

# Высокотемпературные сверхпроводники семейства (RE)Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> и их применение (Обзор)

С.И. Бондаренко, В.П. Коверя, А.В. Кревсун, С.И. Линк

*Физико-технический институт низких температур им. Б.И. Веркина НАН Украины  
пр. Науки, 47, г. Харьков, 61103, Украина  
E-mail: bondarenko@ilt.kharkov.ua*

Статья поступила в редакцию 25 июля 2016 г., после переработки 22 мая 2017 г.,  
опубликована онлайн 27 августа 2017 г.

Обзор посвящен 30-летию юбилею открытия высокотемпературного сверхпроводника (ВТСП) YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub>. На его основе возникло семейство ВТСП (RE)Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> (RE — редкая земля), нашедшее наибольшее практическое применение. Обзор состоит из краткой истории открытия YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> и пяти разделов, описывающих указанное семейство: кристаллография, фазовые диаграммы, технология изготовления, основные сверхпроводящие свойства, области применения.

Огляд присвячено 30-річному ювілею відкриття високотемпературного надпровідника (ВТНП) YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub>. На його основі виникло сімейство ВТНП (RE)Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> (RE — рідкісна земля), яке знайшло найбільш практичне застосування. Огляд складається з короткої історії відкриття YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> і п'яти розділів, які описують вказане сімейство: кристаллографія, фазові діаграми, технологія виготовлення, основні надпровідні властивості, галузі застосування.

PACS: 74.72.-h Купратные сверхпроводники;  
74.25.Na Магнитные свойства;  
74.25.Sv Критические токи;  
74.20.Rp Симметрии спаривания (отличающиеся от s-волновой).

Ключевые слова: высокотемпературная сверхпроводимость, соединения (RE)Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub>, магнитные и транспортные свойства, эффект Джозефсона, левитация.

## Содержание

1. Введение. Краткая история создания соединения YBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7-δ</sub> .....	1412
2. Кристаллография (RE)Ba <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7-δ</sub> (RE: редкие земли Y, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho).....	1413
3. Фазовые диаграммы соединения YBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7-δ</sub> .....	1414
4. Технология изготовления образцов соединений (RE)Ba <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7-δ</sub> .....	1415
4.1. Пленки и протяженные образцы.....	1415
4.2. Массивные образцы.....	1420
5. Основные сверхпроводящие свойства (RE)Ba <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7-δ</sub> .....	1423
5.1. Величина и анизотропия критического магнитного поля, длины когерентности и глубины проникновения магнитного поля в сверхпроводник.....	1423
5.2. Вихри, пиннинг вихрей, плотность критического тока.....	1424
5.3. Замороженное (захваченное) магнитное поле.....	1427
5.4. ВТСП контакты Джозефсона и особенности квантовой интерференции.....	1434
6. Применение (RE)Ba <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7-δ</sub> .....	1438
6.1. СКВИД магнитометры.....	1438
6.2. ВЧ фильтры.....	1438
6.3. Ограничители тока.....	1438
6.4. Кабели (ВТСП провода).....	1439
6.5. Магниты.....	1439

6.6. Магнитная левитация.....	1439
7. Заключение.....	1440
Литература.....	1440

## 1. Введение. Краткая история создания соединения $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$

В 1986 г. швейцарскими физиками Дж. Беднорцем и К. Мюллером была опубликована статья [1] об экспериментальном открытии ими нового типа сверхпроводника на основе  $(La, Ba)_2CuO_4$  с температурой перехода  $T_c$  в сверхпроводящее состояние около 30 К. Эта температура превышала рекордную для того времени температуру перехода в соединении Nb–Ge ( $T_c \approx 23$  К) всего на 30%. Удивительным было другое. Новый сверхпроводник был изготовлен из трех несверхпроводящих компонентов — окислов лантана, бария и меди и представлял собой типичную керамику. Это было необычно и очень интересно с точки зрения физики сверхпроводимости, но не с точки зрения ее прикладных возможностей. Для настоящего переворота во взглядах практиков на сверхпроводимость требовалось появление сверхпроводника с существенно более высокой температурой перехода. Этот переворот удалось осуществить группе исследователей из Хьюстонского университета в США во главе с Полом Чу. Уже в январе 1987 г. он патентует новое сверхпроводящее соединение  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  в виде керамики с  $T_c \approx 90$  К (о величине  $\delta$  см. далее). Это перевело сверхпроводимость из разряда дорогих и во многих случаях уникальных «гелиевых» технологий, существовавших с момента открытия сверхпроводимости в 1911 г. при температуре около 4 К, в разряд более доступной «азотной» технологии с использованием в качестве хладагента дешевого жидкого азота с температурой кипения 77 К. В том же году появляется статья группы Пола Чу [2] с результатами первых экспериментальных исследований свойств этого революционного соединения (рис. 1).

В статье авторы, в частности, сообщают о другом рекордном параметре этого соединения, о величине второго критического магнитного поля  $H_{c2}$  при  $T \rightarrow 0$  К. По их оценкам  $H_{c2}(0) \approx 180\text{--}200$  Тл. В случае экспериментального подтверждения этих величин такой сверхпроводник позволял бы создавать источники постоянного магнитного поля небывалой величины. В свою очередь, это сулило техническую революцию в области создания, в частности мощных малогабаритных электрических машин и линий электропередач без резистивных потерь энергии.

Открывшиеся возможности использования высокотемпературного сверхпроводника (ВТСП)  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  вызвали небывалый, вероятно, со времен разработок в области использования атомной энергии и полупроводниковых транзисторов, энтузиазм у научной и техниче-

ской общественности различных стран. Прежде всего, это коснулось стран, где традиционно уделяли большое внимание сверхпроводимости: США, Советский Союз, некоторые страны Европы, Япония. В этой связи достаточно вспомнить не имеющий аналогов в научной жизни страны массовый московский физический семинар летом 1987 г. в Институте физических проблем АН СССР, посвященный открытию ВТСП. На семинаре, в частности, В.В. Мошалков прямо на трибуне актового зала ИФП эффектно продемонстрировал магнитную левитацию образца ВТСП в парах жидкого азота. Подобные мероприятия имели место и в других странах, например, собрание 2000 ученых в Нью-Йорке 18 марта 1987 г. В СССР и за рубежом начали издаваться новые научные журналы по сверхпроводимости. Правительствами ряда стран были созданы национальные программы по изучению ВТСП. Программа СССР осуществлялась под руководством Госкомитета по науке и технике с 1987 года вплоть до распада страны. Программа предусматривала выделение на конкурсной основе значительного финансирования для изучения ВТСП. В частности, за счет государства закупалось современное технологическое и компьютерное оборудование за рубежом, строились новые институты и лаборатории. Например, только на проекты в области слабой сверхпроводимости, где ФТИНТ занимал лидирующее положение в стране, были выделены на конкурсной основе и реализованы средства в размере около полумиллиона долларов США. Проекты предусматривали теоретические и экспериментальные исследования ВТСП в тех направлениях прикладного использования сверхпроводимости, которые традиционно проводились в стране с использованием гелиевых сверхпроводников: слабая сверхпроводимость и сверх-

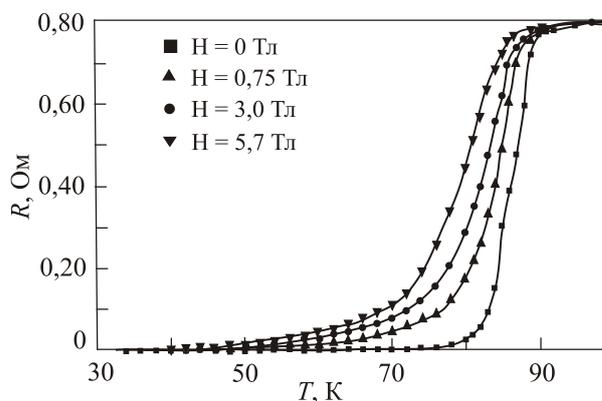


Рис. 1. Первые опубликованные в 1987 г. зависимости электрического сопротивления  $R$  образца керамики  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  от температуры при различных значениях внешнего магнитного поля с  $H = 0\text{--}5,7$  Тл [2].

проводниковая электроника, сильноточная сверхпроводимость, устройства для создания больших магнитных полей, криогенное оборудование для создания необходимого уровня низких температур, материаловедческие исследования с целью создания высококачественных сверхпроводящих материалов. Решающее значение для проведения исследований ВТСП в Харькове сыграло организованное директором ФТИНТ Б.И. Веркиным и директором Института монокристаллов (ИМ) В.П. Семиноженко научное сотрудничество ученых двух институтов. В первые годы работ по ВТСП большинство образцов керамики  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  поступало во ФТИНТ от технологов ИМ. За пять лет сотрудничества был получен (см. ниже) ряд основополагающих результатов. Так, одними из главных фундаментальных вопросов того периода исследований являлись вопросы о существовании в керамике  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  спаривания электронов, дальнего порядка и энергетической щели. Положительные ответы на эти вопросы в 1987 г. первыми в мире и независимо друг от друга дали экспериментаторы ФТИНТ в СССР [3–6] и ученые в США [7–9]. Доказательством спаривания явилось возникновение ступени тока на вольт-амперной характеристике (ВАХ) точечного контакта  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ – $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  при воздействии на него СВЧ излучения на частоте  $\nu = 10$  ГГц [3]. Напряжение  $V$ , при котором возникает ступень на ВАХ, соответствовала известному соотношению Джозефсона:

$$2eV = h\nu, \quad (1)$$

где  $2e$  и  $h$  — заряд куперовской пары и постоянная Планка,  $\nu$  — частота электромагнитного излучения. Дальний порядок был установлен с помощью наблюдения квантовой интерференции в двух различных типах ВТСП квантовых интерферометров на переменном [4] и постоянном [5] токах. Одновременно была экспериментально доказана осуществимость эффектов Джозефсона в слабых связях типа точечных ВТСП прижимных контактов [3,8] и измерена величина энергетической щели в керамике  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  [6].

Во всем мире начался период интенсивного изучения купратных сверхпроводников. Скоро стало ясно, что мы имеем дело не только с открытием сверхпроводника с высокой критической температурой, но и с совсем другой сверхпроводимостью, названной позже необычной. Об этой необычности пойдет речь в следующих разделах этого обзора.

Высокая активность исследований ВТСП сопровождалась и сопровождается по настоящее время выходом в свет огромного числа научных публикаций. Есть сведения, что их число заметно превышает число публикаций по вопросам сверхпроводимости за первые 75 лет существования сверхпроводников до открытия ВТСП. В данном обзоре мы ограничиваемся рассмотрением работ, связанных в основном с пер-

вым ВТСП  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  и близкими к нему соединениями из семейства  $(\text{RE})\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  с критической температурой выше 77 К. Даже в этом случае мы вынуждены из-за огромного массива информации по этим соединениям ограничиться рассмотрением только наиболее важных, с нашей точки зрения, сведений (преимущественно в виде экспериментальных результатов) о сверхпроводящих свойствах соединений  $(\text{RE})\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ , наиболее тесно связанных с их применениями в науке и технике.

## 2. Кристаллография $(\text{RE})\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (RE: редкие земли Y, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho)

Первой особенностью рассматриваемых сверхпроводящих соединений, отличающих их от ранее известных низкотемпературных сверхпроводников (НТСП), является их гораздо более сложный химический элементный состав, не содержащий ни одного из ранее известных НТСП сверхпроводящих элементов. ВТСП этого семейства являются сложными слоистыми соединениями металлооксидов. Элементарная ячейка кристаллической решетки соединения  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  [10,11] подобна по структуре трем объединенным ячейкам перовскита ( $\text{K}_2\text{NiF}_4$ ) и составлена из атомов иттрия (Y), бария (Ba), меди (Cu) и кислорода (O) (рис. 2).

Элементарная ячейка сверхпроводящих соединений с другими лантанидами (Nd, Gd, Sm, Dy, Ho, Eu, Er, Tm, Yb, Lu) подобна ячейке  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  при замене иттрия на соответствующий лантанид. Атомы указанных элементов, кроме иттрия, имеют магнитный момент в пределах (3,62–10,5)  $\mu_B$ . Критические температуры всех этих соединений близки друг к другу и отличаются не более, чем на 3 К [14]. Размеры ячеек трех наиболее распространенных сверхпроводящих соединений даны в табл. 1.

Лантаниды являются металлами. Большинство из них имеет гексагональные решетки, у европия решетка объемноцентрированного куба, а иттербия — кубическая. Для неодима известны две различные модификации [15]. Ячейка исходного (до допирования кислородом) соединения на основе иттрия ( $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ ) с кислородными вакансиями имеет тетрагональную кристаллическую решетку. Во время термического синтеза соединения в присутствии кислорода происходит заполнения вакансий определенным количеством атомов

Таблица 1. Размеры ячеек трех наиболее распространенных сверхпроводящих соединений

Соединения	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$
YBCO [13]	3,8227	3,8872	11,6802
GdBCO [13]	3,837	3,677	11,786
NdBCO [14]	3,911	3,913	11,725

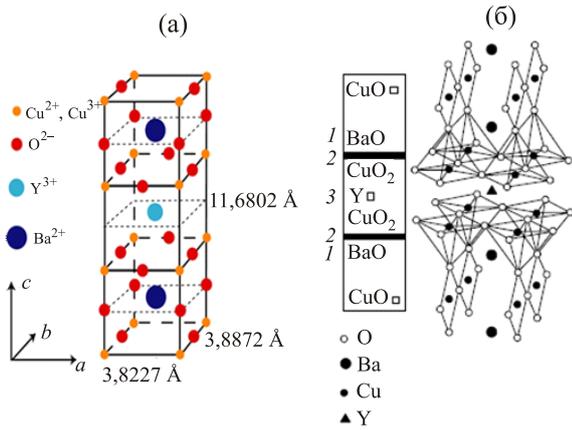


Рис. 2. (Онлайн в цвете) Изображения элементарной ячейки соединения  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ : (а) — с указанием размеров ячейки вдоль ее основных осей  $a$ ,  $b$ ,  $c$  [12]; (б) — октаэдрический вид ячейки с условным изображением слева от нее положения диэлектрических (1), кислород-дефицитной (3) и сверхпроводящих плоскостей  $\text{CuO}_2$  (2) [13].

кислорода (см. разд. на стр. 3), его решетка становится орторомбической, что приводит к появлению электропроводности кристалла и переходу его в сверхпроводящее состояние с  $T_{c \text{ max}} \approx 93$  К при оптимальном допировании кислородом ( $\delta = 0,06$ ) [15].

На свойства орторомбической фазы оказывают влияние двойники с расстоянием между их стенками  $\sim 1000$  Å [16]. Стенки двойников играют роль центров пиннинга: гистерезисная петля намагничивания у кристаллов с двойниками существенно больше, чем у кристаллов без двойников [17]. В монокристаллах, в которых двойниковые стенки ориентированы в одном направлении,  $T_c$  выше на 1...2 К по сравнению с  $T_c$  образцов с различными направлениями этих стенок [18]. Этим, в частности, можно объяснить повышенное значение  $T_c \sim 93$  К у монокристаллов по сравнению с  $T_c = 91...92$  К у поликристаллов. Пример структуры двойниковых стенок приведен в работе [19]. В этом примере рассматриваются различные координационные соотношения между ионами меди и кислорода: гантель  $\text{CuO}_2$ , квадрат  $\text{CuO}_4$ , тетраэдр  $\text{CuO}_5$ , октаэдр  $\text{CuO}_6$ .

Характерной морфологической особенностью подобных кристаллов является их слоистость. Слой представляет собой монокристалл с толщиной, равной размеру  $c$  элементарной ячейки. Расстояние между слоями, сопоставимое с размерами элементарной ячейки соединения, допускает образование межслоевого джозефсоновского перехода. Возникает возможность существования естественных контактов Джозефсона и наблюдения внутреннего эффекта Джозефсона (ВЭД) в кристалле, содержащем многие последовательно включенные контакты Джозефсона [20].

Как показало исследование соединения  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  [21] элементарная ячейка сверхпроводящего кристалла

обладает замечательной особенностью. Электропроводность и сверхпроводимость кристалла определяется высокими электропроводящими свойствами в основном плоскостях (2) (рис. 2) в двух ближайшей к центру ячейки плоскостях. Высокая электропроводность структуры, подобной плоскости (2), была подтверждена, в частности, экспериментом по исследованию границы раздела медной пленки и монокристалла  $\text{CuO}$  [22,23].

Другим важным параметром, определяющим сверхпроводящие свойства, является длина связи  $\text{Cu-O}$  в плоскости (2), которая должна находиться в интервале 0,190–0,197 нм. Атомы меди могут быть также связаны с атомами кислорода, расположенными в соседних слоях, однако эти связи должны быть намного длиннее и превышать 0,22 нм. Другими словами, в сверхпроводящих купратах имеются неравноценные связи  $\text{Cu-O}$ : сильные связи в плоскости каждого  $\text{CuO}_2$ -слоя и значительно более слабые — в направлении, перпендикулярном этим слоям. Более подробное описание сложных электронных процессов в плоскостях решетки с ионами меди выходит за рамки данного обзора.

### 3. Фазовые диаграммы соединения $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

Одной из особенностей рассматриваемых соединений, отличающих их от НТСП, является чрезвычайно высокая чувствительность их свойств к содержанию кислорода [11]. Это хорошо видно на фазовой диаграмме соединения  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  (рис. 3).

На рис. 3 видно, что для  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$  (это иное обозначение авторами [14] того же соединения  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ) при  $x > 0,4$  соединение является электропроводным и сверхпроводящим, а при  $x < 0,4$  оно становится моттовским диэлектриком с дальним антиферромагнитным порядком.

Уже в ранних исследованиях эффекта Холла в данных ВТСП было установлено, что они обладают «ды-

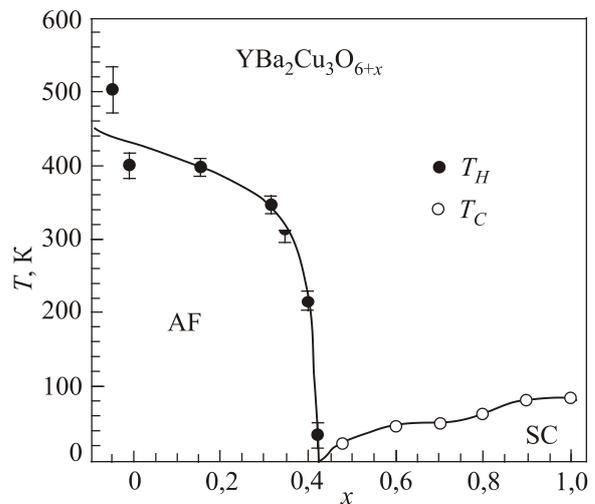


Рис. 3. Зависимость критической температуры  $T_c$  и температуры Нееля  $T_N$  соединения  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$  от  $x$  [14].

рочной» проводимостью [24]. Переносчиками заряда в этих соединениях являются преимущественно дырки, а не электроны. В роли допанта дырок выступают ионы кислорода. Поэтому данные соединения относят к так называемым «дырочным» сверхпроводникам в отличие, например НТСП, обладающих преимущественно электронной проводимостью и называемых электронными. Экспериментально было установлено, что для возникновения сверхпроводимости в соединении  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  необходимо, чтобы валентность меди в  $\text{CuO}_2$ -слоях с коллективизированными электронами немного отличалась от +2 и находилась в диапазоне от 2,05 до 2,25 [25,26].

На рис. 4 видно, что при  $0,05 < x_h < 0,275$  соединение  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  является электропроводным и сверхпроводящим. При этом наивысшей критической температурой обладает соединение при  $x_h \approx 0,17$ . Максимальные значения  $T_c$  достигаются при оптимальном (с точки зрения достижения максимальной  $T_c$ ) содержании кислорода в сверхпроводящей фазе [27]. Так как для  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$   $(T_c)_{\text{max}} = 93,5$  К, то  $\delta_{\text{opt}} = 0,06$ , а в обозначениях авторов [14]  $x_{\text{opt}} = 0,94$ . Таким образом, с помощью различного уровня допирования соединений кислородом можно менять их сверхпроводящие свойства в широком диапазоне. Фазовые диаграммы других  $(\text{RE})\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  качественно подобны рассмотренным диаграммам  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ , а их максимальные критические температуры мало отличаются от значения для  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ .

В приготовленных ВТСП материалах практически всегда присутствуют примеси. Примеси попадают в кристаллизующую систему из исходных реактивов, содержащих сопутствующие элементы и анионные

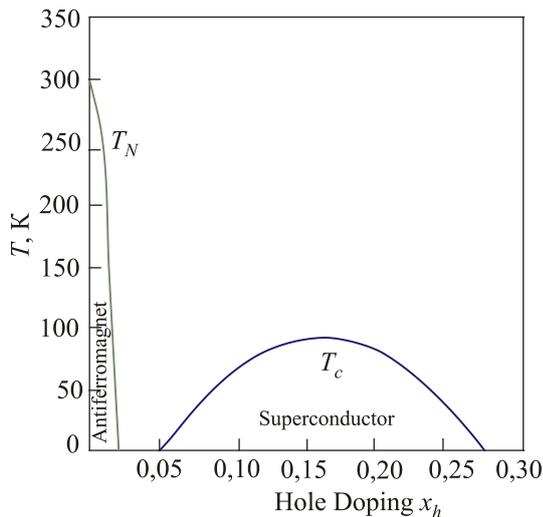


Рис. 4. (Онлайн в цвете) Фрагмент фазовой диаграммы  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ , демонстрирующий области существования двух основных фаз соединения (сверхпроводящей и антиферромагнитной) и их температуры переходов  $T_N$  и  $T_c$  в зависимости от количества дырок  $x_h$  на ион Cu [26].

группы, а также из контейнеров, в которых ведется кристаллизация. Для целенаправленной оптимизации методов получения ВТСП с высокими сверхпроводящими параметрами необходимы сведения о физико-химических диаграммах состояния систем с примесями, а также о влиянии примесей на свойства ВТСП [28]. Для ряда примесей установлено, что их присутствие в керамике в концентрациях  $10^{-4} < n < 10^{-1}$  приводит к увеличению температуры перехода  $T_c$  на 1–5 К и к уменьшению ширины сверхпроводящего перехода  $\Delta T_c$ . К числу таких катионных примесей относятся Ti, Ag, Pd, La. По мнению авторов [29,30], присутствие углерода приводит к небольшому снижению  $T_c$ . В то же время, согласно [31], синтез  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  в присутствии органических соединений позволяет повысить  $T_c$  до 113–115 К.

#### 4. Технология изготовления образцов соединений $(\text{RE})\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

В обзоре рассматриваются технологии изготовления трех основных видов ВТСП: тонких пленок, протяженных сверхпроводников (проводов) и массивных (объемных) образований в виде пластин, цилиндров и дисков. Этот набор видов ВТСП определяется основными областями применения сверхпроводников и не отличается от видов НТСП. При этом технологии их изготовления коренным образом отличаются от технологий изготовления НТСП.

##### 4.1. Пленки и протяженные образцы

В настоящее время приоритетными задачами в области разработки технологии получения  $(\text{RE})\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  (REBCO) пленок и исследования их свойств можно выделить следующие направления [32–56]:

- разработка эффективных способов получения высокоориентированных ВТСП и промежуточных (буферных) несверхпроводящих пленок между подложкой и ВТСП пленкой, а также фундаментальное исследование механизмов эпитаксиального роста и структуры границ зерен пленок, полученных как физическими, так и химическими методами;
- получение сверхпроводящих пленок с высокими значениями критических токов ( $I_c$ ) на покрытых буферной пленкой гибких металлических лентах из никеля и его сплавов, текстурированных посредством прокатки и отжига;
- отработка технологии получения ВТСП пленок с большим числом центров пиннинга для улучшения их работоспособности в сильных магнитных полях;
- исследование свойств ВТСП пленок при различной их ориентации относительно внешнего магнитного поля;
- исследование влияния механических напряжений (температурных, деформационных) на морфологию и

электрические свойства сверхпроводящих пленок и покрытий.

К настоящему времени накоплен огромный опыт по методам получения прежде всего  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  пленок, которые можно разделить на физические и химические. В свою очередь, физические методы можно разделить по виду воздействия на материал мишени — ионное распыление (ионно-плазменное и ионно-лучевое распыление) или тепловое испарение (импульсное лазерное и электронно-лучевое испарение, лазерная молекулярно-лучевая эпитаксия) [44,57]. Физические методы позволяют получать тонкие пленки высокого качества с рекордными физическими характеристиками, а также проводить послойный синтез новых структур (структурный дизайн), «собирая» пленку буквально на уровне атомных плоскостей. В то же время физические методы практически неприменимы для получения протяженных образцов (проводов).

