

Микрокомпозиты на основе сверхпроводящих купратов

П.Е.Казин, Ю.Д.Третьяков

Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова,
Химический факультет и Факультет наук о материалах
119992 Москва, Ленинские горы, факс (095) 939–0998

Рассмотрены химические аспекты создания микрокомпозитов на основе сверхпроводящих купратов. Микрокомпозиты состоят из сверхпроводящей керамической матрицы и микро- или нановключений несверхпроводящей фазы, однородно распределенной в матрице. Описаны требования к функциональным параметрам сверхпроводящей керамики, способы достижения высоких плотностей критического тока, фазовые равновесия в системах, являющихся базовыми по отношению к микрокомпозитам. Сформулированы физико-химические критерии выбора фаз, способных выступать в качестве несверхпроводящих включений. Рассмотрены методы получения, микроструктуры и сверхпроводящие свойства композитов на основе купратов $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (R — редкоземельный элемент), $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ и $(\text{Bi,Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$. Библиография — 247 ссылок.

Оглавление

I. Введение	960
II. Проблема создания сверхпроводящих материалов с высокой плотностью критического тока	961
III. Основные подходы к синтезу микрокомпозитов	962
IV. Фазовые соотношения в областях существования сверхпроводников $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ и $(\text{Bi,Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$	962
V. Микрокомпозиты на основе $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$	965
VI. Микрокомпозиты на основе фаз системы $\text{Bi}-(\text{Pb})-\text{Sr}-\text{Ca}-\text{Cu}-\text{O}$	966
VII. Микрокомпозиты на основе фаз системы $\text{Bi}-(\text{Pb})-\text{Sr}-\text{Ca}-\text{Cu}-\text{A}-\text{O}$	967

I. Введение

Прогресс в области получения и исследования функциональных неорганических материалов в значительной мере связан с химическим и структурным усложнением систем на различных уровнях организации материала. На атомном уровне он обусловлен созданием многокомпонентных химических соединений и переходом от простых кристаллических структур к более сложным. В нано- и микрометровом диапазонах определяющим фактором является оптимальная организация доменов, кристаллитов, ансамблей микроструктурных дефектов. Существенного расширения интервала значений функциональных параметров удастся достичь в многофазных композиционных материалах. Эффективность последних подтверждена успехами в технологии создания высоко-

коэрцитивных магнитов, интерметаллических сверхпроводников с высокой токонесущей способностью, высокопрочных и жаростойких эвтектически закристаллизованных керамик, микрокомпозитов со специальными оптическими свойствами, химических сенсоров и т.д.

В последние 15 лет в области изучения сверхпроводимости достигнуты значительные успехи. Открытие Беднорцем и Мюллером высокотемпературной сверхпроводимости в оксидной керамике¹ подтолкнуло исследователей к расширенному поиску новых химически сложных керамических сверхпроводников. Было найдено несколько весьма перспективных соединений с температурой сверхпроводящего перехода (T_c), заметно превышающей температуру кипения жидкого азота. Однако путь к практическому использованию таких соединений оказался очень непростым. Серьезные проблемы возникли из-за низкой эффективности пиннинга магнитного потока, слабых контактов между зернами в поликристаллических материалах, хрупкости и низкой механической прочности керамики, а также довольно узкого диапазона условий образования сверхпроводящих фаз.^{2–4} В той или иной мере указанные трудности удается преодолевать за счет совместных усилий исследователей разных стран. Так, большой прогресс достигнут в области создания лент и проводов в серебряной оболочке на основе Bi -содержащих купратов,^{5,6} лент $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ на битекстурированных металлических подложках,⁷ тонких эпитаксиальных пленок различных высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП),^{8,9} объемной керамики $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (R — редкоземельный элемент)¹⁰ и стержней $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$.¹¹ Обна-

П.Е.Казин. Кандидат химических наук, доцент кафедры неорганической химии химического факультета МГУ.

Телефон: (095)939–3440, e-mail: kazin@inorg.chem.msu.ru
Область научных интересов: химия твердого тела, фазовые диаграммы высокотемпературных сверхпроводящих систем.

Ю.Д.Третьяков. Академик, профессор, заведующий кафедрой неорганической химии Химического факультета, декан Факультета наук о материалах МГУ.

Телефон: (095)939–2074, e-mail: yudt@inorg.chem.msu.ru
Область научных интересов: химия твердого тела, фундаментальное материаловедение, функциональные материалы.

Дата поступления 8 мая 2003 г.

деживают и успехи, связанные с развитием приемов графотекстурирования.¹²

В данном обзоре проанализированы накопленные к настоящему времени результаты работ по созданию микрокомпозиатов на основе сверхпроводящих купратов с высокодисперсными включениями различных фаз. Актуальность исследований в этой области определяется значительной ролью, которую играют такие микрокомпозиаты в материаловедении.

II. Проблема создания сверхпроводящих материалов с высокой плотностью критического тока

Основная функциональная характеристика сверхпроводящего материала — плотность критического тока (J_c). Величина J_c как функция температуры и магнитного поля характеризует максимальный электрический ток, который может протекать по проводнику без рассеяния энергии.² Теоретический предел плотности сверхпроводящего тока для ВТСП составляет $\sim 10^8 \text{ А} \cdot \text{см}^{-2}$; это значение обусловлено распариванием носителей заряда (электронных пар) за счет их кинетической энергии.¹⁰ В реальных материалах значения J_c гораздо меньше. Это связано с тем, что плотность критического тока зависит от силы и энергии пиннинга (закрепления) магнитных вихрей, присутствующих в сверхпроводнике в ненулевом магнитном поле, а также от электрических контактов между зернами в керамике. Слабый пиннинг в ВТСП приводит к быстрому падению плотности критического тока по мере увеличения напряженности магнитного поля и повышения температуры. Нарушение электрического контакта между зернами обуславливает наличие джозефсоновских (слабых) связей и низкое значение J_c , которое резко падает с увеличением магнитного поля. Поэтому, чтобы создать материал с высоким значением J_c , необходимо обеспечить эффективный пиннинг магнитных вихрей и хорошие межзеренные контакты. Кроме того, материал должен быть достаточно прочным. Для этого материал получают в виде лент и проводов с основой из серебряного сплава,^{5,6} пленок на монокристаллических оксидных и металлических подложках,^{7–9} массивных композиций.^{11,13} Межкристаллитные контакты улучшаются при формировании чистых (не содержащих примесных фаз) межзеренных границ и текстурировании керамики (например, после нанесения эпитаксиальных пленок, термомеханической обработки).

Пиннинг магнитных вихрей осуществляется на неоднородностях, таких как точечные и протяженные дефекты кристаллической решетки, включения посторонних фаз (рис. 1). Усиление пиннинга может быть достигнуто при формировании микро- и нанонеоднородного материала.

Расчетные оценки показали, что наибольшей силы пиннинга можно достичь, если диэлектрические включения или дефекты будут иметь размер порядка длины когерентности ξ сверхпроводящих электронных пар.^{2,14} Значение последней для большинства сверхпроводников составляет несколько нанометров. Кроме того, ожидается рост силы пиннинга с увеличением концентрации и, соответственно, объемной доли включений вплоть до 40 об. % в матрице сверхпроводника.¹⁴ При большем объемном содержании включений происходит снижение J_c вследствие заметного уменьшения площади сечения сверхпроводящей матрицы. Максимальное значение J_c для ВТСП, обусловленное конечной энергией пиннинга, составляет $10^7 \text{ А} \cdot \text{см}^{-2}$.

Крупные включения могут захватывать от одного до нескольких вихрей.¹⁵ Расчеты показали, что в этом случае сила пиннинга пропорциональна общей площади границ раздела включения–матрица; включения размером

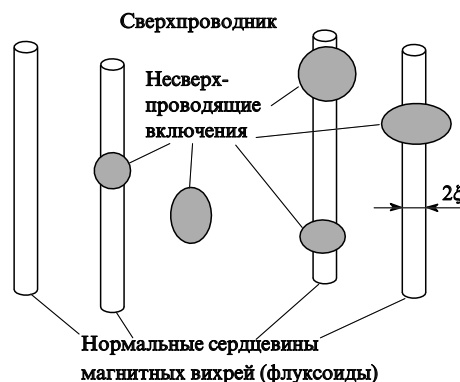


Рис. 1. Схема, иллюстрирующая пиннинг магнитных вихрей несверхпроводящими включениями.

Энергия вихря понижается, если его нормальная (с разрушенной сверхпроводимостью) сердцевина проходит через несверхпроводящую область включения. Вихрь закрепляется на таких частицах, и для его отрыва и перемещения требуется некоторая сила — сила пиннинга. Отырыв и перемещение вихря сопровождаются рассеянием энергии в сверхпроводнике.

ξ — длина когерентности сверхпроводящих электронных пар.

$\sim 1 \text{ мкм}$ могут обеспечить плотности критического тока в диапазоне от 10^4 до $10^5 \text{ А} \cdot \text{см}^{-2}$.

Центры пиннинга в сверхпроводящем материале можно создавать разными методами, среди которых выделим три основных:

1) облучение ускоренными частицами и тяжелыми ионами, приводящее к появлению аморфизованных областей и каналов (размером несколько нанометров) с разрушенной сверхпроводимостью;^{16–19}

2) термическая и механическая обработка, в результате которой в кристаллической решетке повышается плотность дефектов либо образуется мелкокристаллический материал с высокой концентрацией межзеренных границ (дефектов);^{20–25}

3) введение микро- и нановключений посторонних несверхпроводящих фаз или создание нанонеоднородностей, отличающихся по химическому составу и свойствам от матричной фазы.^{15,26}

Первый метод дает значительный эффект, но применим в основном к малым образцам толщиной, не превышающей нескольких десятков микрометров. Его нередко используют в исследовательских целях при изучении механизма пиннинга.²⁷

Примерами повышения пиннинга в результате термической и механической обработки может служить формирование мелкокристаллического материала на основе Nb_3Sn ,²⁰ а также эпитаксиальных пленок ВТСП толщиной менее микрометра. В последних достигаются максимальные критические плотности тока $\sim 10^5 - 10^6 \text{ А} \cdot \text{см}^{-2}$ при 77 К, что объясняют большой концентрацией дислокаций, расположенных на малоугловых границах субмикрометровых доменов.^{21–23} Аналогичные результаты получены и в других экспериментах, связанных с созданием высокой концентрации дислокаций в ВТСП путем их механической обработки.^{24,25}

Для массивных и длинномерных изделий наибольшее значение имеет третий путь повышения пиннинга. Он оказался весьма перспективным в технологии металлических сверхпроводников на основе ниобий-титанового сплава.¹⁴ С помощью термической и механической (воложение) обработки удалось получить материалы с контролируемым размером включений вторых фаз (Ti, Nb, Cu, V, Ni). Размер включений варьируется от нескольких единиц до десятков нанометров, значение J_c достигает $4.5 \cdot 10^5 \text{ А} \cdot \text{см}^{-2}$ в поле 5 Тл при $T = 4.2 \text{ К}$.¹⁴ Расплавными методами получена

объемная керамика $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ с микровключениями R_2BaCuO_5 (R — редкоземельный элемент); значение плотности критического тока для такой керамики достигает нескольких десятков тысяч ампер на 1 квадратный сантиметр при 77 К.^{15,26} Большое внимание уделяют формированию включений в висмутсодержащих купратах, для которых проблема пиннинга магнитных вихрей стоит особенно остро.^{28,29} Создание микро- и нановключений фаз базовой химической системы (т.е. системы, к которой принадлежит конкретный сверхпроводящий сложный оксид), а также фаз, содержащих дополнительные химические элементы, в ряде случаев приводит к увеличению плотности критического тока, которое наиболее выражено при повышенных температурах (> 20 К).

Таким образом, материалы с высокими функциональными параметрами должны представлять собой композиты. Учитывая, что последние должны быть структурированы на микро- и наноуровне, мы будем называть их микрокомпозитами.

III. Основные подходы к синтезу микрокомпозитов

В методологическом плане получение микрокомпозитов основано на принципе фазового усложнения системы,³⁰ т.е. материал должен представлять собой как минимум двухфазную систему, в которой несверхпроводящая фаза равномерно распределена в сверхпроводящей матрице в виде микро- или нановключений. Указанные фазы должны быть химически максимально индифферентны по отношению друг к другу, а система в целом должна обладать высокой устойчивостью по отношению к процессам рекристаллизации и сегрегации фазы включения.

Лучшей гарантией химической инертности фаз в композите может быть их термодинамическая совместимость, т.е. сосуществование в равновесии при внешних параметрах (температуре, парциальном давлении кислорода), отвечающих условиям синтеза (или эксплуатации) композита. Конечно, это не исключает использования в микрокомпозитах и несовместимых фаз, однако при высоких температурах формирования композитов (850–1000°С) проблематично предотвратить заметное взаимодействие его составных частей. Это подтверждено многочисленными свидетельствами взаимодействия сверхпроводников и их расплавов с тугоплавкими материалами тиглей и подложек.^{31–38} Заметим, что подобная инертность фаз важна не только для микрокомпозитов типа сверхпроводящая матрица – фаза включения, но и для других видов материалов, в которых сверхпроводящая фаза непосредственно контактирует с чужеродными твердыми фазами. Примерами таких систем могут служить пленки на подложках,^{7,9} композиционные провода типа «сверхпроводник в металлической оболочке»,^{5,6} сверхпроводящие композиты, упрочненные армирующими компонентами.^{10,11} Проблема химической инертности фаз в композите тесно переплетается с проблемой создания так называемых барьерных материалов, защищающих сверхпроводник от химического взаимодействия с окружающей средой при получении и эксплуатации микрокомпозита.^{31,38}

В ряде случаев несверхпроводящая фаза микрокомпозита принадлежит к той же химической системе, что и сверхпроводящая фаза, а само ее появление обеспечивается сдвигом состава системы из области гомогенности сверхпроводящей фазы в двух- или многофазную область при определенных параметрах внешней среды. В качестве альтернативы сказанному выступает химическое усложнение системы, т.е. введение дополнительных компонентов (химических элементов), которые вместе с базовыми компонентами формируют несверхпроводящую фазу. Потенциально этот метод дает

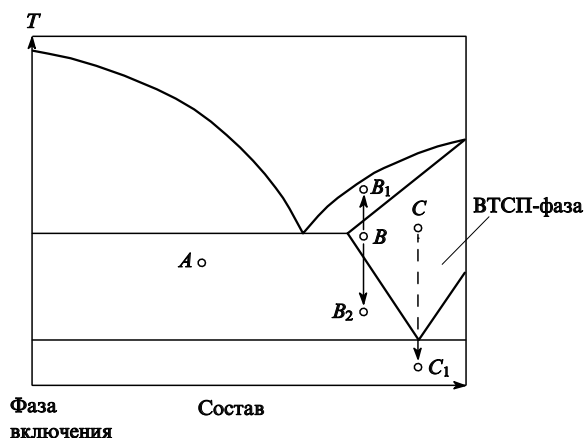


Рис. 2. Иллюстрация выбора состава системы на модельной диаграмме состояния при использовании первого (конфигуративная точка A) и второго (конфигуративные точки B, C) подходов к синтезу микрокомпозитов (см. текст).

гораздо более широкие возможности для варьирования свойств системы и, соответственно, формирования материала с требуемыми микроструктурой и функциональными свойствами.

Для образования пиннирующих включений можно использовать разные подходы (рис. 2).

Первый подход заключается в выборе химического состава системы в двух(много)фазной области диаграммы состояния при конкретных значениях внешних параметров (температуры и парциального давления кислорода) и проведении процесса формирования микрокомпозитного материала при этих параметрах (конфигуративная точка A).

Второй подход заключается в синтезе исходного однофазного материала с последующим изменением внешних параметров таким образом, чтобы фигуративная точка оказалась в области неустойчивости сверхпроводящей фазы. В свою очередь неустойчивость может означать либо распад фазы сверхпроводника на несверхпроводящие фазы ($C \rightarrow C_1$), либо изменение состава в пределах твердого раствора с сохранением сверхпроводимости ($B \rightarrow B_1, B_2$).

Очевидно, в первом случае необходимо остановить распад на промежуточной стадии, чтобы сохранить сверхпроводящую матрицу. Во втором случае процесс можно проводить вплоть до достижения фазового равновесия. Особый вариант подобного распада — расслоение исходной сверхпроводящей фазы на два твердых раствора, отличающихся химическим составом и, соответственно, сверхпроводящими свойствами.³⁹ При этом, в связи с близостью структур твердых растворов, существует возможность распада по спиноподобному механизму и образования очень малых несверхпроводящих областей в материале.

К настоящему времени наиболее практически важными и одновременно наиболее исследованными являются системы $\text{R}-\text{Ba}-\text{Cu}-\text{O}$ и $\text{Bi}-(\text{Pb})-\text{Sr}-\text{Ca}-\text{Cu}-\text{O}$. Ниже именно на примере этих систем подробно рассмотрены химические проблемы создания сверхпроводящих микрокомпозитов.

