающее устройство).

ТАБЛИЦА 7. Основные параметры процесса MOCVD.

Испарение и транспорт прекурсоров	Напыление пленок Y-Ba-Cu-O
Температура испарения: Cu(THD) ₂ — 125°C Y(THD) ₃ — 130°C Ba(THD) ₂ — 245°C	Горизонтальный цилиндрический реактор с горячими стенками Температура напыления — 800°C Давление в зоне напыления — 40 Торр
THD — тетраметилгептанкетон: (CH ₃) ₃ C-CO-CH-CO-C(CH ₃) ₃ несущий газ — Ar	Ориентация подложки — перпендикулярно потоку. Соотношение потоков аргон/кислород — 2:1
величина потока 4 линии по 6 л/ч в	Длительность напыления — 20–60 мин
несущего газа: кажд. (25°C, 760 торр)	Скорость напыления — 25 нм/мин Скорость вращения подложки — 2 об/мин

Преимущества и недостатки различных типов МOCVD-установок достаточно подробно рассмотрены во многих работах (см., например, работы [25, 99]), ниже мы остановимся на горизонтальном реакторе МOCVD с горячими стенками с индивидуальными испарителями прекурсоров [94], который позволяет выявить основные особенности технологии МOCVD и получить качественные эпитаксиальные пленки ВТСП.

Блок-схема такого реактора показана на рис. 20, основные параметры процесса напыления показаны в табл. 7.

4.2. Основные свойства пленок, получаемых методом МOCVD

На первоначальном этапе пленки состава $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ напылялись как *in-situ*, так и *ex-situ*. Как вскоре оказалось, пленки *ex-situ* показывают достаточно низкие сверхпроводящие характеристики [100], поэтому все дальнейшие образцы были получены *in-situ* при температуре 750–850°C, после нанесения образец охлаждался в кислороде с реактором до температуры 400°C, выдерживался в течение 1ч при этой температуре и затем охлаждался вместе с реактором до комнатной температуры. Скорость напыления пленок составляла 25 нм/мин, длительность напыления – от 20 до 60 мин [101].

Одной из специфических особенностей процесса МOCVD является возможность легко варьировать состав напыляемых пленок в широких пределах [25], что позволило нам изучить влияние отклонения состава напыляемых пленок от идеальной стехиометрии Y-123 на основные свойства получаемых образцов (T_c , j_c , текстура и морфология пленок).

Для демонстрации полученных результатов на рис. 21, а показано 3^x-мерное представление температуры сверхпроводящего перехода различных образцов в зависимости от их состава вблизи точки Y-123. На рис. 21, б показано топографическое отображение той же поверхности.

Как видно из рис. 21, а, T_c — поверхность демонстрирует 2 близко расположенных максимума для пленок с составом, смещенным из точки Y-123 вдоль линии Y123 — CuO. При этом составы пленок с наибольшими T_c оказались смещенными в область фазового треугольника CuO–123–BaCuO₂. В этом фазовом треугольнике T_c пленок медленно уменьшается после максимума. Напротив, в области фазовых треугольников BaCuO₂–123–211 и 211–123–CuO снижение T_c является довольно резким, а сильнее всего T_c снижается с увеличением содержания фазы 211 (Y₂BaCuO₅) (см. рис. 21, б). Сопоставимая картина наблюдалась Яманой в работе [102].