Химические методы получения ВТСП пленок основаны на использовании осаждаемых на подложках прекурсоров (исходных веществ), термическая обработка которых в результате химических реакций приводит к образованию пленки необходимого состава [58]. По способу нанесения и агрегатному состоянию прекурсоров различают осаждение из растворов (CSD — Chemical Solution Deposition) и осаждение из газовой фазы (CVD — Chemical Vapor Deposition) [45]. Широкое использование химических методов обусловлено рядом их преимуществ перед физическими методами, а именно: универсальность в отношении состава; возможность нанесения однородных по составу и толщине пленок на большие поверхности и протяженные ленты проводников; высокая производительность, простота и дешевизна оборудования [59]. Среди широко используемых химических методов получения ВТСП пленок можно отметить такие методы, как осаждение из химических растворов [60], золь-гель [61], а также осаждение металлоорганических соединений из газообразной фазы (MOCVD — metal-organic chemical vapour deposition) [62].

Качественные сверхпроводящие пленки REBCO (см. также разд. 5.3) получают при условии точного соблюдения их элементного состава, необходимой кристаллической структуры при оптимальном содержании кислорода и минимальной разориентации ее зерен. На сверхпроводящие свойства пленок существенное влияние оказывают используемые для их осаждения подложки [44].

**4.1.1. Подложки для ВТСП.** К подложкам осаждаемых пленок предъявляются следующие требования:

- соответствие кристаллических решеток подложки и пленки;
- согласованность коэффициентов термического расширения пленки и подложки;

- химическая устойчивость по отношению к материалу пленки и технологичность (дешевизна, хорошие обрабатываемость и эксплуатационные характеристики, необходимые размеры, минимум двойников);

- дополнительные требования, связанные с особенностями применения пленки (например, подходящие диэлектрические свойства).

Высококачественная пленка  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  имеет параметры кристаллической ячейки, близкие к указанным в табл. 1, термический коэффициент линейного расширения в  $ab$ -плоскости (001) составляет  $\lambda = 1,1 \cdot 10^{-5}$  К [63].

Современные методы получения ВТСП пленок позволяют получать качественные пленки  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  с такими характеристиками [44,64–66]: шероховатость поверхности 10–20 нм; удельное сопротивление  $\rho(300 \text{ K}) \approx 350\text{--}400$  мкОм·см, отношение сопротивлений  $\rho(300 \text{ K})/\rho(100 \text{ K}) \approx 3\text{--}3,3$ ; микроволновое поверхностное сопротивление  $R_s(77 \text{ K}, 10 \text{ ГГц}) \approx 400\text{--}500$  мкОм; критическая температура — 87–90 К с шириной температурного перехода в доли градуса; плотность критического тока  $j_c$  порядка  $10^6$  А·см<sup>-2</sup> при  $T = 77$  К. Наиболее подходящими по структуре, но не по диэлектрическим свойствам, подложками являются:  $\text{SrTiO}_3$  (STO) с кубической решеткой ( $a = 3,905 \text{ \AA}$ ) [44,67],  $\text{LaAlO}_3$  с искаженной кубической решеткой ( $a = 3,792 \text{ \AA}$ ) [68],  $\text{MgO}$  с кубической решеткой ( $a = 4,203 \text{ \AA}$ ),  $\text{ZrO}_2$  (YSZ), стабилизированный иттрием цирконий с кубической решеткой ( $a = 5,16 \text{ \AA}$ ). Иногда используются подложки из других материалов (например, сапфир с буферными слоями  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Ag}$ ,  $\text{MgO}$  [69,70]), на которых предварительно выращиваются эпитаксиальные буферные слои для устранения значительного несоответствия решеток и/или химического взаимодействия пленки и подложки. В некоторых случаях даже на «структурно подходящих» подложках используются буферные слои, например, когда используется буферный слой  $\text{CeO}_2$  на подложке  $\text{LaAlO}_3$  для уменьшения вероятности роста пленки в направлении оси  $a$ . Перспективно использование подложек, полученных из тетрагональных твердых растворов типа  $\text{Pr}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_z$ , в которых не происходит двойникования [71], а также из диэлектрических монокристаллов  $\text{Nd}_{1,85}\text{Ba}_{1,15}\text{Cu}_3\text{O}_z$ , характеризующихся высокой степенью ромбичности и отсутствием тетра-орто перехода. Они имеют близкие коэффициенты термического расширения (КТР) и высокое согласование параметров с ВТСП пленками, а также низкую степень нестехиометрии по кислороду [72].

При использовании ВТСП пленок в микроволновой технике очень существенными параметрами подложек являются их диэлектрические свойства такие, как диэлектрическая постоянная  $\epsilon$  и тангенс угла диэлектрических потерь  $\text{tg } p$  в необходимом диапазоне рабочих частот. В таком случае, кроме требования воспроизводимости диэлектрических свойств всей партии используемых подложек и их однородности по площади, еще

накладываются и следующие ограничения:  $\text{tg } p < 10^{-4}$  и  $\epsilon \leq 10$  на частотах более 10 ГГц. В работе [7] проведено детальное рассмотрение диэлектрических свойств различных подложек для использования их в микроволновой электронике. Свойства материалов подложек, подходящих для осаждения пленок REBCO, также приведены и во многих других работах, например, в [44,57,62].

В последнее время в связи с необходимостью изготовления длинных (сотни метров) ВТСП проводников используются текстурированные ленты на основе Ni, Ni-W с осажденными на них химическим способом буферными, защитными и ВТСП пленками [59,61].

Кратко рассмотрим основные технологии получения пленок ВТСП, проблемы, возникающие при их получении, и пути их решения, а также достоинства и недостатки каждого способа.

**4.1.2. Физические методы получения пленок.** На рис. 5 [57] приведена диаграмма фазовой стабильности пленки  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  и типичные режимы физических процессов приготовления ВТСП пленок. Орторомбическая фаза  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  стабильна в правой части затемненной области на рис. 5, штриховая линия разделяет тетрагональную и сверхпроводящую орторомбическую фазы. Получение пленки в данном случае происходит по технологии ионно-плазменного распыления мишени. Плазма состоит из ионов аргона и кислорода. Соответствующие газы в вакуумной камере называют рабочими. Осаждаемая пленка имеет тетрагональную решетку. Для получения орторомбической фазы используется процесс послеростовой обработки пленки без открытия камеры (*in situ*). Пути A или D (рис. 5) соответствуют *in situ* процессу постобработки осажденной пленки. Технология напыления *in situ* обычно состоит из двух этапов: осаждение пленки при высокой температуре подложки (650–800 °C) в зависимости от рабочего давления; послеростовая выдержка в атмосфере кислорода, в процессе

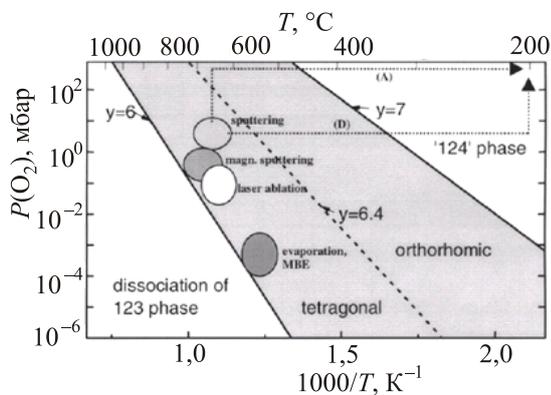


Рис. 5. Диаграмма фазовой стабильности пленки  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  ( $y = 7-8$ ) в координатах давление кислорода–температура подложки. Указан метод осаждения и содержания кислорода [57].

которой происходит фазовый переход пленки из тетрагональной в сверхпроводящую орторомбическую фазу. Подробнее о послеростовой обработке изложено в разд. 4.1.3.

При использовании быстрых ионов инертных газов (обычно  $\text{Ar}^+$ ) различают ионно-плазменную и ионно-лучевую технологии. В первом случае мишень с подложкой находится в разрядной камере, и мишень используется в качестве катода. По типу конструкции различают диодные, триодные и магнетронные системы распыления, а по роду питающего разряд электрического тока — высокочастотное распыление и распыление на постоянном токе [69,74]. В любом варианте ионно-плазменного распыления необходимо учитывать различные факторы, влияющие на стехиометрию получаемой пленки, а именно:

- изменение состава самой оксидной мишени в процессе ее распыления (вследствие различной скорости распыления ее компонентов и их диффузии из объема в приповерхностный слой);
- различное угловое распределение распыленных частиц;
- перераспыление пленки в результате ее бомбардировки высокоэнергетичными ионами кислорода;
- изменение состава пленки в силу различных коэффициентов прилипания атомов к подложке, что особенно сильно проявляется при температуре подложки выше 400 °C.

Возможными путями решения проблемы нестехиометричности (по содержанию металлических элементов) пленки являются [44]:

- напыление пленок при условии установившегося режима напыления;
- распыление при очень высоких давлениях рабочего газа и конструктивное решение системы, позволяющей минимизировать напряжение разряда;
- использование нестехиометричных мишеней и/или использование составных или нескольких мишеней;
- размещение подложки вне (*off-axis*) потока заряженных частиц.

В настоящее время в большинстве случаев используется магнетронное распыление, поскольку это позволяет получить более плотную плазму при меньшем напряжении разряда и более высокие скорости осаждения пленки (единицы монослоев в секунду). Давление рабочего газа в таком случае поддерживается в диапазоне 1–10 Па. К сожалению, проблему отрицательных ионов кислорода удается пока решать лишь ценой снижения скорости осаждения пленок. Следует отметить также и сложность контроля калибровки и скорости осаждения вследствие присутствия кислорода в вакуумной камере.

При ионно-лучевом осаждении [57,75] мишень распыляется пучком ионов, экстрагируемым из плазменного источника. Распыление мишени производят при

пониженном ( $10^{-1}$ – $10^{-2}$  Па) давлении рабочего газа, подложка обдувается потоком кислорода. Поскольку давление кислорода на несколько порядков ниже, чем в системах ионно-плазменного распыления, возникает проблема дефицита кислорода в растущей пленке. К достоинству этого метода можно отнести малое содержание примесей в пленке, хорошую управляемость условий распыления и воспроизводимость их свойств. Точность наследования состава мишени зависит от температуры подложки, которая определяет процессы конденсации, окисления и десорбции компонентов распыляемого вещества.

Импульсное лазерное осаждение, или абляция (PLD — Pulse Laser Deposition), является одним из широко используемых способов получения ВТСП пленок, основанных на тепловом воздействии на мишень [44]. Сфокусированный лазерный пучок с энергией  $1$ – $3$  Дж·см<sup>-2</sup> в пятне (плотность энергии  $> 10^7$ – $10^8$  Вт·см<sup>-2</sup>), с частотой повторения импульсов несколько Гц действует на вращающуюся мишень материала ВТСП. В результате воздействия происходит сильный локальный разогрев в месте падения лазерного пучка и образование парового облака материала мишени, которое конденсируется на подложке. Импульсное лазерное осаждение обладает рядом достоинств. В отличие от других методов, термическое воздействие на мишень легко контролируется вне зависимости от давления и состава газовой смеси, возможен простой контроль стехиометрии при высоких плотностях энергии, высокие скорости осаждения и легкость управления процессом. Однако площадь пленки обычно не превышает  $1$  см<sup>2</sup> и в процессе осаждения оказывается сильное влияние на морфологию образца — на его поверхности присутствуют субмикронные капли материала мишени. Для увеличения площади осаждения обычно производят вращение образца, а для снижения влияния на морфологию поверхности пленки подложки отдают и располагают вне оси (off-axis) мишени. В работе [76] был успешно применен метод скоростной фильтрации, позволивший получить гладкие, однородные эпитаксиальные пленки  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ .

В отличие от типичных процессов ионного распыления и лазерной абляции, использующих одиночную мишень, в процессе термического соиспарения или молекулярно-лучевой эпитаксии используются индивидуальные источники для каждого из металлов, входящих в состав пленки.

В работе [77] приведена принципиальная схема системы термического соиспарения. Напыление производится в высоком вакууме  $\sim 10^{-5}$  мбар, что позволяет использовать высокочувствительные датчики контроля скорости осаждения и толщины и, соответственно, контролировать стехиометрию с высокой точностью, превышающей 1%. Также вследствие

столь низкой величины рабочего давления имеется возможность получать стабильную тетрафазу при пониженной температуре подложки ( $650$  °С). В представленной схеме вращающаяся подложка периодически выходит из кармана с более высоким ( $\sim$  на 2 порядка) давлением кислорода в область напыления, что позволяет чередовать процессы осаждения и окисления и получать качественные очень тонкие пленки.

*4.1.3. Послеростовая обработка пленок.* Как уже отмечалось, качественные пленки  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  имеют кристаллическую структуру при оптимальном содержании кислорода ( $7-\delta = 6,94$ ), что определяется процессом осаждения и/или послеростовой обработкой (отжиг осажденной пленки в атмосфере кислорода). Такой отжиг приводит к насыщению пленки кислородом до необходимого уровня и формированию орторомбической фазы.

Способы синтеза ВТСП пленок и соответствующей термообработки в случае использования метода ионного распыления достаточно подробно описаны в работе [69].

В зависимости от температуры подложки осажденные пленки могут получаться аморфными, поли- или монокристаллическими. При температуре подложки  $500$ – $600$  °С осаждается аморфная пленка [55]. Последующим отжигом при температуре выше температуры кристаллизации получают поликристаллическую пленку. Эпитаксиальный рост тонких монокристаллических слоев реализуется на подходящих монокристаллических подложках при температурах подложки выше, чем температура кристаллизации. Аморфные пленки, сформированные на монокристаллических подложках, могут становиться монокристаллическими после отжига при температуре, большей температуры эпитаксии. Насыщение пленок кислородом в зависимости от условий их осаждения производят либо в процессе завершающего высокотемпературного отжига  $T > 800$  °С (технология *ex situ*), либо (когда условия напыления обеспечивают высокий уровень вхождения кислорода) во время ступенчатого охлаждения при давлении кислорода, близкого к  $1$  атм (технология *in situ*). В работе [57] показано влияние различных способов послеростовой обработки пленки  $YBCO$  на ее сверхпроводящие свойства.

Описанные выше методы постобработки ВТСП пленок обеспечивают необходимые сверхпроводящие свойства и являются наиболее распространенными.

Используются также и оригинальные способы послеростовой обработки пленок, как, например, использование ВЧ плазмы атомарного кислорода [33]. На рис. 6 приведены зависимости температуры перехода и удельного сопротивления пленки  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  от степени дефицита по кислороду  $\delta$  [65]. Максимальное значение температуры перехода соответствует степени насыщения кислородом, равной величине  $6,94$  или  $\delta = 0,06$  [58].

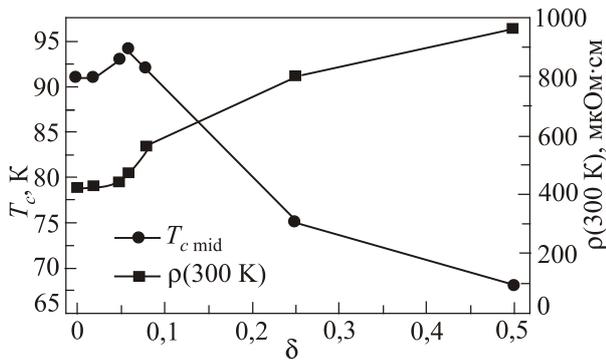


Рис. 6. Зависимости температуры перехода и удельного сопротивления пленки  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  от параметра дефицита кислорода  $\delta$  [65].

4.1.4. Химические методы получения пленок. Среди освоенных химических методов получения тонких ВТСП пленок наиболее интересен метод осаждения продуктов термического разложения высоколетучих металлоорганических прекурсоров на монокристаллические подложки (MOCVD — Metal-Organic Chemical Vapour Deposition). В методе MOCVD металлические компоненты пленки транспортируют в виде паров металлоорганических летучих соединений в реактор и смешивают с газообразным окислителем, после чего происходит разложение паров в реакторе с горячими стенками или на нагретой подложке и последующее образование пленки ВТСП фазы. В качестве летучих соединений чаще всего используют  $\beta$ -дикетонаты металлов [71]. К несомненным преимуществам метода

MOCVD, в первую очередь, следует отнести универсальность в отношении состава получаемых материалов, возможность нанесения однородных по составу и толщине одно- и двусторонних пленок на детали сложной конфигурации и большой площади, включая непрерывное напыление пленки на протяженные металлические носители — ленты [34,45,58]. Структура одной из таких лент, производимой фирмой Super Power США, приведена на рис. 7 [56]. Однако имеется и ряд проблем, присущих методу MOCVD. Так, процесс осаждения из газовой фазы имеет инконгруэнтный характер и зависит от целого ряда факторов: температуры, общего давления, парциальных давлений кислорода, углекислого газа и воды (продуктов окисления органической компоненты используемых соединений), скорости потоков и их распределения в реакторе и над подложкой, общего состава и однородности смешения летучих компонентов в газовой фазе и т.д. Другая, технологическая, проблема связана с необходимостью создания оптимальной морфологии пленки. Немаловажной проблемой является и поиск веществ, обладающих высокой и воспроизводимой летучестью [78–81].

Метод осаждения пленок из растворов (CSD — Chemical Solution Deposition) в настоящее время является наиболее разрабатываемым и используемым как для получения буферных оксидных пленок, так и ВТСП пленок [59,61,82]. Нанесение прекурсоров на подложки в этом методе производится с использованием солевых растворов [83] или золь-гель процесса [60]. В настоящее время успешно применяется CSD метод для синтеза пленок  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ , использующий пре-

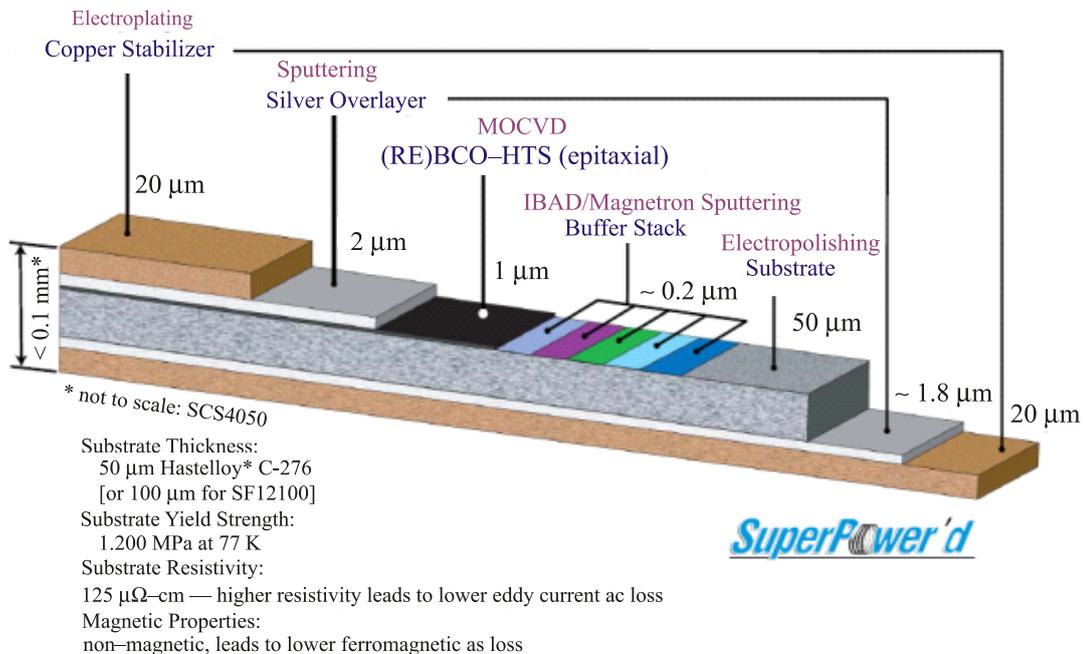


Рис. 7. (Онлайн в цвете) Схема конструкции ВТСП провода в виде ленты на основе пленки типа  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  толщиной 1 мкм, производимого фирмой Super Power в США [56].

курсоры на основе трифторацетатов (TFA) [84–86]. В этом способе раствор прекурсора получается растворением солей трифторацетатов иттрия, бария и меди в метаноле. Нанесенный на подложку прекурсор подвергается дальнейшей двухстадийной термической обработке для преобразования слоя прекурсора в пленку  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ . На первой стадии (пиролиз) скорость процесса ограничивается очень малыми скоростями нагрева, вследствие развития в пленках усадочных напряжений [35].

С целью увеличения скорости роста прилагаются значительные усилия по замене TFA прекурсоров на вещества, не содержащие фтор, а также по подбору давления паров воды и кислорода в процессе синтеза пленок YBCO. Важным достоинством данной технологии является возможность включения в прекурсоры редкоземельных элементов и окиси циркония для создания в пленках искусственных центров пиннинга [35,36].

#### 4.2. Массивные образцы

**4.2.1. Поликристаллические керамики.** Способом получения первых массивных образцов в виде таблеток соединения  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  являлся керамический метод твердофазного синтеза, подобный примененному Беднорцем и Мюллером при открытии соединения на основе лантана [1,87]. Он включает в себя смешивание, отжиг и спекание порошковых компонент. Порошки — прекурсоры, взятые в стехиометрическом соотношении из оксидов и карбонатов ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BaCO}_3$  и  $\text{CuO}$ ), измельчаются и перемешиваются в фарфоровой ступке или в шаровой мельнице. Смесь порошков обжигается при температуре от 800 °С до 950 °С в течение 8–24 ч. Затем смесь охлаждается, измельчается и обжигается. Этот процесс повторяется несколько раз, чтобы получить однородный материал. Смесь прессуется под давлением  $(0,7\text{--}7,2)\cdot 10^8$  Па в таблетки и спекается. Параметры процесса спекания такие, как температура, время отжига, атмосфера и скорость охлаждения играют очень важную роль в получении качественных ВТСП материалов. Если отжиг порошков проводят при температуре 800–950 °С, то спекание таблеток проводят при температуре 950 °С в атмосфере кислорода в течение 6–12 ч. Затем таблетки медленно охлаждают и отжигают в атмосфере кислорода при 425–500 °С в течение 6–12 ч. Далее таблетки охлаждаются до комнатной температуры со скоростью 50 °С/ч. Стехиометрия кислорода в этом материале очень важна для получения сверхпроводящего  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  соединения. Во время спекания образуется соединение  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$  с тетрагональной структурой, которое при медленном охлаждении в атмосфере кислорода превращается в сверхпроводящее  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  с орторомбической структурой решетки. Поглощение и потеря кислорода являются обратимыми в  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ . Полностью окисленный орторомбический образец  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  может быть преобразован в тетраго-

нальный  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$  путем нагревания в вакууме при температуре выше 700 °С. Недостатком метода является его длительность из-за больших размеров зерен (гранул) керамики и неоднородности смешения реагентов. Рост кристаллитов не контролируется, поэтому электрические и магнитные свойства керамик не воспроизводятся. Химические методы получения порошков (золь-гель метод, распылительная сушка, пиролиз аэрозолей, соосаждение) дают более однородные керамические образцы [88].

**4.2.2. Методы получения монокристаллов.** Теперь рассмотрим способы получения монокристаллов REBCO (RE = Y, Nd, Sm, Pr). В технологии монокристаллов стремятся, как правило, вырастить химически и структурно однородный кристалл заданного размера, формы, химического состава с низким уровнем дефектов и примесей. Существуют основные методы выращивания монокристаллов ВТСП из расплавов [25]: спонтанная кристаллизация из растворов в расплаве, метод Бриджмена, метод зонной плавки, методы Киропуолоса и Чохральского (метод вытягивания затравки из переохлажденного расплава). Наиболее часто встречающимися механизмами кристаллизации и роста граней кристаллов в перечисленных методах является рост по механизму Франка–Кабрера и полойный рост.

Кристаллы, полученные методом спонтанной кристаллизации [89–91], обычно представляют собой тонкие пластинки с наименьшей толщиной вдоль направления  $\langle 001 \rangle$ , так как при высоких скоростях охлаждения скорость роста граней  $\{100\}$  примерно в 5 раз выше, чем скорость роста граней  $\{001\}$ . Если снижать скорость охлаждения расплава до  $(0,5\text{--}1)$  °С/ч, то формируются толстые призмы-параллелепипеды и изометрические кристаллы.

Особое место в семействе монокристаллов REBCO занимает PrBCO [92], который при перечисленных методах изготовления не является сверхпроводником. Используя метод плавающей зоны, при пониженном парциальном давлении кислорода можно получить сверхпроводящие кристаллы PrBCO [92]. Вероятно, это происходит в результате заметного изменения структурных параметров монокристалла, что, в свою очередь, приводит к экранировке собственного магнитного момента Pr [92].

