

СВОЙСТВА ВІ-ВТСП СИНТЕЗИРОВАННЫХ НА ОСНОВЕ ПРЕКУРСОРОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ЗАКАЛКОЙ РАСПЛАВА

Ускенбаев Д.Е.¹, Каратай А.Р.²

¹Ускенбаев Данияр Есенкулович - кандидат химических наук, старший преподаватель;

²Каратай Асланбек Рустемович - магистрант,
кафедра радиотехники, электроники и телекоммуникации,
Казахский агротехнический университет им. С. Сейфуллина,
г. Астана, Республика Казахстан

Аннотация: в работе приведены результаты исследования по синтезу высокотемпературной сверхпроводящей керамики номинального состава $Bi_{1,7}Pb_{0,3}Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_y$ ($n = 3, 4, 5$), полученных на основе аморфных прекурсоров под воздействием концентрированного лучистого потока. Установлено, что для всех синтезированных образцов основной фазой являлась сверхпроводящая фаза $Bi_{1,7}Pb_{0,3}Sr_2Ca_2Cu_3O_y$, которая имеет критическую температуру перехода в сверхпроводящее состояние 107 К. Предполагается, что в образцах состава $Bi_{1,7}Pb_{0,3}Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_y$ ($n = 4, 5$) присутствует фаза с T_c , превышающая 107 К.

Ключевые слова: сверхпроводимость, керамика, фаза, синтез, критическая температура, критический ток.

После открытия высокотемпературной сверхпроводимости (ВТСП) разработаны различные составы (иттриевые, висмутовые, таллиевые, ртутные и др.) и способы получения (твердофазные, расплавные, стекло-кристаллические, химические и др.) сверхпроводящих материалов с целью повышение критических параметров - критического тока (J_c) и критической температуры (T_c). Среди выше указанных составов, сверхпроводящие материалы на основе системы Bi-Sr-Ca-Cu-O признаны одними из наиболее перспективных, так как характеризуются высокими критическими характеристиками, значительно меньшей деградацией, постоянством состава.

Анализ влияния условий синтеза на фазовый состав и свойства ВТСП выявил определенные преимущества расплавной технологии. Синтез в присутствии жидкой фазы позволяет получить более плотные и низкопористые целевые материалы. При закалке расплава возможно получение материала в аморфном состоянии, определяющее перспективу регулировки размеров зерна, более высокую скорость межфазных взаимодействий за счет вклада метастабильного исходного состояния, повышенную плотность материала. Кроме того, такой метод с большим основанием, чем твердофазный, предполагает возможность получения текстурированного материала [1 – 4].

Сопоставительный анализ результатов использования различных методов синтеза ВТСП в расплаве показывает определенные преимущества применения в качестве источника нагрева концентрированного лучистого потока. Применительно к выполнению требований, определяемых спецификой перитектической реакции образования ВТСП составов 2223, 2234, 2245, положительным аргументом такого подхода является возможность поддержания и быстрой регулировки стационарного режима синтеза в присутствии жидкой фазы. Положительным вкладом являются: чистота процесса, проведение процесса бестигельным способом, полнота реакций и лучшая гомогенизация в расплаве, проведение синтеза при равновесном парциальном давлении кислорода, безинерционный контроль количества жидкой фазы, возможность создания текстуры за счет резкого температурного градиента на границе расплав – твердая фаза, осуществление направленной кристаллизации при заданной скорости охлаждения расплава, реализация стеклообразного состояния и контроль количества кристаллической фазы варьированием скорости охлаждения.

Целью работы является исследование влияния условий плавления, закалки расплава и термообработки на полноту образования BSCCO составов 2223, 2234, 2245.

Методика эксперимента

В качестве источника нагрева использован концентрированный лучистый поток, создаваемый ксеноновой лампой мощностью 10 кВт.

Исходную шихту номинальных составов, соответствующих $Bi_{1,7}Pb_{0,3}Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_y$ ($n = 3, 4, 5$), готовили из оксидов Bi_2O_3 , PbO , $SrCO_3$, CaO , CuO . Плавление образцов-балочек осуществляли бестигельным способом на водоохлаждаемой подложке. Для закалки была использована методика диспергирования расплава.

