

DOROBEK NAUKOWY LABORATORIUM NADPRZEWODNIKÓW:

W roku 2000:

→ Charakterystyka strukturalna wysokotemperaturowych taśm nadprzewodzących wykonanych różnymi metodami przeróbki plastycznej przy różnych stopniach poszerzenia taśm:

Jednożyłowe taśmy Bi(2223)/Ag o różnym stosunku szerokość/grubość (b/a) od 1:1 do 25:1 zostały wykonane przy zastosowaniu walcowania 2-osioowego i mimośrodowego. Stwierdzono, iż im wyższy jest stosunek (b/a) tym wyższe są krytyczne gęstości prądu J_c oraz lepsza charakterystyka $J_c(B)$. Maksymalne zmierzone gęstości prądu przekraczały 21,000 Acm⁻² dla (b/a)=25. Przypisuje się to poprawieniu 'kotwiczenia' (pinning) oraz obniżenia wpływu tzw. 'słabych połączeń' (weak links). Dla niskich stopni (b/a) obserwuje się nieznaczny efekt uprzywilejowanej orientacji ziaren, podczas gdy wyższe stopnie (b/a) charakteryzują się wyższą gęstością oraz zawartością ziaren, w których również wtrącenia faz wtórnych są wydłużone w kierunku odkształcenia. W taśmie o najwyższym (b/a) stwierdzono wyraźnie niższą gęstość na krawędziach rdzenia oraz wyższą zawartość wtrąceń faz wtórnych w porównaniu z obszarem bliżej osi rdzenia. Zauważone różnice strukturalne na przekroju poprzecznym rdzenia taśmy są ściśle uzależnione od przyjętego sposobu deformacji. Stwierdzono, iż walcowanie międzyoperacyjne taśm bez bocznego podparcia (side unconstrained) prowadzi do podniesienia stopnia ztekstutowania taśmy i jednocześnie do podwyższenia krytycznej gęstości prądu (zastosowanie międzyoperacyjnego walcowania mimośrodowego pozwoliło przeszedł 5-krotnie podnieść J_c).

→ Zbadanie wpływu domieszkowania tlenkiem renu na właściwości cienkich warstw nadprzewodników wysokotemperaturowych w systemie Hg-Sr-Ca-Cu-O otrzymanych metodą HP-LPE i ablacji laserowej:

Przeprowadzono syntezę wysokociśnieniową i zbadano właściwości monokryształów i warstw w nadprzewodników wysokotemperaturowych z rodziny rtęciowej $Hg_{1-x}Re_xBa_2Ca_2Cu_3O_{8+d}$ otrzymanych w warunkach równowagowych w wysokim ciśnieniu. Zbadano wpływ domieszkowania Re na mikrostrukturalne i nadprzewodzące własności nadprzewodników szczególnie pod kątem ich aplikacji w układach cienkowarstwowych. Równoległe wykonano podobne badania dla próbek z rodziny rtęciowej domieszkowanych Mo. Warstwy domieszkowane renem i molibdenem otrzymywano poprzez ablację laserową targetu prekursora o składzie $Ba_2Ca_2Cu_3O_x + ReO_2$ na monokrystaliczne podłoże. Grubość warstwy była w zakresie 1-3 μm . Podłoże z filmem umieszczano pomiędzy pastylkami o nominalnym założonym składzie tj. 5,10,15 i 20 at % renu lub molibdenu i poddawano wygrzewaniu w atmosferze argonu z tlenem (0,1%) tlenu w całkowitym ciśnieniu 0,6 GPa w temperaturze 860 °C w czasie od 1 do 2 godzin. Dla próbek do krystalizacji stosowano tę samą atmosferę, a do pastylek dodawano topnika w postaci $BaCuO_2$ w stosunku 1:2. Dla krystalizacji stosowano wygrzewanie homogenizujące w temperaturze 860 °C przez 1 godzinę, topienie w 1060 °C i powolną krystalizację w gradiencie 10 °C z szybkością 3 – 5 °C/godz. do 950 °C.