Согласно данным СЭМ, все 16 образцы представляли собой по-

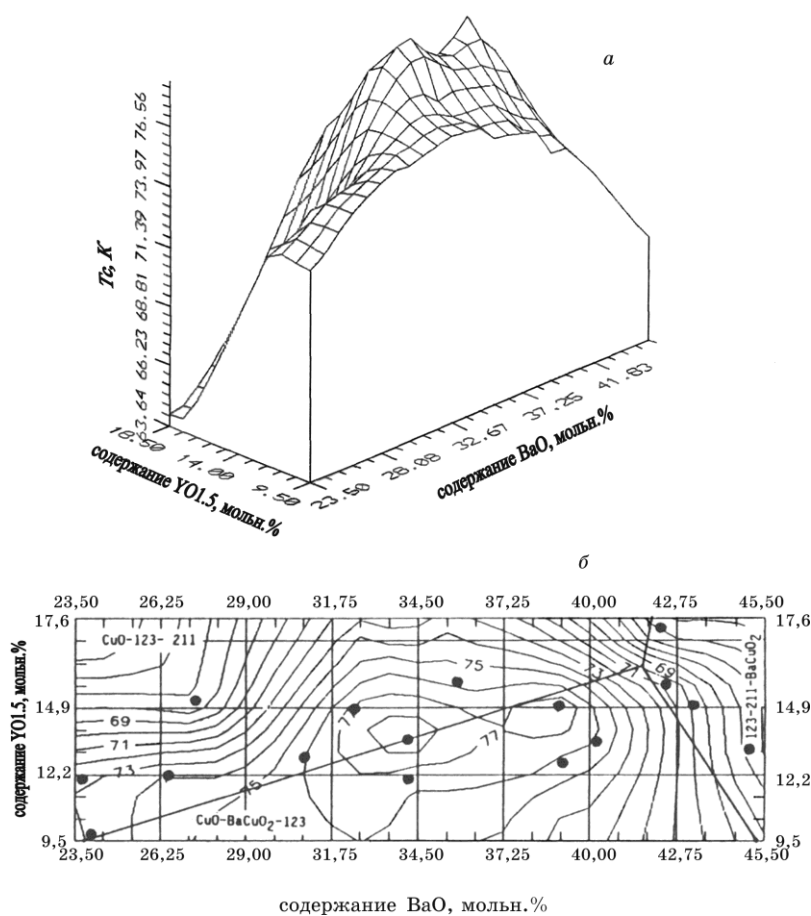


Рис. 21. T_c — поверхность (а) и ее топографическое отображение (б) поликристаллических МOCVD-пленок $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. Точками на нижнем рисунке обозначены составы образцов, точка с ординатой, равной нулю, соответствует соединению CuO .

ликристаллические пленки. На рис. 22 показаны микрофотографии четырех образцов, принадлежащих ко всем трем фазовым треугольникам. Как видно из этого рисунка, образцы, состав которых находится в пределах фазовых треугольников $BaCuO_2-123-211$ и $211-123-CuO$, имеют достаточно крупную гранулированную структуру с большими промежутками между кристаллитами. Из данных текстурных измерений, проведенных для образцов с составом, находящимся в пределах фазового треугольника $BaCuO_2-123-211$, видно, что они не проявляют выделенной ориентации и соответствующие им величины T_c не превышают 67 К (см. рис. 21, б).

Напротив, образцы с составом, соответствующим фазовому треугольнику $\text{CuO}-123-\text{BaCuO}_2$, имеют в своем составе плотно упакованные кристаллиты (см. рис. 22). Из исследований текстуры этих образцов следует склонность кристаллитов к выделенной ориентации с осью c , перпендикулярной к плоскости пленки (см. рис. 22).

Для интерпретации полученных данных необходимо сравнить температуры начала плавления для всех трех перитектик в окрестности точки $\text{Y}-123$ при нормальном атмосферном давлении [94].

Самой низкой температура плавления оказывается для состава, находящегося в пределах фазового треугольника $\text{CuO}-123-\text{BaCuO}_2$ (точка перитектики $T_{\text{пл}} = 920^\circ\text{C}$), для которого были получены наиболее высокие T_c . Далее следуют фазовые треугольники $211-123-\text{CuO}$ с точкой образования жидкой фазы $T_{\text{пл}} = 970^\circ\text{C}$ и $\text{BaCuO}_2-123-211$ с $T_{\text{пл}} = 992^\circ\text{C}$ [94]. Пониженное парциальное давление кислорода, применяемое в технологии MOCVD (около 20 Торр) приводит к понижению температуры плавления составов, находящихся в пределах всех трех фазовых треугольников близко к температуре нанесения пленок. В результате диффузии-