Для метода вытягивания затравочного кристалла из переохлажденного расплава [92–97] характерны низкие пересыщения, а основную роль при выращивании кристаллов играют гидродинамические условия распределения температур и концентраций околорастущего кристалла. При контроле скорости вытягивания и анизотропии роста можно получить пирамидальные кристаллы с расширяющимся основанием, крупные изометрические кристаллы с разным углом скоса ребер, пирамидальные кристаллы с «вогнутой» нижней гранью,

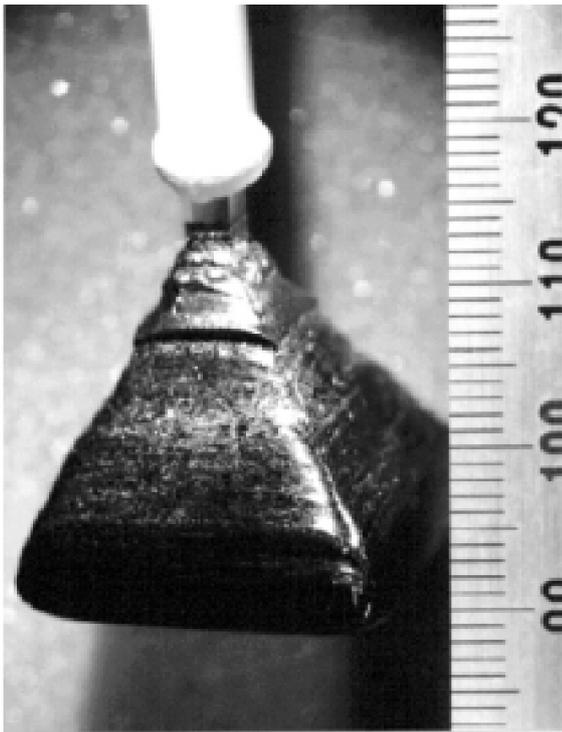


Рис. 8. Один из крупных монокристаллов NdBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub>, имеющий размеры 24×24 мм в плоскости *ab* и 21 мм в направлении оси *c* [93].

цилиндрические кристаллы. Модифицированный метод Чохральского [92,93] (SRL-CP — Solute Rich Liquid-Crystal Pulling, TSSG — Top Seeded Solution Growth) позволяет выращивать крупные монокристаллы (рис. 8) практически любой фазы REBCO (RE — Y, Nd, Sm) и твердых растворов SmYBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> и NdYBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub>.

В методе непрерывного роста кристаллов [98] подпитка растущего монокристалла происходит в установившихся стационарных условиях за счет разделения слоев расплава зон роста кристалла ( $T < T_p$ ) и растворения фазы Y<sub>2</sub>BaCuO<sub>5</sub> ( $T > T_p$ ,  $T_p$  — температура перитектики). В условиях градиента температуры (около 3 °C/см) сквозь этот слой происходит диффузионный и конвекционный транспорт расплава, насыщенного иттрием. Для исключения загрязнений кристалла материалом тигля используют тигли из оксида иттрия.

В последнее время разрабатываются методы получения монокристаллических вискерсов («усов») ВТСП [99,100], так как подобные кристаллы могут иметь уникальные электрофизические и механические свойства.

Перейдем к рассмотрению методов изготовления текстурированных крупных квазимонокристаллов. В силу слоистой структуры все рассматриваемые ВТСП обладают кристаллографической анизотропией физических свойств, что приводит к необходимости создания определенной упорядоченной структуры (текстуры) поликристаллического материала. Основным микроструктурным мотивом крупнокристаллической керамики является ансамбль крупных (до 0,5–10 см) псевдомонокристаллических образований, разделенный высокоугловыми границами. Каждое такое образование представляет собой пакет тонких (5–50 мкм) пластин YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> — люмелей, у которых отношение длины к толщине составляет примерно 1000. Пластины, расположенные параллельно друг другу, разделены малоугловыми границами, «прозрачными» для критического тока.

Существует около 20 различных расплавных методов получения ВТСП с учетом химического типа исходного прекурсора, механической предыстории и режима термообработки (рис. 9) [13]. Одним из первых был метод

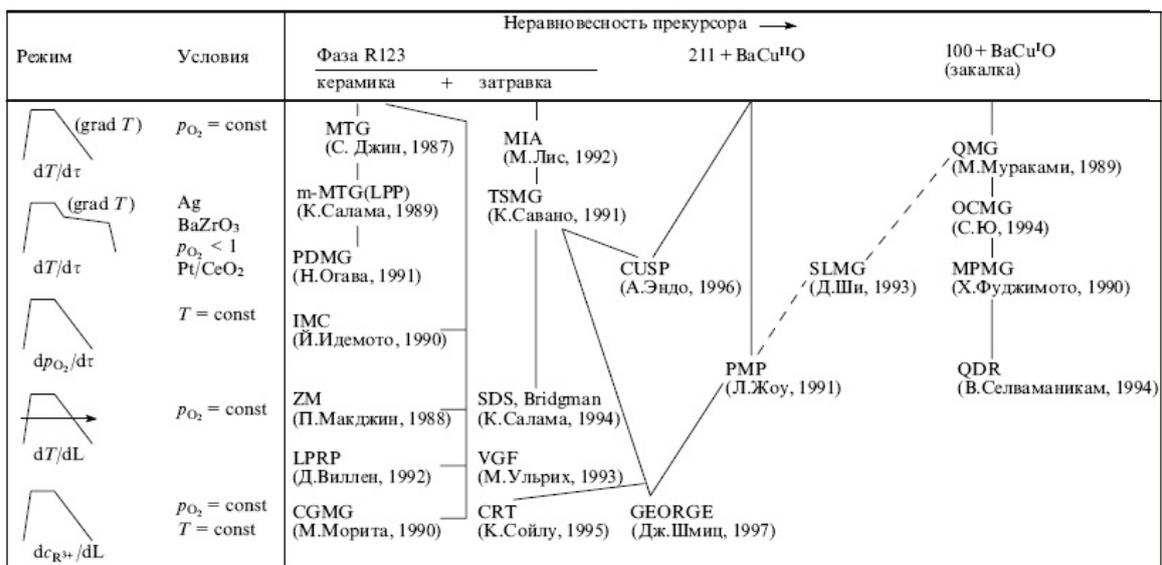


Рис. 9. Расплавные методы получения крупнокристаллической керамики [13].

MTG (Melt Textured Growth) [101], который модифицировался в метод LPP (Liquid Phase Processing) [102]. Эти методы можно разделить [13] на: 1) методы повышения дисперсности и однородности распределения частиц вторичных фаз — QMG (Quenched Melt Growth) [103], PDMG (Platinum Doped Melt Growth) [104,105], MPMG (Melt Powder Melt Growth) [106], PMP (Powder Melt Process) [107], SLMG (Solid Liquid Melt Growth) [108], QDR (Quench and Directional Recrystallization) [109], LPRP (Liquid Phase Removal Process) [110]; 2) метод, основанный на влиянии газовой атмосферы — IMC (Isothermal Melt Crystallization) [111–113]; 3) методы формирования монодоменной структуры — VGF (Vertical Gradient Freezing), SDS (Seeded Directional Solidification), ZM (Zone Melt), TSMG (Top Seeded Melt Growth) [114], GEORGE (Geometrically Organized Growth Evaluation), CGMG (Constitutional Gradient Melt Growth) [115], MIA (Magnetically Induced Alignment) [116,117], CUSP (Constant Undercooling Solidification Processing) [118], CRT (Composite Reaction Texturing) [119]; 4) метод химического модифицирования и создания эффективных центров пиннинга — OCMG (Oxygen Controlled Melt Growth) [120,121]. Наибольший интерес для практического применения ВТСП, на наш взгляд, представляют методы TSMG и OCMG. В методе TSMG при введении единичных относительно крупных затравок из редкоземельных аналогов фазы REBCO, имеющих более высокую температуру перитектического распада (для SmBCO  $T_p \approx 1050$  °C, для NdBCO  $T_p \approx 1080$  °C), создаются искусственные центры образования и роста фазы REBCO [114]. Кристалл затравки помещают на верхнюю часть плотной заготовки (рис. 10) и проводят цикл плавление–кристаллизация, для чего используют температурный градиент или движение вдоль образца высокотемпературной зоны. Затравка инициирует образование основной фазы вдоль фронта кристаллизации, что приводит к появлению гигантских псевдомонокристал-

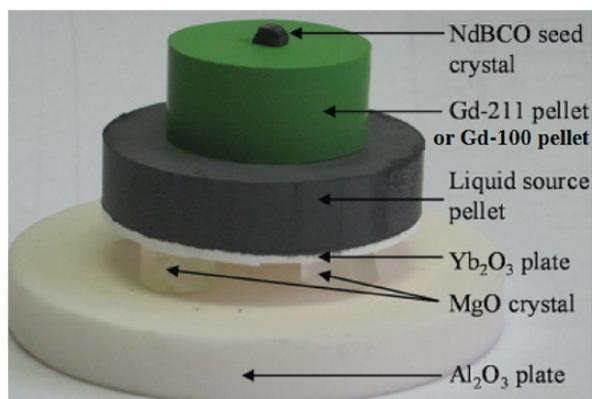


Рис. 10. (Онлайн в цвете) Модельное изображение веществ и их взаимного расположения при выращивании монокристалла GdBCO методом Чохральского с затравкой (seed) в виде монокристалла NdBCO [122].

лических доменов, размеры которых сопоставимы с размером самого образца (рис. 11). При этом ориентация образующихся псевдомонокристаллов практически совпадает с ориентацией кристалла затравки.

В методе OCMG [120,121] ВТСП материалы получают при пониженном парциальном давлении кислорода (0,1–1 мол.% O<sub>2</sub>). Метод основан на том, что редкоземельные элементы, обладающие наибольшими радиусами ионов (Nd, Sm, Eu, Gd), способны образовывать соединения типа RE<sub>1+x</sub>Ba<sub>2-x</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub>. При кристаллизации из расплава при пониженном парциальном давлении кислорода степень замещения бария существенно уменьшается и значительно повышается температура перехода в сверхпроводящее состояние (до 95–96 К). Этот факт также связывают с возможным катионным упорядочением в кристаллической решетке, например с образованием пар ионов неодима в позициях бария, что приводит к уменьшению разупорядоченности в подрешетке кислорода. С другой стороны, в такой сверхпроводящей матрице могут появиться участки с флуктуациями химического состава, которые являются эффективными центрами пиннинга. В ненулевом магнитном поле при температуре кипения жидкого азота сверхпроводимость в них резко подавляется, следствием чего является пик-эффект (см. разд. 5.2.1).

К настоящему времени рекордными размерами текстурированных образцов являются однодоменные диски GdBaCuO диаметром 143–153 мм и толщиной 20 мм [123–126]. В работе [123] диск из GdBaCuO был выра-

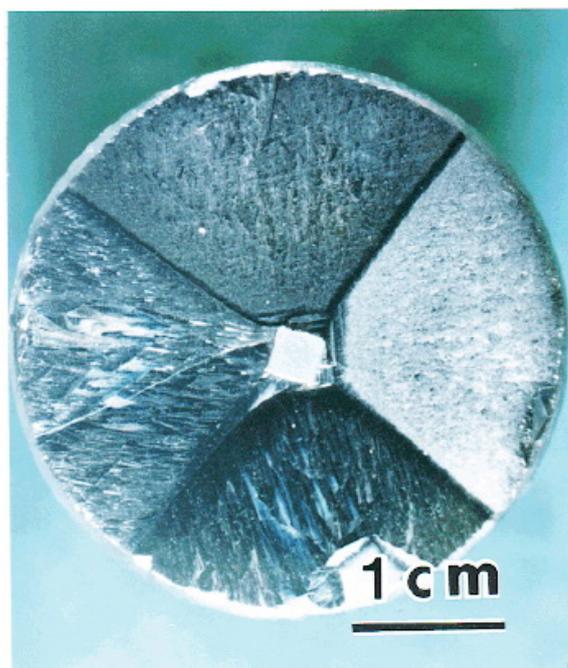


Рис. 11. (Онлайн в цвете) Внешний вид квазимонокристалльного диска SmBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> с четырьмя характерными секторами роста и границами этих секторов [121].

щен методом композиционного градиента (при перемещении от центра к периферии диска увеличивается концентрация Dy, а концентрация Gd снижается).

### 5. Основные сверхпроводящие свойства (RE)Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub>

Из опыта исследований НТСП известно, что сверхпроводящие сплавы и химические соединения относятся к сверхпроводникам второго рода [127,128]. Таковыми являются и соединения (RE)Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub>. Важнейшими с точки зрения применения сверхпроводников второго рода параметрами, определяемыми, как правило, экспериментально, являются первое  $H_{c1}$  и второе  $H_{c2}$  критические поля, а также плотность критического тока  $j_c$ .

#### 5.1. Величина и анизотропия критического магнитного поля, длины когерентности и глубины проникновения магнитного поля в сверхпроводник

Из теории изотропных сверхпроводников второго рода известно [129], что

$$H_{c1} = \frac{\Phi_0}{4\pi\lambda^2} \ln \kappa, \quad (2)$$

где  $\Phi_0$  — квант магнитного потока,  $\lambda$  — глубина проникновения магнитного поля в сверхпроводник,  $\kappa = \lambda/\xi$  — параметр Гинзбурга–Ландау,  $\xi$  — длина когерентности. Для сверхпроводников второго рода  $\kappa > 1/\sqrt{2}$  [130]. Соответственно,

$$H_{c2} = \frac{\Phi_0}{2\pi\xi^2}. \quad (3)$$

Из (2) и (3) с учетом соотношения для  $\kappa$  можно рассчитывать значения  $\xi$ ,  $\lambda$  и  $\kappa$ . В отличие от изотропных НТСП, в работе [129] для случая слоистых анизотропных сверхпроводников, какими являются рассматриваемые ВТСП, в рамках феноменологической теории сверхпроводимости Гинзбурга–Ландау (ГЛ) были получены следующие соотношения между критическими полями в определенных взаимно перпендикулярных направлениях и параметрами глубины проникновения и длины когерентности:

$$H_{c1}^c = \frac{\Phi_0}{4\pi\lambda_{ab}^2} (\ln\kappa_c + 0,5), \quad (4)$$

$$H_{c1}^{ab} = \frac{\Phi_0}{4\pi\lambda_{ab}\lambda_c} (\ln\kappa_{ab} + 0,5), \quad (5)$$

$$H_{c2}^c = \frac{\Phi_0}{2\pi\xi_{ab}^2}, \quad (6)$$

$$H_{c2}^{ab} = \frac{\Phi_0}{2\pi\xi_{ab}\xi_c}, \quad (7)$$

$$\frac{m_c}{m_{ab}} = \frac{\Phi_0}{2\pi\xi_{ab}\xi_c}, \quad (8)$$

где индексы  $c$  и  $ab$  обозначают направление магнитного поля вдоль оси  $c$  кристалла и вдоль плоскости  $ab$  кристалла,  $\kappa_c = \lambda_{ab}/\xi_{ab}$ ,  $\kappa_{ab} = \lambda_c/\xi_{ab}$ . При этом:

$$\frac{\lambda_c}{\lambda_{ab}} = \frac{\xi_{ab}}{\xi_c} = \left(\frac{m_c}{m_{ab}}\right)^{0,5}, \quad (9)$$

где  $m_c$  и  $m_{ab}$  — эффективные массы электронов вдоль указанных направлений. Учитывая, что в данных ВТСП  $m_c/m_{ab} \gg 1$ , получаем

$$\frac{H_{c2}^{ab}}{H_{c2}^c} = \frac{H_{c1}^c}{H_{c1}^{ab}}. \quad (10)$$

Таким образом, для определения параметров  $\lambda_c$ ,  $\lambda_{ab}$ ,  $\xi_{ab}$ ,  $\xi_c$  необходимо произвести измерения  $H_{c1}^c$ ,  $H_{c1}^{ab}$ ,  $H_{c2}^c$  и  $H_{c2}^{ab}$ . Для указанных измерений чаще всего используют монокристалльные образцы. Температурная зависимость  $H_{c1}$  по теории ГЛ описывается формулой:

$$H_{c1}(T) = H_c(0) \left[ 1 - \left( \frac{T}{T_c} \right) \right]^2, \quad (11)$$

где  $H_c(0)$  — термодинамическое критическое поле. Соотношения (2)–(11) применимы для качественных оценок и в случае ВТСП.

Первое критическое поле, его температурная зависимость и анизотропия соединения YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> были измерены вначале на монокристаллических образцах, а затем и на поликристаллах. Одновременно с помощью этих измерений определялись такие параметры, как  $\xi$  и  $\lambda$ . В случае монокристаллов поле  $H_{c1}$  измерялось при двух направлениях внешнего поля  $\mathbf{H}$ , направленного вдоль оси  $c$  кристалла и поперек этой оси. Обычно для определения  $H_{c1}$  используются различные варианты метода измерения температурной зависимости намагниченности (магнитного момента) образца в различных по величине магнитных полях. На рис. 12(а) показаны экспериментальные зависимости  $H_{c1}(T)$ , полученные в одной из ранних работ [131]. На рис. 12(б) приведены зависимости  $H_{c1}(T)$ , полученные позже с помощью более обоснованного варианта данного метода [132]. На рис. 12(в) показана зависимость  $H_{c1}^{ab}(T)$ , полученная из данных по высокочастотным (6 МГц) измерениям  $\lambda$  монокристалла YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> [133]. В частности, на рис. 12(в) видно, что температурная зависимость практически совпадает с рассчитанной по формуле (11) (сплошная кривая на рисунке — расчетная зависимость по теории БКШ).

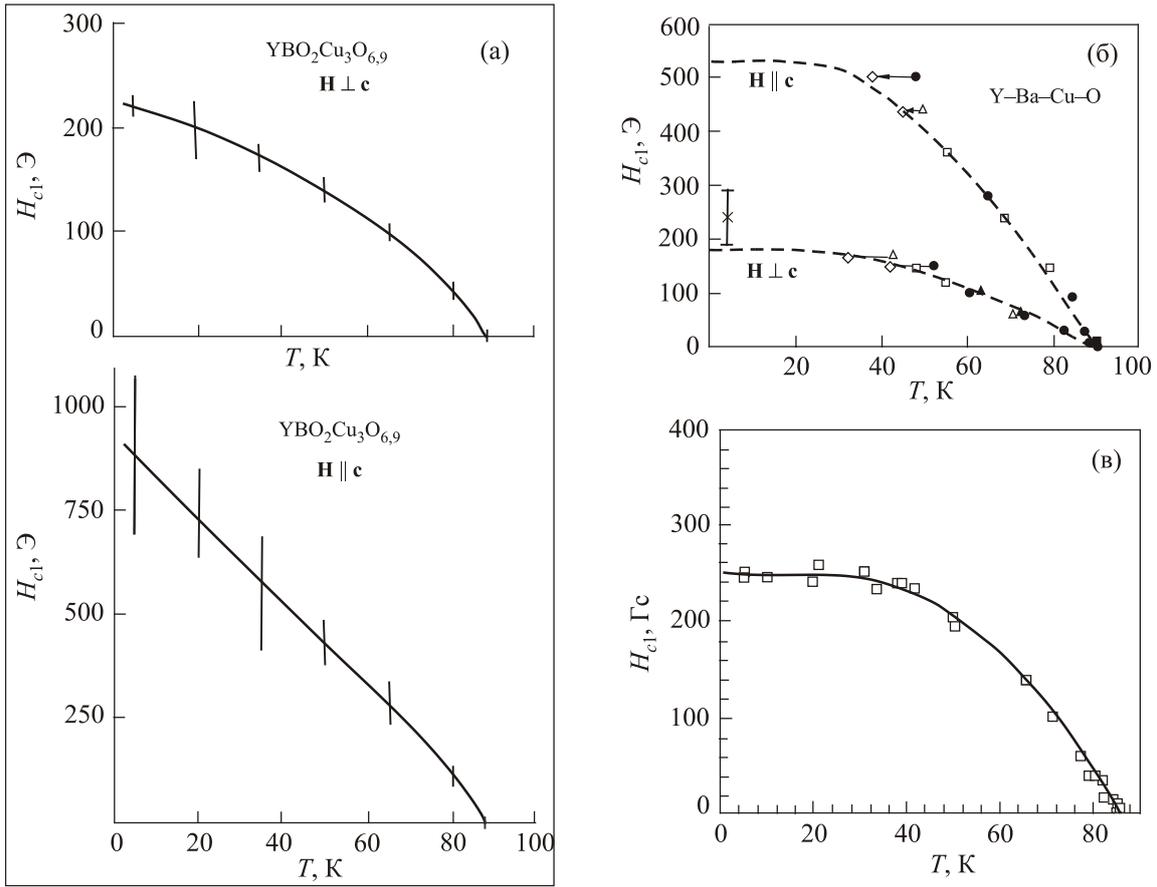


Рис. 12. Температурные зависимости первого критического поля  $H_{c1}$  монокристаллов  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ , полученные различными методами при небольшом различии содержания кислорода для двух направлений поля относительно оси  $c$ : кристаллы  $YBa_2Cu_3O_{6,9}$  [131] (а), кристаллы с  $T_c = 90$  К [132] (б), кристаллы с  $T_c = 86,2$  К при направлении поля перпендикулярно оси  $c$ , кривая соответствует расчету по теории БКШ [133] (в).

В случае поликристаллов задача определения  $H_{c1}$  и анизотропных параметров  $m_c, m_{ab}$  гранул  $YBa_2Cu_3O_{6,95}$  была решена в работах [134–136]. В основе метода определения  $H_{c1}(77$  К) лежат измерения критического тока плоского текстурированного образца керамики в зависимости от величины замороженного под разными углами относительно образца магнитного поля. В этом случае зависимости  $H_{c1}(T)$  близки к полученным на монокристаллах.

Перейдем к работам по определению  $H_{c2}^{ab}$ . Верхнее критическое поле определяется следующими методами [129]: резистивный метод, метод флуктуационной проводимости, метод обратимой намагниченности, метод пиннинга, метод теплоемкости, оптический метод. Температурная зависимость  $H_{c2}^{ab}(T)$  дается при  $T - T_c \ll T_c$  соотношением [129]:

$$H_{c2}^{ab}(T) \sim (T_c - T)^{0,5}. \quad (12)$$

На рис. 13 показаны впервые полученные в широком диапазоне температур вплоть до 4 К [137] зависимости  $H_{c2}^{ab}(T)$  и  $H_{c2}^c(T)$ . Авторы работы считают, что эти

зависимости в основном соответствуют теории WHN (Werthamer, Gofand, Hohenberg [138,139]). Согласно этой теории экспериментальные зависимости  $H_{c2}^{ab}(T)$  доказывают, что для их объяснения необходимо учитывать как спин-зеемановский ( $\alpha$ ), так и спин-орбитальный ( $\lambda_{SO}$ ) эффекты влияния магнитного поля на сверхпроводник. Что касается зависимости  $H_{c2}^c(T)$ , то она может быть объяснена без учета указанных эффектов ( $\alpha$  и  $\lambda_{SO}$  равны нулю).

### 5.2. Вихри, пиннинг вихрей, плотность критического тока

Керамическая технология получения массивных ВТСП либо методом твердотельной реакции при спекании окислов различных металлов [25], либо методом расплава окислов и солей этих металлов [13], приводит к возникновению различных по плотности и морфологии сверхпроводников. В основном известны два вида керамик — гранулированные и монокристалльные (или псевдомонокристалльные). Первые представляют собой совокупность монокристаллических микрогранул ВТСП неправильной формы с характерными размерами от од-

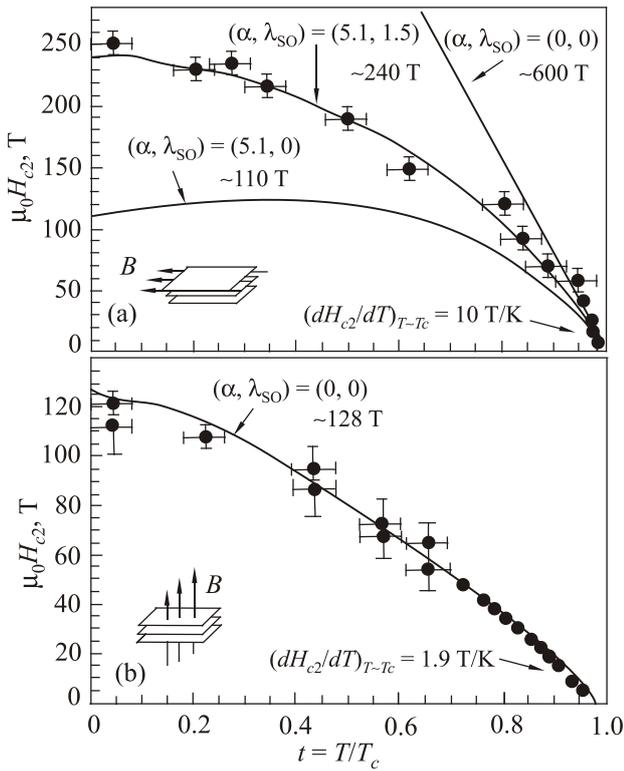


Рис. 13. Экспериментальные точки температурных зависимостей второго критического поля монокристалла YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> вдоль и поперек плоскости *ab*, сплошные кривые — теория WHN ( $1 \text{ Тл} = 10^4 \text{ Э} = 10^4 \text{ Гс}$ ) [137].

