

Е. С. Донцова

**КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ
КАЧЕСТВА ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ
СВЕРХПРОВОДНИКОВ**

Рассмотрены подходы к моделированию высокотемпературных сверхпроводников с учетом их дефектов. Проведено компьютерное моделирование качества сверхпроводящих свойств в целях получения данных о допустимых параметрах распределения кристаллических дефектов, при которых гарантируется критический ток. Полученные данные можно использовать для управления процессом получения сверхпроводника с гарантированным качеством его сверхпроводящих свойств.

E-mail: dontsova_ekaterina@mail.ru

Ключевые слова: высокотемпературная сверхпроводимость, компьютерное моделирование.

В 1986 г. швейцарский физик Карл Александр Мюллер и немецкий физик Йоханес Георг Беднорц, работавшие в Цюрихской исследовательской лаборатории IBM, получили металлооксидные сверхпроводники. Полученные ими соединения — барий–стронциевые купраты (Ba-Sr-Cu-O) — переходят в сверхпроводящее состояние при температуре ($T_c \approx 90 \text{ K}$) выше нормальной температуры кипения жидкого азота ($77,36 \text{ K}$). В 1987 г. за свое открытие Мюллер и Беднорц были удостоены Нобелевской премии. Новые материалы получили название высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП), поскольку температуры их перехода в сверхпроводящее состояние существенно выше, чем у предшествующих им типов сверхпроводящих материалов. Революционный характер открытия высокотемпературной сверхпроводимости в том, что оно показало путь к созданию сверхпроводящих проводов, работающих при таких температурах, которые можно получить с помощью жидкого азота — безопасной и относительно дешевой криогенной жидкости. Однако до практического использования ВТСП-материалов пока еще далеко. Нужно научиться производить из них длинные провода с большим критическим током (максимальным током, протекание которого не вызывает рассеяния энергии в сверхпроводнике).

Наличие у металлооксидных керамик сверхпроводящих свойств на первый взгляд, очень необычно. При температуре выше критической подобные соединения довольно плохие проводники. Их удельное сопротивление в 100–1000 раз выше сопротивления меди: ($\rho_{\text{Cu}} = 0,0175 \text{ Ом}\cdot\text{мм}^2/\text{м}$ при температуре $t = 20^\circ\text{C}$). Впрочем, известно, что сверхпроводниками становятся как раз те металлы, в которых подвижность свободных электронов сравнительно невелика.

Металлы же с высокой проводимостью, например медь или серебро, не становятся сверхпроводниками даже при температуре в несколько кельвинов. Данная закономерность нашла свое объяснение в квантово-механической теории сверхпроводимости Бардина–Купера–Шриффера¹, согласно которой и снижение подвижности электронов в нормальном состоянии, и появление сверхпроводимости связаны с одним и тем же явлением, а именно взаимодействием электронов с квантами колебаний кристаллической решетки — фононами.

Современные ВТСП представляют собой сложные керамические структуры. Такой тип сверхпроводников состоит из металлических оксидов (например, оксидов бария BaO , иттрия Y_2O_3 и меди CuO). Как и керамика из глины², высокотемпературная керамика получается в результате смешения кристаллов металлических оксидов. Для закрепления соединения полученную смесь прессуют и обжигают на воздухе или в кислородной атмосфере. В результате получается керамический образец — поликристалл, который состоит из отдельных монокристаллических сверхпроводящих гранул — кристаллитов³ с характерными размерами от 1 до 10 мкм, ориентированных случайным образом относительно друг друга.

Слабое место всех спеченных образцов ВТСП-керамик — контакты между гранулами. Именно они определяют значение критического тока материала.

В настоящее время при создании ВТСП-проводов совмещают термическую и механическую обработку керамики при нанесении ее на подложку из проводящего материала. Такая обработка приводит к тому, что ориентация и форма монокристаллических сверхпроводящих гранул, из которых состоит материал, уже не случайны — большая их часть представляет собой тонкие пластинки размером примерно 10×10 м, расположенные практически параллельно плоскости получаемой сверхпроводящей ленты. Такой материал называют текстурированным (рис. 1).