Wykonane badania mikrostrukturalne wykazały przydatność domieszkowania renem w zakresie 15-20 % atomowo. Stosując domieszkowanie uzyskano duże monokrystaliczne powierzchnie warstw bez obniżenia ich temperatury krytycznej. Pierwsze pomiary nie wykazały spodziewanego wzrostu gęstości prądów, natomiast stwierdzono, że zastosowanie domieszkowania umożliwia obniżenie ciśnienia parcjalego rtęci i jej tlenków w procesie krystalizacji do poziomu ca 10 -20 bar. Jest to istotny wynik dla produkcji seryjnej cienkowarstwowych układów w oparciu o nadprzewodniki wysokotemperaturowe z T_c rzędu 134 K.

W roku 1999:

→ Badania technologiczne mające na celu podwyższenie parametrów transportowych (J_c) warstw nadprzewodników rtęciowych HTc na podłożach tlenkowych (mono- i polikrystalicznych).

W wyniku przeprowadzonych badań stwierdzono, że procesy krystalizacji wysokociśnieniowej nadprzewodników rtęciowych przebiegają wg schematu początkowego zupełnego rozkładu i wydzielenia faz lotnych głównie CaHgO₂, HgO czy PbO oraz postępującej równolegle krystalizacji w roztopie zwykle BaCuO₂ kryształów CuO i CaCuO (infinite layer) z późniejszą transformacją do faz nadprzewodzących w strefie przypowierzchniowej roztopu. Stwierdzono, że niska zawartość tlenu powoduje powstawanie amalgamatów i złożonych wieloskładnikowych faz metalicznych reagujących z podłożem już w temperaturach 850 °C. Wzrastająca zawartość tlenu w układzie przesuwają równowagę w kierunku prostych i stabilnych tlenków nawet jednoskładnikowych.

Ze względu na wysokie ciśnienia parcjalne Hg, HgO, i tlenu wymagane w metodach wysokociśnieniowych otrzymywania i wygrzewania warstw nadprzewodzących, metoda taka jest trudna dla praktycznego jej zastosowania. Obecna prace zmierzają do konstrukcji urządzenia umożliwiającego osadzanie epitaksjalne warstw na podłożu w znacznie niższych ciśnieniach. W wyniku dotychczasowych prac wykonano nowy system umożliwiający równomierne nakładanie cienkiej warstwy na powierzchnię wybranego podłoża. Do tego celu zaproponowano izotermiczne wielokrotne zalewanie warstw w zamkniętym układzie wysokociśnieniowym wraz z późniejszym wygrzewaniem w warunkach równowagowych ciśnień par rtęci i tlenu.

W trakcie tak prowadzonego procesu możliwe jest domieszkowanie warstwy np. Re, Ta, V, Mo celem regulacji ilości centrów piningu i wzrostu J_c w warstwie lub wprowadzaniem plastyfikatora umożliwiającego otrzymywanie grubszych warstw (np. Pb, Bi czy Tl). Opracowana przez nas technologia pozwala na otrzymywanie cienkich warstw o wymiarach do 10 X 10 mm w warunkach ciśnień ca 5000 bar argonu z tlenem ca 0,1% obj. Typowe stosowane przez nas podłoża SrLaGaO₄ i Sr La Al₂O₄ otrzymywane są w Instytucie Fizyki PAN w Warszawie i charakteryzują się możliwością płynnej zmiany stałej sieci w procesie ich wytwarzania. Zapewnia to prawie idealne dopasowanie parametrów sieci warstwy nadprzewodzącej i substratu.

→ Badanie wpływu składu fazowego ceramiki na krytyczną gęstość prądu w wysokotemperaturowych, kompozytowych taśmach nadprzewodzących typu Bi(2223)/Ag.