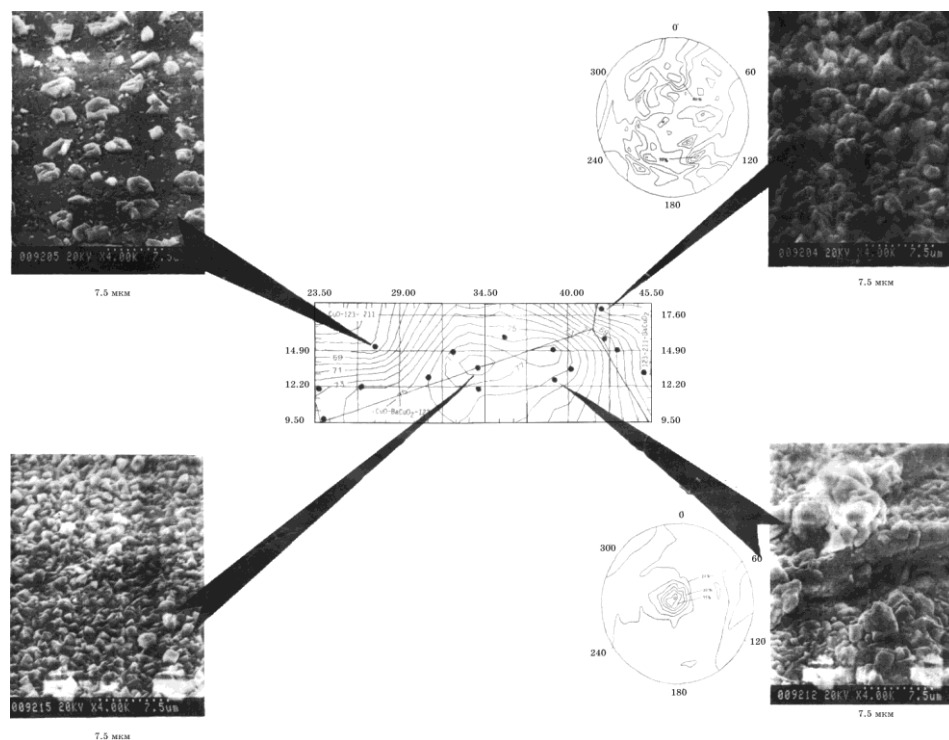


Рис. 22. Морфология MOCVD-пленок $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, принадлежащих различным фазовым треугольникам в окрестности точки $\text{Y}-123$.

онные процессы в твердом состоянии становятся более чувствительными к различиям в температуре появления жидких фаз. При этом для образцов в наиболее легкоплавком треугольнике CuO-123-BaCuO_2 имеются наиболее благоприятные условия для роста фазы Y-123 и образования хороших межгранулярных контактов. С нашей точки зрения, именно этим объясняется наблюдаемая зависимость T_c пленок от их состава.

Текстура образцов и величина их диамагнитного отклика также хорошо коррелируют с особенностями T_c — поверхности [103].

Полученные данные по влиянию состава МOCVD-пленок на их свехпроводящие свойства позволили нам в дальнейшем получить качественные YBCO-пленки [101]. Наиболее предпочтительными подложками для таких пленок (без применения буферного слоя) оказались монокристаллические подложки состава SrTiO_3 , NdGaO_3 и LaAlO_3 , при этом удалось получить образцы с такими высокими параметрами, как $T_c = 92 \text{ K}$ и $j_c = 1,6 \cdot 10^7 \text{ A/cm}^2$ (при $T = 4,2 \text{ K}$).

На рис. 23 показаны в качестве примера микрофотографии двух эпитаксиальных пленок $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, полученных на NdGaO_3 (рис. 23, а) и LaAlO_3 (рис. 23, б). Эти пленки представляют собой плотную матрицу состава $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ с включениями других фаз. Эти фазы имеют размер $\sim 1 \text{ мкм}$ и идентифицируются как включения CuO . Анализ морфологии пленок показывает, что они представляют сплошную матрицу стехиометрической фазы Y-123, в которую частично погружены включения CuO [104, 105].

При варьировании температуры подложки в методе МOCVD также наблюдается четкий максимум j_c в области температур напыления $840\text{--}850^\circ\text{C}$, при этом величина j_c увеличивалась более чем в 10 раз (см. рис. 24) [101]. Величина критической температуры T_c изменялась при этом незначительно, проявляя в случае подложки MgO небольшой максимум при температуре около 830°C .

В настоящее время МOCVD-пленки состава $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ по своим свехпроводящим характеристикам (к ним относят прежде всего температуру свехпроводящего перехода T_c , плотность критического тока j_c , поверхностное сопротивление на высоких частотах R_s) не уступают пленкам, полученным физическими методами напыления [25].

Получение пленок ВТСП на основе Bi методом МOCVD сопряжено с целым рядом дополнительных трудностей [106]:

1. P_{O_2} и температура осаждения должны отвечать области термодинамической устойчивости ВТСП-фаз;
2. скорость осаждения должна быть не слишком большой для обеспечения роста ВТСП-фазы в процессе нанесения пленки.

Закономерности осаждения пленок фазы Bi-2212 более исследованы по сравнению с фазой Bi-2223 . Это обусловлено прежде всего чрезвычайной трудностью получения фазы Bi-2223 , что связано,