Чтобы получить керамические сверхпроводники с большим критическим током, необходимо понять причину снижения тока на межкристаллитных границах и найти способ ее устранения.

Эксперименты показывают, что в “хорошей” (со сравнительно высоким критическим током) керамике межгранульные границы также

¹ Авторы этой модели сверхпроводимости — американские физики Джон Бардин, Леон Нил Купер и Джон Роберт Шриффер также были удостоены Нобелевской премии в 1972 г.

² Глина состоит из мельчайших кристаллов горных пород, преобладают: каолинит $\text{Al}_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8$, оксид кремния SiO_2 и оксид алюминия Al_2O_3 .

³ Кристаллит — это минимальный объем кристалла, окруженный высокодефектными высокоугловыми границами, в поликристаллическом материале.

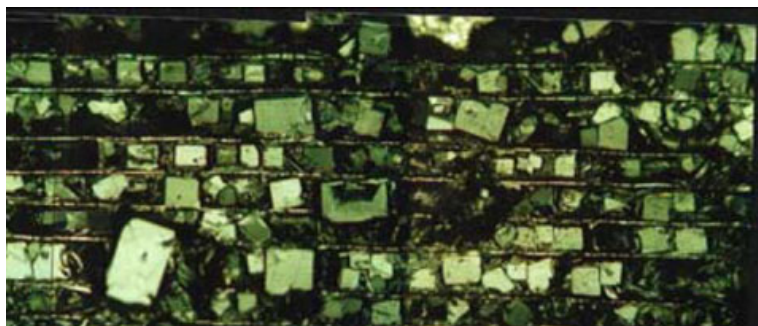


Рис. 1. Микрофотография текстурированной ВТСП-керамики

являются “хорошими”. Это означает, что они прямолинейны, почти не содержат примесей и дефектов и, таким образом, весьма близки к идеальной границе между двумя повернутыми относительно друг друга совершенными кристаллами. На рис. 2 показаны возможные варианты разориентации соседних кристаллов, что приводит к ухудшению межгранульных границ. Соответствующий угол поворота Θ называют углом разориентации кристаллов (см. рис. 2).

Таким образом, в ВТСП-керамике наблюдается ряд межкристаллитных дефектов, которые имеют особенности, отсутствующие у обычных, не текстурированных керамик. К таким дефектам можно отнести дислокации, т.е. дефекты кристалла, представляющие собой линии, вдоль и вблизи которых нарушено характерное для кристалла правильное расположение атомных плоскостей, и разориентированные межгранульные плоскости. Причем дефекты могут иметь разную длину и разный угол разориентации.

Для исследования механизма влияния структурных дефектов на наличие сверхпроводимости в ВТСП материалах предлагается использовать метод компьютерного моделирования.

Компьютерное моделирование качества ВТСП-керамик проводится в целях получения данных о допустимых параметрах распределения кристаллических дефектов, при которых гарантируется критический

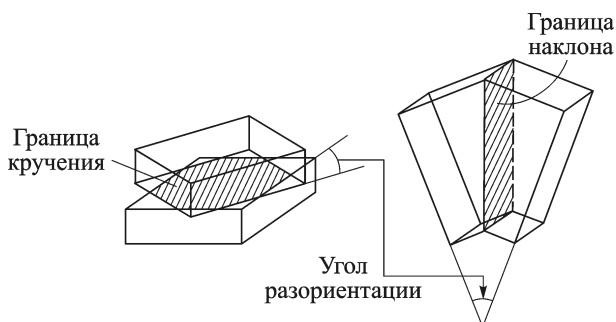


Рис. 2. Виды межкристаллитных дефектов

ток. Такие данные можно использовать для управления процессом получения сверхпроводника с гарантированным качеством его сверхпроводящих свойств.

Как известно, массовое применение ВТСП ограничивается длиной проводов, выполненных из сверхпроводящей керамики. Длина сверхпроводника определяется длиной так называемого сверхпроводящего кластера, т.е. существованием идеально структурированного пути от начала провода до его конца. Естественно, что под идеальной структурой понимается часть материала ВТСП без микрокристаллических дефектов.