IV. Фазовые соотношения в областях существования сверхпроводников $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ и $(\text{Bi,Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$

Для успешного синтеза керамических сверхпроводящих композитов чрезвычайно важны сведения о фазовых соотношениях в соответствующих химических системах, об областях

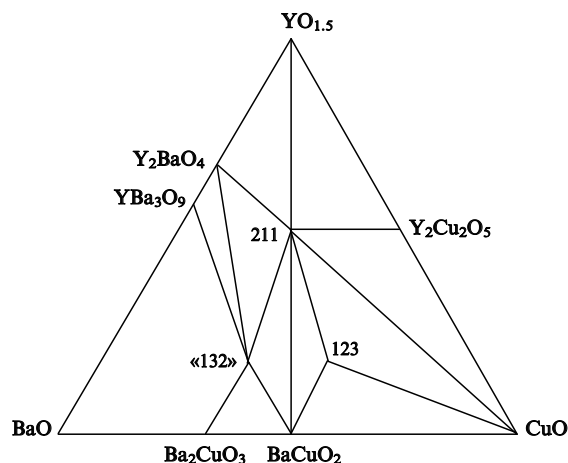


Рис. 3. Фазовые соотношения в системе $\text{YO}_{1.5}$ –BaO–CuO в суб-солидусной области на воздухе.⁴¹

стабильности сверхпроводящих фаз, а также о зависимости сверхпроводящих свойств (главным образом T_c) от химического состава.

В системах R–Ba–Cu–O с редкоземельными элементами малого радиуса ($R = \text{Y, Dy, Ho, Er, Tm, Yb}$) образуются стехиометрические по катионам фазы $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (R123).^{39–41} Максимальная температура сверхпроводящего перехода (90–93 K) соответствует нестехиометрии по кислороду $\delta \approx 0-0.1$; обычно такие значения δ достигаются при умеренных температурах отжига в кислороде. Наиболее подробно изучена фаза Y123. В субсолидусной области ($\sim 900^\circ\text{C}$) на воздухе последняя находится в равновесии с BaCuO_2 (011), CuO и Y_2BaCuO_5 (211) (рис. 3). При повышении температуры в поле $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ – BaCuO_2 –CuO появляется расплав. При $1010-1020^\circ\text{C}$ происходит инконгруэнтный распад фазы Y123 на Y211 и расплав; выше $1100-1200^\circ\text{C}$ присутствуют Y_2O_3 и расплав (рис. 4).⁴² При более низких температурах (ниже 900°C и повышенном давлении кислорода) появляются две новые сверхпроводящие фазы — $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ и $\text{Y}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_7\text{O}_{14}$, а фаза Y123 стано-

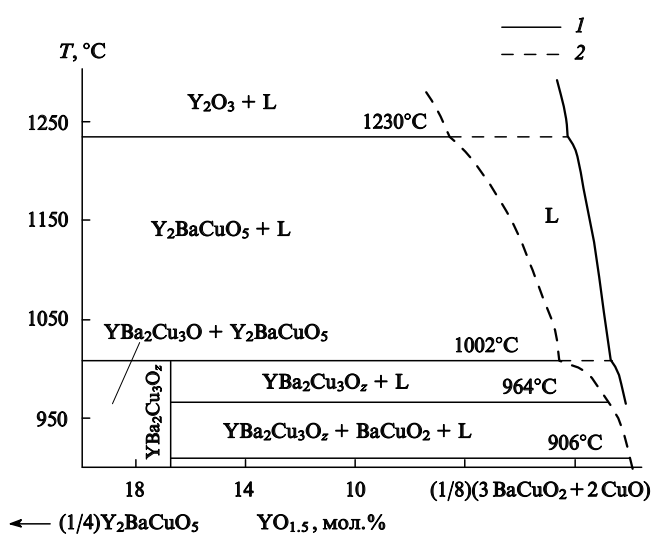


Рис. 4. Политермическое сечение фазовой диаграммы $\text{YO}_{1.5}$ –BaO–CuO на воздухе.⁴²

1 — эксперимент, 2 — расчет. Здесь и далее L — расплав.

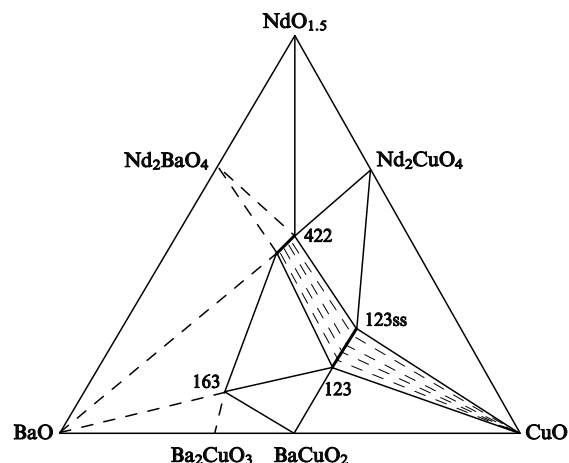


Рис. 5. Фазовые соотношения в системе $\text{NdO}_{1.5}$ –BaO–CuO в суб-солидусной области на воздухе.⁴¹

вится неустойчивой.⁴⁰ В системах с другими РЗЭ иттриевой группы в субсолидусной области фаза R123 существует в том же самом треугольнике составов (BaCuO_2 –CuO– R_2BaCuO_5), что и Y123.^{39–41}

Для РЗЭ с большими ионными радиусами (La, Nd, Sm, Eu, Gd) характерно образование твердых растворов типа $\text{R}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_z$ (123ss).^{39–41, 43} На рис. 5 приведено изотермическое сечение системы Nd–Ba–Cu–O. Твердый раствор $\text{Nd}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_z$ с $x \approx 0$, имеющий максимальное значение T_c , находится в равновесии с BaCuO_2 , CuO, $\text{Nd}_x\text{Ba}_{2-x}\text{CuO}_3$ и $\text{Nd}_{4-2x}\text{Ba}_{2+2x}\text{Cu}_{2-x}\text{O}_{10-2x}$ (422). Последняя фаза по составу является аналогом Y_2BaCuO_5 , но имеет другую кристаллическую структуру.⁴⁴ Политермическое сечение диаграммы $\text{NdO}_{1.5}$ –BaO–CuO представлено на рис. 6. Фаза $\text{Nd}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_z$ имеет область гомогенности $-0.1 < x \leq 1$ при 1000°C , которая с понижением температуры сужается, при этом возможно расслоение твердого раствора.^{45–47} В случае $R = \text{Pr}$ имеет место сосуществование несверхпроводящего оксида $\text{Pr}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_z$ ($x \approx 0$) с BaCuO_2 , CuO и PrBaO_3 (рис. 7). При $R = \text{Ce}$ и Tb соединения состава $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_z$ не образуются.⁴⁰

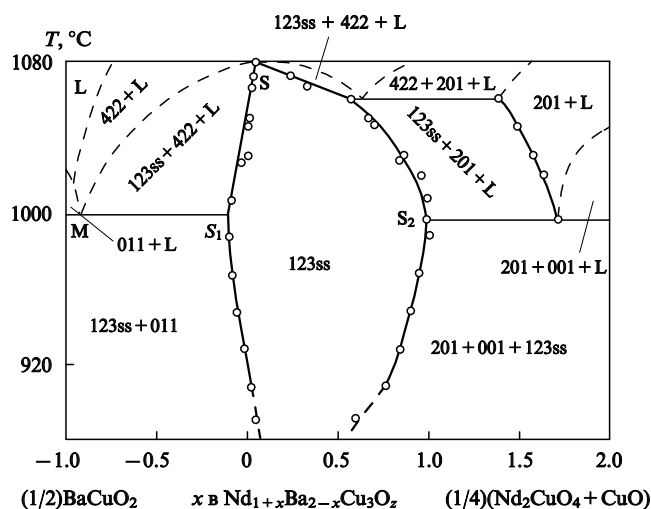


Рис. 6. Политермическое сечение фазовой диаграммы $\text{NdO}_{1.5}$ –BaO–CuO на воздухе.⁴⁰

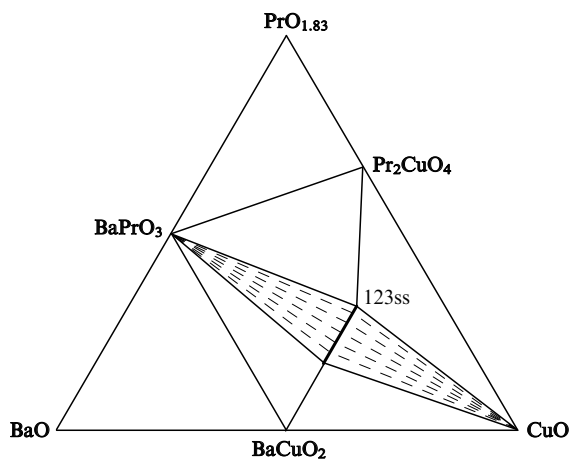


Рис. 7. Фазовые соотношения в системе $\text{PrO}_{1.83}$ – BaO – CuO в суб-солидусной области на воздухе.⁴¹

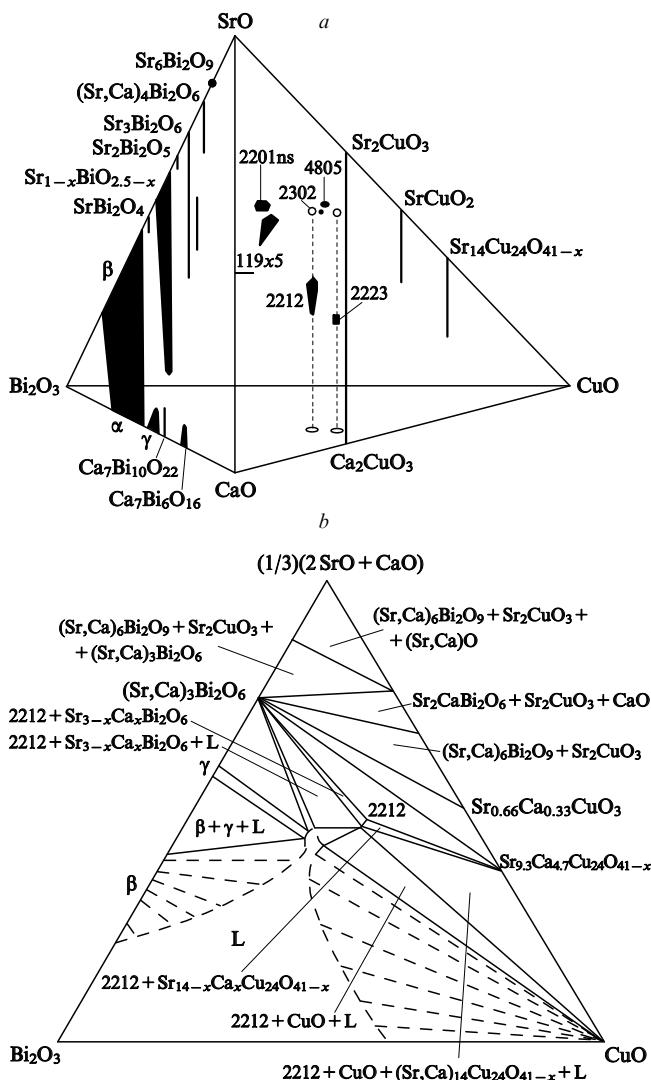


Рис. 8. Фазовые соотношения в системе Bi_2O_3 – SrO – CaO – CuO при 850°C на воздухе.⁴⁹

a — соединения в четырехкомпонентной системе, *b* — сечение фазового тетраэдра плоскостью составов $(1/3)(2\text{SrO} + \text{CaO})$ – Bi_2O_3 – CuO . Фазы трех- и четырехкомпонентных систем обозначены по катионному составу $\text{Bi} : \text{Si} : \text{Ca} : \text{Cu}$.

Фазовые соотношения в пяти(шести)компонентной системе $\text{Bi(Pb)}\text{--Sr--Ca--Cu--O}$ являются гораздо более сложными. В литературе можно найти много противоречивых данных, касающихся как точных составов фаз, так и фазовых полей системы.^{40, 48} На рис. 8 приведены тетраэдр составов фаз квазичетырехкомпонентной системы Bi_2O_3 – SrO – CaO – CuO и его сечение.⁴⁹ Представляется важным, что сами сверхпроводящие фазы и фазы, сосуществующие с ними, на диаграмме состояния имеют протяженные области твердых растворов, а температура сверхпроводящего перехода в значительной степени изменяется в зависимости от катионного состава фаз и кислородного индекса. В системе присутствуют три сверхпроводящие фазы: $\text{Bi}_{2+x}\text{Sr}_{2-x}\text{CuO}_{6+\delta}$ (Bi2201 или 119x5 , $T_c \approx 20\text{ K}$), $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ (Bi2212 , $T_c \approx 90\text{ K}$) и $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ (Bi2223 , $T_c \approx 110\text{ K}$), представляющие собой первые члены гомологического ряда $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{6+2n+\delta}$. Практическое значение имеют второй и третий гомологи, причем в последнем часть висмута обычно замещается свинцом.⁴⁹ Фазообразование Bi2223 значительно улучшается также при частичном замещении Bi на V , Nd , Ta (см.⁵⁰) или Ga .⁵¹ Формулу второго гомолога ($n = 2$) целесообразно записать в виде $\text{Bi}_{2+x}\text{Sr}_{2-x-y}\text{Ca}_{1+y-r}\text{Cu}_{2-r}\text{O}_{8+\delta}$.^{48, 49, 52–54} Для него наблюдается довольно широкая область гомогенности по стронцию–кальцию (рис. 9), соотношение которых может изменяться по разным данным от 2.2:0.8 до 1.2:1.8.^{48, 55, 56} Висмут в небольшой степени ($x \leq 0.2$) может замещать стронций, а содержание меди может немного понижаться вследствие образования дефектов упаковки — прослоек первого гомолога. Третий гомолог имеет более узкий интервал гомогенности по стронцию–кальцию (от 1.9:2.1 до 2:2), причем содержание висмута (или суммы висмута и свинца) может превышать стехиометрическое на $\sim 20\%$.⁴⁹

Фаза второго гомолога на воздухе устойчива от $\sim 600^\circ\text{C}$ до температуры плавления (в зависимости от состава — 850 – 885°C).^{48, 57–63} Максимальную температуру плавления имеет состав, близкий к стехиометрическому Bi2212 . Процессы плавления и кристаллизации играют большую роль при получении как массивных образцов ВТСП,⁶⁴ так и проводов (лент) в оболочке с высокой плотностью крити-

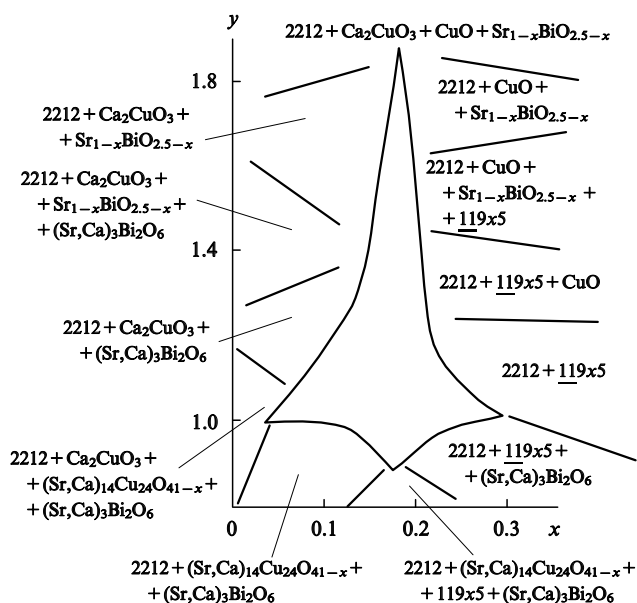


Рис. 9. Область однофазности Bi2212 для состава $\text{Bi}_x\text{Sr}_{3-y}\text{Ca}_z\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$ при 800°C на воздухе.⁴⁹

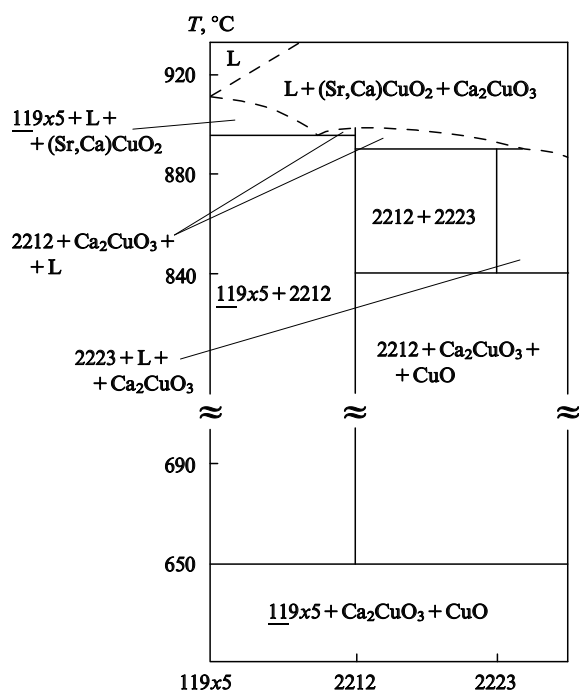
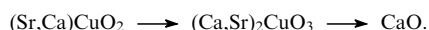


Рис. 10. Схема политермического сечения фазовой диаграммы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--SrO--CaO--CuO}$ по линии составов $\text{Bi}2201\text{--Bi}2223$.⁴⁹

ческого тока.⁶⁵ Диаграмма плавкости по линии составов $\text{Bi}2201\text{--Bi}2223$ схематически представлена на рис. 10.