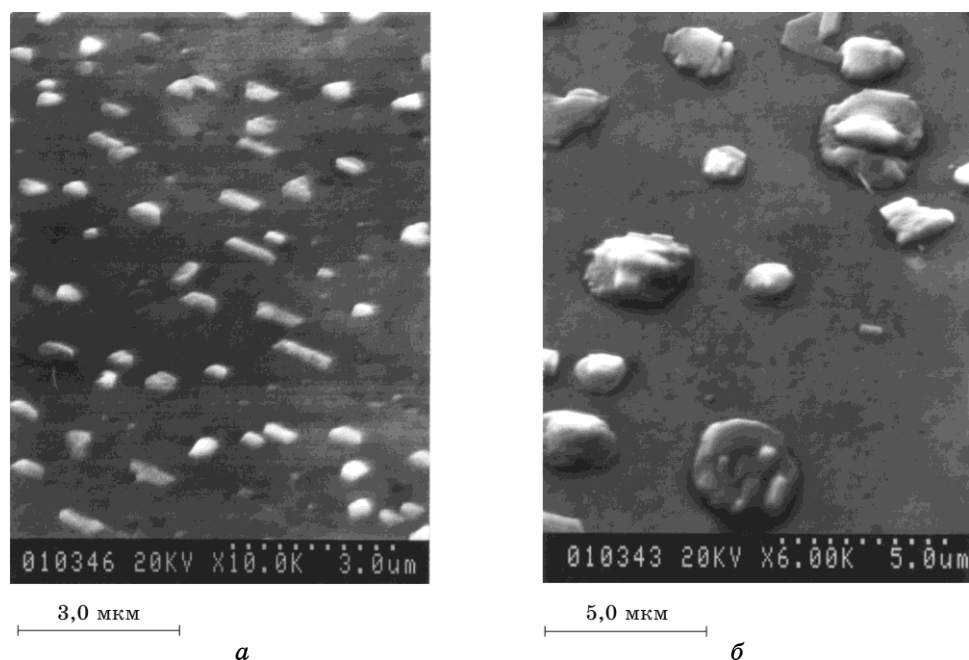


Рис. 23. Морфология поверхности Y–Ba–Cu–O пленок на различных подложках: *a* — NdGaO₃, *б* — LaAlO₃.

прежде всего, с очень низкой скоростью ее образования [107].

Эпитаксиальные пленки фазы Bi-2212 получаются, как правило, только в *in-situ* процессах, полученные при этом пленки представляют собой *c*-ориентированную фазу Bi-2212 с T_c не выше 80 К [108]. Для получения пленок состава Bi-2212 температура осаждения должна составлять 750–850°C, а скорость осаждения должна находиться в интервале 0,2–2 мкм/ч [109, 110].

Что касается однофазных пленок состава Bi-2223, то из-за исключительно малой скорости фазообразования этой фазы долгое время не удавалось получить такие пленки *in-situ*. Первые высококачественные пленки состава Bi-2223 были получены осаждением из паров галогенидов [111]. Максимальное значение T_c составило 110 К, критический ток $j_c = 1,7 \cdot 10^4$ А/см² при $T = 4,2$ К в нулевом магнитном поле.

Пленки Bi-2212, нанесенные этим же методом при 775°C на MgO (100), имели $j_c = 1 \cdot 10^6$ А/см² при $T = 50$ К.

В целом из анализа большой совокупности результатов можно сделать вывод, что величины плотности критического тока, измеренные для пленок фаз Bi-2212 и Bi-2223, существенно ниже, чем для пленок фазы Y-123 [25, 100, 112, 113].

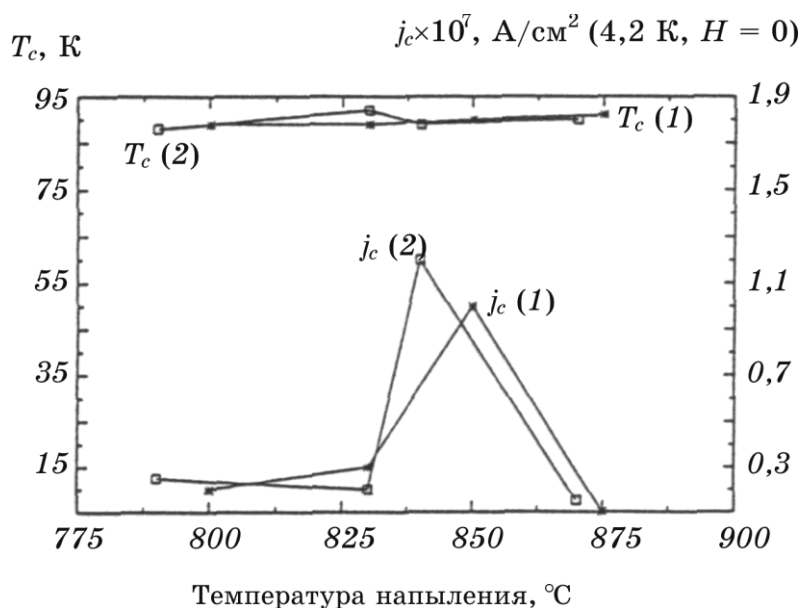


Рис. 24. Зависимости T_c и j_c от температуры напыления пленки при постоянном парциальном давлении кислорода $P_{O_2} = 7$ Торр. для пленок: 1 — на $ZrO_2(Y_2O_3)$; 2 — на MgO .