ного до 20 мкм при хаотическом расположении кристаллографической оси *c* в пространстве. В зависимости от особенностей технологии изготовления гранулированных образцов (диски, цилиндры и т.п.) плотность материала ВТСП может составлять от 3 до 4,5 г/см<sup>3</sup>. В результате, образец ВТСП представляет собой совокупность прижатых с различной силой друг к другу монокристаллов, разделенных слабыми сверхпроводящими связями преимущественно в виде джозефсоновских контактов сверхпроводник–нормальный металл–сверхпроводник (S–N–S контакт). Критическая температура гранулированных образцов определяется свойствами гранул, а транспортные свойства — слабой сверхпроводимостью контактов Джозефсона. Такой вид керамики называют еще естественной джозефсоновской средой. Этот тип купратных ВТСП относят к ВТСП первого поколения. Именно с помощью этого вида керамики было сделано открытие высокотемпературной сверхпроводимости с  $T_c = 93 \text{ К}$  в соединении Y–Ba–Cu–O [2]. Плотность критического тока при  $T = 77 \text{ К}$  в гранулированных ВТСП весьма мала ( $10^2$ – $10^3 \text{ А/см}^2$ ). Купратные ВТСП второго поколения, имеющие близкую к указанной выше температуру сверхпроводящего перехода, практически не имеет слабых S–N–S контактов, характеризуется значительно более высокими величинами плотности критического тока ( $\sim 10^5 \text{ А/см}^2$ ) и имеют большую

плотность (до 5,7 г/см<sup>3</sup>). Технология изготовления этого вида ВТСП описана в разд. 4.2.2.

Различия видов ВТСП керамики определили особенности их магнитных и транспортных свойств. В частности, это проявляется в различии вихревых структур указанных видов ВТСП в магнитном поле, превышающем  $H_{c1}$ , и в их отличии от вихревой структуры в НТСП второго рода. Вначале остановимся на вихревых структурах гранулированной керамики. Если в НТСП, находящемся в смешенном состоянии, известен только один тип токового вихря, а именно вихрь Абрикосова [140], то в гранулированном ВТСП могут существовать как минимум два типа вихрей. Кроме вихрей Абрикосова, это так называемые джозефсоновские вихри [141]. В соответствии с этим могут быть обнаружены различные критические магнитные поля, начиная с наиболее слабого  $H_{c1J} \approx 1$ – $10 \text{ Э}$ , соответствующего началу проникновения магнитного поля в виде джозефсоновских вихрей в межгранульные прослойки (слабые связи), затем среднего  $H_{c2J} \approx 10$ – $100 \text{ Э}$ , соответствующего подавлению сверхпроводимости слабых связей магнитным полем и близкого к первому критическому полю гранул ( $H_{c1g}$ ), означающего начало проникновения поля в гранулы в виде вихрей Абрикосова. Полное подавление сверхпроводимости ВТСП происходит при достижении полем величины второго критического поля гранул ( $H_{c2g}$ ). Указанные значения  $H_{c1J}$  соответствуют низкой плотности критического тока  $j_c$  таких ВТСП, характерной для контактов Джозефсона ( $j_c \approx 10^2$ – $10^3 \text{ А/см}^2$ ). Эта особенность ВТСП ограничивает применение гранулированной керамики слаботочными устройствами (СКВИДы, магнитные экраны слабых полей и т.п.). Однако с помощью гранулированной керамики удобно моделировать процессы, связанные с замораживанием магнитного поля в сверхпроводниках (см. разд. 5.3.1), так как в этом случае не требуются сложные и дорогостоящие источники сильного магнитного поля.

5.2.1. Свойства ВТСП керамики второго поколения в смешанном состоянии. Практические задачи применения ВТСП требуют увеличения плотности центров пиннинга вихрей и их энергии активации  $U$  для получения высоких значений  $j_c$ , но с сохранением высокой критической температуры ВТСП [142]. Увеличение  $j_c$  достигается в настоящее время в основном усилиями технологов.

При значении внешнего магнитного поля  $H \geq H_{c1}$  в образец ВТСП поле начинает проникать в виде вихрей Абрикосова. В этом отношении качественно картина смешенного состояния подобна таковой в образцах НТСП. Такой ВТСП имеет также два критических поля  $H_{c1}$  и  $H_{c2}$ . Их особенность, как отмечено выше, выражается в анизотропии этих полей и, кроме того, в том, что решетка вихрей является квадратной, а не треугольной, как это имеет место в случае НТСП второго рода. Подобно НТСП плотность критического тока

через образец ВТСП определяется силой пиннинга  $f_p$  вихрей, величиной внешнего магнитного поля  $H$ , действующего на образец, и температурой  $T$  образца. В соответствии с теорией сверхпроводимости второго рода [143] критический ток при заданной рабочей температуре  $T < T_c$  определяется пиннингом (зацеплением) вихрей Абрикосова на микроскопических дефектах образца. В идеальном монокристалльном сверхпроводнике без центров пиннинга критический ток должен быть равен нулю. В реальном сверхпроводнике с центрами пиннинга достижение транспортным током  $I$  критической величины плотности тока  $j_c$  означает преодоление силой Лоренца силы пиннинга, когда вихри начинают двигаться поперек направления тока. При этом на образце возникает напряжение, т.е. появляется электрическое поле  $E$  вдоль направления тока. Образец переходит в резистивное состояние и возникает диссипация энергии. Физические представления о резистивном состоянии в таких ВТСП материалах близки к таковым для НТСП [144]. В то же время смешенное состояние в ВТСП имеет особенности. Они определяются существенно меньшими значениями  $\xi$  (см. ниже) и анизотропией ВТСП. Малость  $\xi$  говорит о том, что в ВТСП дефекты структуры даже с наноразмерами могут влиять на сверхпроводящие свойства образцов, в частности на  $j_c$ . Сложная структура реальных кристаллов ВТСП, часто содержащая в реальных образцах разные фазы, примеси и искажения решетки, способствует увеличению числа и протяженности центров пиннинга.

Анизотропия ВТСП кристаллов вызывает соответствующую анизотропию  $j_c$ . Она имеет одну важную особенность. Оказалось, что на этапе роста кристаллов  $(RE)Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$  при фазовом переходе от тетрагональной к орторомбической структуре решетки в кристалле возникают механические напряжения, ведущие к образованию плоскостей двойникования, параллельных оси  $c$  кристалла. В экспериментах было обнаружено, что ток через кристалл имеет разные критические значения в зависимости от угла между плоскостью двойников и направлением тока. Эта особенность кристаллов ВТСП была подтверждена в ряде экспериментальных работ и нашла свое объяснение [142,143]. Таким образом, плоскости двойникования в кристаллах  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  являются характерной для этих соединений областью пиннингования вихрей, вызывающей отличие критических значений тока в зависимости от указанного угла почти в 30 раз.

Для создания ВТСП магнитов, создающих большое постоянное магнитное поле с помощью пропускания тока через многovitkovую катушку, необходимо обеспечить высокое значение  $j_c$  не только во внешнем магнитном поле Земли, но и не допустить ее существенного уменьшения при рабочих значениях поля магнита. Рабочие значения поля составляют в настоящее время от 1,5 Тл до 20 Тл, а в перспективе и выше. Это дости-

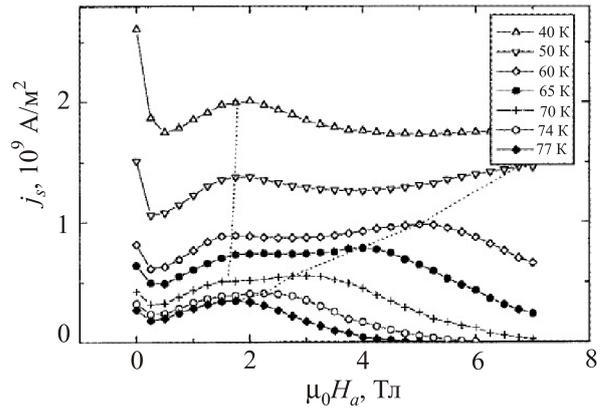


Рис. 14. Иллюстрация пик-эффекта на магнитопольевой зависимости плотности критического тока соединения  $NdBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  [121].

гается не только специальными конструктивными решениями, но и поиском таких ВТСП соединений, в которых воздействие магнитного поля на токонесящие свойства ВТСП проводника были бы минимальными. Например, было установлено, что замена иттрия в соединении  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  на неодим ( $NdBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ) уменьшает влияние внешнего поля на критический ток проводника из этого материала. При этом наблюдается пик-эффект, при котором уменьшение плотности критического тока при увеличении поля меняется на увеличение с последующим незначительным спадом (рис. 14) [121].

При этом ясно, что исключить полностью эффект подавления полем критического тока принципиально нельзя, так как в данном случае происходит эффективное сложение транспортного тока в каждом участке витков катушки и тока, индуцированного в этом участке магнитным полем от других участков катушки. Таким образом, в первом приближении, не учитывая анизотропии, можно предположить, что критический ток должен уменьшаться в соответствии с соотношением

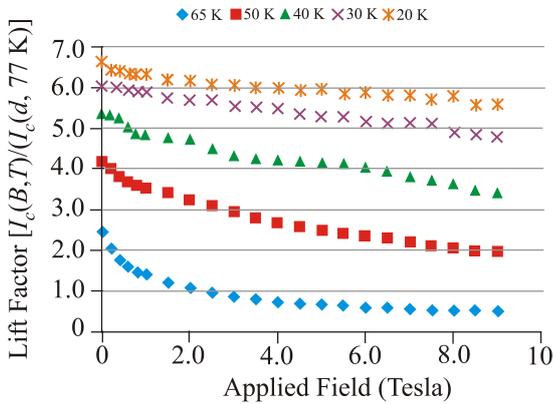
$$I_c(T, H) \approx I_c(T, 0) \left[ 1 - \frac{H}{H_c(T)} \right], \quad (13)$$

где  $I_c(T, 0)$  — критический ток при  $H = 0$ . На рис. 15 показаны экспериментальные зависимости критического тока  $I_c$  ленты на основе  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  от величины индукции магнитного поля  $B$  для двух его направлений: сверху — вдоль плоскости  $ab$ , внизу — вдоль оси  $c$  сверхпроводника при разных температурах [145].

Измерения плотности критического тока  $j_c$  проводят обычно либо четырехзондовым методом, либо бесконтактным методом по ширине  $\Delta M$  петли гистерезиса кривой намагничивания [146]:

$$j_c = \frac{3\pi\Delta M}{8rV}, \quad \text{для образца в виде цилиндра,} \quad (14)$$

Is vs. Field Data (Lift Factor Measurement):  
 SP Wire Id M3-909-3  
 measurements performed at the University of Houston  
 M3-909-3 Lift Factor, H//a,b



M3-909-3 Lift Factor, H || c

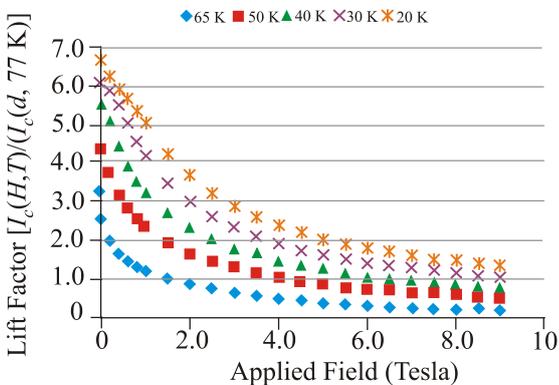


Рис. 15. (Онлайн в цвете) Магнитополевые зависимости (при различных температурах и направлениях поля) плотности тока ВТСП ленты на основе пленки YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub>, производимой фирмой Super Power [145].

$$j_c = \frac{3\Delta M}{LV}, \text{ для квадратной тонкой пластины, (15)}$$

где  $\Delta M$ ,  $V$ ,  $r$ ,  $L$  — ширина петли гистерезиса, объем образца, радиус цилиндра, длина стороны пластины. У монокристаллов YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub>  $j_c \approx 5 \cdot 10^6$  A/cm<sup>2</sup> ( $T=4,2$  К,  $H=0$  Э) и  $j_c \approx (1-5) \cdot 10^4$  A/cm<sup>2</sup> ( $T=77$  К,  $H=0$  Э). Плотность критического тока у текстурированных керамик  $j_c = 10^4-10^5$  A/cm<sup>2</sup> ( $T=77$  К,  $H=0$  Э). Такая плотность тока характерна и для гранул гранулированной керамики ( $T=77$  К,  $H=0$  Э). В поле 1 Тл плотность критического тока текстурированной керамики падает в 10 раз. У гранулированных керамик плотность критических токов меньше в 10–1000 раз, чем у монокристаллов и составляет  $j_c = 1-10^3$  A/cm<sup>2</sup> ( $T=77$  К,  $H=0$  Э), а в поле 1000 Э при  $T=77$  К она падает до  $j_c = 0,1$  A/cm<sup>2</sup>. Причинами низких значений плотности межгранульного критического тока  $j_{cJ}$  являются: большой угол разориентации соседних зерен; нарушение кислородной стехиометрии

пограничных областей зерен, сегрегация примесей на межзеренной границе. Более точные по сравнению с (13) эмпирические формулы для зависимостей  $j_c(T, B)$  приведены ниже. Температурная зависимость плотности критического тока для монокристаллов [146]

$$j_c(T) = j_c(0) \left[ \exp\left(-\frac{T}{T_0}\right) - \exp\left(-\frac{T_c}{T_0}\right) \right], \quad (16)$$

где  $T_0 = 10-30$  К.

Зависимость плотности критического тока от магнитного поля для монокристаллов дается выражением

$$j_c(B) = j_c(0) \exp\left(-\frac{B}{B_0}\right). \quad (17)$$

Для текстурированных керамик

$$j_c(B) = \frac{j_c(0)}{1 + (B/B_0)^2}, \quad (18)$$

где  $B_0$  — подгоночный коэффициент (от десятков до сотен гаусс).

Наглядное представление о прогрессе в улучшении сверхпроводящих параметров сверхпроводников, достигаемых в результате разработки высококачественных образцов соединения YBaCuO по сравнению с параметрами НТСП, дают фазовые диаграммы на рис. 16 [145]. В частности, зависимость  $H_{c2}^{ab}(T)$  получена экспериментально относительно недавно [121].

### 5.3. Замороженное (захваченное) магнитное поле

Способность замораживать (или захватывать) магнитное поле является другим замечательным свойством всех сверхпроводников второго рода после свойства иметь нулевое электрическое сопротивление. Исторически понятие о замороженном (захваченном)

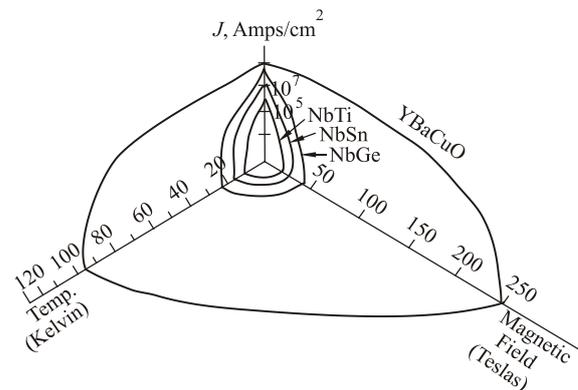


Рис. 16. Физические фазовые диаграммы, обобщающие усредненные зависимости плотности критического тока от магнитного поля и температуры, а также критического поля от температуры для соединения YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> и нескольких типов НТСП (NbTi, Nb-Sn, Nb-Ge) [145].

магнитном поле (ЗМП) возникло в результате исследований (Алексеевского в СССР, Шенберга в Англии [147]) перемангничивания сверхпроводящих колец внешним магнитным полем в 30-е годы прошлого столетия. В частности, было обнаружено, что при увеличении внешнего поля в момент достижения им критического поля кольца, поле проникает внутрь кольца. Если после этого уменьшать внешнее поле и при некотором его значении (ниже критической величины) его выключить, то поле сохраняется в кольце на уровне, соответствующем моменту его выключения. Это и есть ЗМП. Физическая причина этого процесса подобна эмпирическому закону электромагнитной индукции Фарадея, распространенного на случай замкнутого сверхпроводящего контура в виде кольца. Экспериментаторы называют также это явление законом сохранения магнитного потока в двухсвязном сверхпроводнике. В односвязном (без отверстий) и однородном сверхпроводнике первого и второго рода во внешнем поле ниже первого критического значения магнитное поле не замораживается, так как выталкивается из него в силу эффекта Мейсснера. Во всех типах сверхпроводников возможно появление ЗМП, если они имеют пространственные неоднородности сверхпроводящих параметров (плотности критического тока, критического поля) или дефекты в виде трещин и каверн. Особенно это касается сверхпроводников второго рода во внешнем поле, большем первого критического. Каждый такой дефект представляет собой участок в виде двухсвязного или многосвязного сверхпроводника. В результате, любые переходы из сверхпроводящего состояния в нормальное и обратно в магнитном поле вызывают появление локальных и интегральных ЗМП. ЗМП может вытесняться из образца под действием силы Лоренца. Это вызывает затухание ЗМП во времени. Сила Лоренца возникает в результате взаимодействия ЗМП со сверхпроводящим током, поддерживающим его. Скорость затухания ЗМП, т.е. его релаксация, зависит от силы пиннинга магнитного потока ЗМП и величины ЗМП.

Исследование процессов формирования замороженного магнитного поля (ЗМП) в ВТСП имеет большое практическое значение прежде всего потому, что в настоящее время отсутствует технология создания магнитов в виде короткозамкнутых катушек из длиномерного ВТСП, не потребляющих тока. В данной ситуации прообразом такого ВТСП магнита, не потребляющего энергии, мог бы являться массивный ВТСП с замороженным полем. Кроме того, замораживание поля в ВТСП имеет и чисто научное значение. В частности, замораживание поля используется, как упоминалось выше, в методиках определения первого критического поля соединения  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ . Изучение ЗМП в образцах ВТСП, которые могут являться прообразом ВТСП магнитов, послужило основой целого

направления в магнитных исследованиях ВТСП при возбуждении ЗМП с помощью однородного внешнего поля. ЗМП изменяет транспортные свойства ВТСП, несет информацию о критических параметрах ВТСП, а также об их пространственной однородности.

Первым (классическим) направлением в формировании и изучении ЗМП является воздействие на сверхпроводящий образец однородного в его объеме внешнего постоянного магнитного поля. В работе [148] представлены экспериментальные результаты, впервые наглядно демонстрирующие «эволюцию» захваченного магнитного поля  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  в гранулированной керамике  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  в широком диапазоне внешнего однородного магнитного поля возбуждения. На рис. 17 приведена типичная для керамического диска (диаметром 9 мм и толщиной 1 мм) из  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  зависимость однородного ЗМП от внешнего перпендикулярного к поверхности диска однородного магнитного поля в режиме ZFC (Zero Field Cooling).

На рисунке видно, что критическое поле начала проникновения магнитного поля в межгранульные промежутки  $H_{c1J} = 2,5$  Э, критическое поле полного проникновения в межгранульные промежутки  $H_{cJ} = 30$  Э, критическое магнитное поле проникновения вихрей Абрикосова в гранулы  $H_{c1g} = 50$  Э, критическое поле полного проникновения вихрей Абрикосова в гранулы  $H_{tg} = 1000$  Э. Поле  $H_{tg}$  соответствует полю, при котором в гранулах устанавливается критическое состояние, т.е. когда ЗМП выходит на насыщение. Величина

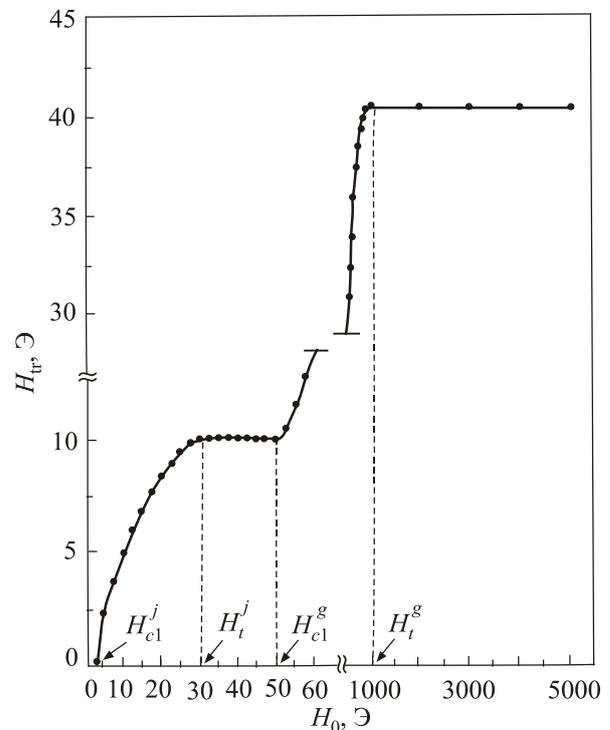


Рис. 17. Зависимость величины ЗМП в керамическом диске  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  от величины импульса внешнего однородного магнитного поля при  $T = 77$  К [148].

$H_{lg}$  ( $H_{lg} \ll H_{c2}$ ) зависит от количества, размеров, глубин и взаимного расположения центров пиннинга. В области полей от 30 до 50 Э (первое плато) происходит установление критического состояния во всем межгранульном пространстве. В поле выше 50 Э увеличивается концентрация вихрей Абрикосова в гранулах и поля рассеяния этих вихрей подавляют слабые связи вокруг гранул. Во внешнем поле  $H \geq 1000$  Э замороженное поле в гранулах достигает насыщения, и величина ЗМП перестает изменяться (второе плато на рис. 17). Как видно из динамики, на начальном этапе, когда поле только проникает в образец, в джозефсоновской среде в ЗМП принимают участие макроскопические сверхпроводящие контуры, состоящие из гранул, соединенных между собой слабыми джозефсоновскими связями. В области низких полей, когда устанавливается критическое состояние в джозефсоновской среде, величина ЗМП —  $H_{cr}$  для сильно неоднородных образцов может быть сравнима с внешним задающим полем  $H_0$ , т.е. 10–30 Э. Так как размеры контуров существенно больше, чем размер измерительного зонда (в данном случае преобразователя Холла — ПХ), ЗМП можно легко регистрировать. Начиная с поля, сравнимого с первым критическим магнитным полем гранул  $H_{c1g} \sim 50\text{--}60$  Э, поле проникает внутрь гранул. Однако из-за того, что силовые линии  $H_{cr}$  замыкаются не вокруг образца, а внутри образца (вокруг «своих» гранул) и размеры гранул намного меньше размера рабочей области ПХ (0,15 × 0,45 мм), измеренное им усредненное  $H_{cr}$  при  $H_0 = 1000$  Э составляло  $\sim 40$  Э. Как показано в следующей работе, внутрисубкриталлитные токи для купратных ВТСП при  $H_0 = 1000$  Э примерно на порядок больше тока распаривания Гинзбурга–Ландау при  $H_0 = 0$  Э [149]. Следовательно, уровни локальных  $H_{cr}$  в зависимости от глубин центров пиннинга и их взаимного расположения могут достигнуть уровня  $H_{c2} \sim 50\text{--}100$  Тл. Критическая плотность внутригранульного тока для данной керамики со средним размером гранул 10 мкм при  $T = 77$  К составляет  $j_{cg} = 10^5$  А/см<sup>2</sup>. Критическая плотность внутригранульного тока в данной работе определялась исходя из эффективного тока намагничивания  $I_H = cMt$  (где в единицах СГСМ:  $c$  — скорость света,  $M$  — плотность магнитного момента образца,  $t$  — толщина диска). Критическую плотность межгранульного тока ( $j_{cJ}$  определяет предельную токонесящую способность образца) находим из выражения

$$j_{cJ} = \frac{10}{4\pi} \frac{H_{fm}}{t \operatorname{arcsch}\left(\frac{R}{2t}\right)}, \quad (19)$$

где  $H_{fm}$  — максимальная величина ЗМП на участке первого плато;  $R$  — радиус диска;  $t$  — толщина диска.