Плавление $\text{Bi}2212$ исследовали во многих работах (см., например,^{48, 59, 63, 66–71}). Нередко результаты разных авторов существенно различались. Наиболее вероятна такая последовательность процессов. При перитектическом распаде $\text{Bi}2212$ на воздухе образуются оксиды $(\text{Sr,Ca})_{4-y}\text{Bi}_2\text{O}_z$, $(\text{Sr,Ca})\text{CuO}_2$ и расплав.^{66, 72, 73} При этом происходит выделение кислорода, что соответствует снижению кислородного индекса.⁶³ Выдержка расплава в течение 1 ч при температуре чуть выше температуры плавления приводит к кристаллизации еще одной фазы — $\text{Bi}2201$.⁶⁷ При дальнейшем повышении температуры в интервале $900\text{--}1000^\circ\text{C}$ висмутсодержащие фазы исчезают, а купратная фаза последовательно претерпевает следующие изменения^{66, 68, 72}



Выше 1100°C в системе присутствует только расплав.^{66, 72}

Фаза $\text{Bi}2223$ существует в более узком интервале температур $840\text{--}890^\circ\text{C}$, причем легирование свинцом приводит к сдвигу этого интервала в область более низких температур.^{49, 52, 74} Степень замещения висмута на свинец зависит от парциального давления кислорода и для $\text{Bi}2212$ достигает 30%, а для $\text{Bi}2223$ — 15–18%.^{48, 49, 52} Фаза $(\text{Bi,Pb})2223$, легированная оксидом свинца, на воздухе плавится инконгруэнтно выше 870°C с образованием купратов стронция–кальция различного состава, причем температура плавления снижается с уменьшением давления кислорода.^{52, 75, 76}

При охлаждении расплава кристаллизуется в основном второй член гомологического ряда. Это значительно затрудняет использование расплавного метода с целью получения третьего гомолога, представляющего наибольший интерес.

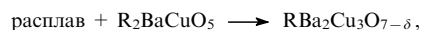
В интервале $800\text{--}870^\circ\text{C}$ на воздухе фаза $\text{Bi}2212$ может находиться в равновесии с CaO , CuO , $(\text{Sr,Ca})_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$, $\text{Bi}_{2.2}(\text{Sr,Ca})_{1.8}\text{CuO}_{6+\delta}$, $(\text{Sr,Ca})_{1-\delta}\text{BiO}_z$, $(\text{Ca,Sr})_2\text{CuO}_3$, $(\text{Sr,Ca})_{4-y}\text{Bi}_2\text{O}_z$, $\text{Bi}_4(\text{Sr,Ca})_8\text{Cu}_5\text{O}_z$, $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$, $\text{Bi}2223$ и расплавом.^{49, 52, 77–81} Найдены и другие фазы системы: $(\text{Sr,Ca})_3\text{Bi}_2\text{O}_6$,⁴⁹ $\text{Sr}_9\text{Bi}_{11}\text{O}_{25.5}$,⁷⁷ $\text{Ca}_{0.86}\text{Sr}_{0.14}\text{CuO}_2$,⁸⁰

$(\text{Sr,Ca})\text{CuO}_2$, $(\text{Sr,Ca})_6\text{Bi}_2\text{O}_{11}$,⁸¹ которые в определенных условиях, вероятно, тоже сосуществуют с $\text{Bi}2212$. В работах^{82, 83} сообщается, что в системе, легированной свинцом, фаза $(\text{Bi,Pb})2223$ при $810\text{--}820^\circ\text{C}$ и $p_{\text{O}_2} = 0.075$ находится в равновесии с CaO , CuO , $(\text{Bi,Pb})2212$, $(\text{Sr,Ca})_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$, $(\text{Ca,Sr})_2\text{CuO}_3$, $(\text{Bi,Pb})_{2.2}(\text{Sr,Ca})_{1.8}\text{CuO}_{6+\delta}$, $(\text{Bi,Pb})_2\text{Sr}_2\text{CuO}_{6-\delta}$, $(\text{Sr,Ca})_{4-y}\text{Bi}_2\text{O}_z$, $(\text{Sr,Ca})\text{CuO}_2$, $\text{Ca}_{0.86}\text{Sr}_{0.14}\text{CuO}_2$, $(\text{Ca,Sr})_2\text{PbO}_4$ и $(\text{Pb,Bi})_3\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{CuO}_z$.

Таким образом, в базовых химических системах, к которым принадлежат сверхпроводящие фазы, существует множество термодинамически совместимых фаз, которые в принципе можно использовать в качестве включений в сверхпроводящих композитах.

V. Микрокомпозиты на основе $\text{R}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

Первый подход к формированию композитов хорошо иллюстрируется на примере системы $\text{R}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}\text{--R}_2\text{BaCuO}_5$. Синтез микрокомпозитов проводят путем кристаллизации сверхпроводящей фазы из перитектического расплава,^{10, 39} в котором присутствуют частицы R_2BaCuO_5 микрометрового размера. Часть R_2BaCuO_5 расходуется на образование фазы $\text{R}123$ согласно реакции



а оставшаяся доля R_2BaCuO_5 образует включения в сверхпроводящей матрице. В зависимости от способа получения и состава шихты средний размер включений может составлять от нескольких долей до десятков микрометров. Наиболее мелкие включения получают, если подвергают плавлению и кристаллизации смесь $\text{R}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ с высокодисперсным R_2BaCuO_5 .^{84, 85} Частицы R_2BaCuO_5 легко захватываются растущими кристаллами $\text{R}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, в результате чего наблюдается равномерное распределение этих частиц в материале. Однако в некоторых случаях, например при легировании платиной, установлена неравномерность в распределении частиц Y_2BaCuO_5 по объему кристалла $\text{Y}123$, которую описывают в модели выталкивания–захвата.^{86–89}

Крупнокристаллические текстурированные образцы композитов, полученные расплавным методом и содержащие $0.1\text{--}0.4$ моль R_2BaCuO_5 на 1 моль $\text{R}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, характеризуются плотностями критического тока $10^4\text{--}10^5$ А·см^{–2} при 77 К.^{10, 15, 90–93} Данные по зависимости силы пиннинга (F_p) от магнитного поля (B)

$$F_p(B, T) = J_c(B, T) \cdot B$$

свидетельствуют о том, что пиннинг магнитного потока обусловлен именно включениями (или границей включения–матрица).^{94–96} Роль R_2BaCuO_5 не исчерпывается только эффектом пиннинга: наличие второй фазы способствует полному протеканию перитектического процесса кристаллизации сверхпроводящей фазы.

Введение в систему R--Ba--Cu--O дополнительных (микро)компонентов может привести к дальнейшему увеличению J_c . В большинстве случаев получают композиты $\text{R}123\text{--R}_2\text{BaCuO}_5$ –чужеродная фаза. Эффективность пиннинга может быть связана с обеими фазами включения. Часто полагают, что она главным образом обусловлена влиянием добавки на размер включений основной несверхпроводящей фазы R_2BaCuO_5 . На увеличение дисперсности этой фазы заметно влияют микродобавки $\text{Pt}(\text{PtO}_2)$, CeO_2 и SnO_2 (обычно в количествах порядка одного процента).^{97–108} Введение платины приводит к уменьшению энергии поверхности раздела R_2BaCuO_5 –жидкость, вследствие чего облегчается зародышеобразование и замедляется рост R_2BaCuO_5 . Влияние добавок оксидов церия и олова объясняют гетерогенным зародышеобразованием R_2BaCuO_5 на микровключениях продуктов взаимодействия этих добавок с расплавом.⁹⁸

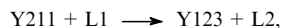
В системе, легированной платиной, в качестве сопутствующих и, возможно, термодинамически совместимых с Y123 обнаружены фазы $\text{Ba}_4\text{CuPt}_2\text{O}_9$, $\text{Y}_2\text{Ba}_3\text{Cu}_2\text{PtO}_{10}$ и $\text{Y}_2\text{Ba}_2\text{CuPtO}_8$, которые рассматриваются скорее как нежелательные включения.^{100, 109, 110} Дополнительное введение примеси оксида алюминия приводит к появлению крупных (размером в десятки микрометров) включений состава $\text{Ba}_3\text{YAl}_2\text{PtO}_{9-\delta}$.¹¹¹ При добавлении SnO_2 формируются BaSnO_3 ,¹¹² $\text{YBa}_2\text{SnO}_{5.5}$ (см.¹¹³) и $\text{YBa}_3\text{Sn}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_{9-\delta}$.^{101, 114} Фаза кубического двойного перовскита $\text{YBa}_2\text{SnO}_{5.5}$, по-видимому, наиболее устойчива, и при введении в систему платины или церия образуются твердые растворы типа $\text{Y}_2\text{Ba}_5(\text{Sn}_{3-y-x}\text{Cu}_y\text{Pt}_x)_3\text{O}_z$ (см.¹¹⁵) и $\text{Ba}_2(\text{Y}_{2/3-x}\text{Cu}_x) \cdot (\text{Ce}, \text{Sn})_{4/3}\text{O}_{6-\delta}$.¹⁰¹ Олово и платина нерастворимы в Y123, тогда как церий входит в решетку Y123.¹⁰¹

Особо следует отметить легирование системы Y123 оксидами урана-235.^{116–118} В кристаллитах сверхпроводника образуются субмикрометровые включения $\text{Ba}(\text{U}_{0.6}\text{Y}_{0.4})\text{O}_3$ или $\text{Ba}_2\text{Y}(\text{U}_{0.6}\text{Pt}_{0.4})\text{O}_8$ (в присутствии платины), и значение J_c в материале несколько возрастает. При облучении нейтронами происходит деление ядер урана, при этом в матрице сверхпроводника появляется множество треков, что приводит к дальнейшему многократному увеличению J_c за счет пиннинга магнитных вихрей на новых дефектах. Таким методом получен массивный материал с рекордным значением $J_c \approx 3 \cdot 10^5 \text{ А} \cdot \text{см}^{-2}$ при 77 К.¹¹⁷

Оксиды церия, циркония и гафния при взаимодействии с R123 образуют стабильные фазы BaCeO_3 , BaZrO_3 и BaHfO_3 соответственно.^{101, 112, 119–121} При синтезе сверхпроводника из расплава частицы этих фаз вытесняются растущим кристаллом R123 и сегрегируются в межкристаллитном пространстве, препятствуя протеканию сверхпроводящего тока между кристаллитами. Эти фазы инертны, поэтому при синтезе сверхпроводников предложено использовать их в качестве барьерных материалов (тиглей, подложек, покрытий).^{122–124}

Оценки термодинамических параметров, проведенные в работе¹²³, свидетельствуют о неравновесности фазы Y123 в смесях с TiO_2 , ZrO_2 , HfO_2 и CeO_2 . Это проявляется в том, что при термообработке смеси соответствующего диоксида и Y123 протекает химическая реакция, в результате которой образуются Y211, CuO и соединения исходного диоксида преимущественно с оксидом бария.

Из всех металлов только серебро термодинамически совместимо с R123. В присутствии серебра температура кристаллизации Y123 из расплава понижается до 970°C, а процесс описывается монотектико-перитектической реакцией



где L1 — жидкость, обогащенная оксидами бария и меди, L2 — жидкость, обогащенная серебром.¹²⁵ При кристаллизации из оксидного расплава серебро захватывается в виде сферических или дискообразных частиц.^{125–128} Введение серебра улучшает механическую прочность керамики и препятствует образованию трещин.

Второй подход к синтезу микрокомпозитов, основанный на распаде твердого раствора в системе R–Ba–Cu–O, можно продемонстрировать на примере синтеза керамики $\text{Nd}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_z$.^{39, 129–133} Твердый раствор с $x \approx 0$ в определенных условиях термообработки (предполагается, что при достаточно низкой температуре) расслаивается на две твердые фазы: одна с большим замещением неодима на барий и низкой T_c , вторая — с меньшим замещением и более высокой T_c (> 90 К). Первая фаза образует нанометровые включения в матрице второй. Подобные сверхпроводники обладают так называемым пик-эффектом, выражающимся в том, что J_c сначала повышается с увеличением

магнитного поля, а затем уменьшается.¹³⁴ Этот эффект связывают с подавлением сверхпроводимости в нанобластях под действием магнитного поля, вследствие чего эти области становятся эффективными центрами пиннинга в промежуточных магнитных полях. Пик-эффект наблюдали и в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ с $\delta > 0$,^{134, 135} но его считают следствием фазового расслоения с появлением нанобластей с повышенным и пониженным содержанием кислорода и соответственно разной температурой перехода в сверхпроводящее состояние.

Зависимость силы пиннинга в $\text{Nd}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_z$ от приведенного магнитного поля B/B_{ir} (B_{ir} — индукция поля необратимости) характеризуется максимумом при $B/B_{ir} = 0.4–0.5$, что свидетельствует о закреплении магнитных вихрей в малых областях с ослабленной сверхпроводимостью.^{95, 96, 136} Для композитов $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta} - \text{R}_2\text{BaCuO}_5$, где R = Y, Yb (см.⁹⁴), отношение B/B_{ir} в максимуме примерно в два раза меньше и соответствует пиннингу преимущественно на границе между сверхпроводящей матрицей и включениями второй фазы. В композите $\text{Nd}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_z - \text{Nd}_4\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{O}_{10}$ пиннинг магнитного потока может осуществляться как в указанных областях, так и на межфазной границе.¹³⁷

Большие перспективы связывают с введением в позиции иттрия одновременно нескольких РЗЭ. Для сверхпроводников $(\text{Nd}, \text{Eu}, \text{Gd})\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ и $(\text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd})\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ зависимость $J_c(B)$ имеет сильно выраженный пик-эффект, так что плотность критического тока в максимуме достигает $10^5 \text{ А} \cdot \text{см}^{-2}$ при 77 К в магнитном поле $\sim 2 \text{ Тл}$.^{138, 139} Установлено, что в кристаллитах сверхпроводника имеются флуктуации состава в областях диаметром от нескольких единиц до десятков нанометров, в которых меняется соотношение количеств редкоземельных элементов и бария. Материалы с меньшими размерами таких областей проявляют более выраженный пик-эффект. Кроме того, изменяется и характер фазы включения R_2BaCuO_5 . При плавлении $(\text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd})\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ происходит перераспределение редкоземельных элементов между твердой и жидкой фазами так, что образующаяся твердая фаза имеет состав, близкий к $\text{Gd}_2\text{BaCuO}_5$. При последующей кристаллизации в первую очередь в реакцию с расплавом вступает вторая фаза композита $(\text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd})_2\text{BaCuO}_5$. В результате в конечном материале присутствует большое количество мелких включений $\text{Gd}_2\text{BaCuO}_5$, размер которых значительно меньше размера зерен исходной второй фазы. Подобное диспергирование второй фазы приводит к увеличению плотности критического тока в нулевом магнитном поле.

Более чем двукратное увеличение J_c при 77 К обнаружено в крупнодоменных композитах $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta} - \text{Y}_2\text{BaCuO}_5$, легированных микроколичествами оксида цинка (сотые доли процента).^{140–142} Предполагается, что ионы цинка, замещая медь в кристаллической решетке, создают нанобласти с подавленной сверхпроводимостью, действующие как эффективные центры пиннинга. Это косвенно подтверждается сдвигом максимума полевой зависимости $F_p(B/B_{ir})$ с $B/B_{ir} = 0.31$ до 0.41 при соответствующем легировании.

VI. Микрокомпозиты на основе фаз системы Bi–(Pb)–Sr–Ca–Cu–O

В системе Bi–(Pb)–Sr–Ca–Cu–O в равновесии со сверхпроводящими фазами существует большое число других фаз, а сами сверхпроводящие фазы имеют протяженные области твердых растворов, что обуславливает более широкое использование как первого, так и второго подходов к синтезу композитов (см. раздел III).

В результате охлаждения перитектического расплава получены композиты Bi(Pb)2212– Ca_2CuO_3 (10–15 мол.%). Включения Ca_2CuO_3 размером в несколько микрометров

равномерно распределены в фазе Bi(Pb)2212. В таких композициях наблюдается увеличение плотности критического тока в несколько раз при $T \geq 20$ К.^{143, 144} Магнитооптическим методом обнаружено закрепление вихрей на частицах Ca_2CuO_3 .¹⁴⁵ Значительное увеличение J_c внутри зерен отмечено и для спеченной керамики $\text{Bi}2223\text{--Ca}_2\text{CuO}_3$.¹⁴⁶ Кристаллизацией из раствора–расплава в KCl синтезированы монокристаллы Bi2212, содержащие включения CuO в виде вытянутых частиц диаметром 1 и длиной 3–4 мкм.¹⁴⁷

Маевским с соавт.^{148–150} с использованием фазовых диаграмм подробно изучена возможность осуществления частичного распада твердого раствора. При термической обработке твердого раствора определенного состава при более низкой или, наоборот, более высокой температуре происходит нарушение однофазности и появление субмикрометровых включений продуктов в матрице исходного вещества. Таким образом синтезированы керамические образцы Bi2212 с включениями Bi2201, $\text{Sr}_3\text{Bi}_2\text{O}_6$, $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$, Ca_2CuO_3 (см.^{148, 149}) и Bi2223 с включениями Bi2212, Ca_2CuO_3 , $(\text{Sr,Ca})\text{CuO}_2$.¹⁵⁰ Схема, иллюстрирующая перемещение фигуративной точки на диаграмме состояния при термической обработке, приведена на рис. 11. Значение J_c внутри зерен образцов, подвергнутых термообработке в течение ограниченного времени, увеличивается в 3–6 раз при 30 К. Длительный отжиг приводит к укрупнению частиц включений и к падению плотности критического тока. В работе¹⁵¹ показано, что отжиг Bi2212 при температуре 550°C приводит к появлению более мелких выделений (размером 0.02–0.1 мкм) и увеличению неравномерности распределения компонентов в керамике.

Расслоение твердого раствора было установлено и подробно изучено на образцах $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ с $x > 0.4$.^{152, 153} В полученных из расплава монокристаллах и

крупнокристаллической керамике наблюдалось образование субмикрометровых областей (в виде полос или замкнутых областей), обедненных и обогащенных свинцом. Подобные образцы характеризуются повышенными значениями поля необратимости и J_c .