Фазовый состав контролировали рентгенодифракционным методом с помощью дифрактометра ДРОН-УМ1, CuK_α - излучение и Diffractometer Model Rigaku Co, Ltd., Tokyo, Japan. Микроструктуру исследовали на микроскопах Neophot и ТЕМ, Model JEM-1200EX11, JEOL Co.,Ltd., Tokyo, Japan). Критическую температуру измеряли четырехконтактным методом.

Полученные результаты и обсуждение

В результате закалки были получены образцы трех видов: куски размером около $0,5 \text{ см}^3$, пластинки толщиной $0,1 - 0,3 \text{ мм}$; иглы длиной $1 - 10 \text{ мм}$ и диаметром $0,1 - 0,4 \text{ мм}$. В исходном состоянии после закалки фазовый состав кусков и пластинок был представлен аморфной и кристаллической фазами. Иглы были полностью аморфны.

Закаленные прекурсоры подвергали термообработке при температуре $840 - 845 \text{ }^\circ\text{C}$, $18 - 25$ часов. После этого во всех образцах происходила полная кристаллизация стеклофазы и преимущественное образование фазы состава 2212 с параметрами элементарной ячейки $a = 0,5427 \text{ нм}$, $b = 0,5412 \text{ нм}$, $c = 0,3135 \text{ нм}$. Из описанных прекурсоров готовили керамические образцы по традиционной керамической технологии.

Микроструктура образцов номинального состава 2223 (как пример) представлена на рис. 1 а, б. Характер кристаллизации фаз в образцах-кусочках и пластинках был аналогичен. Их структура характеризовалась образованием блоков размерами около $120 - 140 \text{ мкм}$, состоящих из плотно упакованных пластин (рис. 1, а). Иглы имели несколько иное строение вследствие формирования блоков гораздо меньших размеров, равных $5 - 8 \text{ мкм}$. (рис. 1, б).

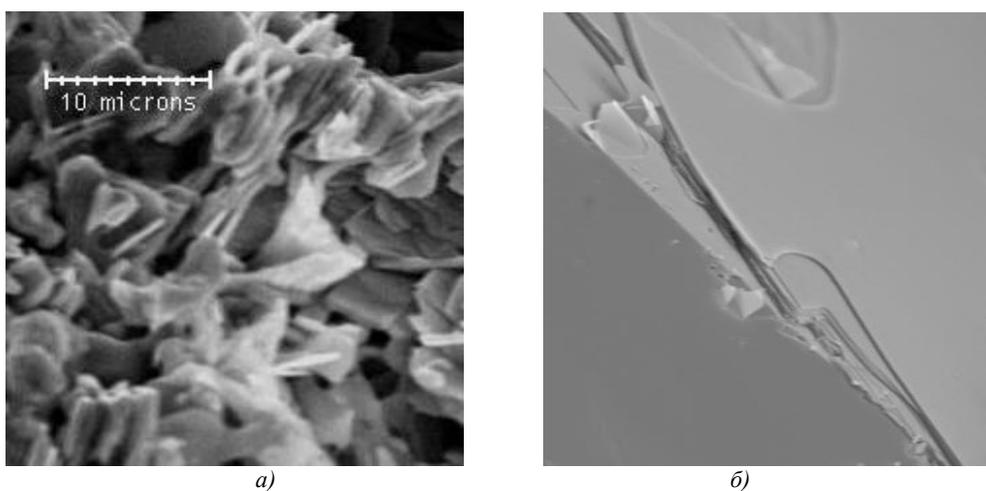


Рис. 1. Микроструктура образцов исходного состава 2223; пластинки (а) и иглы (б), полученных сверхбыстрой закалкой расплава и термообработанных при 845°C , 25 часов

Синтез высокотемпературных сверхпроводящих фаз осуществляли путем термической обработки образцов керамики в виде цилиндра в изотермическом режиме в области температур $845 - 850 \text{ }^\circ\text{C}$ в интервале $40 - 150 \text{ ч}$. По данным рентгеновского анализа образцов установлена, что основной фазой является 2223 (рис. 2). Кроме рентгеновских отражений, относящиеся к фазе 2223, в образцах 2234 и 2245 присутствуют дополнительные рефлексы.