Оценка по формуле (19) дала величину  $j_{cJ} = 40$  А/см<sup>2</sup> и согласуется как с величиной, оцененной по модели Бина [150] для поля полного проникновения в центр

диска (22,6 Э), так и с измеренной по стандартной четырехзондовой методике. Оценка по формуле  $f_p = \mathbf{j}_c \times \Phi_0 / 10$  в работе [148] дана для силы пиннинга вихря Абрикосова внутри гранулы  $f_{Pg} = 2 \cdot 10^{-3}$  дин/см и для вихря в межгранульном пространстве  $f_{PJ} = 10^{-7}$  дин/см. Эти результаты, во-первых, подтверждают правильность соотношения (19), связывающего плотность критического тока с величиной замороженного поля и размерами образца, а во-вторых, позволяют определить наиболее прямым бесконтактным способом как плотность критического тока, так и усредненное значение силы пиннинга.

Изучение пространственного распределения ЗМП может служить экспресс-методикой диагностики и контроля качества ВТСП материалов.

По измеренным значениям первых критических магнитных полей (они определялись по значениям  $H_0$ , при которых на магнитопольевой зависимости эффективного размагничивающего фактора образца  $n_{\text{eff}}(H_0)$  возникают особенности) изучено влияние полей размагничивания кристаллитов на величину межкристаллитных и внутрикриталлитных критических токов и оценены величины плотности критического тока квазимонокристаллического образца ( $5,7 \cdot 10^3$  А/см<sup>2</sup>), кристаллитов и субкриталлитов ( $8,2 \cdot 10^7$  А/см<sup>2</sup>) при  $T = 77,4$  К. Показано, что увеличение размеров кристаллитов приводит к подавлению плотности их критического тока в более низких полях, т.е. в кристаллитах с малым размагничивающим фактором сверхпроводимость подавляется слабее, чем в кристаллитах большего размера [149].

Существуют три основных режима захвата магнитного потока в массивных ВТСП [151,152]: Field Cooling (FC), когда образец охлаждается в магнитном поле, Zero Field Cooling (ZFC), когда он охлаждается в нулевом магнитном поле и затем поле включается и выключается и Pulsed Field Magnetization (PFM), когда он охлаждается в нулевом магнитном поле, а затем подвергается воздействию внешнего импульсного магнитного поля. В свою очередь, разновидностями режима PFM являются Modified Multi Pulse technique combined with Stepwise Cooling (MMPSC) [153], Iterative pulse field Magnetization method with Reduced Amplitude (IMRA) [154–156], Sequential Pulsed Application (SPA) [157]. Все эти режимы осуществляются при воздействии однородного поля возбуждения.

Метод PFM является компактным, дешевым и мобильным, однако не дает больших значений захваченного магнитного поля в силу разогрева образца при наложении на него импульсного поля. После момента возникновения ЗМП существенно снижается (релаксирует) за время 100–300 мс и всегда меньше, чем в режиме FC (рис. 18) [154]. Задача увеличения времени релаксации является в настоящее время одной из самых актуальных. Рекордным значением ЗМП  $B_{cr}$  в ре-

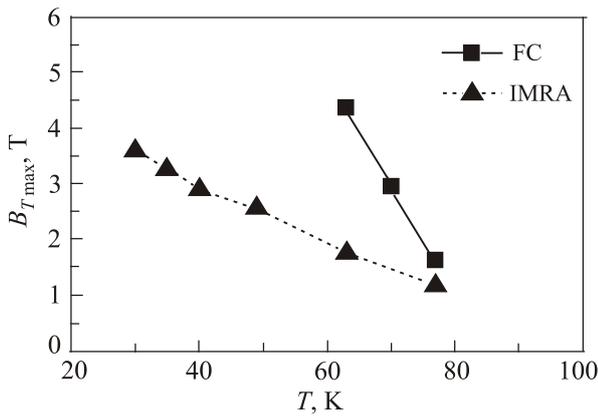


Рис. 18. Температурные зависимости максимального захваченного магнитного поля для одного и того же образца SmBaCuO, намагниченного методом IMRA и FC [154].

жиме PMF–MMPSC является значение 5,2 Тл при  $T=29$  К, полученное на образце GdBaCuO диаметром 45 мм и толщиной 15 мм [153].

Рекордными значениями  $B_{tr}$  в режиме FC является  $B_{tr} = 17,24$  Тл при  $T=29$  К [158] в зазоре двух дисков YBaCuO диаметром 26,5 мм и толщиной 15 мм каждый (рис. 19), а также полученное недавно значение  $B_{tr} = 17,6$  Тл при  $T=26$  К [159] в зазоре двух дисков GdBaCuO диаметром 24,15 мм и толщиной 13 мм каждый.

Следует отметить, что типичная величина ЗМП в режиме FC для дисков YBaCuO диаметром 20–60 мм при температуре кипения жидкого азота составляет  $B_{tr} = 1–1,5$  Тл (рис. 19), а величина плотности критического тока  $j_c = 10^4–10^5$  А/см<sup>2</sup> ( $H=0$ ), которая в поле 1 Тл снижается до 5–30 кА/см<sup>2</sup>. Допирование образца цинком [160,161] создает эффективные центры пиннинга, а добавление в процессе изготовления ВТСП платины и урана в сочетании с облучением теплыми нейтронами приводит к увеличению  $B_{tr}$  от 0,65 Тл до 2,04 Тл при температуре 77 К (рис. 20) [162].

Кроме увеличения ЗМП в малом зазоре двух дисков [126,158–164], по сравнению с ЗМП на поверхности одного диска, было обнаружено, что при наращивании нескольких дисков друг на друга, компонента ЗМП, перпендикулярная к поверхности дисков, также возрастает в силу уменьшения размагничивающего фактора с увеличением «толщины» образца. Так значение ЗМП в режиме FC на поверхности одного диска из GdBaCuO диаметром 140 мм и толщиной 20 мм при  $T=65$  К составило  $B_{tr} = 3,66$  Тл [124,125], в малом (3 мм) зазоре между двумя дисками  $B_{tr} = 5$  Тл [126], а на поверхности системы из двух дисков  $B_{tr} = 4,3$  Тл [126]. В работе [165] было показано, что при наложении друг на друга трех дисков DyBaCuO диаметром 45 мм и толщиной 10 мм, ЗМП на поверхности такой системы в FC режиме при  $T=77$  К увеличивается в 1,7

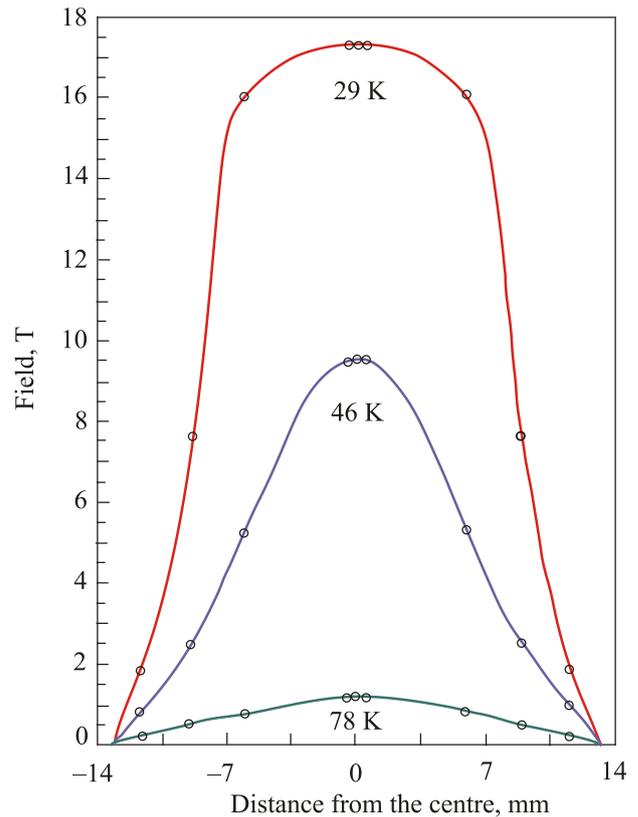


Рис. 19. (Онлайн в цвете) Радиальные распределения перпендикулярной к поверхности YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> диска (с диаметром 28 мм) компоненты ЗМП, достигаемые при трех температурах диска (77, 46 и 29 К) [158].

раза, однако при стыковке четвертого диска ЗМП ниже, чем в случае трех дисков. В работе [166] авторы стыковали последовательно 6 дисков, диаметром 45 мм и толщиной 15 мм. При температуре 38,1 К они получили ЗМП на поверхности системы  $B_{tr} = 5,07$  Тл при наложении внешнего поля величиной 6 Тл в режиме

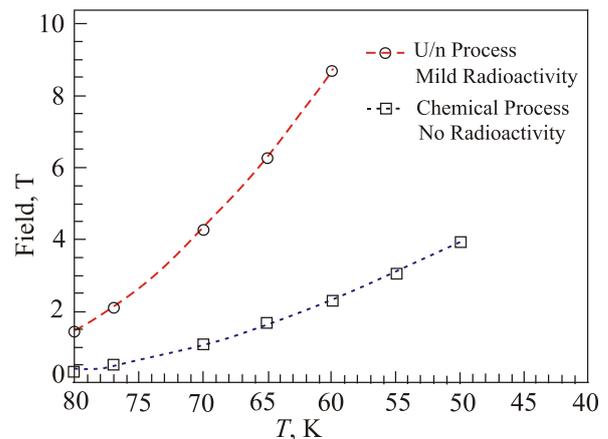


Рис. 20. (Онлайн в цвете) Температурные зависимости ЗМП, полученные в режиме FC, для облученных и необлученных YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> образцов [162].

ФС. Кроме массива дисков, также исследуются ЗМП в массивах типа «кирпичной кладки» из нескольких слоев пластин  $GdBaCuO$  размерами  $80 \times 80 \times 30$  мм [167]. Увеличение ЗМП важно при практическом использовании массивных ВТСП образцов с ЗМП в качестве «постоянных» магнитов. Например, в магнитных сепараторах, транспорте на магнитной подушке, т.е. там, где требуется высокое значение магнитной индукции, а существующая в настоящее время технология ВТСП образцов позволяет их изготавливать в основном в виде дисков с относительно малой толщиной.

В режиме ZFC необходимо наложить удвоенное значение внешнего магнитного поля на образец, по сравнению с режимом FC, чтобы получить одинаковое значение захваченного магнитного поля [151,152].

Амплитуда захваченного магнитного поля (ЗМП)  $B_{гр}$  как в режиме FC, так и в режиме ZFC зависит от объема массивного ВТСП и плотности его критического тока  $j_c$  [151,152,158]:

$$B_{гр} = A\mu_0 j_c d, \quad (20)$$

где  $A$  — геометрический фактор,  $d$  — диаметр зерна (образца).

С учетом (20), необходимо охлаждать образец до более низких температур, однако при понижении температуры снижается теплоемкость ВТСП и увеличиваются пиннинг-потери [168]. При использовании холодильных машин нужно учитывать и низкую теплопроводность ВТСП [152,158], которая приводит к скачкам магнитного потока. При разработке и изготовлении ВТСП образцов необходимо учитывать прочностные свойства ВТСП. В процессе выращивания плавных образцов неизбежно образуются микротрещины и полости. Если поместить образец ВТСП в сильное магнитное поле, то на него будет действовать растягивающее напряжение (в силу взаимодействия внешнего магнитного поля и сверхпроводящего тока) или магнитное давление  $\sigma \sim B_{гр}^2$  [158,159,164,169], которое будет приводить к увеличению трещин и в конечном итоге к разрыву образца. Для YBCO  $\sigma_{max} = 25\text{--}30$  МПа [154,169]. Для предотвращения разрыва применяют несколько методик: добавление серебра в процессе изготовления массивных образцов [159–161], использование металлического стягивающего бандажа (колец из нержавеющей стали [124–126,153,154,159–161,170,171], как на рис. 21, либо из алюминиевого сплава [163,166]), пропитка клеем под вакуумом [156,158,172], упрочнение при помощи углеродных волокон или стекловолокон [156,158].

5.3.1. Локальное ЗМП в соединении  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ . Вторым, во многом новым, направлением исследования магнитных свойств ВТСП с помощью замораживания поля и разработки методов его применения является формирование с помощью локального внешнего поля в плоских образцах  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  локального

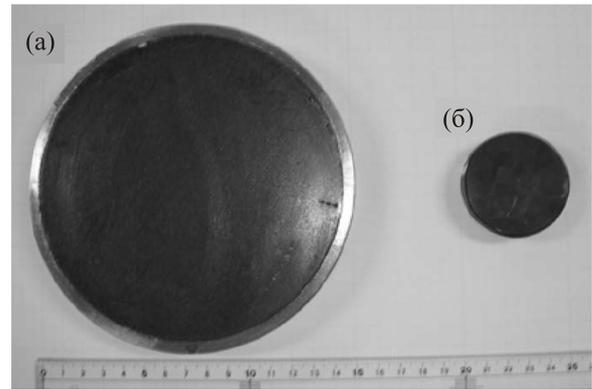


Рис. 21. Вид на поверхность массивных ВТСП дисков: диск из  $GdBaCuO$  с диаметром 140 мм укреплен стальным кольцом (а), диск с диаметром 46 мм без кольца [124] (б).

ЗМП (ЛЗМП) [173–176]. Это направление представляет интерес для бесконтактного определения локальных магнитных свойств реально неоднородных образцов ВТСП, а также для создания элементов магнитной памяти, основанной на формировании и динамике отдельных микроскопических областей с замороженным полем. Одним из способов формирования ЛЗМП является воздействие магнитного поля, создаваемого двумя микросолоноидами (МС), на пластину или пленку ВТСП, расположенную в зазоре между ними. Создаваемые таким методом в разных точках на поверхности ВТСП небольшие (с диаметром около 0,5 мм) области с ЛЗМП несут полезную информацию о зависимости величины ЛЗМП ( $H_{f,l}$ ) от величины локального поля возбуждения ( $H_{e,l}$ ), режима замораживания, а также об однородности локального критического тока в образце.

Начальный линейный рост ЛЗМП в режиме FC (рис. 22), начиная с нулевого значения внешнего поля,

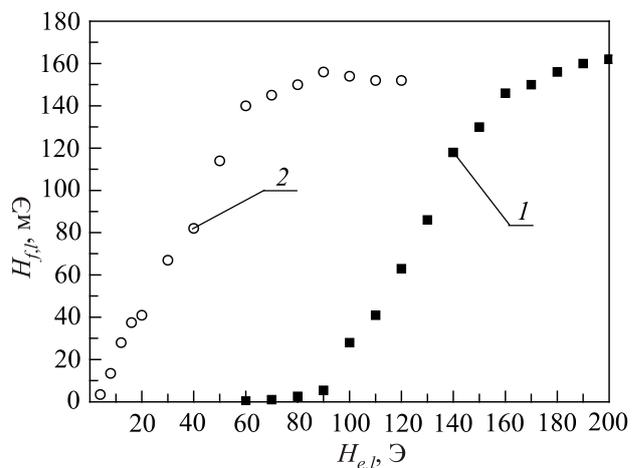


Рис. 22. Типичные зависимости  $H_{f,l}$  ( $H_{e,l}$ ) для области замораживания 0,5 мм при ZFC (кривая 1) и FC (кривая 2) режимах замораживания,  $T = 77$  К [174].

свидетельствует о полном отсутствии эффекта Мейсснера джозефсоновской среды исследованной гранулированной керамики и о полном эффекте Мейсснера в ее гранулах при указанных значениях внешнего магнитного поля ( $H_{e,l} < H_{c1g,l} \approx 2000$  Э). Параллельность линейных участков зависимостей, полученных в обоих режимах замораживания, говорит о том, что после достижения критического поля начала замораживания  $H_{c1J,l} \approx 80$  Э в режиме ZFC процесс замораживания поля в обоих режимах одинаков. Таким образом, в случае FC режима контура, образованные гранулами и слабыми связями между ними, до насыщения ЛЗМП ( $H_{e,l} < 80$  Э) в основном имеют токи, меньшие критических значений, и механизмом замораживания поля возбуждения после его выключения является закон сохранения магнитного потока в замкнутом сверхпроводящем контуре. В случае ZFC режима действует закон критических состояний, согласно которому практически все контуры области при полях возбуждения, превышающих  $H_{c1J,l}$ , в момент замораживания (перед выключением поля возбуждения) находятся в критическом токовом состоянии и после выключения поля возбуждения в контурах замораживается разница между критическим и закритическим магнитным потоком. При этом одинаковая величина насыщения ЛЗМП на уровне 150–160 мЭ для обоих режимов замораживания свидетельствует о достижении во всех джозефсоновских контурах, образованных гранулами и слабыми связями между ними, максимально возможного критического тока, что ограничивает дальнейший рост ЛЗМП. Величина поля рассеяния в месте расположения детектора зависит от размера магнитного детектора, его удаления от источника замороженного поля и микроструктуры ЛЗМП в области замораживания. На наши экспериментальные данные могут влиять, прежде всего, первые два фактора и значительно меньше третий, которые уменьшают величину поля рассеяния в месте расположения феррозонда. Действительно, видно, что в режиме ZFC в локальном поле возбуждения  $H_{e,l} = 160$  Э после его выключения захватывается поле на уровне  $H_{f,l} = 140$ –150 мЭ, т.е. поле рассеяния области с ЛЗМП в 1000 раз меньше подаваемого. Истинное значение ЛЗМП в образце существенно превышает значение поля рассеяния, измеряемого феррозондом (диаметром 0,4 мм и длиной около 4 мм) над областью с ЛЗМП и сопоставимо, до участка насыщения зависимости  $H_{f,l}(H_{e,l})$  в режиме FC, с внешним локальным полем возбуждения  $H_{e,l}$ . Величина измеряемого поля рассеяния над областью с ЛЗМП, таким образом, пропорциональна ЛЗМП внутри образца.

Показанные на рис. 22 зависимости говорят о том, что локальное критическое поле начала проникновения джозефсоновских вихрей в керамику ( $H_{c1J,l} \approx 80$  Э) в ZFC режиме значительно больше, чем в случае использования однородного в области образца внешнего магнитного поля (рис. 17, где видно, что  $H_{c1J,l} \approx 2,5$  Э). По-

добно этому наблюдается значительно более высокое значение внешнего локального поля  $H_{e,l}$  (около 160 Э) для точки насыщения ЛЗМП по сравнению со случаем однородного внешнего поля ( $H_{e,l} \approx 30$  Э). Отличия объясняются различием в коэффициентах размагничивания областей с замороженным полем при замораживании с помощью однородного и локального поля.

На рис. 23 показаны зависимости величины ЛЗМП от внешнего локального поля возбуждения, полученные в трех различных точках пластины из гранулированной керамики  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  в режиме ZFC при  $T = 77$  К. В частности, видно, что меньшим значениям критического поля, а следовательно, и локального критического тока, соответствует также меньшее значение насыщения ЛЗМП. Различия в зависимостях свидетельствуют о неоднородности сверхпроводящих свойств керамики. Таким образом, показано, что пространственное распределение ЛЗМП может служить основой нового бесконтактного метода контроля [175] качества образцов ВТСП керамики.

Область со слабым ЛЗМП ( $H_f$ ) может быть перемещена по керамическому образцу с помощью силы Лоренца  $F_L$  при пропускании по образцу постоянного тока  $I_{tr}$

$$F_L \propto [I_{tr} \times \mu_0 H_f]. \quad (21)$$

Подобным образом под действием транспортного тока происходит коллективное перемещение вихрей Абрикосова в сверхпроводнике второго рода, находящемся в смешанном состоянии. На рис. 24 показаны две проекции схемы проведения эксперимента [176] по перемещению области с ЛЗМП вдоль оси  $X$ . Сила Лоренца  $F_L$  возникает в результате взаимодействия транспортного тока  $I_{tr}$  и замороженного магнитного поля  $H_f$ .

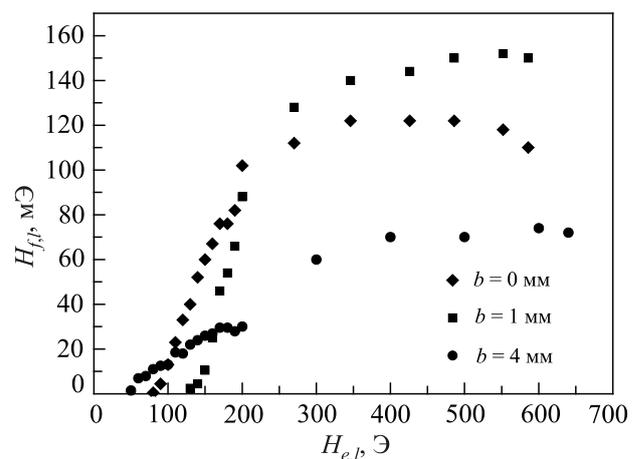


Рис. 23. Зависимости  $H_{f,l}(H_{e,l})$  для ЛЗМП с диаметром 0,5 мм в трех областях неоднородной по сверхпроводящим свойствам гранулированной керамики  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  в виде пластин, отстоящих от ее центра на  $b = 0, 1$  и  $4$  мм,  $T = 77$  К [175].

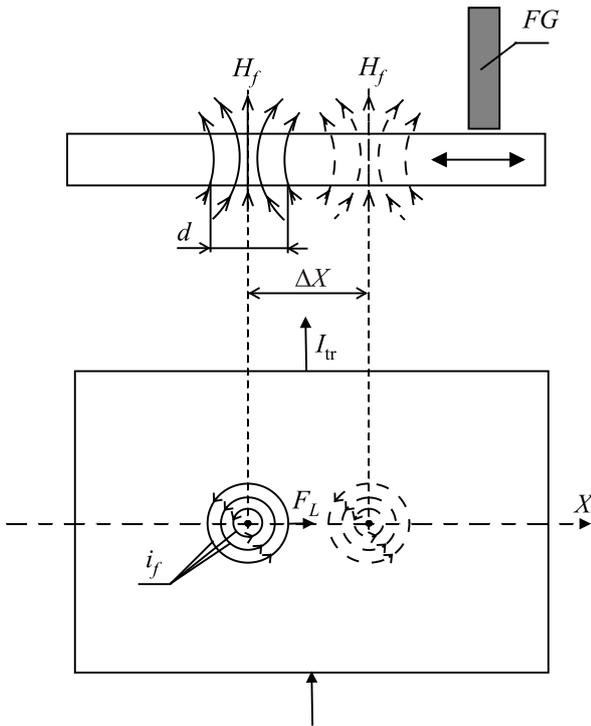


Рис. 24. Схема эксперимента с керамической пластиной, в которой локально заморожено поле  $H_f$  в области с диаметром  $d$ , которая может быть перемещена на расстояние  $\Delta X$  под действием силы Лоренца  $F_L$  ( $i_f$  — замороженный вихревой ток, FG — феррозондовый магнитометр для измерения величины ЛЗМП).

На рис. 25 показаны распределения вертикальной компоненты поля рассеяния над областью с ЛЗМП до и после пропускания транспортного тока в 3 А различного направления и тока в 5 А по керамической пластине.

Видно, что пропускание тока в 3А приводит к перемещению максимума зависимости на расстояние около 1 мм. Изменение направления тока приводит к перемещению максимума на 1 мм в противоположном направлении. Это соответствует формуле для вектора силы Лоренца (21). Кроме факта перемещения ЛЗМП под действием силы Лоренца, было обнаружено, что после пропускания через образец транспортного тока на уровне 5 А большая часть (примерно 80%) слабого замороженного магнитного потока выводится за пределы образца, а меньшая остается в образце в начальном состоянии. Таким образом, зависимость после пропускания тока в 5 А соответствует остаточной и практически неподвижной части ЗМП. Во-первых, это, возможно, говорит о том, что часть магнитного поля замораживается на дефектах керамики (поры, нормальные области и т.п.), через которые ток не протекает, и сила Лоренца равна нулю. Во-вторых, наблюдаемая неподвижная часть ЛЗМП после пропускания тока 5 А может быть связана с замораживанием магнитного поля в гранулах

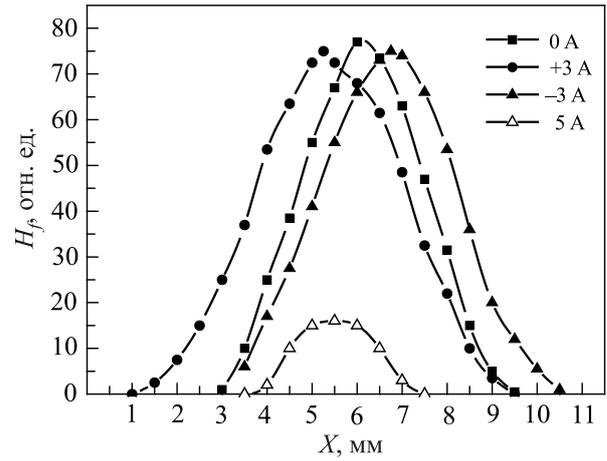


Рис. 25. Кривые распределения замороженного магнитного поля вблизи поверхности образца вдоль оси  $X$  керамической пластины (см. рис. 24) при  $T = 77$  К. На вставке показаны соответствующие значения тока через пластину [176].