Автором работы¹⁵⁴ была предпринята попытка путем отжига при пониженной температуре осуществить распад твердых растворов Bi2212, в которых часть кальция или стронция замещена на РЗЭ. Выделение вторых фаз наблюдали только в случае РЗЭ начала ряда ($R = \text{La, Pr, Nd}$). Фаза Bi2212 с $R = \text{Pr}$ распадается значительно быстрее других фаз. Последнее связывают с тем, что в исходной фазе празеодим находится в состоянии Pr^{3+} , а отжиг на воздухе приводит к его окислению до Pr^{4+} , имеющему меньший ионный радиус. Вследствие этого фаза Bi2212 дестабилизируется.

VII. Микрокомпозиаты на основе фаз системы Bi–(Pb)–Sr–Ca–Cu–A–O

Для формирования сверхпроводящего материала с хорошими межзеренными контактами наиболее эффективны расплавные методы. Однако в этих условиях базовые вторые фазы образуют довольно крупные (> 1 мкм) включения. Это происходит потому, что в расплаве все компоненты системы присутствуют в соизмеримых количествах. Для повышения эффективности пиннинга необходимо уменьшить размеры включений, и это возможно, если в систему ввести чужеродные фазы, содержащие дополнительный компонент А.

В связи с исключительной сложностью многокомпонентных систем попытки чисто технологического подхода к легированию базовой системы зачастую не приводят к успеху. Введение добавок ряда тугоплавких оксидов в большинстве случаев сопровождается частичным разрушением сверхпроводящей фазы и образованием сопутствующих фаз сложных оксидов.²⁸

Последовательный подход к решению проблемы создания микрокомпозиатов на основе сверхпроводящих купратов, по нашему мнению, должен включать:

- поиск новых компонентов, не подавляющих сверхпроводимость в материале матрицы;
- определение фаз, содержащих новые компоненты и инертных по отношению к сверхпроводнику;
- разработку методов синтеза материалов с мелкодисперсными равномерно распределенными включениями таких фаз.

Сверхпроводящая фаза, выступающая в качестве матрицы, должна иметь достаточно высокое значение T_c . Оптимальные составы таких фаз установлены, а способы их термообработки известны.^{48, 49} В поиске различных легирующих добавок наиболее простым может оказаться сохранение состава базовой системы благодаря минимальной растворимости нового компонента в сверхпроводящей фазе. Как указывалось выше, лучшей гарантией химической инертности системы является ее термодинамическая совместимость, т.е. равновесность примесной и матричной сверхпроводящей фазы по крайней мере в пределах значений внешних параметров, таких как температура и парциальное давление кислорода, при которых формируется композит. Поэтому большое значение имеет определение составов равновесных фаз. На следующем этапе — при создании композита с включениями равновесных фаз — необходимо учитывать эффекты, связанные с межфазным взаимодействием, такие как агломерация и рекристаллизация частиц фазы включения, а также влияние этих частиц на зародышеобразование и рост кристаллитов сверхпроводящей матрицы. Кроме того, как будет показано ниже, наличие равновесной фазы может приводить к изменению фазовых соотношений в системе в

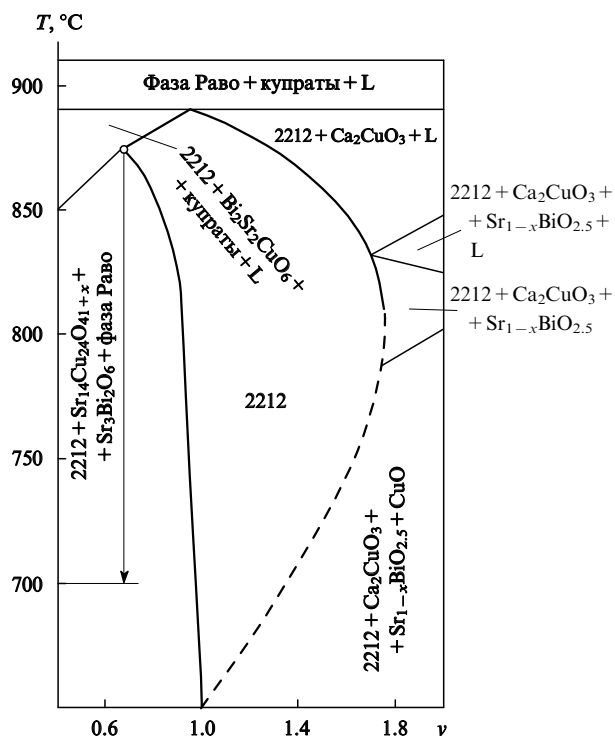


Рис. 11. Сечение фазовой диаграммы системы Bi–Sr–Ca–Cu–O по составу $\text{Bi}_{2.18}\text{Sr}_{3-x}\text{Ca}_y\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$.¹⁴⁹

Показаны область однофазности Bi2212 (2212) и траектория фигуративной точки системы при термической обработке: фазообразующий отжиг при 875°C – низкотемпературный отжиг при 700°C.

Таблица 1. Составы и свойства микрокомпозитов со сверхпроводящей матрицей Bi2212.

Леги- рующий элемент А	А-Содержащая фаза, совместимая с Bi2212			Размер зерна А-содер- жащей фазы в компо- зите, мкм	Содержание А в Bi2212, ат.% от суммы катионов	T_c , К	R^a	Ссылки
	состав	сингония	тип структуры					
Mg	$Mg_{1-x}Cu_xO$, $x = 0.08-0.15$	Кубическая	NaCl	0.3–1.0	< 1	93	0.021	72, 165, 166
Ba	(Ba,Sr,Ca)BiO ₃	»	Перовскит	Субмикромет- ровая область	< 2	—	—	167
Al	$Sr_{3-x}Ca_xAl_2O_6$, $x = 1,^{162} 1.3$ (см. ¹⁶⁹)	»	$Sr_3Al_2O_6$	2–3	< 0.5	90	0.037	162, 164, 168, 169
Ga	$BiSr_{1.5}Ca_{0.5}Al_2O_6$	Тетрагональная	—	3	—	90	0.016	168–170
	$Bi_{0.2}SrCa_{0.8}Ga_2O_z$	Ромбическая	—	~ 10	2 ^b	84	0.004	171
	$Bi_{1.7}Sr_{2.3}Ca_{0.6}Cu_{1.6}Ga_{0.4}O_z$	Тетрагональная	$Bi_4Sr_8Cu_5O_z$	~ 10	—	—	—	171
In	$Sr_{1-x}Ca_xIn_2O_4$, $x = 0.5-0.6$	Ромбическая	$CaFe_2O_4$	1×5^c	< 0.7	91	0.038	172
Sc	$Sr_{1.9}Ca_{0.1}ScBiO_6$	Кубическая	Двойной перовскит	0.3	< 0.7	89	—	173
Lu	Sr_2LuBiO_6	Моноклиная	То же	$1-5^d$	5 ^e	77	—	174, 175
Yb	$(Ca,Lu)_{1-x}CuO_2$, $x \approx 0.2$	Ромбическая	$Ca_{0.828}CuO_2$	1–5	5	77	—	174, 175
	Sr_2YbBiO_6	Моноклиная	Двойной перовскит	1–5	6.3 ^e	57	—	174, 175
	$(Ca,Yb)_{1-x}CuO_2$, $x \approx 0.2$	Ромбическая	$Ca_{0.828}CuO_2$	1–5	4.1 ^b	87	—	174, 175
Tm	Sr_2TmBiO_6	Моноклиная	Двойной перовскит	1–5	8 ^e	52	—	174, 175
	$(Ca,Tm)_{1-x}CuO_2$, $x \approx 0.2$	Ромбическая	$Ca_{0.828}CuO_2$	1–5	8 ^e	52	—	174, 175
	$SrTiO_3$	Кубическая	Перовскит	0.2	~ 2 ^b	76	—	176
Zr	$SrZrO_3$	Ромбическая	»	0.2	< 0.7	93	0.092 ^f	177–179
Hf	$SrHfO_3$	Кубическая	»	0.2	< 0.7	93	—	28, 178
Sn	$Sr_{1-x}Ca_xSnO_3$, $x = 0.1-0.15$	»	»	0.3	< 0.5	92	0.074	180
Sb	$Bi_4Sr_4Ca_2SbO_x$	Моноклиная	—	—	0	87	—	181
S	$SrSO_4$	Ромбическая	—	> 1	< 0.7	91	—	182

^a $R = \frac{J_c(60\text{ K}, 10\text{ мТл})}{J_c(5\text{ K}, 1\text{ Тл})}$. Величина R характеризует среднюю энергию пиннинга магнитных вихрей.²⁸ В большинстве исследованных композитов наблюдается увеличение R (до сотен процентов) по сравнению с R в случае однофазных сверхпроводников. Для массивных образцов чистого Bi2212 значение R равно 0.01, для лент в серебряной оболочке — 0.03.²⁸ ^b Примерно соответствует нижней границе растворимости в равновесии с А-содержащей фазой. ^c Зерна в форме палочек. ^d Композиты Bi2212–Sr₂LnBiO₆. ^e Средние значения в равновесии с Sr₂LnBiO₆. ^f Для ленты в серебряной оболочке.

надсолидусной области и, соответственно, к изменению механизма кристаллизации матричной фазы.

Надежно установлена термодинамическая совместимость серебра по отношению к сверхпроводящим фазам систем $\text{Bi}-(\text{Pb})-\text{Sr}-\text{Ca}-\text{Cu}-\text{O}$ и $\text{Y}-\text{Ba}-\text{Cu}-\text{O}$.^{63, 155–158} Этот факт имеет исключительно большое значение в технологии получения ВТСП-проводов и лент в гибких оболочках.^{5, 158} В твердых фазах Bi2212 и $(\text{Bi,Pb})2223$ растворимость серебра не превышает 1%, а в соответствующих им оксидных расплавах — ~5%, что приводит к понижению температуры плавления сверхпроводящей керамики на 20–30°C.^{82, 157, 159} В перитектическом расплаве обнаружены те же фазы, что и в отсутствие серебра (см. раздел IV). Вследствие легирования температура плавления металлического серебра в композите понижается на ~10°C. Золото, по-видимому, тоже совместимо с указанными фазами.^{6, 160–163} Металлическая платина медленно взаимодействует с расплавами керамической матрицы, образуя сложные оксидные фазы, содержащие наряду с платиной щелочноземельные элементы и медь.^{163, 164}

Данные о составах и свойствах микрокомпозитов со сверхпроводящей матрицей Bi2212 приведены в табл. 1.

По-видимому, оксид магния является единственным индивидуальным оксидом, достаточно химически инертным по отношению к сверхпроводящим фазам. Тем не менее было показано,^{165, 166} что в равновесии с Bi2212 находится твердый раствор $\text{Mg}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}$ ($x \approx 0.1$). Чистый мелкодисперсный оксид магния разрушает фазу сверхпроводника, частично удаляя из нее медь; крупнокристаллический MgO с заметной скоростью не взаимодействует ни с твердой фазой Bi2212 , ни с ее расплавом. Растворимость оксида магния в Bi2212 не превышает 1 ат.%, при этом практически не изменяется T_c сверхпроводящей матрицы.

При введении других химических элементов в систему $\text{Bi}-(\text{Pb})-\text{Sr}-\text{Ca}-\text{Cu}-\text{O}$ образуются сложные оксиды. Оксиды алюминия, галлия и РЗЭ образуют с оксидами базовой системы по две совместимые фазы каждый,^{164, 168–172} а оксиды других элементов, приведенных в табл. 1, — по одной совместимой фазе.^{28, 72, 167, 172, 173, 176–182}

Несмотря на большое разнообразие химических составов сложных оксидов, совместимых с Bi2212 , удалось выделить их общие тенденции. При фазовом равновесии имеет место равенство химических потенциалов компонентов сосуществующих фаз. В первом приближении оксидные системы можно характеризовать химическим потенциалом общего компонента — аниона O^{2-} , который отражает кислотно-основные свойства системы (пониженный потенциал соответствует кислой, повышенный — основной среде).¹⁸³ Совместимая фаза должна быть стабильна в интервале значений химического потенциала O^{2-} , перекрывающегося с интервалом значений химического потенциала, соответствующим стабильности сверхпроводящей фазы. Таким образом, слишком кислые оксиды будут стремиться образовывать соединения с более основными оксидами базовой системы, чтобы повысить потенциал O^{2-} до значения, соответствующего нижней границе стабильности Bi2212 . Аналогично основные оксиды будут соединяться с более кислыми. Очевидно, что энергетически преимущественным будет взаимодействие наиболее кислых оксидов с наиболее основными. Следует также учесть, что кислотность оксида в целом повышается с увеличением степени окисления элемента и уменьшением радиуса иона.

Анализируя общие тенденции изменения составов сложных оксидов, приведенных в табл. 1, можно сделать вывод, что оксиды, имеющие высокую степень окисления ($\geq +4$) и, соответственно, характеризующиеся сравнительно высокой кислотностью, как правило, образуют соединения с наиболее основным оксидом базовой системы — оксидом стронция. Уменьшение кислотности дополнительных оксидов, образо-

ванных трехзарядными катионами, приводит к тому, что в составе несверхпроводящего сложного оксида помимо оксида стронция появляются оксиды кальция, висмута и меди. В случае ионов РЗЭ, имеющих наибольшие радиусы в этой группе, в состав сложного оксида может не входить оксид стронция (см. табл. 1), что согласуется с наименьшей кислотностью оксидов РЗЭ. Оксид магния по критерию кислотности совместим с Bi2212 . Наиболее основной оксид бария образует соединение с наиболее кислым оксидом базовой системы — оксидом висмута.

В ряде случаев в составе фазы Bi2212 легирующий элемент не обнаруживается в заметных количествах (< 1 ат.% от суммы катионов), поэтому в композите можно сохранить достаточно высокую температуру перехода в сверхпроводящее состояние (см. табл. 1). Оксиды галлия и титана в небольшом количестве растворяются в твердой фазе сверхпроводника, что приводит к понижению T_c на несколько градусов. Приведенные значения ~2 ат.% соответствуют нижней границе растворимости указанных оксидов в фазе Bi2212 , находящейся в равновесии с несверхпроводящей оксидной фазой. Предполагается, что титан занимает позиции в узлах медной подрешетки,¹⁸⁴ а галлий может замещать как медь, так и висмут.^{164, 171, 185, 186} Известно, что РЗЭ могут частично или полностью замещать кальций в Bi2212 .^{187–189} В определенных условиях в равновесии со сложными оксидами, содержащими РЗЭ конца ряда, удается ограничить содержание РЗЭ в Bi2212 и сохранить высокую T_c (например, 87 К для композита $\text{Bi2212}-\text{Sr}_2\text{YbBiO}_6$).¹⁷⁴

На рис. 12 представлены зависимости плотности критического тока от индукции магнитного поля для однофазного образца Bi2212 и для композита $\text{Bi2212}-\text{SrZrO}_3$ в виде лент в серебряной оболочке.¹⁷⁹ При низкой температуре (5 К) зна-

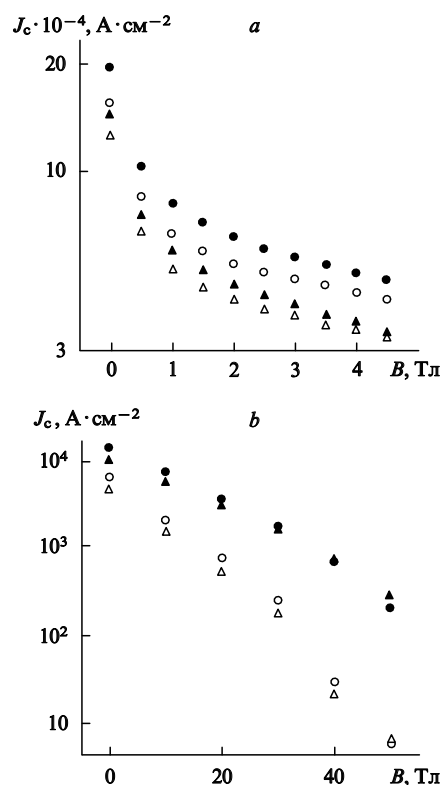


Рис. 12. Зависимости плотности критического тока от индукции магнитного поля для сверхпроводящих лент в серебряной оболочке на основе чистого Bi2212 (светлые точки, два образца) и Bi2212 с субмикровключениями SrZrO_3 (темные точки, два образца) при 5 (а) и 60 К (б).¹⁷⁹

чения J_c в обоих случаях сопоставимы. Как полагают,⁹¹ в этих условиях критический ток определяется пиннингом на большом числе малых дефектов (типа атомных вакансий) с низкой энергией пиннинга. Эффективность подобных центров резко снижается с повышением температуры до 60 К. При данной температуре композит имеет более высокое значение J_c , чем однофазный образец Bi2212, причем с увеличением индукции магнитного поля разность увеличивается. Очевидно, это свидетельствует о том, что включения второй фазы создают новые центры пиннинга с высокой энергией, способные эффективно функционировать при температуре ~60 К.