Badano proszki BSCCO o składzie nominalnym Bi_{1.6}Pb_{0.4}Sr₂Ca₂Cu₃O_x i Bi_{1.7}Pb_{0.3}Sr₂Ca₂Cu₃O_x. Nadprzewodniki w postaci taśm zostały wytworzone przy użyciu rurek z czystego Ag metoda OPIT (oxide powder-in-tube). Jednożyłowe druty okrągłe były ciągnięte do średnicy 0.9 mm, składane w wiązki 19-żyłowe i ponownie ciągnięte do średnicy 0.9mm, a następnie walcowane na walcach płaskich na wymiar ok. 0.2 mm x 1.75 mm. Różne przebiegi cykli cieplno-mechanicznych prowadzą do zróżnicowania składu fazowego w rdzeniu ceramicznym. Końcowe wymiary taśm wynosiły 0.16 mm x 2.7 mm, a długości do 25 mb. Najwyższe zmierzone gęstości prądów wynosiły dla taśm wielożyłowych w długich odcinkach (do 25mb) rzędu $I_c = 10,000 \text{ Acm}^{-2} - 14,700 \text{ Acm}^{-2}$ w 77K i B=0T. Gęstości prądów były określane z charakterystyki V-I mierzonej przy zastosowaniu standardowej metody 4-sondowej z kryterium 1μV/cm.

Stopień zteksturowania oraz skład i czystość fazowa wytwarzanych taśm badano metoda rentgenowska na podstawie skaningu odsłoniętych powierzchni rdzeni ceramicznych (po poprzednim wytrawieniu otuliny srebrnej) oraz tzw. 'rocking curves' wysokokątowych pików

pochodzących od fazy 2223 (piku (0014) 2223). Zawartość fazy 2223 była obliczana jako wartość średnia stosunku piku (0010) 2223 i (0014) 2223 odpowiednio do sumy pików (008) 2212 +(0010) 2223 i (0014) 2223 +(0012) 2212.

Badaniom poddano taśmy wykonane głównie przy użyciu metody walcowania ('roll-sinter') oraz w kilku przypadkach metoda 1-osiowego prasowania (tzw. 'press-sinter').

Stwierdzono, iż zastosowanie międzyoperacyjnego walcowania (pomiędzy kolejnymi cyklami spiekania wysokotemperaturowego) poprawia jakość połączeń międzyziarnowych, prowadząc do osiągnięcia maksymalnych wartości krytycznych gęstości prądu ($J_c \sim 25,000 \text{ Acm}^{-2}$ względem $J_c \sim 5,000 \text{ Acm}^{-2}$, oba dla krótkich odcinków taśm 1-żyłowych otrzymanych metodą 'roll-sinter'). Stwierdzono, że przemiana fazowa 2212 a 2223 jest skorelowana z rozwojem stopnia ztekstrowania.

Stwierdzono silną anizotropię składu fazowego, stopnia ztekstrowania oraz wartości stałej sieciowej 'osi-c' w poprzek (na grubości) rdzenia ceramicznego w taśmach (Bi,Pb)-2223 (szczególnie w taśmach 1-żyłowych). Niestabilność stałej sieciowej 'c' przypisano zmianom w stechiometrii na przekroju rdzenia ceramicznego, jakkolwiek efekt ten może zostać znacznie osłabiony poprzez wydłużenie cyklu końcowego spiekania taśmy. Osiągnięcia maksymalnych wartości J_c warunkowane jest osiągnięciem odpowiedniego stopnia odkształcenia plastycznego. Najwyższe gęstości prądów $J_c \sim 11,000 \text{ Acm}^{-2}$ zmierzono przy zawartości 50% fazy 2223 dla krótkich odcinków taśm wykonanych z prekursora $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ metoda 'roll-sinter' po międzyoperacyjnym walcowaniu i końcowym spiekaniu w 841°C przez 50h.