Основными видами дефектов в керамике являются дислокации и межгранульные плоскости. Из-за специфики технологического процесса получения ВТСП эти кристаллические дефекты имеют ярко выраженную тенденцию к определенной пространственной ориентации. Они располагаются в продольном и поперечном направлениях сверхпроводника. Задачу о существовании некоторого идеального кластера в среде с дефектами математики относят к теории протекания, поэтому при моделировании предполагается использовать известные методы и алгоритмы этой теории. Специфика такого моделирования присутствует в методах генерации распределения дефектов и отображает их особенности в реальных кристаллах ВТСП.

Для решения задачи была разработана специальная программа, где для моделирования идеального кластера используется двумерная модель (рис. 3). Она представляет собой плоскую сетку, в которой существуют связи каждого элемента с соседними подобно межатомным связям в кристалле. Основным элементом является кристаллит, имеющий характерный размер ~ 5 мкм. В модели один кристаллит соответствует одному пикселю на поле модели. В процессе моделирования рассматривается часть поликристалла ВТСП, имеющая размер 1000×1000 кристаллитов, что соответствует участку реального материала ВТСП размером примерно 5×5 мм.

Дефект в идеальной структуре моделируется разрывом связи. В разработанной программе имеется возможность задавать различное число дефектов,

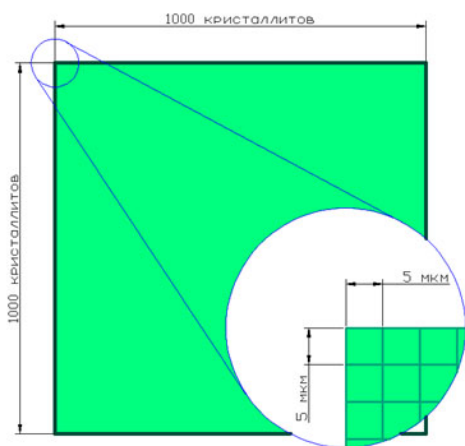


Рис. 3. Двумерная модель идеальной структуры сверхпроводника



Рис. 4. Моделирование расположения дефектов в структуре сверхпроводника и протекания по нему сверхпроводящего тока

их длину и ориентацию на плоскости (рис. 4). При выполнении программы на идеальную структуру проводника наносятся горизонтальные и вертикальные отрезки, моделирующие расположение соответствующих дефектов. (Выбирается только такое расположение дефектов, так как материал считается текстурированным.) Число и длина дефектов задаются в виде граничных условий для применения в программе датчика случайных чисел.

После каждой генерации распределения дефектов в ВТСП-керамике программой выполняется поиск идеального сверхпроводящего кластера в полученной структуре. Результаты поиска (образовался сверхпроводящий кластер или нет) и параметры сгенерированного распределения дефектов (число горизонтальных и вертикальных дефектов и их максимальная длина, а также общая площадь дефектов) документируются.

Например, на рис 5, а показан вариант генерации, когда наличие дефектов не позволило сверхпроводящему току протечь по образцу, а на рис. 5, б — сверхпроводящий кластер успешно образовался.

С использованием разработанной программы был проведен вычислительный эксперимент. Программное обеспечение было разработано в среде программирования Delphi 7. На рис. 6 представлен интерфейс программы.

Эксперимент проведен с использованием персонального компьютера Intel R Celeron (R) CPU 540, обладающего следующими характеристиками: быстродействие 1,86 ГГц; объем оперативной памяти 2 ГБ; видеоадаптер Mobile Intel R 965 Express. Операционная система MS Windows XP Professional.

В ходе числового эксперимента программой было сгенерировано и проанализировано примерно 300 000 моделей. Общее время генерации и анализа результатов составило ~36 ч.