Авторы большинства работ по сверхпроводящим композитам в качестве фазы включения использовали MgO. Оксид магния вводили в Bi2212 в виде микро- и наночастиц,^{165, 166, 190–193} а также в виде ориентированных вискеро (нитевидных кристаллов) диаметром несколько микрометров^{11, 194, 195} или нанометров.¹⁹⁶ Как правило, частицы оксида магния равномерно распределяются как в поликристаллической керамике (рис. 13), так и в монокристаллах Bi2212.^{72, 164, 166, 193} Размер включений зависит от метода синтеза и дисперсности исходного порошка, однако при синтезе из расплава наблюдается рекристаллизация фазы включения, так что даже при использовании нанокристаллического (~10 нм) порошка реальный размер включений оксида магния в композите составлял доли микрометра. В образцах фиксировали увеличение J_c , особенно выраженное при повышенных температурах и магнитных полях, достигающее одного–двух порядков величины. Например, в толстой пленке Bi2212 с перпендикулярно ориентированными вискерами MgO диаметром 20 нм плотность критического тока составила $\sim 10^4$ А·см⁻² при 60 К в поле 0.5 Тл.¹⁹⁶ Введение более крупных микрометровых вискеро MgO заметно упрочняет объемные образцы композитов и способствует их текстурированию.^{11, 194, 195}

Легирование оксидом алюминия довольно широко используют для модификации свойств базовой сверхпроводящей системы. В связи с этим изучено влияние Al₂O₃ на температуру сверхпроводящего перехода для Bi2212 и (Bi,Pb)2223,^{197–199} на способность фаз базовой системы к стеклообразованию,^{200, 201} на микроструктуру плавленого Bi2212,¹⁹⁷ механические свойства композита на основе (Bi,Pb)2223 (см.¹⁹⁸) и силу пиннинга магнитных вихрей в Bi2212.^{202, 203} Значительный интерес к оксиду алюминия возник в связи с его заметным положительным влиянием на

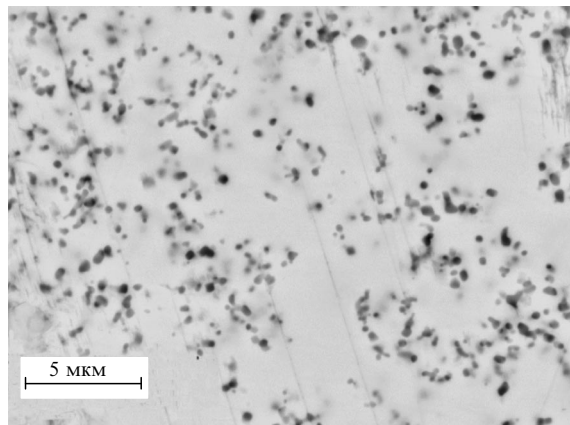
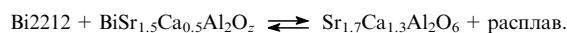


Рис. 13. Электронная микрофотография композита Bi2212–MgO (в отраженных электронах).

На сером фоне (матрица Bi2212) видны темные включения $Mg_{1-x}Cu_xO$.

образование и рост нитевидных кристаллов Bi2212.^{170, 200, 204–207} Предложен механизм формирования вискеро с участием фазы системы Bi–Sr–Ca–Al–O в качестве своеобразного микротигля.^{204, 205, 207}

Композиты на основе Bi2212 с включениями совместимых алюминийсодержащих оксидов подробно изучены авторами работ^{164, 168, 169, 208}. Оказалось, что фаза $BiSr_{1.5}Ca_{0.5}Al_2O_z$ практически полностью сегрегируется в междокристаллитном пространстве Bi2212, так что электрические контакты между зернами прерываются. Вместе с тем $Sr_{1.7}Ca_{1.3}Al_2O_6$ преимущественно образует включения внутри кристаллитов Bi2212, и сверхпроводящий ток может протекать по всему объему образца (рис. 14). В присутствии $BiSr_{1.5}Ca_{0.5}Al_2O_z$ температура плавления Bi2212 понижается до 860°C, а процесс взаимодействия описывается перитектической реакцией



Из стеклообразного прекурсора был получен композит Bi2212– $Sr_{1.7}Ca_{1.3}Al_2O_6$, в котором удалось почти на порядок (до 0.3 мкм) уменьшить размеры включений (рис. 14,с).²⁰⁸ Однако в этом случае зерна алюмината частично агрегируются между ламелями сверхпроводящей фазы.

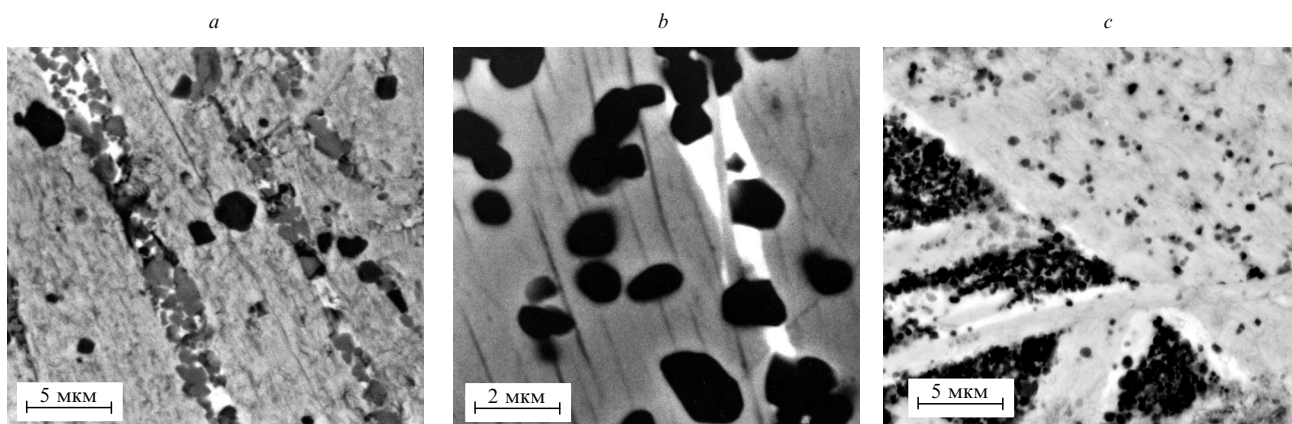


Рис. 14. Электронные микрофотографии (в отраженных электронах) композитов на основе Bi2212 с включениями алюминийсодержащих оксидов.

Состав композита: а — Bi2212 + 0.5 $BiSr_{1.5}Ca_{0.5}Al_2O_z$, б — Bi2212 + 0.2 $Sr_{1.7}Ca_{1.3}Al_2O_6$, в — Bi2212 + 0.2 $Sr_{1.7}Ca_{1.3}Al_2O_6$ (получен из оксидного стекла). На сером фоне (матрица Bi2212) видны светло-серые равноосные зерна $BiSr_{1.5}Ca_{0.5}Al_2O_z$ и черные равноосные зерна $Sr_{1.7}Ca_{1.3}Al_2O_6$.

При синтезе композита из расплава частицы примесной фазы (которая обычно в перитектическом расплаве присутствует в твердом виде) либо захватываются растущими кристаллами Bi2212, либо вытесняются ими, в зависимости от соотношения энергий поверхностей раздела расплав–сверхпроводящая фаза–примесная фаза. Если вытеснение частиц последней энергетически выгодно, то существует критическая скорость роста кристалла v_c , выше которой эти частицы не будут вытеснены, и резко возрастет степень их захвата матричной фазой^{86, 88, 89}

$$v_c \sim \frac{\Delta\sigma}{\eta r},$$

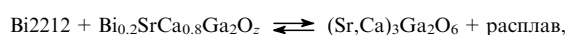
$$\Delta\sigma = \sigma_1 - \sigma_2 - \sigma_3,$$

где σ_1 , σ_2 , σ_3 — энергия единицы поверхности раздела частица–кристалл, частица–расплав и кристалл–расплав соответственно, η — вязкость расплава, r — радиус частицы.

Критическая скорость роста кристалла увеличивается с уменьшением размера частиц. Этим можно объяснить тот факт, что мелкие частицы $\text{Sr}_{1.7}\text{Ca}_{1.3}\text{Al}_2\text{O}_6$ агрегируются значительно интенсивнее крупных.

В работе¹⁶⁸ отмечено, что значение параметра решетки $\text{Sr}_{1.7}\text{Ca}_{1.3}\text{Al}_2\text{O}_6$ хорошо согласуется с межатомными расстояниями в слоях CuO_2 матричной фазы Bi2212. Это означает, что $\text{Sr}_{1.7}\text{Ca}_{1.3}\text{Al}_2\text{O}_6$ может оказаться весьма перспективным материалом подложек для получения эпитаксиальных сверхпроводящих пленок. Изучены диэлектрические свойства этого алюмината на предмет использования его в композициях с ВТСП.²⁰⁹

Добавки оксида галлия также использовали для получения сверхпроводящей керамики.^{171, 186} Для композита, полученного твердофазным синтезом, характерно более высокое значение J_c по сравнению с J_c однофазного образца.¹⁸⁶ Расплавная технология приводит к формированию материала с включениями крупных (десятки микрометров) кристаллитов галлата $\text{Bi}_{0.2}\text{SrCa}_{0.8}\text{Ga}_2\text{O}_7$ и понижению T_c и J_c вследствие внедрения ионов галлия в кристаллическую решетку сверхпроводника.¹⁷¹ Процесс плавления Bi2212 в присутствии равновесного галлата можно описать обратимой реакцией



сходной с приведенной выше перитектической реакцией с участием алюминатной фазы. В обоих случаях выше температуры плавления отсутствуют твердые фазы купратов и висмута РЗЭ, характерные для расплава чистого Bi2212. При контакте со многими другими совместимыми оксидами природа перитектического распада Bi2212 сохраняется.²⁸

Композиты на основе Bi2212 с включениями перовскитных фаз $\text{Sr}(\text{Ca})\text{AO}_3$ ($A = \text{Ti, Zr, Hf, Sn}$) описаны в работах^{176–179, 210}. Расплавная технология формирования этих композитов приводит к образованию кристаллических включений, которые гораздо меньше подвержены рекристаллизации, чем оксид магния и алюминийсодержащие фазы, что позволяет получать сравнительно малые включения среднего размера $\sim 0.1–0.3$ мкм. Как правило, значительная доля второй фазы находится внутри ламелей Bi2212 в виде субмикрометровых включений, а между большими ламелями образуются относительно небольшие скопления зерен SrAO_3 , так что часть межкристаллитных контактов сохраняется (рис. 15). По сравнению с однофазным материалом такие композиты (за исключением Ti-содержащих) характеризуются более сильным пиннингом магнитных вихрей, а плотность критического тока при температурах 30–60 К может повышаться почти на порядок величины. Так, в лентах в серебряной оболочке при 60 К значение J_c для композита Bi2212– SrZrO_3 достигает $1.4 \cdot 10^4 \text{ A} \cdot \text{см}^{-2}$, а для чистого Bi2212 — $6 \cdot 10^3 \text{ A} \cdot \text{см}^{-2}$ (см.¹⁷⁸).

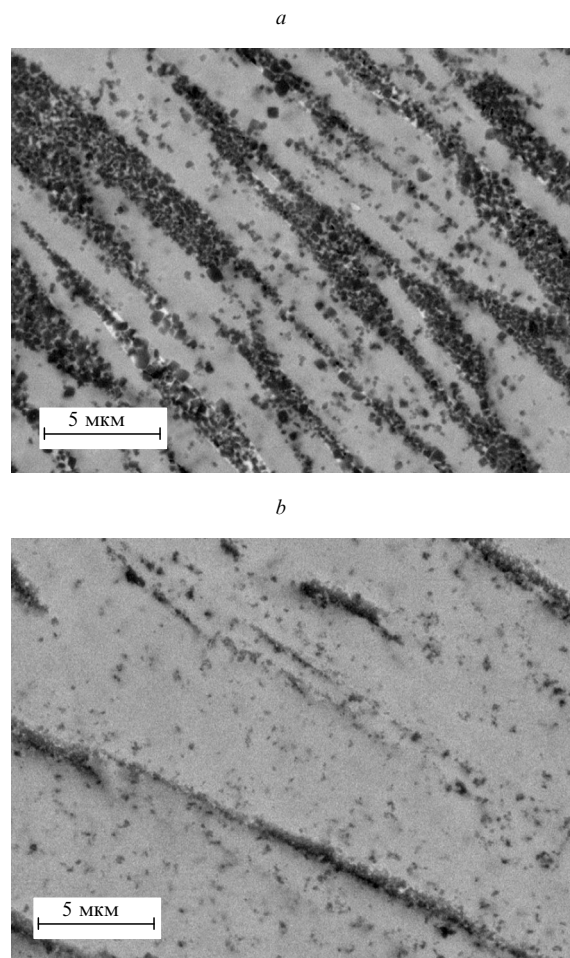


Рис. 15. Электронные микрофотографии (в отраженных электронах) композитов Bi2212 + 1.6 SrSnO_3 (a) и Bi2212 + 0.5 SrZrO_3 (b). На сером фоне (матрица Bi2212) видны темные зерна $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{SnO}_3$ (a) и SrZrO_3 (b) субмикрометрового размера.

Следует отметить, что использование разнообразных по химической природе прекурсоров в конечном итоге приводит к формированию одного и того же типа композитов Bi2212 – перовскитная фаза. В этом плане весьма показателен синтез композитов из смеси неравновесных веществ, между которыми происходит химическая реакция.^{211–214} Такой подход позволяет модифицировать форму и размер включений. Интенсивная реакция протекает между твердой фазой, содержащей компонент А, и расплавом оксидного прекурсора системы Bi–Sr–Ca–Cu–O. Например, микрометровые зерна Sr_2SnO_4 превращаются в полые перфорированные оболочки равновесного $(\text{Sr,Ca})\text{SnO}_3$; $\text{Sr}_3\text{Sn}_2\text{O}_7$ дает изъеденные (зубчатые) частицы $(\text{Sr,Ca})\text{SnO}_3$, а зерна Ca_2SnO_4 размером ~ 1 мкм диспергируются на гораздо более мелкие частицы $(\text{Sr,Ca})\text{SnO}_3$ (рис. 16).^{211, 212} При нагревании выше 1000°C в расплаве Bi2212 станнат стронция SrSnO_3 превращается в фазу $(\text{Sr,Ca})_3\text{Sn}_2\text{O}_7$, из которой формируются агрегаты из взаимно перпендикулярных пластин на месте зерен исходного станната (рис. 17), а при охлаждении происходит обратный процесс — трансформация в метастаннат, образующий частицы сложной формы.²¹³ Частицы аналогичной формы образуются и в результате превращений Sr_2TiO_4 , $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ и $\text{Sr}_3\text{Zr}_2\text{O}_7$ в SrTiO_3 и SrZrO_3 соответственно.²¹⁴ Полагают, что при синтезе композита из расплава частицы сложной формы в меньшей степени подвержены агломерации.²¹¹

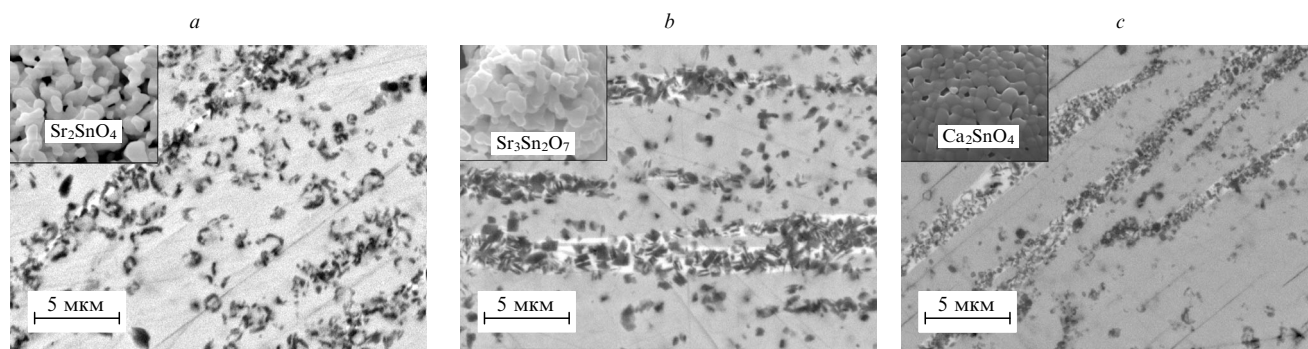


Рис. 16. Электронные микрофотографии (в отраженных электронах) композитов $\text{Bi2212-Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{SnO}_3$, полученных при взаимодействии расплава системы Bi-Sr-Ca-Cu-O с Sr_2SnO_4 (a), $\text{Sr}_3\text{Sn}_2\text{O}_7$ (b), Ca_2SnO_4 (c). На сером фоне (матрица Bi2212) видны темные включения $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{SnO}_3$ разной формы. На вставках приведены микрофотографии исходных порошков соответствующих оловосодержащих оксидов.

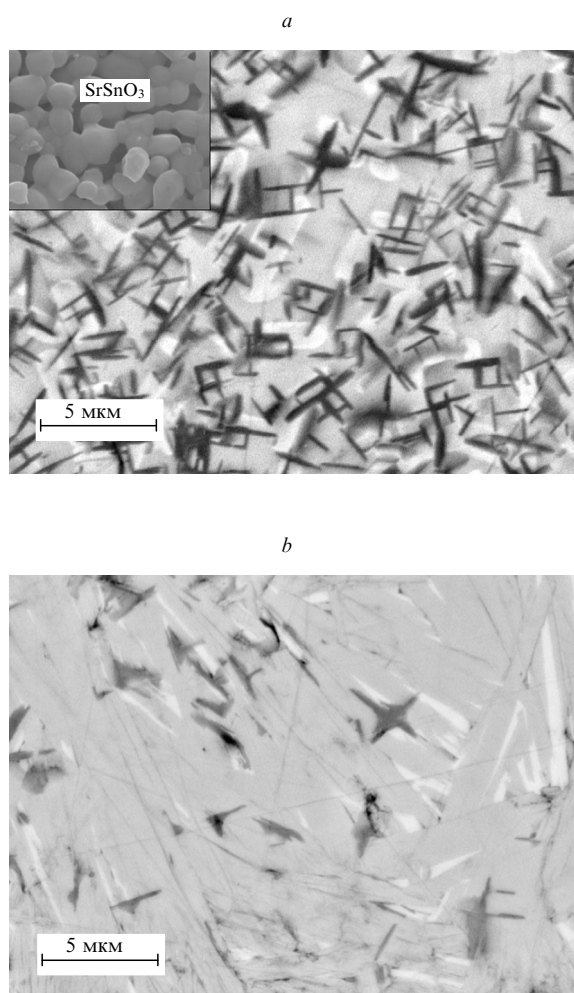


Рис. 17. Электронные микрофотографии (в отраженных электронах). a — образец получен плавлением смеси Bi2212 и SrSnO_3 с последующей закалкой: на сером фоне (застывший расплав) видны черные сростки пластинчатых кристаллов $(\text{Sr,Ca})_3\text{Sn}_2\text{O}_7$, на вставке — исходный порошок SrSnO_3 ; b — композит $\text{Bi2212-Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{SnO}_3$, полученный термообработкой образца: на сером фоне (матрица Bi2212) видны темно-серые включения $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{SnO}_3$ и белые включения Bi2201 неправильной формы.