Определены параметры элементарных ячеек и исследованы особенности формирования кристаллической решетки в зависимости от температурно-временных параметров. Оптимальное время формирования сверхпроводящей фазы во всех исследованных образцах составляло $60 - 120$ часов.

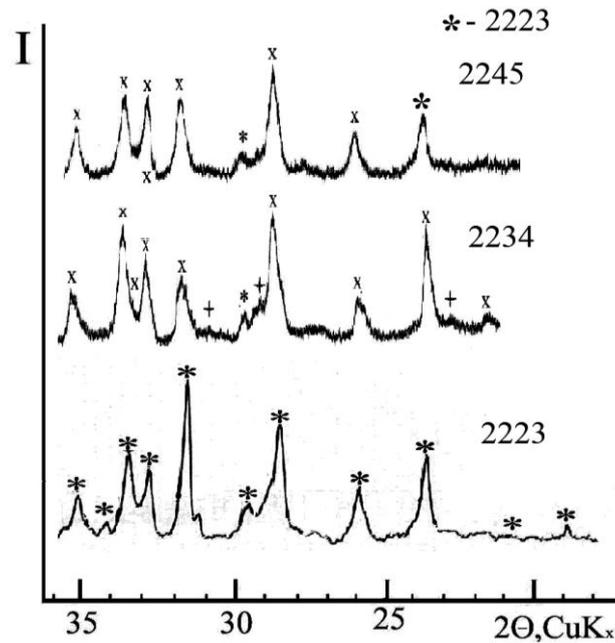


Рис. 2. Дифрактограмма образцов высокотемпературного сверхпроводника номинального состава $Bi_{1.7}Pb_{0.3}Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_y$ ($n = 3, 4, 5$)

В образцах номинального состава, отвечающего фазам 2234 и 2245, установлена высокотемпературная модификация, характеризующаяся идентичной кристаллической структурой, предположительно тетрагональной. Эти результаты позволяют предполагать непрерывную взаимную растворимость указанных фаз при высоких температурах.

Низкотемпературная форма в образцах BSCCO составов 2234 и 2245 соответствовала данным ICDD для 2234 с моноклинной кристаллической структурой.

Во всех образцах с хорошо сформированной кристаллической структурой наблюдали эффект Мейснера. На рисунке приведено проявление эффекта Мейснера для сверхпроводящего образца номинального состава $Bi_{1.7}Pb_{0.3}Sr_2Ca_2Cu_3O_y$.

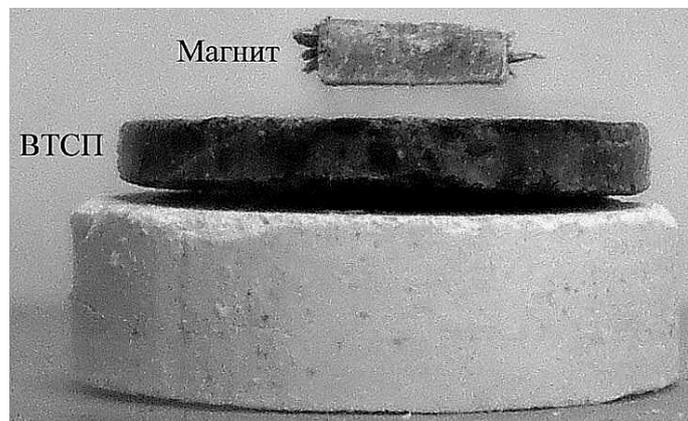


Рис. 3. Проявление эффекта Мейснера в образце сверхпроводящей керамики номинального состава $Bi_{1.7}Pb_{0.3}Sr_2Ca_2Cu_3O_y$

Критическая температура перехода для образцов BSCCO состава 2223 определена равной 107 °К (рис. 3).