Главной причиной этого считают большую склонность фаз $Bi-VTСП$ к образованию разного рода дефектов и, как следствие, ослаблению связей между сверхпроводящими гранулами. Как показывают данные просвечивающей электронной микроскопии, преобладающими дефектами в области контакта пленка-подложка являются дефекты, обусловленные несоответствием параметров элементарных ячеек пленки и подложки, и дефекты стыковки [113].

5. ВЫВОДЫ

На основе приведенных в нашей работе данных можно сделать основной вывод о том, что магистральным путем развития технологий получения $VTСП$ -материалов с высокой токонесущей способностью являются нетрадиционные методы осаждения, позволяющие получать квази-монокристаллические сверхпроводящие покрытия большой длины (до 1 км и больше) (сверхпроводящие материалы нового поколения). При этом наряду с физическими методами осаждения из плазмы таких пленок методы химического осаждения являются весьма перспективными, особенно в свете успешных результатов по применению достаточно дешевых фтор-ацетатных прекурсоров [114].

При этом методам улучшения сверхпроводящих характеристик традиционных поликристаллических и механо-, термотекстурированных ВТСП в дальнейшем также будет уделяться достаточно много внимания ввиду большей доступности таких технологий, например, для получения мишеней или затравочных материалов для процесса расплавного текстурирования.

ЛИТЕРАТУРА

1. J. G. Bednorz and K. Müller, *Z. Phys. B: Condensed Matter*, **64**: 189 (1986).
2. M. R. Chandrachood, D. E. Morris, and A. P. B. Sinha, *Physica C*, **171**: 187 (1990).
3. M. W. Rupich, U. Schoop, D. T. Verebelyi et al., *IEEE Trans. on Appl. Supercond.*, **13**, No. 2: 2458 (2003).
4. M. S. Hatzistergos, H. Efstathiadis, E. Lifshin et al., *IEEE Trans. on Appl. Supercond.*, **13**, No. 2: 2470 (2003).
5. I. Peshko, V. Flis, and V. Matsui, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **34**: 732 (2001).
6. W. M. Tiernan, J. M. Madsen, R. B. Hallock et al., *Physica C*, **168**: 189 (1990).
7. А. Д. Никулин, В. Я. Филькин, Д. К. Шиков, *Журнал Всесоюзного хим. общ-ва им. Д. И. Менделеева*, **34**, № 4: 519 (1989).
8. M. Leskela, J. K. Truman, C. H. Mueller et al., *J. of Vac. Sci. Technol. A*, **7**, No. 6: 3147 (1989).
9. А. М. Гришин, И. В. Николец, В. А. Хохлов, *Обзоры по высокотемпературной сверхпроводимости*, **5**, № 1: 44 (1991).
10. V. M. Pan, V. A. Komashko, V. S. Flis et al., *Physica B*, **284–288**: 831 (2000).
11. F. Grilli, S. Stavrev, B. Dutoit, and S. Sprefico, *IEEE Trans. on Appl. Supercond.*, **13**, No. 2: 1886 (2003).
12. M. Yagi, S. Tanaka, S. Mukoyama et al., *IEEE Trans. on Appl. Supercond.*, **13**, No. 2: 1902 (2003).
13. V. E. Sytnikov, P. I. Dolgosheev, M. G. Soloviev et al., *IEEE Trans. on Appl. Supercond.*, **13**, No. 2: 1964 (2003).
14. K. Ueda, O. Tsukamoto, S. Nagaya et al., *IEEE Trans. on Appl. Supercond.*, **13**, No. 2: 1946 (2003).
15. S. Honjo, M. Shimodate, Y. Takahashi et al., *IEEE Trans. on Appl. Supercond.*, **13**, No. 2: 1952 (2003).
16. A. Usoskin, H.C. Freyhardt, A. Issaev et al., *IEEE Trans. on Appl. Supercond.*, **13**, No. 2: 1972 (2003).
17. S. Elschner, F. Breuer, M. Noe et al., *IEEE Trans. on Appl. Supercond.*, **13**, No. 2: 1980 (2003).
18. M. Frank, J. Frauenhofer, P. van Hasselt et al., *IEEE Trans. on Appl. Supercond.*, **13**, No. 2: 2120 (2003).
19. M. Fee, M. P. Staines, R. G. Buckley et al., *IEEE Trans. on Appl. Supercond.*, **13**, No. 2: 2193 (2003).
20. K. Nishijima, M. Asada, A. Izumi et al., *IEEE Trans. on Appl. Supercond.*, **13**, No. 2: 2124 (2003).
21. S. Hanany, T. Matsumura, B. Johnson et al., *IEEE Trans. on Appl. Supercond.*, **13**, No. 2: 2128 (2003).
22. S. Wang, J. Wang, X. Wang et al., *IEEE Trans. on Appl. Supercond.*, **13**,