W roku 1998:

➔ Wpływ wygrzewania warstw nadprzewodników HTc w wysokich ciśnieniach par rtęci i tlenu, otrzymanych poprzez rozpylanie laserowe oraz metodą zol-żel na ich mikrostrukturę. Wysokociśnieniowa krystalizacja w syfonie nowych odmian nadprzewodników z grupy Hg-Tl:

- Faza 2212 z formułą ogólną $\text{Tl}_{2-x}\text{Hg}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_z$.
- Faza 1223 z formułą ogólną $\text{Hg}_{0.8}\text{Tl}_{0.2}\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+d}$.
- Faza Pr -124 (jej istnienie jako nadprzewodnika było dotychczas wątpliwe).
- Faza 2212 z formułą ogólną $\text{Tl}_{1.3}\text{Hg}_{0.7}\text{Ba}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_z$ oraz fazy typu $\text{Hg}_{1.3}\text{Tl}_{0.7}\text{Ba}_1\text{Sr}_{1.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Cu}_2\text{O}_z$.
- Faza 2201 z formułą ogólną $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_1\text{O}_z$ oraz 2202.

W roku 1997:

Badania nadprzewodnictwa w dwuskładnikowych materiałach typu infinite layer w ciśnieniu do 0.7 GPa oraz zbadanie możliwości krystalizacji materiałów magnetorezystancyjnych i nadprzewodników HTs zawierających tal.

Wykonanie serii eksperymentów syntezy związku TlMnO_5 (nie istnieją inne znane metody otrzymania tego związku w warunkach równowagowych termodynamicznie) w specjalnie dostosowanym układzie tygli tlenkowych. Otrzymano do 30% at. poszukiwanej fazy TlMnO_5 .

Rozpoczęcie prac nad krystalizacją nowych materiałów HTs z zawartością Hg i Tl o składzie nominalnym: $\text{Hg}_{0.7}\text{Tl}_{0.2}\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_{7+d}$ oraz materiału o najwyższej znanej T_c w warunkach normalnych tj.: $\text{Hg}_{0.8}\text{Tl}_{0.2}\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+d}$. Otrzymanie w obu przypadkach nadprzewodzących materiałów monokrystalicznych o niewielkich wymiarach z T_c powyżej 118 K.

W roku 1996:

Krystalizacja nadprzewodników wysokotemperaturowych w wysokich ciśnieniach gazu: Monokryształy (badanie warunków krystalizacji związków rtęciowych, infinite layer, DTA). Cienkie warstwy (wygrzewanie warstw, ich rekrytalizacja na podłożu w warunkach wysokiego ciśnienia). Nanoszenie cienkich warstw z roztopu na podłoża - SrTiO₃. Badanie wpływu podłoża na warunki wzrostu warstwy.

W roku 1995:

Krystalizacja oraz zbadanie diagramu fazowego faz rtęciowych i YBCO (124) w ciśnieniach do 1,2 GPa w komorze z syfonem argonowym. Otrzymano kryształy nadprzewodników rtęciowych szeregu homologicznego, od Hg-1212 do Hg-1245. Otrzymano nieznane dotychczas cienkie warstwy nadprzewodzące Hg-1223 na podłożu SrTiO₃. Zaobserwowano proces tworzenia cienkiej warstwy, w którym wyróżniono w etapie powstawania fazy 1223 etap pośredni - tworzenia fazy 1212. Obserwacje rentgenowskie potwierdzają obecność obu faz nadprzewodzących w początkowym etapie tworzenia cienkich warstw na podłożu SrTiO₃. Określono względne temperatury krystalizacji poszczególnych faz Hg - HTs z materiału wyjściowego o składzie 1223. Zaobserwowano, że ubocznym efektem krystalizacji nadprzewodników "infinite-layer" jest krystalizacja YBCO-124.

W roku 1994:

Badanie wpływu ciśnienia (izostatycznego i jednoosiowego) na stabilność struktury i krystalizację ceramiek HTc typu "infinite layer" oraz własności transportowe i magnetyczne ceramiek (Bi,Pb)SrCaCuO. Zbadano możliwości krystalizacji struktur typu "infinite layer" w warunkach wysokich ciśnień i wysokich temperatur. Otrzymano kryształy HTc typu SrCaCuO i BaCaCuO i ich mieszanin oraz CaCuO w zmodyfikowanym systemie syfonowym (syfon zamykany argonem). Otrzymano nowe, nieznane dotychczas w świecie kryształy nadprzewodzące CaCuO₂ z Tc od 80 do 104K.