В заданных граничных условиях генерации дефектов с помощью датчика случайных чисел (максимальное число дефектов 60 000 с мак-

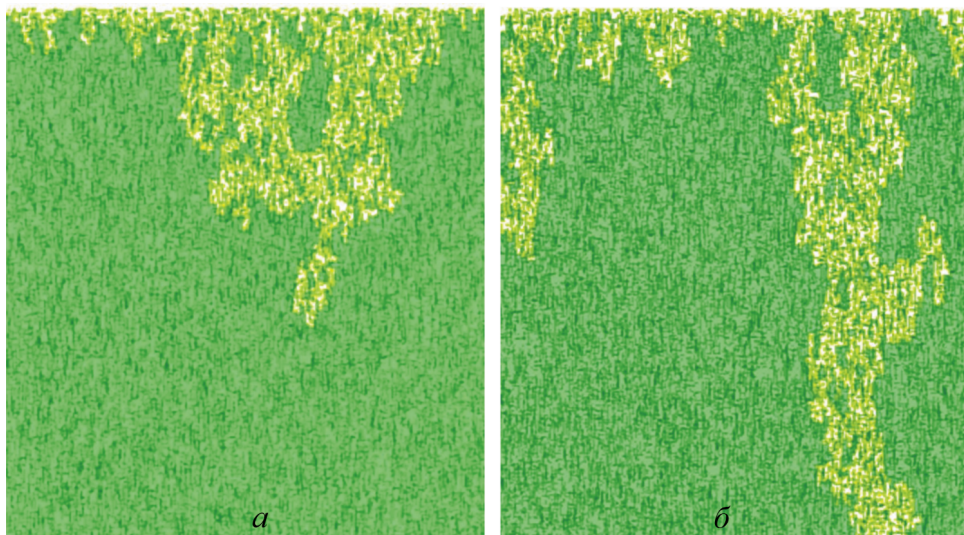


Рис. 5. Моделирование протекания сверхпроводящего тока. Сверхпроводящий кластер не образовался (а), образовался (б)

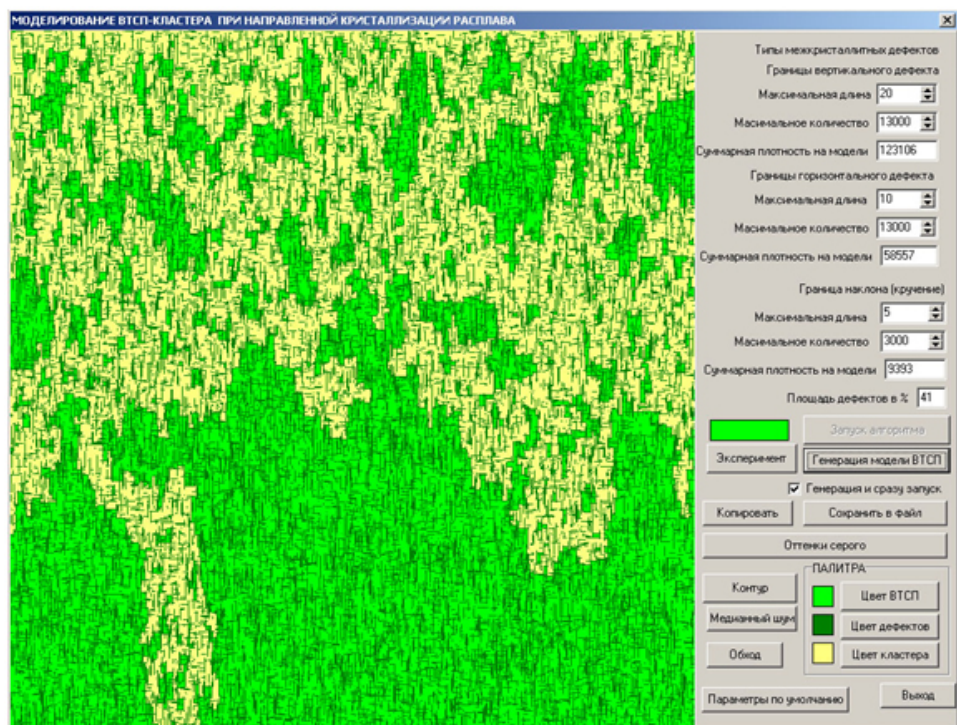


Рис. 6. Интерфейс программы моделирования расположения дефектов в идеальной структуре сверхпроводника и протекания по ней сверхпроводящего тока



Рис. 7. Гистограмма распределения значений площадей дефектов при образовании сверхпроводящих кластеров

симальной длиной 20 пикселей) образование сверхпроводящего кластера произошло в 14,7 % случаев.