керамики, и в этом случае требуются на порядки большие токи для удаления ЛЗМП, так как  $j_{cg} \gg j_{cJ}$ . Регистрация поля рассеяния вдоль всей длины образца, а не только в области замораживания с диаметром около 0,5 мм, объясняется пространственной протяженностью поля рассеяния источника ЗМП и протяженностью детектора феррозонда (4 мм) в направлении, перпендикулярном к плоскости образца. В частности, для пластины керамики с площадью  $10 \times 10$  мм и толщиной 0,5 мм при диаметре области замораживания 0,5 мм из экспериментальных данных при  $T = 77$  К было получено, что локальная сила пиннинга составляет около  $10^{-7}$  Н, а локальная вязкость движения ЛЗМП при средней скорости  $10^{-3}$  м/с составила около  $10^{-4}$  Н·с/м.

Используя методику перемещения ЛЗМП, был впервые изучен процесс аннигиляции (взаимного уничтожения) двух вихревых структур в виде ЛЗМП с противоположным направлением поля [176], которые совершают постепенное сближение под действием сил Лоренца противоположного направления. Схема эксперимента и распределения вертикальных компонент поля рассеяния над обеими областями с ЛЗМП при их сближении под действием транспортного тока показаны на левой части рис. 26. Видно, что при сближении областей с ЛЗМП происходит постепенное взаимное ослабление их ЛЗМП вплоть до практически полного их исчезновения, т.е. их аннигиляция. При уменьшении величины каждого из ЛЗМП сила Лоренца при неизменном токе также уменьшается. Поэтому для продолжения их сближения надо увеличивать ток. Эксперимент впервые позволил определить, на какую конкретно величину необходимо увеличить транспортный ток, чтобы смещение областей с уменьшающимся значением каждого из ЛЗМП произошло на одно и то же расстояние (0,5 мм). Это видно на правой стороне рисунка в виде

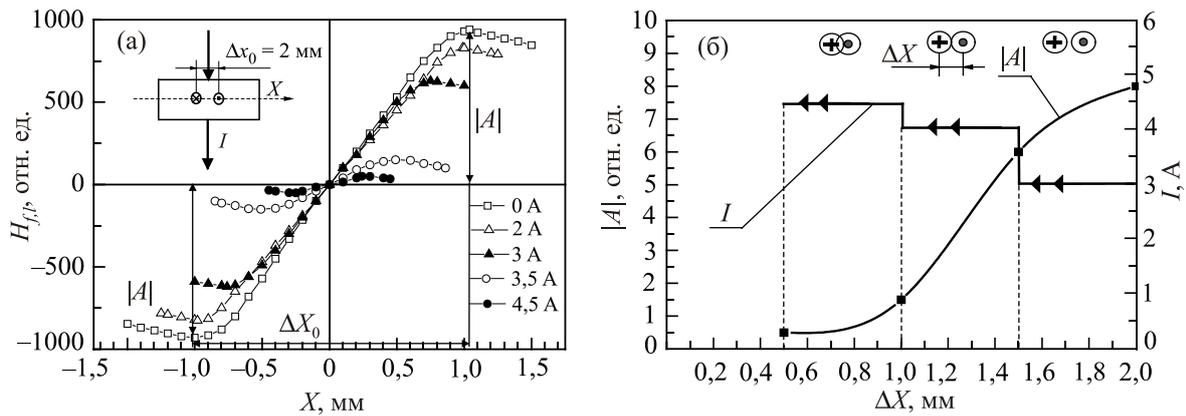


Рис. 26. Изменение распределения вертикальной компоненты поля рассеяния на поверхности керамической пластины (показана на вставке) вдоль оси  $X$  для двух областей с противоположными ЛЗМП после кратковременного пропуска транспортного тока  $I$ , величиной 2; 3; 3,5; 4,5 А.  $\Delta X_0 = 2$  мм — исходное расстояние между экстремумами распределения (а). Зависимость тока  $I$ , необходимого для перемещения областей на одинаковое расстояние (0,5 мм) по мере их сближения, и зависимость максимальных абсолютных значений  $|A|$  обоих ЛЗМП в относительных единицах от расстояния между ними,  $T = 77$  К [176] (б).

зависимости необходимой величины тока от расстояния между максимумами распределения ЛЗМП. Там же дана зависимость величины максимумов от расстояния  $\Delta X$  между ними. Для объяснения ее нелинейного вида требуются дополнительные исследования.

В заключение этого подраздела следует отметить, что в области слабых полей ( $H_{e1} < H_{c1g}$ ) было также установлено, что скорость релаксации ЛЗМП много меньше, чем для такого же по величине однородного ЗМП [177, 178]. Аналогичная картина была обнаружена и для значений ЛЗМП, больших, чем  $H_{c1g}$  [179]. Таким образом, высокая стабильность ЛЗМП, удаленного от границ образца, подтверждает гипотезу о причине нестабильности однородного замороженного поля, релаксирующего в основном за счет уменьшения его приграничной части. Это говорит, в частности, о перспективности использования ЛЗМП для создания постоянных ВТСП магнитов.

#### 5.4. ВТСП контакты Джозефсона и особенности квантовой интерференции

Ранее мы рассматривали исследования, в основном касающиеся вопросов сильноточной высокотемпературной сверхпроводимости. Теперь рассмотрим исследования в области слаботочной сверхпроводимости ВТСП. Главным представителем этого направления являются контакты Джозефсона и устройства на их основе, а именно ВТСП СКВИДы. Во Введении отмечался факт создания и применения уже в 1987 г. первых тогда еще несовершенных ВТСП контактов Джозефсона (КД) и СКВИДов из гранулированной керамики соединения  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  [3–8, 178]. Дальнейшие усилия исследователей были направлены на создание пленочных КД и СКВИДов с регулярными КД. Основные требования к КД из ВТСП материалов следующие: а) безгистерезис-

ная вольт-амперная характеристика (ВАХ), б) реализация величины  $V_m = I_c \times R_N$  ( $I_c$  — критический ток контакта при  $T = 77$  К,  $R_N$  — нормальное сопротивление контакта при  $T = 77$  К) на уровне напряжения  $V_0$ , соответствующего энергетической щели ВТСП при  $T = 77$  К, в) низкий уровень флуктуаций критического тока и сопротивления контакта, г) длительная (годы) временная стабильность критического тока, д) технологичность процесса изготовления КД. Три основные особенности ВТСП усложняют выполнение указанных требований: анизотропная и существенно меньшая, чем в НТСП, длина когерентности ( $\sim 2$  нм в плоскости  $ab$  и  $\sim 0,2$  нм в направлении оси  $c$ ); необходимость обеспечения эпитаксиального роста пленок; высокая чувствительность электронных свойств барьера, разделяющего сверхпроводники в ВТСП контакте, к химическим и структурным неоднородностям атомного масштаба в нем.

Многолетние экспериментальные исследования показали [181], что наиболее перспективными являются четыре типа ВТСП КД с заранее заданными параметрами (рис. 27).

Первый тип контакта (обычно из пленки  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ) является планарной структурой и представляет собой бикристаллическую границу (GB) между двумя монокристаллическими пленками, плоскости  $ab$  которых повернуты в плане на определенный угол  $\theta$  (как на рис. 27(а)) друг относительно друга. В международной научной литературе этот тип контакта имеет аббревиатуру BGBJ (Bicrystal Grain-Boundary Junction). Заметим, что если для обеспечения сильноточной сверхпроводимости и высокой плотности критического тока необходимо, чтобы угол  $\theta$  был минимальным (менее  $10^\circ$ ), то в случае с BGBJ он должен быть, наоборот, гораздо большим (обычно  $24^\circ$ ,

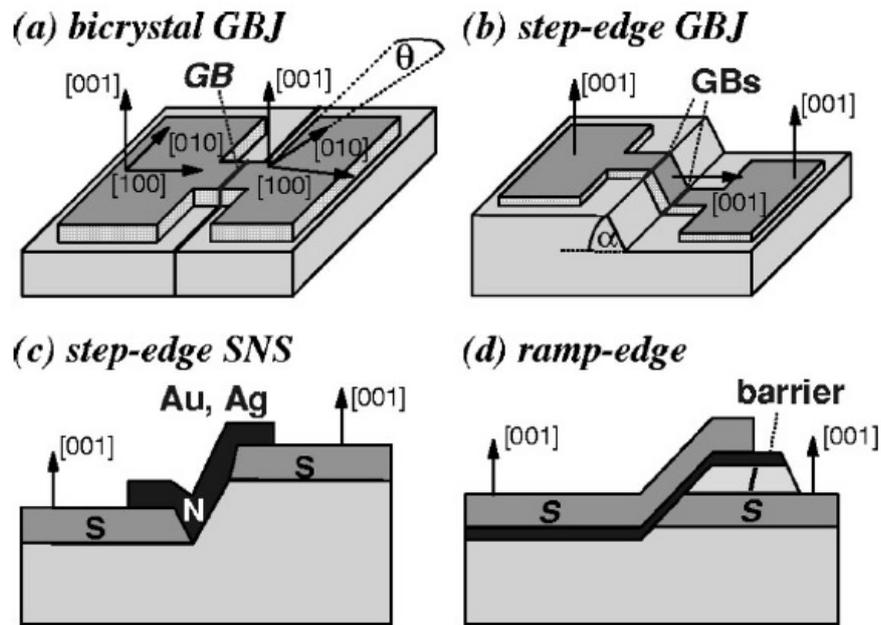


Рис. 27. Схемы основных типов ВТСП контактов Джозефсона: планарный бикристаллический контакт (BGBJ) (а), объемный контакт на ступени (b), объемный S–N–S контакт на ступени (с), объемный S–I–S контакт на ступени [181] (d).

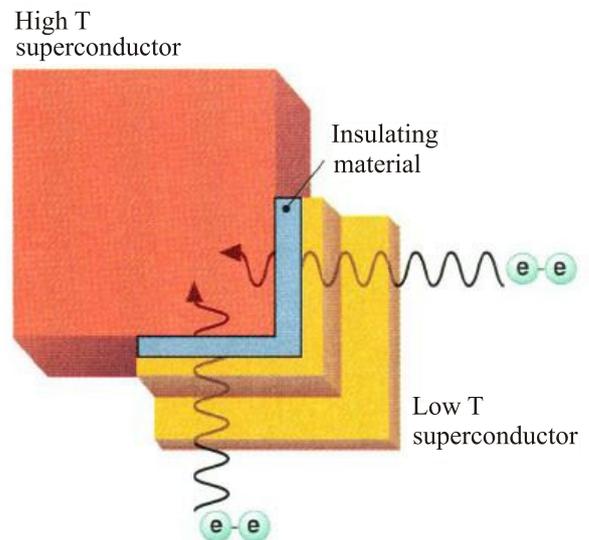
$30^\circ$  или  $36^\circ$ ), чтобы обеспечить малую плотность критического тока, соответствующего джозефсоновским контактам ( $10^2$ – $10^3$  А/см<sup>2</sup>). Особенностью подобного типа ВТСП контакта является возможность существования на нем спонтанного скачка разности фаз волновой функции куперовских пар, равного  $\pi$  при отсутствии тока через него. Эта возможность возникает при определенном угловом соотношении между положениями плоскостей *ab* берегов контакта. Такие контакты получили название  $\pi$ -контактов. Физической причиной существования таких контактов является особенность параметра порядка (ПП), т.е. энергетической щели, сверхпроводников типа  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ . Если в НТСП куперовские пары обладают *s*-симметрией ПП, то в данных новых сверхпроводниках они обладают *d*-симметрией ПП [182]. По этой причине этот тип сверхпроводимости еще называют необычным. Например, если рассмотреть волновые пакеты куперовских пар, распространяемых во взаимно перпендикулярных направлениях плоскости *ab* кристалла ВТСП, то окажется, что они гасят друг друга [183] (рис. 28).

На микроскопическом уровне процессов спаривания электронов теория *d*-симметрии ПП отличается от теории *s*-симметрии тем, что она допускает существование некоторого ненулевого орбитального момента куперовских пар [183].

Одним из экспериментов в пользу теории *d*-симметрии ПП в  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  является наблюдение [184] необычной магнитопольевой зависимости критического тока так называемых угловых КД (рис. 29).

Как видно на рис. 29, угловой контакт образован одновременно на двух сторонах ВТСП монокристалла,

направления которых совпадают с направлениями *ab*-плоскости монокристалла. Если для одностороннего ВТСП КД существует традиционная для КД фраунгоферовская зависимость с максимумом критического тока в нулевом магнитном поле, то для углового контакта в нулевом поле критический ток имеет минимум.



Tunnelin test. D-wave electron paris should cancel each other out when entering a superconductor in perpendicular directions.

Рис. 28. (Онлайн в цвете) Схема, поясняющая необычность взаимодействия двух волновых пакетов куперовских пар с их взаимным гашением при распространении по взаимно перпендикулярным направлениям благодаря угловому контакту Джозефсона с кристаллом ВТСП [183].

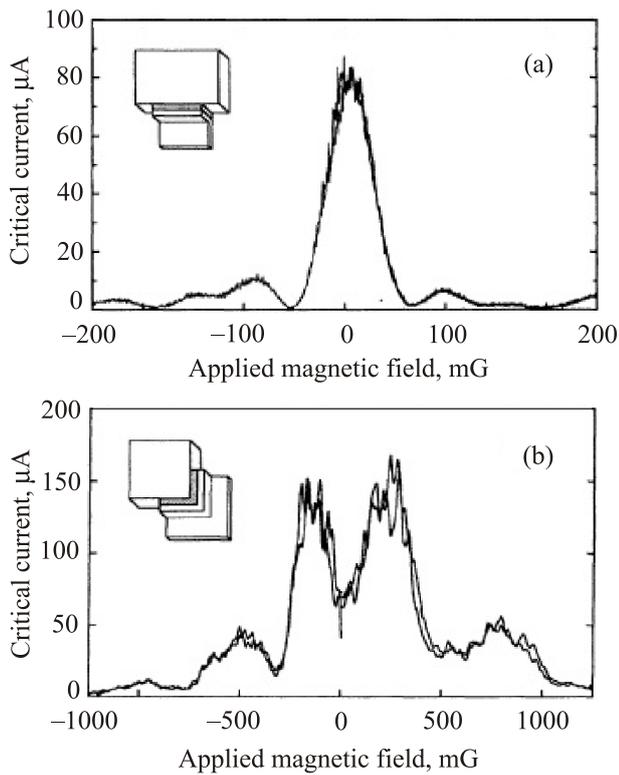


Рис. 29. Магнитополевые зависимости традиционного (вверху) и углового (внизу) контактов Джозефсона с кристаллом ВТСП при  $T = 77$  К [184]. Провал критического тока углового контакта при нулевом поле соответствует взаимному гашению потоков куперовских пар в соответствии с рис. 28.

Эти эксперименты являются, по мнению ряда исследователей [185,186], наиболее весомыми доказательствами существования в  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$   $d$ -спаривания.

Другим экспериментом в пользу  $d$ -симметрии ПП в ВТСП является необычное квантование магнитного потока в интерферометре с  $\pi$ -контактом. Если в интерферометре с традиционными НТСП КД период квантования равен кванту потока  $\Phi_0$ , то в данном случае он равен половине кванта потока  $\Phi_0/2$ . Этот эффект является, по мнению авторов эксперимента [187], одним из подтверждений теории существования  $d$ -спаривания в данном типе сверхпроводника. Подобный же эффект квантования магнитного потока наблюдался в [188] на более сложной планарной структуре квантового интерферометра с тремя ВТСП КД (рис. 30).

Типичные значения  $V_m$  для ВГВJ составляют 0,1–0,3 мВ. Эта величина значительно меньше  $V_0$ , расчетное значение которого для YBCO составляет около 20 мВ. Эти контакты обладают безгистерезисными ВАХ, удовлетворительно сохраняют свои свойства при температурном циклировании и длительном (несколько месяцев) хранении при комнатной температуре, если находятся в специальной среде герметического корпуса. Поскольку основной областью их применения являются СКВИДы на их основе, то об их шумовых характеристиках будет

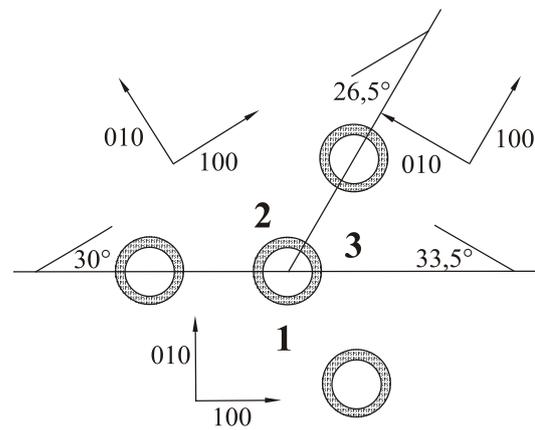


Рис. 30. Схема четырех сверхпроводящих ВТСП колец, в трех из которых содержится два или три контакта Джозефсона, образованных на границах бикристаллов. Показаны направления кристаллических осей кристаллов 1, 2, 3. Контакт на границе кристаллов 2 и 3 является  $\pi$ -контактом. Только на интерферометре с тремя КД наблюдается квантование потока с периодом  $\Phi_0/2$  [188].

сказано ниже в информации о ВТСП СКВИДах. В понятие технологичности входит не только сложность технологического процесса изготовления контакта, но и стоимость используемых материалов. В этом отношении ВГВJ относятся к дорогим контактам, что определяется в основном высокой стоимостью пластин монокристалла подложки (например титаната стронция) для напыления пленки  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ .

Остальные три типа контактов условно можно назвать семейством контактов на ступеньке (step-edge junctions — SEJ). Схемы этих типов контактов показаны на рис. 27(b)–(d). На рис. 27(b) разориентация плоскостей  $ab$  монокристалльных пленок  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  происходит на двух линиях перегиба пленки в области ступени. При этом наименьшим критическим током обладает нижний перегиб. Он и обеспечивает джозефсоновские свойства контакта в целом. Для этого типа контакта  $V_m = 0,1–0,2$  мВ, он проще в изготовлении, чем ВГВJ, так как требуется монокристаллическая подложка лишь одной ориентации. Более подробные сведения об этом типе ВТСП контакта можно получить в [20].

Третий тип ВТСП контакта показан на рис. 27(c) и носит название SEJ (S–N–S), т.е. контакт между плоскостями  $ab$  двух участков ВТСП пленки образуется на ступеньке подложки с помощью пленки из нормального металла (Au или Ag). Основной по сопротивлению сверхпроводящий контакт необходимой малой протяженности образуется в месте соприкосновения пленки ВТСП и нормального металла. Физика этого контакта изучена недостаточно, наблюдается значительный разброс величины  $I_c$  в различных образцах этих S–N–S контактов. Значения  $V_m$  могут достигать 1 мВ [181]. Это сдерживает широкое применение данного типа

ВТСП контакта. Наконец, на рис. 27(с) показана схема четвертого типа контакта. Этот тип контакта получил название краевого контакта Джозефсона на склоне (Ramp-edge Josephson contact). Он наиболее близок по конструкции к классическому НТСП контакту Джозефсона типа S-I-S, где I — потенциальный барьер в виде тонкого слоя изолятора. В ВТСП контакте данного типа в качестве изолятора обычно используется тонкая пленка PrBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> с толщиной 20 нм [189]. Сверхпроводящие характеристики этих контактов в наибольшей степени соответствуют классической RSJ (model of Resistively Shunted Junction) [190] модели контакта Джозефсона. Значение  $V_m$  в этих контактах составляет 0,2 мВ. Считается, что по совокупности параметров эти контакты являются наиболее приемлемыми для ВТСП СКВИДов [181].

Из изложенного видно, что для всех типов ВТСП контактов, изготавливаемых, как правило, на основе пленок (RE)Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub>, характерны значительно меньшие значения  $V_m$ , чем напряжение щели  $V_0$ . По существующим представлениям [181] это связано с несовершенством современных технологий изготовления контактов. Это выражается в наличии внутри изолирующего барьера и в переходных S-N областях контакта локализованных состояний высокой плотности, формирующих внутренний нормальный шунт, снижающий величину  $V_m$ . Кроме того, захват и последующий переход в другое состояние носителей заряда приводит к флуктуациям высоты локальных барьеров, что и выражается в повышенных шумах контактов и СКВИДов на их основе.

Суммируя свойства ВТСП контактов, можно сделать вывод о том, что достигнуты значения  $V_m$  от 0,1 до 1 мВ. Эти значения от двух до 20 раз выше, чем известные значения  $V_m$  для наиболее распространенных типов НТСП контактов при  $T=4,2$  К. Для практических применений, в основном для изготовления пленочных СКВИДов, важно иметь высоким отношение  $V_m$  к величине собственного электромагнитного шума  $v_n$  СКВИДа. Если считать, что выигрыш в  $V_m$  составляет для ВТСП СКВИДа один порядок, то проигрыш в белом шуме (на частотах 10 и более герц) составляет не менее 5 раз, рис. 31 [181].

Поэтому можно считать, что при измерении ВТСП СКВИДом полезных сигналов в указанном диапазоне частот он не уступает современным коммерческим НТСП СКВИДам. В инфранизком частотном диапазоне (менее 1 Гц) НТСП СКВИДы имеют по чувствительности несомненное преимущество. Поэтому, учитывая более дешевое криогенное оборудование для ВТСП СКВИДов, их применение целесообразно в магнитокардиографии, в полевой электромагнитной разведке полезных ископаемых, в неразрушаемых электромагнитных методах контроля материалов и в сканирующих магнитных микроскопах, где может

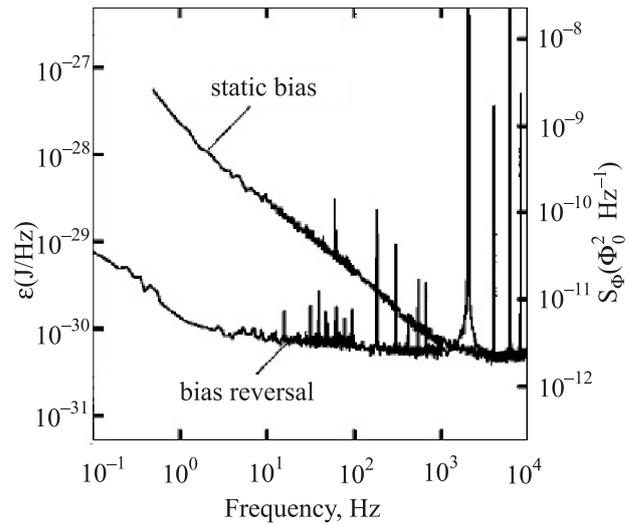


Рис. 31. Типичные энергетическая ( $\epsilon$ ) и магнитная (в единицах спектральной плотности шумового магнитного потока  $S_\Phi$ ) зависимости шумов ВТСП контакта от частоты. Верхняя кривая соответствует традиционному методу подачи тока в СКВИД постоянного тока, а нижняя — наиболее совершенному современному импульсному методу подачи тока [181].

быть осуществлен прием полезных сигналов на частотах в области 10 Гц и выше.

Заканчивая описание ВТСП контактов Джозефсона и ВТСП СКВИДов, следует отметить, что попытки обнаружения внутреннего эффекта Джозефсона (ВЭД) в монокристаллах семейства YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> пока не увенчались успехом, хотя этот эффект прекрасно наблюдается на образцах купратного соединения на основе висмута [191].