Рассмотренные выше фазы включения имеют изотропную кристаллическую решетку и, как правило, формируют равноосные зерна. Индийсодержащий оксид $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{In}_2\text{O}_4$ имеет в кристаллической решетке одномерные цепочки $\text{In-O}_2\text{-In}$ с прочными связями и в матрице композита образует одноосные частицы. На рис. 18 приведены микрофотографии композитов $\text{Bi2212-Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{In}_2\text{O}_4$. Синтез с использованием раствора нитратов приводит к формирова-

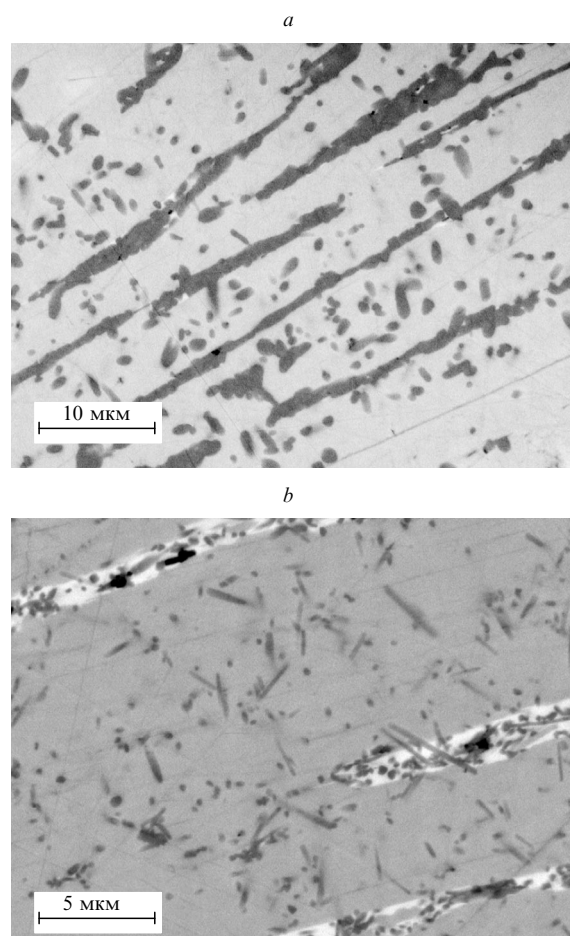


Рис. 18. Электронные микрофотографии (в отраженных электронах) композита $\text{Bi2212-Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{In}_2\text{O}_4$, полученного из нитратного прекурсора (a) и из оксидного стекла (b).

нию композита с вытянутыми частицами индата размером 1×5 мкм, которые частично агломерируются между ламелями Bi2212.¹⁷² При синтезе из стеклообразного оксидного материала формируются более анизотропные частицы индата, степень агломерации которых заметно уменьшена.²¹⁵ Можно ожидать, что анизотропная частица, находясь под большим углом к фронту растущего кристалла, будет захватываться им легче, чем равноосная. Следствием этого может быть гораздо более равномерное распределение фаз в композите.

Сверхпроводник Bi2223 менее стабилен по сравнению с Bi2212,⁴⁹ и его образование происходит значительно медленнее: для полного превращения прекурсора в твердой фазе требуются десятки (сотни) часов; непосредственно из расплава эта фаза не кристаллизуется. В подавляющем большинстве работ вместо Bi2223 использовали легированную свинцом матрицу (Bi,Pb)2223, в которой фазообразование происходит гораздо быстрее и полнее, чем в нелегированной системе.

В табл. 2 приведены данные о микрокомпозитах с различными фазами включения, термодинамически совместимыми с (Bi,Pb)2223. Содержание примесного элемента в матричной фазе композита не превышает 1 ат.%, и T_c варьируется в узких пределах — от 106 до 110 К. Ряд фаз, совместимых с Bi2212 (см. табл. 1), совместимы и с (Bi,Pb)2223. Однако некоторые фазы, включая $(\text{Sr,Ca})_3\text{Al}_2\text{O}_6$ и сложные оксиды галлия, химически взаимодействуют со сверхпроводником.^{164, 219}

Методы получения композиционных материалов на основе матрицы (Bi,Pb)2223 ограничиваются пока твердофазным синтезом, причем примесные компоненты существенно влияют на скорость фазообразования (Bi,Pb)2223. Самой медленной является реакция (Bi,Pb)2212 с купратом кальция и оксидом меди с образованием фазы (Bi,Pb)2223.⁴⁹ На примере взаимодействия оксидного прекурсора (Bi,Pb)2223 с $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{ZrO}_3$ показано, что мелкодисперсный

цирконат стронция абсорбирует богатую свинцом жидкость, присутствующую в малых количествах при термообработке и служащую важным фактором превращения. Абсорбция тормозит процесс образования (Bi,Pb)2223.²²⁴ Ускорение, наблюдаемое с другими добавками, связывают с появлением дополнительного количества жидкой фазы, способствующей диффузии компонентов.^{224, 225, 229, 230}

При введении субмикронных частиц SrZrO_3 в керамику (Bi,Pb)2223 внутризеренный ток увеличивается.¹⁷⁶ В то же время добавка $\text{Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5$ мало влияет на J_c ,²¹⁸ а введение $\text{BiSr}_{1.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Al}_2\text{O}_x$ и ванадийсодержащего оксида (см. табл. 2) приводит к уменьшению J_c , особенно в ненулевом магнитном поле.^{219, 225}

Заметное улучшение пиннинга магнитного потока наблюдалось при введении оксида магния в виде микро- и наночастиц или нановискеров в керамику (Bi,Pb)2223 и ленты в серебряной оболочке.^{75, 231–234} Получены также ленты с добавками высокодисперсного Ca_2PbO_4 .²³⁵ Особо следует упомянуть о легировании сверхпроводящих купратов ураном, которое проводят с целью последующего облучения нейтронами и создания высокой концентрации дефектов (треков) в результате расщепления ядер урана-235.^{227, 228} Показано, что U_3O_8 при взаимодействии с фазой (Bi,Pb)2223 реагирует в основном с оксидами кальция и стронция. В равновесии с фазой сверхпроводника находится твердый раствор $(\text{Sr,Ca})_3\text{UO}_6$ с примерно равными количествами стронция и кальция.

Примечательно, что добавка как в массивную керамику (Bi,Pb)2223,^{236–240} так и в провода в серебряной оболочке некоторых легирующих микрокомпонентов^{24, 230, 241, 242} приводит к значительным изменениям в микроструктуре зерен, текстуре материала и в конечном счете к увеличению плотности критического тока. В работе²³⁷ показано, что введение 0.1% нанодисперсного TaC сопровождается двукратным возрастанием J_c в спеченной керамике; дальнейшее увеличение содержания TaC приводит к падению плотности критического тока. Аналогичное изменение J_c наблюдали при введении микроколичеств NbC (см.²³⁶) и HfN (см.²³⁸). Предполагают, что воздействие этих добавок обусловлено изменением содержания и состава промежуточной жидкой фазы, а также образованием примесных фаз. Авторы работы²⁴¹ обнаружили, что ленты (Bi,Pb)2223 в оболочке из серебряного сплава, легированного Ti, Zr или Hf, имеют более высокое значение J_c , а их микроструктура характеризуется наличием более крупных ламелей фазы (Bi,Pb)2223. Этот эффект, по-видимому, связан с диффузией микроколичеств легирующих элементов из оболочки в сверхпроводящую сердцевину ленты.

Работы по созданию композитов на основе других ВТСП-купратов находятся на начальной стадии. При введении наночастиц тугоплавких оксидов в матрицу $\text{TiBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ (см.²⁴³) образуются включения продуктов реакции размером 30–100 нм. Продукт взаимодействия с Al_2O_3 идентифицирован как BaAl_2O_4 . Изучено фазообразование сверхпроводника $(\text{Ti,Bi})\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ в системе, содержащей микрочастицы LaAlO_3 .²⁴⁴

Показана возможность частичного замещения бария на стронций и ртути на свинец в сверхпроводящей фазе $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$ (см.^{245, 246}) с одновременным резким увеличением индукции магнитного поля необратимости при температурах выше 77 К. Такое поведение первоначально связывали с уменьшением анизотропии сверхпроводящего состояния, вызванное сжатием решетки по оси c .²⁴⁵ Позднее в материале были обнаружены волнообразные флуктуации содержания Hg и Pb с периодом в десятки нанометров²⁴⁷ и высказано предположение о пиннинге магнитных вихрей в областях с ослабленной сверхпроводимостью, подобном тому, что наблюдался в Nd123 и (Bi,Pb)2212.

Таблица 2. Состав и свойства микрокомпозитов со сверхпроводящей матрицей (Bi,Pb)2223.

Легирующий элемент А	А-Содержащие фазы, совместимые с (Bi,Pb)2223	Влияние добавки на фазообразование (Bi,Pb)2223	T_c , К	Ссылки
Mg	$\text{Mg}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}$, $x \approx 0.1$	Не влияет	109	216
B	$(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{B}_2\text{O}_5$, $x = 0.3–0.4$	Ускоряет	110	217, 218
Al	$\text{BiSr}_{1.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Al}_2\text{O}_x$	»	108	219
In	$\text{Ca}_{0.9}\text{Sr}_{0.7}\text{Pb}_{0.4}\text{In}_2\text{O}_x$	»	109	164
	$\text{Ca}_{1-x}\text{Pb}_x\text{In}_2\text{O}_4$	—	—	220
Sn	$\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{SnO}_3$	Замедляет	110	28
	Ca_2SnO_4	»	—	221
Ti	SrTiO_3	»	106–107	57, 222, 223
Zr	$\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{ZrO}_3$, $x \approx 0.1$	»	110	224
V	$\text{Sr}_{2.7-2.9}\text{Ca}_{0.3-0.2}\text{Cu}_{0.3-0.6}\text{V}_2\text{O}_x$ (см. ^а)	Ускоряет	104–106	225
	$\text{Sr}_3\text{V}_2\text{O}_6$	»	—	57
Cr	$\text{Bi}_4\text{Sr}_8\text{Ca}_2\text{Cr}_3\text{O}_y$	—	109	57
Mn	$\text{SrCa}_5\text{Cu}_2\text{Mn}_2\text{O}_y$	—	104–107	57
	$\text{Sr}_4\text{Ca}_2\text{Cu}_{1.5}\text{Mn}_{2.5}\text{O}_y$	—	104–107	57
S	SrSO_4	Ускоряет	110	28
U	$(\text{Sr,Ca})_3\text{UO}_6$	—	—	227, 228

^а Изоструктурно $\text{Sr}_5(\text{VO}_4)_3\text{CuO}$.²²⁶

* * *

Представленный в настоящем обзоре материал показывает важность учета химических свойств компонентов при создании сверхпроводящих микрокомпозитов на основе сверхпроводящих купратов. Успеха невозможно добиться без проведения фундаментальных исследований в области изучения многокомпонентных оксидных систем, процессов образования матричной фазы и фазы включения, а также особенностей физико-химического взаимодействия этих фаз при формировании композита (во многом определяемого энергией поверхностей раздела фаз).

Дальнейший прогресс в области создания сверхпроводящих микрокомпозитов связан с тщательным выбором дополнительных компонентов для каждой конкретной базовой системы и условий синтеза микрокомпозита, обеспечивающих сохранение высоких сверхпроводящих параметров матричной фазы, уменьшение и стабилизацию размера включений на нанометровом уровне, контроль их формы и распределения в матрице сверхпроводника. С учетом этого возможности химического усложнения системы еще далеко не исчерпаны, и может оказаться, что оптимальными характеристиками будут обладать многофазные материалы, содержащие не один, а несколько дополнительных компонентов.

Обзор написан при финансовой поддержке программы «Университеты России» Министерства образования РФ (проект УР06.03.003), программы поддержки ведущих научных школ Министерства промышленности, науки и технологий РФ (проект НШ-2033.03.2003) и Государственной программы «Актуальные проблемы физики конденсированных сред».

Литература

- J.G.Bednorz, K.A.Müller. *Z. Phys. B: Condens. Matter*, **64**, 189 (1986)
- А.П.Малоземофф, У.Дж.Галлахер, Р.Е.Шволл. В кн. *Высокотемпературные сверхпроводники*. (Под ред. Д.Нелсона, М.Уиттингема, Т.Джорджа). Мир, Москва, 1988. С. 356
- Ю.Д.Третьяков. *Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д.И.Менделеева*, **34**, 436 (1989)
- R.J.Cava. *J. Am. Ceram. Soc.*, **83**, 5 (2000)
- P.Vase, R.Flückiger, M.Leghissa. B.Glowacki. *Supercond. Sci. Technol.*, **13**, R71 (2000)
- T.E.Os'kina, P.E.Kazin, Yu.D.Tretyakov. *Supercond. Sci. Technol.*, **4**, 301 (1991)
- R.Wordenweber. *Supercond. Sci. Technol.*, **12**, 86 (1999)
- J.L.MacManus-Driscoll. *Annu. Rev. Mater. Sci.*, **28**, 421 (1998)
- O.Yu.Gorbenko, V.N.Fuflygin, Yu.Yu.Erokhin, I.E.Graboy, A.R.Kaul, Yu.D.Tretyakov, G.Wahl, L.Klippe. *J. Mater. Chem.*, **4**, 1585 (1994)
- Melt Processed High-Temperature Superconductors*. (Ed. M.Murakami). World Scientific, Singapore, 1992
- D.R.Watson, M.Chen, J.E.Evets. *Supercond. Sci. Technol.*, **8**, 311 (1995)
- E.A.Goodilin, E.S.Reddy, J.G.Noudem, M.Tarka, G.J.Schmitz. *J. Cryst. Growth*, **241**, 512 (2002)
- Yu.G.Metlin, Yu.D.Tretyakov. *J. Mater. Chem.*, **4**, 1659 (1994)
- L.D.Cooley, L.R.Motowidlo. *Supercond. Sci. Technol.*, **12**, R135 (1999)
- M.Murakami. *Prog. Mater. Sci.*, **38**, 311 (1994)
- H.W.Weber, H.P.Wiesinger, W.Kritschka, F.M.Sauerzopf, G.W.Grabtree, J.Z.Liu, P.Z.Jiang, Y.C.Chang. *Supercond. Sci. Technol.*, **4**, S103 (1991)
- L.Civale, A.D.Marwick, M.W.McElfresh, T.K.Worthington, A.P.Malozemoff, F.H.Holtzberg, J.R.Thompson, M.A.Kirk. *Phys. Rev. Lett.*, **65**, 1164 (1990)
- J.A.Cutro, D.A.Rudman, T.P.Orlando, R.B.Dover, L.F.Schneemeyer, A.E.White, E.M.Gyorgy, J.V.Waszcak, R.J.Felder. *Appl. Phys. Lett.*, **62**, 759 (1993)
- H.R.Kerchner, J.R.Thompson, Y.R.Sun, D.K.Christen, J.O.Thompson, B.S.Sales, B.Chakoumakos, L.Civale, A.D.Marwick. *Physica B*, **194**, 1903 (1994)
- H.Kupfer, R.Kresse, R.Meier-Hirmer, W.Jahn, T.Wolf, A.A.Zhukov, T.Matsushita, K.Kimura, K.Salama. *Phys. Rev. B*, **52**, 7689 (1995)
- B.Dam, J.M.Huijbregtse, J.H.Rector. *Phys. Rev. B*, **65**, 6452 (2002)
- V.M.Pan, A.L.Kasatkin, V.L.Svetchnikov, H.W.Zandbergen. *Cryogenics*, **33**, 21 (1993)
- Е.А.Пашицкий, В.И.Вакарюк. *Физика низких температур*, **28**, 16 (2002)
- S.X.Dou, X.L.Wang, Y.C.Guo, Q.Y.Hu, P.Mikheenko, J.Horvat, M.Ionescu, H.K.Liu. *Supercond. Sci. Technol.*, **10**, A52 (1997)
- P.J.Kung, M.E.McHenry, M.P.Maley, P.H.Kes, D.E.Laughlin, W.W.Mullins. *Physica C*, **249**, 53 (1995)
- Yu.D.Tretyakov, E.A.Goodilin. *Physica B*, **321**, 249 (2002)
- P.Kummeth, C.Struller, H.-W.Neumuller, G.Saemann-Ischenko. *Appl. Phys. Lett.*, **65**, 5 (1994)
- P.E.Kazin, V.V.Poltavets, V.V.Lennikov, R.A.Shuba, E.A.Eremina, Yu.D.Tretyakov, M.Jansen, B.Freitag, G.F.de la Fuente, A.Larrea. In *High-Temperature Superconductors and Novel Inorganic Materials*. (Eds G.Van Tendeloo, E.V.Antipov, S.N.Putilin). Kluwer Academic, Dordrecht, 1999. P. 69
- П.Е.Казин. *Журн. неорг. химии*, **47**, 703 (2002)
- Ю.Д.Третьяков. *Изв. СО АН СССР*, (6), 16 (1982)
- Ю.Д.Третьяков, Т.Е.Оськина, А.Л.Винокуров. *Материаловедение*, (10), 47 (2000)
- N.Kaneko, Y.Hidaka, S.Hosoya, K.Yamada, Y.Endoh, S.Takekawa, K.Kitamura. *J. Cryst. Growth*, **197**, 818 (1999)
- H.Asaoka, H.Takei, H.Iye, M.Tamura, M.Kinoshita, H.Takeya. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **32**, 1091 (1993)
- C.T.Lin, W.Zhou, W.Y.Liang. *Physica C*, **195**, 291 (1992)
- N.Grammatika, D.S.McLachlan, N.Sonnenberg. *Supercond. Sci. Technol.*, **6**, 469 (1993)
- Th.Wolf, W.Goldacker, B.Obst. *J. Cryst. Growth*, **96**, 1010 (1989)
- R.Bohnenkamp-Weiss, R.Schmid-Fetzer. *Physica C*, **220**, 396 (1994)
- T.E.Os'kina, D.Weher, H.Piel, R.Roth, Yu.D.Tretyakov. *Physica C*, **242**, 85 (1995)
- Ю.Д.Третьяков, Е.А.Гудилин. *Успехи химии*, **69**, 3 (2000)
- Диаграммы состояния тугоплавких оксидов. Вып. 6. Системы керамических высокотемпературных сверхпроводников*. (Под ред. Р.Г.Гребенщикова). Наука, С.-Петербург, 1997
- M.Park, M.J.Kramer, K.W.Dennis, R.W.McCallum. *Physica C*, **259**, 43 (1996)
- Yu.D.Tretyakov, N.N.Oleynikov, E.A.Goodilin. *Z. Metallkeramik*, **92**, 121 (2001)
- E.A.Трофименко, Д.И.Григорашев, Н.Н.Олейников, В.А.Кецко, Ю.Д.Третьяков. *Докл. АН*, **356**, 208 (1997)
- C.Michel, L.Er-Rakho, B.Raveau. *Rev. Chim. Miner.*, **21**, 85 (1984)
- E.A.Goodilin, N.N.Oleynikov, G.Yu.Popov, V.A.Shpanchenko, E.V.Antipov, G.V.Balakirev, Yu.D.Tretyakov. *Physica C*, **272**, 65 (1996)
- E.A.Goodilin, M.Kambara, T.Umeda, Y.Shiohara. *Physica C*, **289**, 251 (1997)
- E.A.Goodilin, A.Oka, J.G.Wen, Y.Shiohara, M.Kambara, T.Umeda. *Physica C*, **299**, 279 (1998)
- P.Majewski. *Adv. Mater.*, **6**, 460 (1994)
- P.Majewski. *Supercond. Sci. Technol.*, **10**, 453 (1997)
- Y.R.Li, B.C.Yang. *J. Mater. Sci. Lett.*, **13**, 594 (1994)
- M.A.Aksan, M.E.Yakinci, Y.Balci. *Supercond. Sci. Technol.*, **13**, 955 (2000)
- P.Majewski. *J. Mater. Res.*, **15**, 854 (2000)
- B.S.Hong, T.O.Mason. *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**, 1045 (1991)
- T.G.Holesinger, D.J.Miller, L.S.Chumbley. *Physica C*, **217**, 85 (1993)