- No. 2: 2134 (2003).
23. M. Tsuda, M. Tamura, H. Yamada et al., *IEEE Trans. on Appl. Supercond.*, **13**, No. 2: 2138 (2003).
 24. J. Gao, Y. Z. Zhang, B. R. Zhao et al., *Appl. Phys. Lett.*, **53**, No. 26: 2675 (1988).
 25. О. Ю. Горбенко, В. Н. Фуфлыгин, А. Р. Кауль, *Сверхпроводимость: исследования и разработки*, № 5/6: 38 (1995).
 26. A. Abrutis, A. Teiserskis, V. Kubilius et al., *Applied Superconductivity 1999 (Sitges, Spain: 1999)* (Eds. X. Obradors et al.), vol. 1, p. 223.
 27. O. Stadel, J. Schmidt, M. Liekefett et al., *IEEE Trans. on Appl. Supercond.*, **13**, No. 2: 2528 (2003).
 28. H. Sato, E. Fujimoto, T. Yamada et al., *Physica C*, **372–376**: 68 (2002).
 29. V. M. Krasnov, *Physica C*, **372–376**: 103 (2002).
 30. T. Watanabe, Y. Shiohara, and T. Izumi, *IEEE Trans. on Appl. Supercond.*, **13**, No. 2: 2445 (2003).
 31. H. Maeda, Y. Tanaka, M. Fukutomi, and T. Asano, *Jpn. J. of Appl. Phys.*, **27**, No. 2: L209 (1988).
 32. M. K. Wu, J. R. Ashburn, and C. J. Torng, *Phys. Rev. Lett.*, **58**, No. 9: 908 (1987).
 33. H. Kumakura, K. Togano, and H. Maeda, *Materials of ICSC (9 January, 1990, Bangalore, India)*.
 34. K. Tachikawa and K. Togano, *Proc. of the IEEE*, **77**, No. 8: 1124 (1989).
 35. T. R. Dinger, T. R. Worthington, W. J. Gallagher, and R. L. Sandstrom, *Phys. Rev. Lett.*, **58**, No. 25: 2687 (1987).
 36. G. Blatter, H. Dersch, T. Dupre et al., *Mod. Phys. Lett. B*, **3**, No. 5: 375 (1989).
 37. R. J. Cava, *Science*, **247**, No. 4943: 656 (1990).
 38. С. Ю. Сумароков, Н. И. Шевцов, В. Ф. Ткаченко и др. (Харьков: 1993) (Препринт/НАН Украины. Институт монокристаллов. ИМК-93-10, 1993).
 39. K. Motta, T. Suzuki, H. Magome, and K. Hirose, *J. of Jpn. Soc. Powder and Powder Met.*, **37**: 717 (1990).
 40. J. Kase, N. Irisawa, T. Morimoto et al., *Appl. Phys. Lett.*, **56**: 783 (1990).
 41. M. Murakami, T. Oyama, H. Fujimoto et al., *IEEE Trans. on Appl. Supercond.*, **13**, No. 2: 1479 (2003).
 42. P. McGinn, N. Zhu, W. Chen et al., *Physica C*, **176**, No. 1/3: 203 (1991).
 43. H. Zheng, R. Xu, and J. D. Mackenzie, *J. of Mater. Res.*, **4**, No. 4: 911 (1989).
 44. L. Z. Yi and M. Persson, *Supercond. Sci. and Technol.*, **1**, No. 4: 198 (1988).
 45. D. Bahadur, A. Banerjee, A. Das et al., *Mat. Res. Bull.*, **24**, No. 11: 1405 (1990).
 46. С. Г. Алиханов, В. П. Бахтин, В. И. Васильев и др., *Поверхность: Физика, химия, механика*, № 5: 142 (1983).
 47. Н. Д. Томашов, И. Б. Скворцова, В. А. Алексеев и др., *Защита металлов*, **24**, № 3: 395 (1988).
 48. Yu. V. Skvortsov, *Phys. Fluids B*, **4**, No. 3: 750 (1992).
 49. B. G. Bagley, L. H. Greene, J.-M. Tarascon, and G. W. Hull, *Appl. Phys. Lett.*, **51**: 622 (1987).
 50. J. Zhao, C. S. Chern, Y. Q. Li et al., *J. of Cryst. Growth*, **107**: 699 (1991).
 51. H. Holzschuh and H. Suhr, *Appl. Phys. A*, **51**: 486 (1990).
 52. T. Yoshitaka, *Appl. Phys. Lett.*, **56**: 575 (1990).
 53. S. Takagi, A. Sekiguchi, N. Hosokawa et al., *Jpn. J. Appl. Phys.*, **28**, No. 6: L952 (1989).
 54. М. И. Гусева, В. М. Гуреев, Ю. В. Мартыненко и др., *ЖТФ*, **66**: 106 (1996).