В заключение разд. 5 следует отметить, что измеренные значения и температурные зависимости первого и второго критических магнитных полей данных ВТСП вполне удовлетворительно (с точки зрения практического использования) описываются существующими теориями сверхпроводимости (теориями ГЛ, а также БКШ для сверхпроводников с сильным взаимодействием). В частности, расчеты по теории ГЛ дают следующие параметры для YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub>, соответственно, для случая оптимального (ОД) и слабого (СД) допирования: длина когерентности в плоскости  $ab$   $\xi_{ab}(0) = 1,3-2,8$  нм, в направлении оси  $c$   $\xi_c(0) = 0,15-0,7$  нм и глубина проникновения магнитного поля  $\lambda_{ab}(0) \approx 140$  нм,  $\lambda_c(0) \approx 700$  нм [133], что близко к соответствующим значениям, полученным из экспериментов [134,135]. В то же время ряд важных свойств не находит объяснения в рамках известных теорий и требует дальнейших теоретических исследований. В настоящее время микроскопическая теория сверхпроводимости рассматриваемых в обзоре соединений находится в состоянии разработки. Проблемы разработки связаны со сложностью их химического и

структурного состава, с необычными сверхпроводящими свойствами соединений, сильно отличающимися от свойств ранее известных сверхпроводников, а также с сильным влиянием на сверхпроводящие свойства даже небольших включений примесей чужеродных элементов. Отметим лишь некоторые из нерешенных пока проблем. В этих соединениях, как и в других купратных ВТСП, существует так называемая необычная сверхпроводимость. Ее необычность по сравнению со сверхпроводимостью известных до 1986 г. металлических НТСП, объясняемой теорией БКШ в рамках электрон-фононного взаимодействия, проявляется в ряде важных экспериментально наблюдаемых особенностей. Прежде всего это выражается в слабом изотоп-эффекте по кислороду [192]. Теория БКШ пока не может объяснить при таком изотоп-эффекте высокую критическую температуру ВТСП и ее большие изменения даже при небольших изменениях допирования кислородом. Другим необычным свойством является возникновение псевдощели (ПЩ) в купратных ВТСП при  $T^* \gg T_c$  [193,194]. Ниже ПЩ температуры  $T^*$ , в силу до сих пор не установленных причин, наблюдается заметное уменьшение плотности электронных состояний на уровне Ферми [195,196]. В результате ниже  $T^*$  наблюдается изменение всех свойств ВТСП [197] и, скорее всего, происходит трансформация поверхности Ферми [198,199]. Еще одной особенностью является существование необычного квантования магнитного потока с периодом, равным  $0,5\Phi_0$ , например в купратных кольцах, содержащих три контакта Джозефсона, выполненных на стыках кристаллов ВТСП с разной ориентацией в плоскости  $ab$  (см. текст выше). Необычной по сравнению с теорией БКШ является также соотношение между энергетической щелью и критической температурой этих ВТСП [6,200]. В частности, для  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$   $2\Delta/kT_c = 4,5-5$  вместо 3,5 по теории БКШ. Вместе с тем интенсивные теоретические исследования на основе большого объема экспериментальных данных, выполненные за 30 лет существования ВТСП, позволили существенно продвинуться в понимании процессов, происходящих в ВТСП. Например, можно считать установленным синглетный характер спаривания носителей заряда в рассматриваемых соединениях [201], дырочный характер проводимости, существенный вклад сильного электрон-фононного взаимодействия [202], по крайней мере, в некоторых из ВТСП [203], необходимость учета при построении теории необычной сверхпроводимости магнитных флуктуаций [204], связанных с антиферромагнитной природой базового соединения  $YBa_2Cu_3O_6$ , а также существование  $d_{x^2-y^2}$ -симметрии параметра порядка в этих сверхпроводниках.

Исследования купратных ВТСП продолжаются и в настоящее время. В частности, обширная информация

о свойствах и существующих представлениях о природе необычной сверхпроводимости в ВТСП приведена в недавнем обзоре Пола Чу [205].

## 6. Применение (RE)Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7- $\delta$</sub>

### 6.1. СКВИД магнитометры

Первыми практическое применение нашли ВТСП СКВИД магнитометры. Причинами этого стало, с одной стороны, удешевление криогенного обеспечения их работы с переходом от температуры кипения жидкого гелия к температуре кипения жидкого азота и в ряде случаев к миниатюрным относительно дешевым газовым машинам. С другой стороны — это успешная разработка ВТСП СКВИДов на основе пленок  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  с чувствительностью, лишь немного уступающей гелиевым НТСП СКВИДам. Некоторым их недостатком явилась необходимость усложнения их конструкции для защиты пленочного ВТСП СКВИД детектора от действия влаги окружающей атмосферы и их невысокая временная стабильность после хранения при окружающей температуре. Область их использования включает как традиционные направления применения НТСП СКВИДов, так и новые. Известными изготовителями ВТСП СКВИДов и магнитометров на их основе являются в США фирма American Superconductor, в Германии — фирма STAR Cryoelectronics, Institut fur Festkorperforschung, Forschungszentrum Julich GmbH, Julich.

### 6.2. ВЧ фильтры

Узкополосные ВЧ фильтры в радиотехнике также известны со времен применения НТСП в связи с их высокой добротностью, что дает возможность разделять многочисленные каналы связи на различных частотах, исключая их взаимное влияние. Причины развития и распространения ВТСП фильтров те же, что и в случае СКВИДов. Работы по их созданию на основе пленок  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  и по применению ведутся в США, России, Германии, Японии и Китае [206].

### 6.3. Ограничители тока

Сверхпроводящие ограничители токов короткого замыкания для линий электропередачи, относящиеся к сильноточным устройствам, появились благодаря открытию ВТСП. Они имеют преимущества по сравнению с традиционными механическими выключателями, повышая безопасность процесса прерывания экстратока в линии и резко снижая возникающие в момент разрыва линии перенапряжения. Большинство существующих ВТСП ограничителей представляют собой протяженный (несколько метров) участок ВТСП из толстопленочного  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ , расположенный в специальном криостате с жидким азотом. Этот участок включается в разрыв защищаемой линии. При увели-

чении тока в линии выше номинального значения ограничитель переходит в резистивное состояние и превращается в большое дополнительное сопротивление нагрузки для стационарного генератора. Ток в линии уменьшается в течение нескольких миллисекунд. Этого достаточно, чтобы маломощный механический выключатель разорвал линию без возникновения в ней перенапряжения. Действующие ВТСП ограничители имеются в США, Германии и Японии [207].

#### 6.4. Кабели (ВТСП провода)

Сверхпроводящие кабели на токи в сотни ампер и с длиной в сотни метров появились как экономически выгодный элемент линий электропередач только с появлением ВТСП. Обычно в качестве проводника используются плоские многослойные ленты, состоящие из стальной силовой ленты, нескольких промежуточных покрытий и пленки  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  [56]. ВТСП кабели выпускаются в Германии фирмами Bruker и European Advanced Superconductors, в США — фирмами American Superconducting Corporation (AMSC), SuperPower Inc., в Японии — фирмами Fujikura и Sumitomo Electric Industries Ltd, во Франции — фирмой Nexans Superconductors, в Южной Корее — фирмой Superconductor, Nano & Advanced Materials Corporation (SuNAM Co.) Ltd., в Китае — фирмой Beijing Eastforce Superconducting Technology Co.

#### 6.5. Магниты

На рис. 32 показан внешний вид ВТСП магнита для магнитного сепаратора. В последнее время обмотки таких магнитов чаще всего выполняются в виде нескольких плоских коаксиальных секций из ВТСП ленты на основе пленки  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ . Магнитное поле в центре магнита составляет обычно несколько тесла при рабочей температуре магнита 25–30 К. Магнит не использует жидких криоагентов и охлаждается газовой холодильной машиной [208].

Областями применения подобных магнитов, кроме сепараторов различного назначения (обогащение раз-

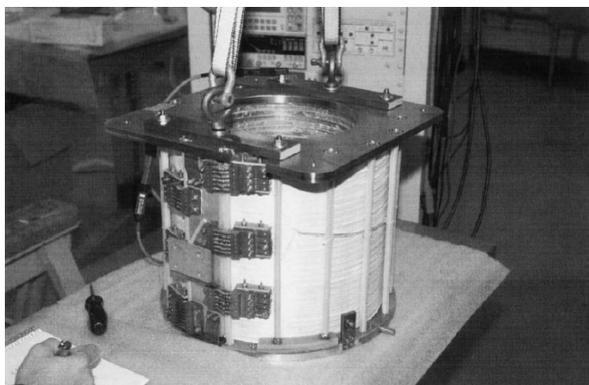


Рис. 32. Внешний вид одного из ВТСП магнитов для магнитного сепаратора [208].

личных руд и угля, очистка сточных и промышленных вод, очистка сырья в фармацевтическом производстве и т.п.), являются перспективные ВТСП ЯМР томографы и магниты для научных исследований. Перспективными остаются также магниты для электрических машин (двигатели и генераторы) [24,208–212]. Основными странами, в которых ведутся разработки ВТСП магнитов, являются США, Германия, Япония и в последнее время Китай.

#### 6.6. Магнитная левитация

Появление крупноразмерных квазиоднокристаллов соединений семейства REBCO, о чем шла речь в разд. 4, стимулировало активные разработки в области магнитной левитации в Японии, Китае, Бразилии [24,209]. Кроме демонстрационных применений этого эффекта, один из которых показан на рис. 33 [121], в частности в Китае, была выполнена государственная программа 863\_CD080000 (с 1997 г.) по созданию прототипов магнитных левитационных транспортных средств на основе ВТСП. Было создано и успешно испытано транспортное устройство, способное перемещать груз до 800 кг на расстояние до 100 м со скоростью до 40 км/ч. Основными сверхпроводящими элементами устройства являлись около 100 цилиндрических монокристаллов  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  с диаметром 30 мм и высотой 15 мм, охлаждаемых жидким азотом. Подъемная сила каждого



Рис. 33. Демонстрация в Японии магнитной левитации диска со встроенными постоянными магнитами над охлажденными жидким азотом элементами из ВТСП [121].



Рис. 34. Действующая модель японского транспортного средства на основе магнитной левитации с помощью ВТСП [210].

цилиндра составляла 90 Н. Действующая модель одного из японских левитирующих транспортных средств показана на рис. 34 [210].

Перспективной целью программ Китая и Бразилии является создание сверхскоростного транспортного наземного средства, перемещающегося в вакуумированной трубе со скоростью выше 1000 км/ч.

В ряде стран ведутся также разработки магнитных подшипников для различных механизмов на основе ВТСП магнитов [211].

## 7. Заключение

Высокотемпературные сверхпроводники являются в настоящее время основным объектом исследований в области фундаментальной и прикладной сверхпроводимости. Наибольшей известностью среди ВТСП пользуется соединение  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ , с критической температурой около 90 К. За последние годы сверхпроводящие параметры этого соединения и близких к нему соединений с заменой иттрия на редкоземельные элементы Nd, Gd, Sm, Dy, Ho были существенно улучшены. В отличие от ранних модификаций гранулированной керамики  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  с неповторяемыми параметрами в последние годы разработаны высокостабильные образцы этих соединений, в том числе массивные однодоменные диски и длинномерные провода с высокими сверхпроводящими параметрами. Это было достигнуто с помощью совершенствования технологии их изготовления методами текстурирования и плавления керамики. Появление  $(RE)Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$  ВТСП резко расширило область практического применения сверхпроводимости (сверхпроводящие кабели, магнитная левитация, магнитные сепараторы, линейные ограничители тока, СКВИД магнитометры, работающие с использованием дешевого жидкого азота, и некоторые другие).

Исследования, теоретические модели и разработки, касающиеся соединения  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ , послужили сти-

мулом к работам в области других семейств купратных ВТСП с более высокими критическими температурами на основе таллия и ртути [24,129], а также способствовали исследованиям в области новых перспективных железосодержащих ВТСП. Достигнутые результаты существенно приблизили эпоху сверхпроводимости при комнатной температуре.

Авторы признательны А.Н. Омельянуку, Ю.А. Колесниченко, А.Л. Соловьеву за полезные обсуждения содержания обзора, а также В.А. Шкловскому и В.А. Финкелю за любезно предоставленные публикации статей по тематике обзора.

1. J.G. Bednorz and K. A. Müller, *Z. Phys. B* **64**, 189 (1986).
2. M.K. Wu, J.R. Ashburn, C.J. Torng, P.H. Hor, R.L. Meng, L. Gao, Z.J. Huang, Y.Q. Wang, and C. W. Chu, *Phys. Rev. Lett.* **58**, 908 (1987).
3. Б.И. Веркин, С.И. Бондаренко, А.В. Лукашенко, А.А. Шабло, И.В. Свечкарев, В.П. Семиноженко, Г.Е. Чурилов, В.А. Комашко, *ФНТ* **13**, 998 (1987) [*Sov. J. Low Temp. Phys.* **13**, 570 (1987)].
4. Б.И. Веркин, С.И. Бондаренко, В.М. Дмитриев, А.В. Лукашенко, В.П. Семиноженко, А.А. Шабло, *ФНТ* **13**, 995 (1987) [*Sov. J. Low Temp. Phys.* **13**, 568 (1987)].
5. Б.И. Веркин, И.М. Дмитренко, В.М. Дмитриев, А.Г. Козырь, Г.М. Цой, В.И. Шнырков, *ФНТ* **13**, 651 (1987) [*Sov. J. Low Temp. Phys.* **13**, 368 (1987)].
6. Б.И. Веркин, В.М. Дмитриев, А.И. Звягин, М.Б. Космына, В.И. Кутько, Л.С. Литинская, А.С. Панфилов, В.В. Плужников, О.Р. Приходько, Е.К. Салийчук, И.В. Свечкарев, В.Н. Светлов, В.П. Семиноженко, А.Л. Соловьев, Е.В. Христенко, Г.Е. Чурилов, *ФНТ* **13**, 853 (1987) [*Sov. J. Low Temp. Phys.* **13**, 489 (1987)].
7. A.Th.A.M. de Waele, R.T.M. Smokers, R.W. van der Heijden, K. Kadowaki, Y.K. Huang, M. van Sprang, and A.A. Menovsky, *Phys. Rev.* **35**, 8858 (1987).
8. J. Moreland, J.W. Ekin, L.F. Goodrich, T.E. Capobianco, A.F. Clark, J. Kwo, M. Hong, and S.H. Liou, *Phys. Rev.* **35**, 8856 (1987).
9. R. Marcon, R. Fastampa, M. Giura, and C. Maticotta, *Phys. Rev.* **39**, 2796 (1989).
10. R.M. Hazen, L.W. Finger, R.J. Angel, C.T. Prewitt, N.L. Ross, H.K. Mao, C.G. Hadidiacos, P.H. Hor, R.L. Meng, and C.W. Chu, *Phys. Rev. B* **35**, 7238 (1987).
11. P.M. Grant, R.B. Beyers, E.M. Engier, G. Lim, S.S.P. Parkin, M.L. Ramirez, V.Y. Lee, A. Nazzal, J.E. Vazquez, and R.J. Savoy, *Phys. Rev. B* **35**, 7242 (1987).
12. <http://viesti.physics.aalto.fi/groups/nanospin/facilities/pulsed-laser-deposition/ybco/>.
13. Ю.Д. Третьяков, Е.А. Гудилин, *Успехи химии* **69**, 1 (2000).
14. *Физические свойства высокотемпературных сверхпроводников*, Д. М. Гинзберг (ред.), Мир, Москва (1990).
15. *Курс химии (для машиностроительных и транспортных вузов)*, Г.П. Лучинский, В.И. Семишин (ред.), Высшая школа, Москва (1972), ч. 2.

16. A. Zangvil and Y.W. Chang, *Physica C* **173**, 251 (1991).
17. D.L. Kaiser, F.W. Gayle, L.J. Swartzendruber, L.H. Bennett, and R.D. McMichael, *J. Appl. Phys.* **70**, 5739 (1991).
18. W.K. Kwok, U. Welp, K.G. Vandervoort, Y. Fang, and G.W. Crabtree, *Appl. Phys. Lett.* **57**, 1268 (1990).
19. J.L. Hodeau, P. Bordet, J.J. Capponi, C. Chaillout, and M. Marezio, *Physica C* **153**, 582 (1988).
20. A.I. Braginski, *SQUID Sensors: Fundamentals, Fabrication and Applications, NATO ASI Series*, H. Weinstock (ed.), Kluwer Academic, Dordrecht (1996).
21. Микро- и наномир современных материалов, Ю.Д. Гудилин (ред.), Химфак МГУ, Москва (2006).
22. В.В. Осипов, С.В. Наумов, 3-я Международная конференция «Фундаментальные проблемы высокотемпературной сверхпроводимости» (ФПС-04), Сб. трудов, ФИАН, Москва (2004), с. 238
23. В.В. Осипов, И.В. Кочев, С.В. Наумов, *ЖЭТФ* **120**, 1246 (2001).
24. Jiangdi Fan, *Endless Quests: Theory, Experiments and Applications of Frontiers of Superconductivity*, Peking University Press, Beijing (2014).
25. Ю.Д. Третьяков, *Журнал Всесоюзного Химического Общества им. Д.И. Менделеева* **34**, 436 (1989).
26. M.R. Norman, D. Pines and C. Kallin, *Adv. Phys.* **54**, 715 (2005).
27. J. Paul Attfield, *J. Mater. Chem.* **21**, 4756 (2011).
28. J.L. Tallon and N. E. Flower, *Physica C* **204**, 237 (1993).
29. Е. Хуанбай, Д.Б. Каргин, Влияние азота на сверхпроводящие свойства YBCO керамик, 8 Международная научная конференция «Радиационно-термические эффекты и процессы в неорганических материалах», Томск (2012), с. 664.
30. R.J. Cava, B. Batlogg, C.H. Chen, E.A. Rietman, S.M. Zahurak, and D. Werder, *Phys. Rev.* **36**, 5719 (1987).
31. J.D. Jorgensen, H. Shaked, D.G. Hinks, B. Dabrowski, B.W. Veal, A.P. Paulikas, L.J. Nowicki, G.W. Crabtree, W.K. Kwok, and L.H. Nunez, *Physica C* **153**, 578 (1988).
32. K. Develos-Bagarinao, H. Yamasaki, and K. Ohki, *J. Appl. Phys.* **104**, 063907 (2008).
33. G. Ockenfuss, R. Wordenweber, T.A. Scherer, R. Unger, and W. Jutzi, *Physica C* **243**, 24 (1995).
34. A. Goyal, D.P. Norton, D.K. Christen, E.D. Specht, M. Paranthaman, D.M. Kroeger, J.D. Budai, Q. He, F.A. List, R. Feenstra, H.R. Kerchner, D.F. Lee, E. Hatfield, P.M. Martin, J. Mathis, and C. Park, *Appl. Supercond.* **4**, 403 (1996).
35. A. Gupta, R. Jagannathan, E.I. Cooper, E.A. Giess, J.I. Landman, and B.W. Hussey, *Appl. Phys. Lett.* **52**, 2077 (1988).
36. X. Obradors, F. Martı́nez-Julin, K. Zalamova, V.R. Vlad, A. Pomar, A. Palau, A. Llordes, H. Chen, M. Coll, S. Ricart, N. Mestres, X. Granados, T. Puig, and M. Rikel, *Physica C* **482**, 58 (2012).
37. K. Konya, K. Ootaguro, T. Nishiyama, R. Teranishi, T. Kiss, K. Yamada, K. Kaneko, M. Yoshizumi, and T. Izumib, *Physica C* **494**, 144 (2013).
38. Inigo Bretos, Theodor Schneller, Martina Falter, Michael Backer, Eugen Hollmann, Roger Wordenweber, Leopoldo Molina-Luna, Gustaaf Van Tendeloo, and Oliver Eib, *J. Mater. Chem. C* **3**, 3971 (2015).
39. V.L. Svetchnikov, V.S. Flis, A.A. Kalenyuk, A.L. Kasatkin, A.I. Rebikov, V.O. Moskaliuk, C.G. Tretiatchenko, and V.M. Pan, *J. Phys.: Conf. Ser.* **234**, 012041 (2010).
40. X. Obradors, T. Puig, A. Pomar, F. Sandiumenge, N. Mestres, M. Coll, A. Cavallaro, N. Roma, J. Gazquez, J.C. Gonzalez, O. Castano, J. Gutierrez, A. Palau, K. Zalamova, S. Morlens, A. Hassini, M. Gibert, S. Ricart, J.M. Moreto, S. Pinol, D. Isfort, and J. Bock, *Supercond. Sci. Technol.* **19**, S13 (2006).
41. R.L. Meng, D. Pham, Y.Q. Wang, J. Cmaidalka, J. Otto, B.R. Hickey, J. Hildebrand, Y.Y. Sun, Y.Y. Xue, and C.W. Chu, *Physica C* **341**, 2315 (2000).
42. S. Otten and R. Lagraauw, *Critical Current Degradation under Transverse Compressive Stress in YBCO-coated Superconductive Tapes, Bachelor Assignment Report University of Twente*, Enschede (2012).
43. Y. Yamada, T. Suga, and I. Hirabayashi, *J. Cryst. Growth* **236**, 221 (2002).
44. H.-U. Habermeier, *Fiz. Nizk. Temp.* **42**, 1075 (2016) [*Low Temp. Phys.* **42**, 840 (2016)].
45. X. Obradors and T. Puig, *Supercond. Sci. Technol.* **27**, 044003 (2014).
46. Т.П. Криницина, С.В. Сударева, Ю.В. Блинова, Е.И. Кузнецова, Е.П. Романов, М.В. Дегтярев, О.В. Снигирев, Н.В. Порохов, Д.Н. Раков, Ю.Н. Белотелова, *ФТТ* **55**, 227 (2013).
47. E.F. Talantsev, J.A. Xiaa, N.M. Stricklanda, C. Hoffmanna, S. Morgana, N.J. Longa, M.W. Rupich, X. Lib, and S. Sathyamurthy, *CP1151, Adv. Mater. Nanotechnol.*, Shaun C. Hendy and Ian W.M. Brown (eds.), AIP (2009), p. 56.
48. A. Kundu, P. Raj, and S. Pradhan, *Proceedings of the 55th DAE Solid State Physics Symposium 2010 AIP Conf. Proc.* (2011), Vol. 1349, p. 895.
49. A.V. Semenov, C.G. Tretiatchenko, V.L. Svetchnikov, V.M. Pan, and H. Wiesmann, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **1434**, 55 (2012).
50. M. Malmivirta, H. Huhtinen, Y. Zhao, J.-C. Grivel, and P. Paturi, *J. Low Temp. Phys.* **186**, 74 (2017).
51. C.J. Brinker, A.J. Hurd, P.R. Schunk, G.C. Frye, and C.S. Ashley, *J. Non-Cryst. Solids* **147**, 424 (1992).
52. S. Sathyamurthy, M. Paranthaman, L. Heatherly, P.M. Martin, E.D. Specht, A. Goyal, Th. Kodenkandath, X. Li, and M.W. Rupich, *J. Mater. Res.* **21**, 910 (2006).
53. R.W. Schwartz, *Chem. Mater.* **9**, 2325 (1997).
54. M.P. Paranthaman, S. Sathyamurthy, M.S. Bhuiyan, P.M. Martin, T. Aytug, K. Kim, M. Fayek, K.J. Leonard, J. Li, A. Goyal, T. Kodenkandath, X. Li, W. Zhang, and M.W. Rupich, *IEEE Trans. On Appl. Supercond.* **17**, 3332 (2007).
55. S.I. Shah, *Appl. Phys. Lett.* **53**, 612 (1988).
56. <http://www.superpower-inc.com/content/2g-hts-wire>.
57. R. Wordenweber, *Supercond. Sci. Technol.* **12**, R86 (1999).