55. М.С.Кузнецов, А.П.Можаев, М.А.Дикусар, Ю.Д.Третьяков, Н.Я.Филатов, Е.В.Скопинцев, В.А.Никоноров, Ф.В.Лоскутов. *Сверхпроводимость: физика, химия, техника*, **8**, 123 (1995)
56. М.С.Кузнецов, А.П.Можаев, М.А.Дикусар, Ю.Д.Третьяков. *Сверхпроводимость: физика, химия, техника*, **8**, 709 (1995)
57. J.-C.Grivel, R.Flükiger. *Physica C*, **256**, 283 (1996)
58. F.H.Chen, H.S.Koo, T.Y.Tseng. *Appl. Phys. Lett.*, **59**, 637 (1991)
59. L.M.Rubin, T.P.Orlando, J.B.Vander Sande, G.Gorman, R.Savoy, R.Swope, R.Beyers. *Appl. Phys. Lett.*, **61**, 1977 (1992)
60. J.L.MacManus-Driscoll, J.C.Bravman, R.Savoy, G.Gorman, R.Beyers. *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**, 2305 (1994)
61. Y.L.Chen, R.Stevens. *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**, 1142 (1992)
62. T.G.Holesinger, D.J.Miller, L.S.Chumbley. *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, **3**, 1178 (1993)
63. Th.Lang, D.Buhl, L.J.Gauckler. *Physica C*, **275**, 284 (1997)
64. S.Elschner, J.Bock, H.Bestgen. *Supercond. Sci. Technol.*, **6**, 413 (1993)
65. K.Heine, J.Tenbrink, M.Thöner. *Appl. Phys. Lett.*, **55**, 2441 (1989)
66. E.E.Hellstrom, W.Zhang. In *Superconducting Glass-Ceramics in Bi-Sr-Ca-Cu-O: Fabrication and its Application*. (Ed. Y.Abe). World Scientific, Singapore, 1997. P. 19
67. T.Suzuki, K.Yumoto, M.Mamiya, M.Hasegawa, H.Takei. *Physica C*, **301**, 173 (1998)
68. M.Xu, J.Polonka, A.I.Goldman, D.K.Finnemore. *Appl. Supercond.*, **1**, 53 (1993)
69. S.Wu, J.Schwartz, G.W.Raban. *Physica C*, **213**, 483 (1993)
70. D.H.Chmielewski, K.H.Sandhage. *J. Am. Ceram. Soc.*, **78**, 2504 (1995)
71. H.Liu, L.Liu, Y.Zhang, H.Yu, Z.Jin. *J. Mater. Sci.*, **34**, 6099 (1999)
72. P.E.Kazin, Yu.D.Tretyakov, V.V.Lennikov, M.Jansen. *J. Mater. Chem.*, **11**, 168 (2001)
73. L.Margulies, K.W.Dennis, M.J.Kramer, R.W.McCallum. *Physica C*, **266**, 62 (1996)
74. Т.Е.Оськина, П.Е.Казин, Ю.Д.Третьяков. *Докл. АН СССР*, **313**, 649 (1990)
75. X.Y.Lu, A.Nagata, K.Sugawara, S.Kamada. *Physica C*, **354**, 313 (2001)
76. W.Wong-Ng, L.P.Cook, A.Kearsley, A.Roosen. *Physica C*, **335**, 120 (2000)
77. R.Müller, Th.Schweizer, P.Bohac, R.O.Suzuki, L.J.Gauckler. *Physica C*, **203**, 299 (1992)
78. K.Schulze, P.Majewski, B.Hettich, G.Petzow. *Z. Metallkd.*, **81**, 836 (1990)
79. B.Hong, J.Hahn, Th.O.Mason. *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**, 1965 (1990)
80. W.K.Wong-Ng, L.P.Cook. *J. Am. Ceram. Soc.*, **81**, 1829 (1998)
81. Г.Е.Никифорова, Г.Д.Нипан. *Докл. АН*, **356**, 354 (1997)
82. W.Wong-Ng, L.P.Cook, A.Kearsley. *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.*, **104**, 277 (1999)
83. W.Wong-Ng, L.P.Cook, A.Kearsley, G.Lawrence, W.Greenwood. In *High-Temperature Superconductors and Novel Inorganic Materials*. (Eds G.Van Tendeloo, E.V.Antipov, S.N.Putilin). Kluwer Academic, Dordrecht, 1999. P. 63
84. L.Zhou, S.K.Chen, K.G.Wang, X.Z.Wu, P.X.Zhang, Y.Feng. *Physica C*, **363**, 99 (2001)
85. S.Nariki, M.Matsui, N.Sakai, M.Murakami. *Supercond. Sci. Technol.*, **15**, 679 (2002)
86. M.P.Delamare, H.Walter, B.Bringmann, A.Leenders, H.C.Freyhardt. *Physica C*, **323**, 107 (1999)
87. G.F.Bolling, J.Cissé. *J. Cryst. Growth*, **10**, 56 (1971)
88. А.А.Чернов, Е.И.Гиваргизов, Х.С.Багдасаров, В.А.Кузнецов, Л.Н.Демьянец, А.Н.Лобачев. *Современная кристаллография*. Т. 3. Наука, Москва, 1980
89. J.Pötschke, V.Rogge. *J. Cryst. Growth*, **94**, 726 (1989)
90. С.Р.Ли, Н.Н.Олейников, Е.А.Гудилин. *Неорг. материалы*, **29**, 3 (1993)
91. Ю.Д.Третьяков, П.Е.Казин. *Неорг. материалы*, **29**, 1571 (1993)
92. Е.А.Гудилин, Н.Н.Олейников, С.Р.Ли, Ю.Д.Третьяков. *Журн. неорг. химии*, **39**, 1043 (1994)
93. P.E.Kazin, Yu.D.Tretyakov, S.R.Lee, V.I.Putlyayev, A.M.Tesker, M.Jansen, N.Wagner. *Physica C*, **211**, 227 (1993)
94. T.Mochida, N.Sakai, S.-I.Yoo, M.Murakami. *Physica C*, **366**, 229 (2002)
95. T.Mochida, N.Chikumoto, M.Murakami. *Phys. Rev. B*, **62**, 1350 (2000)
96. M.R.Koblischka, A.J.J.van Dalen, T.Higuchi, S.I.Yoo, M.Murakami. *Phys. Rev. B*, **58**, 2863 (1998)
97. T.Meignan, P.McGinn. *Supercond. Sci. Technol.*, **10**, 576 (1997)
98. S.K.Chen, L.Zhou, K.G.Wang, X.Z.Wu, P.X.Zhang, Y.Feng. *Physica C*, **366**, 90 (2002)
99. M.P.Delamare, M.Hervieu, J.Wang, J.Provost, I.Monot, K.Verbist, G.van Tendeloo. *Physica C*, **262**, 220 (1996)
100. J.C.L.Chow, H.T.Leung, W.Lo, D.A.Cardwell. *Supercond. Sci. Technol.*, **11**, 369 (1998)
101. S.Marinel, I.Monot, J.Provost, G.Desgardin. *Supercond. Sci. Technol.*, **11**, 563 (1998)
102. J.C.L.Chow, W.Lo, H.T.Leung, C.D.Dewhurst, D.A.Cardwell. *Mater. Sci. Eng. B*, **53**, 79 (1998)
103. S.Yeung, A.Banerjee, J.Fultz, P.J.McGinn. *Mater. Sci. Eng. B*, **53**, 91 (1998)
104. J.D.Riches, J.A.Alarco, J.C.Barry. *Supercond. Sci. Technol.*, **11**, 963 (1998)
105. M.Muralidhar, M.R.Koblischka, M.Murakami. *Supercond. Sci. Technol.*, **12**, 105 (1999)
106. M.Matsui, N.Sakai, S.Nariki, S.J.Seo, M.Murakami. *Supercond. Sci. Technol.*, **13**, 660 (2000)
107. S.Nariki, S.J.Seo, N.Sakai, M.Murakami. *Supercond. Sci. Technol.*, **13**, 778 (2000)
108. C.Lebond-Harnois, I.Monot, G.Desgardin. *J. Mater. Sci.*, **35**, 5407 (2000)
109. M.Yoshida, N.Ogava, I.Hirabayashi, S.Tanaka. *Physica C*, **185-189**, 2409 (1991)
110. M.Yoshida, N.Y.Ogava, I.Hirabayashi. *Solid State Phys.*, **26**, 877 (1991)
111. P.Diko, G.Stover, G.Krabbes. *Supercond. Sci. Technol.*, **15**, 217 (2002)
112. K.Osamura, N.Matsukura, Y.Kusumoto, S.Ochiai, B.Ni, T.Matsushita. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **29**, 1621 (1990)
113. K.V.Paulose, P.Murugaraj, J.Koshy, A.D.Damodaran. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **31**, 1323 (1992)
114. M.P.Delamare, M.Hervieu, G.Desgardin, B.Raveau. *Mater. Sci. Eng. B*, **27**, 29 (1994)
115. Z.H.He, M.Z.Wu, G.Bruchlos, W.Gawalek, X.M.Xiong, Y.Y.Luo. *Physica C*, **312**, 261 (1999)
116. R.Weinstein, R.Sawh, Y.Ren, M.Eisterer, H.W.Weber. *Supercond. Sci. Technol.*, **11**, 959 (1998)
117. R.Weinstein, R.Sawh, Y.Ren, D.Parks. *Mater. Sci. Eng. B*, **53**, 38 (1998)
118. R.Weinstein, R.-P.Sawh. *Supercond. Sci. Technol.*, **15**, 474 (2002)
119. R.Cloots, B.Robertz, F.Auguste, A.Rulmont, H.Bougrine, N.Vandewalle, M.Ausloos. *Mater. Sci. Eng. B*, **53**, 154 (1998)
120. Y.Y.Luo, Y.C.Wu, X.M.Xiong, Q.Y.Li, W.Gawalek, Z.H.He. *J. Supercond.*, **13**, 575 (2000)
121. Y.Yan, J.E.Evetts, J.L.Zhang, W.M.Stobbs. In *Proceedings of EUCAS'95*. Edinburg, 1995. P. 131
122. A.Erb, E.Walker, R.Flükiger. *Physica C*, **258**, 9 (1996)
123. А.Н.Винокуров. Дис. канд. хим. наук. МГУ, Москва, 2002
124. А.Л.Винокуров, О.А.Шляхтин, А.В.Орлов, Ю.Д.Третьяков. В кн. *Высокотемпературная химия силикатов и оксидов*. (Тез. докл. VIII Всерос. совещ.). С.-Петербург, 2002. С. 209
125. Y.Nakamura, K.Tachibana, S.Kato, T.Ban, S.I.Yoo, H.Fujimoto. *Physica C*, **294**, 302 (1998)
126. Y.Nakamura, K.Tachibana, H.Fujimoto. *Physica C*, **316**, 97 (1999)
127. P.Diko, G.Krabbes, C.Wende. *Supercond. Sci. Technol.*, **14**, 486 (2001)
128. S.Nariki, N.Sakai, M.Murakami. *Supercond. Sci. Technol.*, **15**, 648 (2002)
129. Y.Shiohara, A.Endo. *Mater. Sci. Eng. A*, **19**, 1 (1997)
130. H.Wu, M.J.Kramer, K.W.Dennis, R.W.McCallum. *Physica C*, **290**, 252 (1997)
131. L.Dimesso, M.Marchetta, G.Calestani, A.Migliori, M.Masini. *Supercond. Sci. Technol.*, **10**, 347 (1997)