55. S. Takeuchi, *Materials Transactions*, **30**: 942 (1989).
56. В. С. Комаров, С. Н. Бондаренко, Ю. Н. Туманов и др., *Вестн АН БССР. Сер. хим. наук*, **5**: 25 (1990).
57. D. Dube, P. Lambert, B. Arsenaault, and B. Champagne, *Thin Solid Films*, **193–194**: 847 (1990).
58. А. Н. Мень, В. Б. Фетисов, А. В. Фетисов и др., *Мат-лы конф. «Физ.-хим. основы синтеза и св-ва высокотемп. сверхпров. матер. Анализ, стр-ра, св-ва»* (Свердловск: Россия: 1990), с. 6.
59. В. А. Алексеев, С. А. Позигун, Н. В. Шишков и В. К. Каретников, *Сверхпроводимость: Физика, Химия, Техника*, **3**, № 8, ч. 1: 1678 (1990).
60. M. Kikuchi, S. Nakajima, Y. Syono et al., *Physica C*, **158**, № 1/2: 79 (1989).
61. И. Э. Грабой (Дисс. канд. химич. наук) (Москва: МГУ: 1991), 157с.
62. D. Shi, M. S. Boley, M. Patel et al., *J. of Appl. Phys.*, **66**: 2074 (1989).
63. A. G. Khachaturyan and J. W. Morris, *Phys. Rev. Lett.*, **59**: 2776 (1987).
64. F. Izumi, H. Asano, and T. Ishigaki, *Jpn. J. of Appl. Phys.*, **26**: L617 (1987).
65. C. N. R. Rao and P. Ganguly, *Jpn. J. of Appl. Phys.*, **26**: L882 (1987).
66. В. А. Алексеев, А. В. Кулаков, В. К. Панкратов, В. Д. Письменный, С. А. Позигун и др., *Мат-лы 4-й Всесоюзной Конференции по взаимодействию излучения, плазменных и электронных потоков с веществом* (Фрунзе: Киргизия: 1990), с. 98.
67. V. A. Alekseev, S. A. Pozigun, V. M. Strunnikov, and N. V. Shishkov, *Physica C*, **185–189**: 505 (1991).
68. A. Taffin, T. Brousse, B. Mercey et al., *Physica C*, **170**: 59 (1990).
69. S. A. Pozigun and D. A. Lapshin, *Physica C*, **235–240**: 3181 (1994).
70. Д. А. Лапшин, С. А. Позигун, *Приборы и техника эксперимента*, № 2: 162 (1995).
71. V. A. Alekseev, S. A. Pozigun, V. M. Strunnikov, and N. V. Shishkov, *The Thesis of The Second Int. Ceramic and Technology Congress* (Orlando: USA: 1990), p. B124.
72. L. Garwin, *Nature*, **327**: 101 (1987).
73. P. Narrotan, B. L. Sandkuhl, A. L. Sandkuhl, and D. E. Farrell, *Appl. Phys. Lett.*, **52**: 838 (1988).
74. S. R. Ovshinsky, R. T. Young, D. D. Allred et al., *Phys. Rev. Lett.*, **58**: 2579 (1987).
75. J. L. Tallon, R. Buckley, P. W. Gilberd, and M. R. Presland, *Physica C*, **158**: 247 (1989).
76. K. Tsukamoto, H. Shimojima, M. Ishii, and C. Yamagishi, *J. of Jpn. Soc. Powder and Powder Met.*, **37**: 813 (1990).
77. К.-Н. Muller, *Physica C*, **159**: 717 (1989).
78. С.А. Позигун, В.Ф. Хирный, *Вісник Дніпропетровського університету. Сер. фізика, радіоелектроніка*, № 7: 66 (2001).
79. V. A. Alekseev, S. A. Pozigun, A. V. Permyakov et al., *Proc. Int. Workshop MSU-HTSC II* (Moscow: Russia: 1991), vol. 2, p. 385.
80. A. R. Kaul, I. E. Korsakov, and A. V. Permyakov, in *Science and Technology of Thin Film Superconductors 2* (Eds. R. D. McConnell and R. Noufi) (New York, USA: 1990), p. 403.
81. S. A. Pozigun, V. F. Khirnyi, V. A. Alekseev, and V. M. Strunnikov, *Functional Materials*, **9**, No. 4: 762 (2002).
82. J. W. Ekin, *The Proc. of SPIE Processing of Films for High-T_c Supercon-*