58. Е.А. Гудилин, *Кристаллизация сверхпроводящих РЗЭ бариевых купратов, Презентация доклада*, МГУ, Москва (2011).
59. M. Parans Paranthaman, *Chemical Solution Deposition Based Oxide Buffers and YBCO Coated Conductors, Applications of High-Tc Superconductivity*, Dr. Adir Luiz (ed.) (2011).
60. M.W. Rupich, D.T. Verebelyi, W. Zhang, T. Kodenkandath, and X. Li, *MRS Bulletin* **29**, 572 (2004).
61. L. Ciontea, T. Ristoiu, R. C. Suci, and T. Petrisor, *CP899, Sixth International Conference of the Balkan Physical Union*, S.A. Cetin and I. Hikmet (eds.), *AIP Conference Proceedings* **899**, 620 (2007).
62. I.E. Graboy, A.R. Kaul, N.V. Markov, V.A. Maleev, S.N. Polyakov, V.L. Svechnikov, H.W. Zandbergen, and K.-H. Dahmen, *J. Alloys Comp.* **251**, 318 (1997).
63. J.D. Jorgensen, M.A. Beno, D.G. Hinks, L. Soderholm, K.J. Volin, R.L. Hitterman, J.D. Grace, I.K. SchuUer, C.U. Serge, K. Zhang, and M.S. Kleefisch, *Phys. Rev. B* **36**, 3608 (1987).
64. R.B. Hammond, G.L. Hey-Shipton, and G.L. Matthaeci, *IEEE Spectrum* (1993), Vol. 30, No. 4.
65. M.I. Farley, U. Poppe, H. Soltner, U. Dauhne, N. Klein, W. Evers, and K. Urban, *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **3**, 1082 (1993).
66. G. Müller, N. Klein, A. Brust, H. Chaloupka, M. Hein, S. Orbach, H. Piel, and D. Reschke, *J. Supercond.* **3**, 235 (1990).
67. J.H. Kang, R.T. Kampwirth, and K.E. Gray, *IEEE Trans. Magn.* **25**, 2226 (1989).
68. Т. Konaka, М. Sato, Н. Asano, and S. Kubo, *J. Supercond.* **4**, 283 (1991).
69. А.М. Гришин, И.В. Никонец, А.В. Хохлов, *Обзоры по высокотемпературной сверхпроводимости* (1991), в. 1, № 5, с. 44.
70. R.W. Simon, C.E. Plat, K.P. Daly, A.E. Lee, and M.K. Wagner, *IEEE Trans. Magn.* **25**, 2233 (1989).
71. Y. Shiohara and A. Endo, *Mater. Sci. Eng.* **R19**, 1 (1997).
72. E. Goodilin, F. Saba, Y. Enomoto, and Y. Shiohara. *Adv. Supercond.* **X**, 717 (1998).
73. E.K. Hollmann, O.G. Vendikt, A.G. Zaitsev, and B.T. Melekh, *Supercond. Sci. Technol.* **7**, 609 (1994).
74. А.К. Воробьев, *Дисс. ... канд. физ.-мат. наук*, Нижний Новгород (1999).
75. Ю.Г. Игнатенко, Ю.Е. Крейндель, П.В. Лерх, Г.А. Месяц, А.В. Пономарев, *Письма в ЖТФ* **15**, вып. 19, 18 (1988).
76. А.В. Варлашкин, С.И. Красносвободцев, М.Л. Чухаркин, О.В. Снигирев, А.В. Цикунов, Н.П. Шабанова, *Журнал технической физики* **77**, вып. 5, 127 (2007).
77. B. Utz, R. Semerad, M. Bauer, W. Prusseit, P. Berberich, and H. Kinder, *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **7**, 1272 (1997).
78. Y. Chen, V. Selvamanickam, Y. Zhang, Yu. Zuev, C. Cantoni, E. Specht, M. Parans Paranthaman, T. Aytug, A. Goyal, and D. Lee, *Appl. Phys. Lett.* **94**, 062513 (2009).
79. A.P. Malozemoff, S. Fleshler, M. Rupich, C. Thieme, X. Li, W. Zhang, A. Otto, J. Maguire, D. Folts, J. Yuan, H.P. Kraemer, W. Schmidt, M. Wohlfart, and H.W. Neumueller, *Supercond. Sci. Technol.* **21**, 034005 (2008).
80. О.Ю. Горбенко, В.Н. Фуфлыгин, А.Р. Кауль, *Сверхпроводимость. Исследования и разработки*, № 5/6, 38 (1995).
81. В.Н. Фуфлыгин, М.А. Новожилов, А.Р. Кауль, Ю.Д. Третьяков, *Журн. неорг. химии* **41**, 903 (1996).
82. O.Yu. Gorbenko, A.R. Kaul, S.A. Pozigun, E.V. Kolosova, S.N. Polyakov, and V.I. Scritny, *Mater. Sci. Eng. B* **17**, 157 (1993).
83. Y. Akin, C.M.B. Bacaltchuk, R. E. Goddard, E. Celik, L. Arda, H. Garmestani W. Sigmund, and Y.S. Hascicek, *Advances in Cryogenic Engineering: Transactions of the International Cryogenic Materials Conference – ICMC*, Balachandran (ed.), AIP, Melville-New York (2004), Vol. 50.
84. M.S. Bhuiyan, M. Paranthaman, and K. Salama, *Supercond. Sci. Technol.* **19**, R1-R21 (2006).
85. O. Castano, A. Cavallaro, A. Palau, J.C. Gonzalez, M. Rossell, T. Puig, F. Sandiumenge, N. Mestres, S. Pinol, A. Pomar, and X. Obradors, *Supercond. Sci. Technol.* **16**, 45 (2003).
86. T. Araki and I. Hirabayashi, *Supercond. Sci. Technol.* **16**, R71 (2003).
87. *Высокотемпературные сверхпроводники*, Д. Нелсон, М. Уиттингем, Т. Джордж (ред.), Мир, Москва (1988).
88. *Высокотемпературная сверхпроводимость. Фундаментальные и прикладные исследования*, А.А. Киселев (ред.), Машиностроение, Ленинград (1990), вып. 1.
89. Th. Wolf, *J. Cryst. Growth* **166**, 810 (1996).
90. L.E.C. van de Leemput, P.J.M. Bentum, F.A.J.M. Driessen, J. W. Gerritsen, H. van Kempen, L.W.M. Schreurs, and P. Bennema, *J. Cryst. Growth* **98**, 551 (1989).
91. H. Asaoka, H. Takei, Y. Iye, M. Tamura, M. Kinoshita, and H. Takeya, *J. Appl. Phys. Jpn.* **32**, 1091 (1993).
92. Ю.Д. Третьяков, Е.А. Гудилин, Д.В. Перишков, Д.М. Иткис, *Успехи химии* **73**, 954 (2004).
93. X. Yao and Y. Shiohara, *Supercond. Sci. Technol.* **10**, 249 (1997).
94. M. Kambara, X. Yao, M. Nakamura, Y. Shiohara, and T. Umeda, *J. Mater. Res.* **12**, 2866 (1997).
95. Y. Namikawa and Y. Shiohara, *Physica C* **268**, 1 (1996).
96. M. Egami and Y. Shiohara, *Adv. Supercond.* **IX**, 809 (1997).
97. C.T. Lin, A.M. Niraimathi, Y. Yan, K. Peters, H. Bender, E. Schonherr, and E. Gmelin, *Physica C* **272**, 285 (1996).
98. Y. Yamada, M. Nakamura, Y. Shiohara, and S. Tanaka, *J. Cryst. Growth* **148**, 241 (1995).
99. E.A. Goodilin, N.N. Oleynikov, G.Yu. Popov, V.A. Shpanchenko, E.V. Antipov, G.V. Balakirev, and Yu.D. Tretyakov, *Physica C* **272**, 65 (1996).
100. H. Zhang, G. Wang, and H. Wu, *J. Cryst. Growth* **154**, 293 (1995).
101. S. Jin, T.H. Tiefel, R.C. Sherwood, M.E. Davis, R.B. van Dover, G.W. Kammlott, R.A. Fastnacht, and H.D. Keith, *Appl. Phys. Lett.* **52**, 2074 (1988).
102. K. Salama, V. Selvamanickam, L. Gao, and K. Sun, *Appl. Phys. Lett.* **54**, 2352 (1989).
103. V.R. Todt and G.J. Schmitz, *J. Mater. Res.* **8**, 411 (1993).

104. N. Ogawa, I. Hirabayashi, and S. Tanaka, *Physica C* **177**, 101 (1991).
105. J.-H. Park, H.-W. Kim, and J.-T. Song, *J. Mater. Sci.* **4**, 77 (1993).
106. *Melt Processed High-Temperature Superconductors*, M. Murakami (ed.), World Scientific, Singapore (1992).
107. Z. Lian, Z. Pingxiang, and J. Ping, *IEEE Trans. Magn.* **27**, 912 (1991).
108. D. Shi, S. Sengupta, J.S. Luo, C. Varanasi, and P.J. McGinn, *Physica C* **213**, 179 (1993).
109. V. Selvamanickam, A. Goyal, and D.M. Kroeger, *J. Electron. Mater.* **23**, 1169 (1994).
110. D.W.A. Willen and K. Salama, *Physica C* **201**, 311 (1992).
111. M. Arnott, B.A. Glowasky, and B. Soyly, *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **3**, 1037 (1993).
112. Y. Idemoto and K. Fueki, *J. Appl. Phys. Jpn.* **29**, 2729 (1990).
113. K. Fisher, N.M. Chebotarev, and S. Naumov, *J. Cryst. Growth* **132**, 444 (1993).
114. K. Sawano, M. Morita, M. Tanaka, T. Sasaki, K. Kimura, S. Takebayashi, M. Kimura, and K. Miyamoto, *J. Appl. Phys. Jpn.* **30**, L1157 (1991).
115. M. Morita, S. Takebayashi, M. Tanaka, K. Kimura, K. Miyamoto, and K. Sawano, *Adv. Supercond.* **III**, 733 (1990).
116. A. Holloway, *J. Appl. Phys.* **70**, 5716 (1991).
117. M.R. Lees, D. Bourgault, P. de Rango, P. Lejay, A. Sulpice, and P. Tournier, *Philos. Mag. B* **65**, 1395 (1992).
118. A. Endo, H.S. Chauhan, Y. Nakamura, and Y. Shiohara, *J. Mater. Res.* **11**, 1114 (1996).
119. B. Soyly, J. Christiansen, D.M. Astill, R.P. Baranowski, J. Engel, and J.E. Evetts, *Inst. Phys. Conf. Ser.* **148**, 135 (1995).
120. M. Murakami, S.I. Yoo, T. Higuchi, N. Sakai, N. Koshizuka, and S. Tanaka, *J. Appl. Phys. Jpn.* **33**, L715 (1994).
121. M. Murakami, N. Sakai, T. Higuchi, and S.I. Yoo, *Supercond. Sci. Technol.* **9**, 1015 (1996).
122. W.M. Yang, X. Zhi, S.L. Chen, M. Wang, J.W. Li, J. Ma, and X.X. Chao, *Physica C* **496**, 1 (2014).
123. A. Murakami, H. Teshima, M. Morita, and A. Iwamoto, *Physica C* **496**, 44 (2014).
124. N. Sakai, M. Kita, S. Nariki, M. Muralidhar, K. Inoue, I. Hirabayashi, and M. Murakami, *Physica C* **445-448**, 339 (2006).
125. N. Sakai, S. Nariki, K. Nagashima, M. Miryala, M. Murakami, and I. Hirabayashi, *Physica C* **460-462**, 305 (2007).
126. N. Sakai, S. Nariki, M. Nishimura, T. Miyazaki, M. Murakami, M. Miryala, and I. Hirabayashi, *Physica C* **463-465**, 348 (2007).
127. Д. Сан-Жам, Г. Сарма, Е. Томас, Сверхпроводимость второго рода, Мир, Москва (1970).
128. В.В. Шмидт, *Введение в физику сверхпроводников*, Наука, Москва (1982).
129. Е.З. Мейлихов, В.Г. Шапири, *СФХТ* **4**, 1437 (1991).
130. П. Де Жен, *Сверхпроводимость металлов и сплавов*, Мир, Москва (1968).
131. В.В. Мошалков, К. Моран, Ж.И. Анри, Ж. Росса-Минье, Ж.Ф. Жако, *Письма в ЖЭТФ* **53**, вып.3, 157 (1991).
132. L. Krusin-Elbaum, A.P. Malozemoff, Y. Yeshurun, D.C. Cronemeyer, and F. Holtzberg, *Phys. Rev. B* **39**, 2936 (1989).
133. S. Sridhar, Dong-Ho Wu, and W. Kennedy, *Phys. Rev. Lett.* **63**, 1873 (1989).
134. В.А. Финкель, В.В. Торяник, *ФНТ* **23**, 824 (1997) [*Low Temp. Phys.* **23**, 618 (1997)].
135. В.А. Финкель, *ФНТ* **25**, 554 (1999) [*Low Temp. Phys.* **25**, 410 (1999)].
136. В.А. Финкель, В.В. Деревянко, *ФНТ* **26**, 128 (2000) [*Low Temp. Phys.* **26**, 92 (2000)].
137. T. Sekitani, N. Miura, S. Ikeda, Y.H. Matsuda, and Y. Shiohara, *Physica B* **346-347**, 319 (2004).
138. E. Helfand and N.R. Werthamer, *Phys. Rev.* **147**, 288 (1966).
139. N.R. Werthamer, E. Helfand, and P.C. Hohenberg, *Phys. Rev.* **147**, 295 (1966).
140. А.А. Абрикосов, *ЖЭТФ* **32**, 1442 (1957).
141. И.О. Кулик, И.К. Янсон, *Эффект Джозефсона в сверхпроводящих туннельных структурах*, Наука, Москва (1970).
142. A.V. Bondarenko, M.A. Obolenskii, R.V. Vovk, A.A. Prodan, V.A. Shklovskij, and A.G. Sivakov, in: *Proc. of the 7th Int. Workshop on Critical Currents in Superconductors*, H.W. Weber (ed.), World Scientific, Singapore (1994), p. 177.
143. V.A. Shklovskij, *Physica C* **235-240**, 3051 (1994).
144. В.А. Шкловский, А.В. Добровольский, *Пиннинг и динамика вихрей в сверхпроводниках. Учебное пособие*, Харьковский Национальный Университет им. В.Н. Каразина, Харьков (2014), с. 145.
145. *Рекламный проспект фирмы Super Power, США*.
146. А.А. Жуков, В.В. Мошалков, *СФХТ* **4**, 850 (1991).
147. Д. Шенберг, *Сверхпроводимость*, А.И. Шальников (ред.), ИЛ, Москва (1955).
148. Х.Р. Ростами, В.В. Манторов, В.И. Омельченко, *ФНТ* **22**, 736 (1996) [*Low Temp. Phys.* **22**, 565 (1996)].
149. Х.Р. Ростами, *ФТТ* **55**, 1677 (2013).
150. С.Р. Bean, *Rev. Mod. Phys.* **36**, 31 (1964).
151. M.D. Ainslie, H. Fujishiro, T. Ujije, J. Zou, A.R. Dennis, Y.-H. Shi, and D.A. Cardwell, *Supercond. Sci. Technol.* **27**, 065008 (2014).
152. J.R. Hull and M. Murakami, *Proc. IEEE* **92**, 1705 (2004).
153. H. Fujishiro, T. Tateiwa, A. Fujiwara, T. Oka, and H. Hayashi, *Physica C* **445-448**, 334 (2006).
154. Y. Yanagi, Y. Itoh, M. Yoshikawa, T. Oka, H. Ikuta, and U. Mizutani, *Supercond. Sci. Technol.* **18**, 839 (2005).
155. K. Yokoyama, T. Oka, H. Okada, and K. Noto, *Physica C* **392-396**, 739 (2003).
156. K. Yokoyama, T. Oka, and K. Noto, *Physica C* **468**, 2165 (2008).
157. T. Hiyama, H. Fujishiro, T. Tateiwa, T. Naito, H. Hayashi, and K. Tone, *Physica C* **468**, 1469 (2008).
158. M. Tomita and M. Murakami, *Nature* **421**, 517 (2003).

159. J.H. Durrell, A.R. Dennis, J. Jaroszynski, M.D. Ainslie, K.G.B. Palmer, Y.-H. Shi, A.M. Campbell, J. Hull, M. Strasik, E.E. Hellstrom, and D.A. Cardwell, *Supercond. Sci. Technol.* **27**, 082001 (2014).
160. G. Fuchs, P. Schätzle, G. Krabbes, S. Gruff, P. Verges, K.-H. Müller, J. Fink, and L. Schultz, *Appl. Phys. Lett.* **76**, 2107 (2000).
161. S. Gruss, G. Fuchs, G. Krabbes, P. Verges, G. Stöver, K.-H. Müller, J. Fink, and L. Schultz, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 3131 (2001).
162. Ravi-Persad Sawh, Roy Weinstein, Keith Carpenter, Drew Parks, and Kent Davey, *Supercond. Sci. Technol.* **26**, 105014 (2013).
163. S. Nariki, N. Sakai, and M. Murakami, *Supercond. Sci. Technol.* **18**, S126 (2005).
164. Y. Ren, R. Weinstein, J. Liu, R.P. Sawh, and C. Foster, *Physica C* **251**, 15 (1995).
165. A. Suzuki, A. Wongsatanawarid, H. Seki, and M. Murakami, *Physica C* **469**, 1266 (2009).
166. N. Saho, N. Nishijima, H. Tanaka, and A. Sasaki, *Physica C* **469**, 1286 (2009).
167. Y. Terao, N. Okajima, M. Sekino, H. Ohsaki, H. Teshima, and M. Morita, *Phys. Proc.* **36**, 1067 (2012).
168. H. Fujishiro, T. Hiyama, T. Miura, T. Naito, S. Nariki, N. Sakai, and I. Hirabayashi, *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **19**, 3545 (2009).
169. T. H. Johansen, *Supercond. Sci. Technol.* **13**, R121 (2000).
170. T. Oka, E. Hirayama, T. Kanai, J. Ogawa, S. Fukui, T. Sato, K. Yokoyama, T. Nakamura, *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **24**, 1 (2014).
171. S.B. Kim, R. Takano, T. Nakano, M. Imai, and S.Y. Hahn, *Physica C* **469**, 1811 (2009).
172. Hidemi Hayashi, Naoshi Nagabuchi, Norihide Saho, Takashi Mizumori, and Katsuhiko Asano, *Physica C* **412–414**, 766 (2004).
173. С.И. Бондаренко, А.А. Шабло, В.П. Коверя, *ФНТ* **32**, 825 (2006) [*Low Temp. Phys.* **32**, 628 (2006)].
174. С.И. Бондаренко, А.А. Шабло, В.П. Коверя, Д.Ю. Фомин, *Изв. РАН (сер. физ.)* **71**, 1165 (2007).
175. В.П. Коверя, С.И. Бондаренко, *ВАНТ, сер.: вакуум, чистые материалы, сверхпроводники* **1**, 52 (2008).
176. А.А. Шабло, В.П. Коверя, С.И. Бондаренко, *ФНТ* **36**, 137 (2010) [*Low Temp. Phys.* **36**, 110 (2010)].
177. В.П. Коверя, *Дисс. ... канд. физ.-мат. наук*, Харьков (2012).
178. В.П. Тимофеев, А.А. Шабло, В.Ю. Монарха, *ФНТ* **35**, 1192 (2009) [*Low Temp. Phys.* **35**, 926 (2009)].
179. Kh.R. Ozmanyan, V.B. Sandomirskii, and A.A. Sukhanov, *Supercond. Sci. Technol.* **3**, 255 (1990).
180. С.И. Бондаренко, А.В. Лукашенко, А.А. Шабло, Е.Н. Тильченко, Ю.К. Неямирок, В.В. Великанов, Г.Е. Ведерников, В.П. Агалаков, С.Я. Тубин, *СФХТ* **2**, 97 (1989).
181. D. Koelle, R. Kleiner, F. Ludwig, E. Danstker, and John Clarke, *Rev. Mod. Phys.* **71**, 631 (1999).
182. В.П. Минеев, К.В. Самохин, *Введение в теорию необычной сверхпроводимости*, изд.-во МФТИ, Москва (1998).
183. D. Clery, *Science* **265**, 860 (1994).
184. D.A. Wollman, D.J. Van Harlingen, J. Giapintzakis, and D.M. Ginsberg, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 797 (1995).
185. Ю.А. Изюмов, *УФН* **169**, 225 (1999).
186. Ю.А. Изюмов, *УФН* **167**, 546 (1997).
187. D.A. Wollman, D.J. Van Harlingen, W. C. Lee, D.M. Ginsberg, and A.J. Leggett, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 2134 (1993).
188. C.C. Tsuei, J.R. Kirtley, C.C. Chi, Lock See Yu-Jahnes, A. Gupta, T. Shaw, J.Z. Sun, and M.B. Ketchen, *Phys. Rev. Lett.* **73**, 593 (1994).
189. S. Adachi, Y. Oshikubo A. Tsukamoto, Y. Ishimaru, T. Hato, J. Kawano, and K. Tanabe, *Physica C* **470**, 1515 (2010).
190. D.E. McCumber, *J. Appl. Phys.* **39**, 3113 (1968).
191. R. Kleiner and P. Müller, *Phys. Rev. B* **49**, 1327 (1994).
192. S. Hoen, W.N. Creager, L.C. Bourne, M.F. Crommie, T.W. Barbee, Marvin L. Cohen, A. Zettl, Luis Bernardez, and John Kinney, *Phys. Rev. B* **39**, 2269 (1989).
193. A.L. Solovjov, *Pseudogap and Local Pairs in High-Tc Superconductors, Superconductors – Materials, Properties and Applications*, A.M. Gabovich (ed.), Rijeka: InTech (2012), Ch. 7, p. 137.
194. A.A. Kordyuk, *Fiz. Nizk. Temp.* **41**, 417 [*Low Temp. Phys.* **41**, 319 (2015)].
195. H. Alloul, T. Ohno, and P. Mendels, *Phys. Rev. Lett.* **63**, 1700 (1989).
196. T. Kondo, A.D. Palczewski, Y. Hamaya, T. Takeuchi, J.S. Wen, Z.J. Xu, G. Gu, and A. Kaminski, *Phys. Rev. Lett.* **111**, 157003 (2013).
197. T. Timusk and B. Statt, *Rep. Prog. Phys.* **62**, 161 (1999).
198. B.P. Stojkovic and D. Pines, *Phys. Rev. B* **55**, 8576 (1997).
199. Louis Taillefer, *Annu. Rev. Condens. Matter Phys.* **1**, 51 (2010).
200. S. Sridhar, Dong-Ho Wu, and W. Kennedy, *Phys. Rev. Lett.* **63**, 1873 (1989).
201. Ю.В. Копаев, *УФН* **172**, 712 (2002).
202. Е. Г. Максимов, *УФН* **170**, 1033 (2000).
203. Е.Г. Максимов, О.В. Долгов, *УФН* **177**, 983 (2007).
204. А.С. Мищенко, *УФН* **179**, 1259 (2009).
205. C.W. Chu, L.Z. Deng, and B. Lv, *Physica C* **514**, 290 (2015).
206. V.A. Skresanov, A.A. Barannik, N.T. Cherpak, V.V. Glamazdin, A.I. Shubny, Y.-S. He, and L. Sun, *Program of 9 Intern. Kharkiv Sympos. on Phys. and Engineer. of Microwaves, Millimeter and Submillimeter Waves (MSWW-2016), June 21–24, Kharkiv, Ukraine* (2016).
207. Л.С. Флейшман, В.А. Мальгинов, *3 Международная конференция «Фундаментальные проблемы высокотемпературной сверхпроводимости» (ФПС-08), Сб. трудов, ФИАН, Москва* (2008), с. 290.
208. C.M. Ray, W.C. Hoffman, and D.R. Steinhäuser, *IEEE Trans. on Appl. Supercond.* **13**, 1624 (2003).
209. Jiasu Wang, Suyu Wang, Youwen Zeng, Haiyu Huang, Fang Luo, Zhipei Xu, Qixue Tang, Guobin Lin, Cuifang Zhang, Zhongyou Ren, and Guomin Zhao, *Physica C* **378–381**, 809 (2002).

210. M. Muralidhar, Y. Fukumoto, A. Ishihara, K. Suzuki, M. Tomita, M.R. Koblishka, A. Yamamoto, and K. Kishio, *Physica C* **496**, 5 (2014).
211. О.Л. Полущенко, Н.А. Нижельский, М.А. Сысоев, *3-я Международная конференция «Фундаментальные проблемы высокотемпературной сверхпроводимости» (ФПС-08), Сб. трудов*, ФИАН, Москва (2008).
212. K. Segawa and Y. Ando, *Phys. Rev. B* **69**, 104521 (2004).

High-temperature superconductors of family  
 $(\text{RE})\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  and their application  
(Review Article)

S.I. Bondarenko, V.P. Koverya, A.V. Krevsun,  
and S.I. Link

The review is devoted 30-year-old anniversary of opening a high-temperature superconductor (HTSC)  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ . On its basis there was family of

$(\text{RE})\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  HTSC (the RE — rare earth), the found greatest practical application. The review consists of short history of opening  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  and five sections describing specified family: crystallography, phase diagrammes, manufacturing techniques, the basic superconducting properties, the application fields.

PACS: **74.72.-h** Cuprate superconductors;  
74.25.Ha Magnetic properties;  
74.25.Sv Critical currents;  
74.20.Rp Pairing symmetries (other than *s*-wave).

Keywords: high-temperature superconductor,  $(\text{RE})\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  compounds, magnetic and transport properties, Josephson effect, levitation.