132. T.Egi, J.G.Wen, K.Kuroda, H.Moru, H.Unoki, N.Koshizuka. *Physica C*, **270**, 223 (1996)
133. N.Chikumoto, J.Yoshioka, M.Otsuka, N.Hayashi, M.Murakami. *Physica C*, **281**, 253 (1997)
134. M.R.Koblishka, M.Murakami. *Supercond. Sci. Technol.*, **13**, 738 (2000)
135. C.Hucho, M.Levy. *Philos. Mag. B*, **73**, 793 (1996)
136. T.Higuchi, S.I.Yoo, M.Murakami. *Phys. Rev. B*, **59**, 1514 (1999)
137. S.Ikeda, U.Mizutani, T.Oka, M.Yoshikawa, Y.Yanagi, Y.Itoh, Y.Yamada. *Jpn. J. Appl. Phys. B, Pt. 2*, **36**, 345 (1997)
138. M.Muralidhar, M.Jirsa, N.Sakai, M.Murakami. *Supercond. Sci. Technol.*, **15**, 688 (2002)
139. M.Muralidhar, M.Jirsa, N.Sakai, M.Murakami. *Supercond. Sci. Technol.*, **16**, R1 (2003)
140. G.Fuchs, G.Krabbes, P.Schatzle, S.Gruss, P.Verges, K.-H.Muller, J.Fink, L.Schultz, H.Eschrig. *Physica B*, **294**, 398 (2001)
141. S.Gruss, G.Fuchs, G.Krabbes, P.Verges, G.Stover, K.-H.Muller, J.Fink, L.Schultz. *Appl. Phys. Lett.*, **79**, 3131 (2001)
142. G.Krabbes, G.Fuchs, P.Verges, P.Diko, G.Stoever, S.Gruss. *Physica C*, **378–381**, 636 (2002)
143. T.Umemura, K.Egawa, S.Kinouchi, S.Utsunomiya, M.Nojiri. *Phase Transit.*, **42**, 47 (1993)
144. T.Matsushita, T.Nakatani, E.S.Otobe, B.Ni, T.Umemura, K.Egawa, S.Kinouchi, A.Nozaki, S.Utsunomiya. *Cryogenics*, **33**, 251 (1993)
145. M.R.Koblishka, S.G.Huang, K.Fossheim, T.H.Johansen, H.Bratsberg. *Physica C*, **300**, 207 (1998)
146. D.Shi, M.S.Boley, U.Welp, J.G.Chen, Y.Liao. *Phys. Rev., Sect. B*, **40**, 5255 (1989)
147. X.L.Wang, J.Horvat, H.K.Liu, S.X.Dou. *J. Appl. Phys.*, **81**, 533 (1997)
148. P.Majewski. *Appl. Supercond.*, **3**, 289 (1995)
149. P.Majewski, F.Aldinger, S.Elschner. *Physica C*, **249**, 234 (1995)
150. P.Majewski, S.Kaesche, F.Aldinger, S.Elschner, B.Hettich, C.Lang. *Supercond. Sci. Technol.*, **7**, 514 (1994)
151. V.Putlayev, S.Sokolov, P.Kazin, A.Veresev, Yu.Tretyakov. *Solid State Ionics*, **101–103**, 1075 (1997)
152. J.Shimoyama, Y.Nakayama, K.Kitazawa, K.Kishio, Z.Hiroi, I.Chong, M.Takano. *Physica C*, **281**, 69 (1997)
153. I.Chong, Z.Hiroi, M.Izumi, J.Shimoyama, Y.Nakayama, K.Kishio, T.Terashima, Y.Bando, M.Takano. *Science*, **276**, 770 (1997)
154. A.B.Кнотько. Дис. канд. хим. наук. МГУ, Москва, 2000
155. S.Jin, R.C.Sherwood, T.H.Tiefel, G.W.Kammlott, R.A.Fastnacht, M.E.Davis, S.M.Zahurak. *Appl. Phys. Lett.*, **52**, 1628 (1988)
156. M.-S.Oh, Q.F.Liu, W.Misiolek, A.Rodrigues, B.Avitur, M.R.Notis. *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**, 2142 (1989)
157. N.Savvides, A.Katsaros, S.X.Dou. *Physica C*, **179**, 361 (1991)
158. L.Martini. *Supercond. Sci. Technol.*, **11**, 231 (1998)
159. R.D.Ray II, E.E.Hellstrom. *Physica C*, **175**, 255 (1991)
160. H.K.Liu, S.X.Dou, K.H.Song, C.C.Sorrell. *Supercond. Sci. Technol.*, **3**, 210 (1990)
161. T.Haugan, W.Wong-Ng, L.P.Cook, H.J.Brown, L.Swartzendruber, D.T.Shaw. *Physica C*, **335**, 129 (2000)
162. J.-C.Grivel, R.Flukiger. *Physica C*, **229**, 177 (1994)
163. A.B.Kulakov, I.G.Naumenko, S.A.Zver'kov, A.V.Kosenko, S.S.Khasanov, I.K.Bdikin, G.A.Emelchenko, M.Fehlmann, L.J.Gauckler, G.Yang, J.S.Abell. *J. Cryst. Growth*, **231**, 194 (2001)
164. В.В.Полтавец. Дис. канд. хим. наук. МГУ, Москва, 1999
165. В.В.Ленников, П.Е.Казин, В.И.Путляев, Ю.Д.Третьяков, М.Янзен. *Журн. неорг. химии*, **41**, 911 (1996)
166. В.В.Ленников, И.И.Митина, П.Е.Казин, Ю.Д.Третьяков. *Журн. неорг. химии*, **45**, 36 (2000)
167. U.P.Trociewitz, P.R.Sahm, R.E.Koritala, L.Brandao, C.Bacaltchuk, J.Schwartz. *Physica C*, **366**, 80 (2002)
168. P.E.Kazin, V.V.Poltavets, Yu.D.Tretyakov, M.Jansen, B.Freitag, W.Mader. *Physica C*, **280**, 253 (1997)
169. В.В.Полтавец, П.Е.Казин, О.Н.Полтавец, Ю.Д.Третьяков, М.Янзен. *Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия*, **39**, 265 (1998)
170. I.Matsubara, R.Funahashi, T.Ogura, H.Yamashita, K.Tsuru, T.Kawai. *J. Cryst. Growth*, **141**, 131 (1994)
171. P.E.Kazin, V.V.Poltavets, O.N.Poltavets, A.A.Kovalevsky, Yu.D.Tretyakov, M.Jansen. *Physica C*, **324**, 30 (1999)
172. P.E.Kazin, V.V.Poltavets, M.S.Kuznetsov, D.D.Zaytsev, Yu.D.Tretyakov, M.Jansen, M.Schreyer. *Supercond. Sci. Technol.*, **11**, 880 (1998)
173. П.Е.Казин, Д.Д.Зайцев, Ю.Д.Третьяков, М.Янзен. *Неорг. материалы*, **37**, 1230 (2001)
174. П.Е.Казин, Д.Д.Зайцев, Ю.Д.Третьяков, М.Янзен. *Неорг. материалы*, **37**, 960 (2001)
175. П.Е.Казин, Д.Д.Зайцев, Ю.Д.Третьяков. *Докл. АН*, **385**, 355 (2002)
176. M.V.Makarova, P.E.Kazin, Yu.D.Tretyakov. In *Abstracts of the European Conference «Junior Euromat 2000»*. Lausanne, 2000. P. 56
177. P.E.Kazin, M.Jansen, Yu.D.Tretyakov. *Physica C*, **235**, 493 (1994)
178. М.В.Макарова, П.Е.Казин, М.Райсснер. В кн. *Сборник трудов XVIII международной школы-семинара «Новые магнитные материалы микроэлектроники»*. Москва, 2002. С. 86
179. P.E.Kazin, M.Jansen, A.Larrea, G.F.de la Fuente, Yu.D.Tretyakov. *Physica C*, **253**, 391 (1995)
180. P.E.Kazin, R.A.Shuba, Yu.D.Tretyakov, A.V.Knotko, M.Jansen, B.Freitag. *Supercond. Sci. Technol.*, **13**, 134 (2000)
181. W.J.Yu, Z.Q.Mao, L.Yang, C.Y.Xu, M.L.Tian, L.Shi, G.E.Zhou, Y.Zhang. *Physica C*, **244**, 135 (1995)
182. P.E.Kazin, M.Jansen, N.Wagner, Yu.D.Tretyakov. In *Abstracts International Workshop MSU-HTSC III*. Moscow, 1993. P. P-21
183. В.Г.Конаков. *Вестн. молодых ученых. Сер. неорг. химия и материалы*, **1**, 4 (2002)
184. H.W.Zandbergen, C.Traeholt, R.J.Drost, T.W.Li, P.H.Kes, N.T.Hien, J.J.M.France, A.A.Menovsky. *Physica C*, **290**, 239 (1997)
185. V.P.S.Awana, S.K.Agarwal, B.V.Kumaraswamy, B.P.Singh, A.V.Narlikar. *Supercond. Sci. Technol.*, **5**, 376 (1992)
186. L.Dimesso, I.Matsubara, T.Ogura, R.Funahashi, H.Yamashita, A.Tampieri. *Physica C*, **227**, 291 (1994)
187. E.L.Narsaiah, U.V.S.Rao. *Solid State Commun.*, **83**, 689 (1992)
188. F.Jordan, O.Peña. In *Abstracts of 4th International Conference Materials and Mechanisms of Superconductivity High-Temperature Superconductors*. Grenoble, 1994. P. 228
189. Y.Gao, P.Pernambuco-Wise, J.E.Crow, J.O'Reilly, N.Spencer, H.Chen, R.E.Salomon. *Phys. Rev. B*, **45**, 7436 (1992)
190. S.Pavard, C.Villard, D.Bourgault, R.Tournier. *Supercond. Sci. Technol.*, **11**, 1359 (1998)
191. S.Pavard, D.Bourgault, C.Villard, R.Tournier. *Physica C*, **316**, 198 (1999)
192. W.Wei, J.Schwartz, K.C.Goretta, U.Balachandran, A.Bhargava. *Physica C*, **298**, 279 (1998)
193. B.Zhao, W.H.Song, X.C.Wu, W.D.Huang, M.H.Pu, J.J.Du, Y.P.Sun, H.C.Ku. *Supercond. Sci. Technol.*, **13**, 165 (2000)
194. B.Soylu, N.Adamopoulos, W.G.Clegg, D.M.Glowacka, J.E.Evetts. *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, **3**, 1133 (1993)
195. N.Adamopoulos, B.Soylu, Y.Yan, J.E.Evetts. *Physica C*, **242**, 68 (1995)
196. P.D.Yang, C.M.Lieber. *Science*, **273**, 1836 (1996)
197. T.G.Holesinger. *J. Mater. Res.*, **11**, 2135 (1996)
198. M.S.Wong, A.Miyase, Y.S.Yuan, S.S.Wang. *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**, 2833 (1994)
199. C.W.Chu, J.Berthold, L.Gao, P.H.Hor, Z.J.Huang, R.L.Meng, Y.Y.Sun, Y.Q.Wang, Y.Y.Hue. *Phys. Rev. Lett.*, **60**, 941 (1988)
200. Y.Abe, K.Hirata, H.Hosono, Y.Kubo. *J. Mater. Res.*, **7**, 1599 (1992)
201. T.Kasuga, Y.Abe. *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**, 1885 (1993)
202. K.C.Goretta, V.R.Todt, D.J.Miller, M.T.Lanagan, Y.L.Chen, U.Balachandran, J.Guo, J.A.Lewis. *J. Electron. Mater.*, **24**, 1961 (1995)
203. K.C.Goretta, M.M.Cuber, L.R.Feng, B.L.Fisher, M.Jiang, M.T.Lanagan, U.Balachandran, Y.Xu, M.Xu. *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, **9**, 1896 (1999)
204. T.E.Oskina, Ya.G.Ponomarev, H.Piel, Yu.D.Tretyakov, B.Lehndorff. *Physica C*, **266**, 115 (1996)

205. S.Ramanathan, Z.Li, K.Ravi-Chandar. *Physica C*, **289**, 192 (1997)
206. I.Matsubara, R.Funahashi, K.Ueno, H.Ishikawa. *J. Mater. Sci. Lett.*, **16**, 1460 (1997)
207. S.Lee, K.J.Kwon, W.S.Kim, S.I.Lee. *Physica C*, **251**, 149 (1995)
208. P.E.Kazin, V.V.Poltavets, Yu.D.Tretyakov, M.Jansen, B.Freitag, W.Mader. *Supercond. Sci. Technol.*, **12**, 475 (1999)
209. T.Haugan, W.Wong-Ng, L.P.Cook, R.G.Geyer, H.J.Brown, L.Swartzendruber, J.Kaduk. *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, **11**, 3305 (2001)
210. О.В.Пупышева, О.А.Шляхтин, В.В.Ленников, В.И.Путляев, Ю.Д.Третьяков. *Неорг. материалы*, **33**, 1122 (1997)
211. P.E.Kazin, A.S.Karpov, Yu.D.Tretyakov, M.Jansen. *Solid State Sci.*, **3**, 285 (2001)
212. P.E.Kazin, A.S.Karpov, Yu.D.Tretyakov, M.Jansen. In *Proceedings of 10th International Workshop on Critical Currents*. Göttingen, 2001. P. 314
213. П.Е.Казин, А.С.Карпов, Ю.Д.Третьяков, М.Янсен. *Докл. АН*, **378**, 644 (2001)
214. P.E.Kazin, A.S.Karpov, M.V.Makarova, A.A.Kovalevski, Yu.D.Tretyakov, M.Jansen. In *Book of Abstracts of VI International Workshop on High Temperature Superconductors and Novel Inorganic Materials Engineering*. Moscow; St.Petersburg, 2001. P. PII-29
215. П.Е.Казин, А.А.Ковалевский, В.В.Полтавец, Ю.Д.Третьяков, М.Янсен. *Неорг. материалы*, **37**, 1383 (2001)
216. V.V.Lennikov, P.E.Kazin, A.V.Karamyshev, Yu.D.Tretyakov, M.Jansen. In *Abstracts of VII European Conference on Solid State Chemistry (ECSSC'99)*. Madrid, 1999. P. P310
217. Е.А.Еремина, П.Е.Казин, Ю.Д.Третьяков, А.В.Кравченко, М.Янсен. *Журн. неорг. химии*, **42**, 1418 (1997)
218. Е.А.Еремина, А.Н.Кравченко, П.Е.Казин, Ю.Д.Третьяков, М.Янсен. *Supercond. Sci. Technol.*, **11**, 223 (1998)
219. В.В.Полтавец, П.Е.Казин, Д.А.Белов, О.Н.Полтавец, Ю.Д.Третьяков, М.Янсен. *Докл. АН*, **386**, 778 (1999)
220. В.В.Шаталов, В.Д.Косынкин, А.В.Быков, А.Ю.Глубоков, С.И.Кучейко. *Сверхпроводимость: физика, химия, техника*, **4**, 101 (1991)
221. V.Garnier, S.Marinell, G.J.Desgardin. *Mater. Sci.*, **37**, 1785 (2002)
222. M.V.Makarova, P.E.Kazin. In *Proceedings of XIV International Conference for Physics Students*. Helsinki, 1999. P. 71
223. J.C.Grivel, A.Jeremie, R.Flukiger. *Supercond. Sci. Technol.*, **8**, 41 (1995)
224. P.E.Kazin, M.V.Makarova, M.Jansen, Th.Adelsberger, Yu.D.Tretyakov. *Supercond. Sci. Technol.*, **10**, 616 (1997)
225. P.E.Kazin, M.A.Uskova, Yu.D.Tretyakov, M.Jansen, S.Scheurell, E.Kemnitz. *Physica C*, **301**, 185 (1998)
226. W.Carrillo-Cabrera, H.G.von Schnering. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **625**, 183 (1999)
227. D.Milliken, S.X.Dou. *Physica C*, **341–348**, 1411 (2000)
228. D.Milliken, J.H.Ahn, S.X.Dou. *Physica C*, **354**, 183 (2001)
229. S.Yu, Y.Okuda, T.Hashimoto, Y.Suemune. *Physica C*, **224**, 363 (1994)
230. L.Jiang, Y.Sun, X.Wan, K.Wang, G.Xu, X.Chen, K.Ruan, J.Du. *Physica C*, **300**, 61 (1998)
231. X.Wan, Y.Sun, W.Song, K.Wang, L.Jiang, J.Du. *Physica C*, **307**, 46 (1998)
232. L.Hua, G.Qiao, J.Yoo, J.Ko, H.Kim, H.Chung. *Physica C*, **291**, 149 (1997)
233. W.D.Huang, W.H.Song, Z.Cui, B.Zhao, M.H.Pu, X.C.Wu, T.Hu, Y.P.Sun, J.J.Du. *Supercond. Sci. Technol.*, **13**, 1499 (2000)
234. B.Zhao, X.Wan, W.Song, Y.Sun, J.Du. *Physica C*, **337**, 138 (2000)
235. B.Zhao, W.Song, X.Wan, Y.Sun, J.Du. *Physica C*, **337**, 145 (2000)
236. Б.П.Михайлов, П.Е.Казин, В.В.Ленников, С.В.Шавкин, Г.В.Ласкова, А.А.Титов. *Неорг. материалы*, **37**, 753 (2001)
237. Б.П.Михайлов, Г.С.Бурханов, П.Е.Казин, В.В.Ленников, М.В.Макарова, И.А.Руднев, А.Е.Ходот, А.В.Еремен, А.А.Титов. *Неорг. материалы*, **39**, 462 (2003)
238. Б.П.Михайлов, Г.С.Бурханов, А.Р.Кадырбаев, П.Е.Казин, В.В.Ленников, А.А.Титов. В кн. *Тезисы докладов XVII научного совещания «Высокочистые материалы с особыми физическими свойствами»*. Суздаль, 2001
239. В.Р.Михайлов, Н.Ф.Тазетдинова, Г.М.Лейтис, Е.А.Тищенко, П.Е.Казин, В.В.Ленников. *J. Low Temp. Phys.*, **105**, 1553 (1996)
240. В.Р.Михайлов, Н.Ф.Тазетдинова, П.Е.Казин, В.В.Ленников. In *Abstracts of X Trilateral Seminar on HTSC*. Nizhny Novgorod, 1997. P. 145
241. M.Ishizuka, Y.Tanaka, H.Maeda. *Physica C*, **252**, 339 (1995)
242. M.Ishizuka, Y.Tanaka, T.Hashimoto, H.Maeda. *Physica C*, **290**, 265 (1997)
243. S.Sengupta, V.R.Todt, Y.L.Chen, M.T.Langan, K.C.Goretta. *Physica C*, **264**, 34 (1996)
244. S.Wu, W.Lo, W.Y.Liang, S.C.Tidrow. *J. Supercond.*, **11**, 155 (1998)
245. S.Lee, N.P.Kiryakov, D.A.Emelyanov, M.S.Kuznetsov, Yu.D.Tretyakov, V.V.Petrykin, M.Kakihana, H.Yamauchi, Y.Zhuo, M.Kim, S.Lee. *Physica C*, **305**, 57 (1998)
246. J.Karpinski, S.M.Kazakov, M.Angst, H.Schwer, A.Wisniewski, R.Puzniak. *J. Supercond.*, **13**, 877 (2000)
247. T.Akao, S.Lee, N.P.Kiryakov, H.Suematsu, K.Kurashima, H.Yamauchi. *Physica C*, **338**, 298 (2000)

MICROCOMPOSITES BASED ON SUPERCONDUCTING CUPRATES

P.E.Kazin, Yu.D.Tretyakov

Department of Chemistry and Department of Materials Sciences

M.V.Lomonosov Moscow State University

Leninskie Gory, 119992 Moscow, Russian Federation, Fax +7(095)939–0998

Chemical aspects of formation of microcomposite materials based on the superconducting cuprates are considered. The materials are composed of a superconducting ceramic matrix and micro- or nano-inclusions of non-superconducting phase uniformly distributed in the matrix. Requirements on functional characteristics of the superconducting ceramics are given and routes to high critical current densities are outlined. Phase equilibria in the «parent» systems are considered. Physical and chemical criteria for the choice of phases that can form non-superconducting inclusions are formulated. Methods of preparation, the materials and microstructure and superconducting properties of the composites based on cuprates $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (R is a rare-earth element) and on $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ and $(\text{Bi,Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ are considered.

Bibliography — 247 references.

Received 8th May 2003