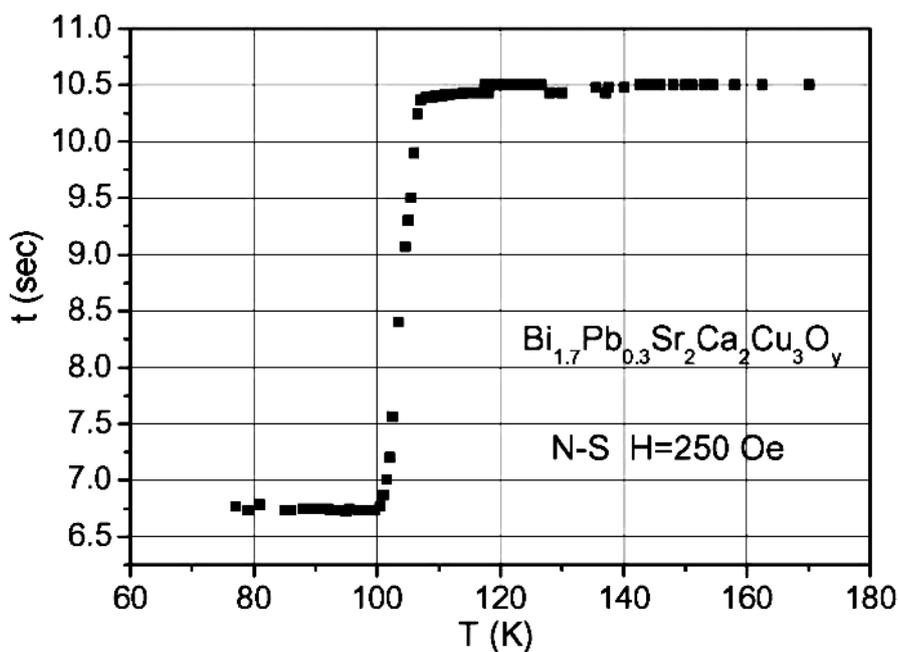


Рис. 4. Результат измерения критической температуры перехода в сверхпроводящее состояние образца сверхпроводящей керамики номинального состава $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ в электромагнитном поле $H = 250$ Oe

Для образцов сверхпроводящей керамики номинальных составов $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_y$ ($n = 4, 5$) основной фазой являлась сверхпроводящая фаза 2223 и также имели переход в сверхпроводящее состояние 107-110 К. Но при этом были обнаружены фазы до 150 К.

Заключение

На основе аморфных прекурсоров под воздействием концентрированного лучистого потока синтезирована высокотемпературная сверхпроводящая керамика номинального состава $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_y$ ($n=3, 4, 5$). С увеличением содержания Ca и Cu температурный режим синтеза сверхпроводящих фаз снижается. Установлено, что для всех синтезированных образцов основной фазой является сверхпроводящая фаза $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$, которая имеет критическую температуру перехода в сверхпроводящее состояние 107 К. Предполагается, что в образцах состава $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_y$ ($n = 4, 5$) присутствует фаза с T_c превышающая 107 К.

Список литературы

1. Abe Y. Formation and shaping of BSCCO superconductors by melt-casting into metallic Ag- and Cu- pipes. Department of Materials Science and Engineering, Nagoya Institute of Technology, Soriso-oho, Shawa-ku, Nagoya 466, Japan.
2. Бобылев И.В., Романов Е.П., Любимов М.Г. и др. Изучение высокоплотной стеклокерамики $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_2\text{O}_8$ с $T_c > 90\text{K}$. СФХТ, 1991. Т. 4. № 7. С. 1335–1343.
3. Nassau K., Miller A.E., Georgy E., Siegrist T. Rapidly quenched Bi - contening high T_c superconducting oxide compositions. J. Mater. Res., 1989. V. 4. № 6. 1330 p.
4. Бобылев И.Б., Романов Е.П., Любимов М.Г. и др. СФХТ, 1990. № 4. С. 717–724.