- ducting Electronics*, 359 (1989).
83. С. І. Сидоренко, С. М. Волошко *Матеріалознавство високотемпературних надпровідників* (Київ: Україна: Вища школа: 1995).
 84. F. Miyaji, T. Yoko, and S. Sakka, *J. of Non-Cryst. Solids.*, **126**, No. 1/2: 170 (1990).
 85. K. Sato, S. Omae, K. Kojima et al., *Jpn. J. of Appl. Phys.*, **27**: L2088 (1988).
 86. K. Kadowaki and T. Mochiki, *Physica C*, **195**: 127 (1992).
 87. V. F. Solovjov, V. M. Pan, and H. C. Freyhardt, *Phys. Rev. B*, **50**: 13724 (1994).
 88. E. H. Brandt, *Rep. Progr. Phys.*, **58**: 1465 (1995).
 89. V. M. Pan, *Proc. 'Physics and Materials Science of Vortex States, Flux Pinning and Dynamics'* (Eds. R. Kossowsky et al.) (Kusadasi: Turkey: 1998), p. 1.
 90. V. Hardy, J. Provost, D. Groult et al., *J. Alloys & Compounds*, **195**: 395 (1993).
 91. В. М. Пан, *Успехи физ. мет.*, **1**, № 1: 49 (2000).
 92. D. Dimos et al., *Phys. Rev. Lett.*, **61**, No. 2: 219 (1988).
 93. V. M. Pan, A. L. Kasatkin, V. S. Flis, V. A. Komashko et al., *Inst. Phys. Conf. Ser.*, No. 167: 699 (2000).
 94. A. R. Kaul, O. Yu. Gorbenko, and S. A. Pozigun, *Proc. Int. Workshop MSU-HTSC II* (Moscow, Russia: 1991), vol. **1**, p. 165.
 95. A. R. Kaul and B. V. Seleznev, *J. de Physique IV (Coll. C3, Suppl. au J. de Physique II)*, **3**: 375 (1993).
 96. I. S. Chuprakov and A. R. Kaul, *J. of CVD*, **2**: 123 (1993).
 97. K. Ebihara, S. Kanazawa, T. Ikegami, and M. Shiga, *Proc. of 9th Int. Symp. on Plasma Chemistry (Pugnochiuso, Italy: 1989)*, vol. **3**, p. 1509.
 98. T. Ushida, K. Higashiyama, I. Hirabayashi, and S. Tanaka, *Supercond. Sci. Technol.*, **4**: 445 (1991).
 99. R. Singh, J. T. C. Ng, S. Sinha, and V. Dhall, *Rev. Sci. Instrum.*, **64**, No. 2: 514 (1993).
 100. О. Ю. Горбенко (Дисс. канд. хим. наук) (Москва: МГУ: 1994), 232 с.
 101. O. Yu. Gorbenko, A. R. Kaul, I. V. Pogosova, S. N. Polyakov et al., *Material Science and Engineering*, **B17**: 157 (1993).
 102. T. Hirai and H. Yamane, *Appl. Phys.*, **59**, No. 2: 134 (1990).
 103. O. Yu. Gorbenko, A. R. Kaul, Yu. D. Tretyakov et al., *Physica C*, **190**: 180 (1991).
 104. B. Schulte, M. Maul, P. Haussler et al., *Appl. Phys. Lett.*, **62**, No. 6: 633 (1993).
 105. Y. Q. Li, J. Zhao, C. S. Chern et al., *Physica C*, **195**: 161 (1992).
 106. V. N. Fuflyigin, A. R. Kaul, S. A. Pozigun, and Yu. D. Tretyakov, *Appl. Supercond.*, **1**: 587 (1993).
 107. M. Wang, G. Xiong, X. Tang, and Z. Hong, *Physica C*, **210**: 413 (1993).
 108. В. Н. Фуфлыгин (Дисс. канд. хим. наук) (Москва: МГУ: 1995), 153 с..
 109. J. Ishiai, S. Yamada, S. Yoshozawa, and K. Endo, *J. of Crystal Growth*, **115**: 762 (1991).
 110. T. Sugimoto, M. Nakagawa, Y. Shiohara, and S. Tanaka, *Physica C*, **192**: 108 (1992).
 111. M. Yano, T. Moku, T. Maemoto et al., *Phase Transitions*, **42**: 73 (1993).
 112. T. Hirai and H. Yamane, *J. Crystal Growth*, **107**: 683 (1991).
 113. J. M. Zhang, H. O. Marcy, L. M. Tonge, and B. W. Wessels, *Appl. Phys. Lett.*, **18**: 1906 (1989).
 114. Y. Takahashi, Y. Aoki, T. Hasegawa et al., *IEEE Trans. on Appl. Supercond.*, **13**, No. 2: 2458 (2003).