По полученной в ходе эксперимента статистической выборке результатов моделирования можно определить допустимые показатели распределения кристаллических дефектов, при которых гарантируется обязательное существование сверхпроводящего кластера в ВТСП. Обработка полученных результатов представлена далее.

На рис. 7 приведена гистограмма значений площадей дефектов при образовании сверхпроводящих кластеров.

Высота каждого столбца отображает число случаев возникновения сверхпроводящего кластера при значении общей площади дефектов в данном интервале. Площадь дефектов рассматривается как относительная, в процентах от общей площади моделируемого участка. Максимальная общая площадь дефектов, при которой возникал сверхпроводящий кластер, составила 80 % общей площади модели. В среднем при возникновении сверхпроводящего кластера площадь дефектов равнялась 40 % общей площади. Очевидно, что малое число площадей дефектов превалирует над большим.

На рис. 8 приведена зависимость образования сверхпроводящего кластера от горизонтальных и вертикальных дефектов.

По оси абсцисс отложено относительное число (N) вертикальных и горизонтальных дефектов от их максимального значения. Максимальное число горизонтальных дефектов составило $N_{\text{гор}} = 270\,849$, вертикальных $N_{\text{верт}} = 367\,642$. Рассмотрим график. Например, сверхпроводящий кластер образовался 5000 раз при данном значении параметров. Из графика следует, что число горизонтальных дефектов влияет на образование кластера существенно, чем число вертикальных. Значит, в качественном ВТСП материале горизонтальных дефектов должно быть как можно меньше.

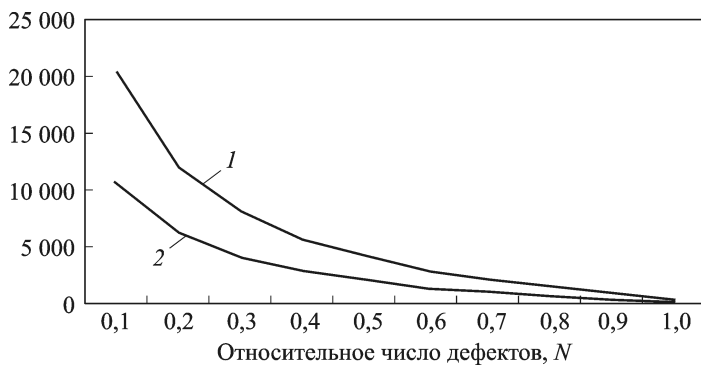


Рис. 8. Графики зависимости частоты образования сверхпроводящего кластера от площади вертикальных (1) и горизонтальных (2) дефектов

Из полученных в ходе эксперимента результатов можно сделать следующие практические выводы.

Для высокого качества проводника допускается суммарная площадь наблюдаемых дефектов материала ВТСП до 40 %.

При технологической обработке проводника следует обратить внимание на снижение числа горизонтальных дефектов: тянуть материал можно, а скручивать — нежелательно.

Поскольку двумерная модель хорошо зарекомендовала себя и дала результаты, совпадающие с имеющейся практикой производства ВТСП-материалов, целесообразно перейти в дальнейшем к трехмерной модели распределения дефектов и протекания сверхпроводящего тока по структуре ВТСП-провода.

Количественные показатели распределения присутствующих дефектов могут приниматься как для проектирования и управления технологическим процессом изготовления сверхпроводящей керамики, так и в экономических расчетах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Г и н з б у р г В. Л. О термоэлектрических эффектах в сверхпроводящем состоянии // УФН. – 1991. – Т. 131. № 2.
2. Т а р а с е в и ч Ю. Ю. Перколяция⁴: теория, приложения, алгоритмы: Учеб. пособие. – М.: Едиториал УРСС, 2002. – 112 с.
3. Г о л о в а ш к и н А. И. ВТСП — необычные объекты физики твердого тела // Препринт. Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН. – 2005. – 32 с.
4. К у з н е ц о в М. В., М о р о з о в Ю. Г. Применение самораспространяющегося высокотемпературного синтеза для производства ВТСП. – М.: Изд-во Института структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН.

Статья поступила в редакцию 27.06.2012

⁴ Percolation (англ.) — просачивание, фильтрация, процеживание.