

ЛИТЕРАТУРА

1. Toshiyuki Suzuk // IEEE Trans. Magn. – 1992. – Vol. 28. – No. 5. – P. 2388-2390.
2. Speliotis D.E., Jidge J.P., Lynch W., Burbage J. and Keirsted R. // IEEE Trans. Magn. – 1993. – Vol. 29. – P. 625.
3. Nakamura H., Ohmi F., Kaneko Y., Sawada Y., Watada A., Machida H. // J. Appl. Phys. – 1987. – Vol. 61. – P. 346.
4. Carey R., Sarloval P.A., Newman D.M., Thomas B.W.J. // IEEE Trans. Magn. – 1993. – Vol. 29. – P. 799.
5. Papakonstantinou P., Atkinson R., Salter I.W., Gerber R. // J. Magn. Soc. Jpn., Si. – 1995. – P. 177.
6. Atkinson R. Salter I.W., Xu J. // Appl. Opt. – 1992. – Vol. 31 – P. 4847.
7. Yuan M.S., Glass H.L., Adkins L.R. // Appl. Phys. Lett. – 1988. – Vol. 53. – P. 340.
8. Carosella C.A., Chrisey D.B., Luditz P., Horwitz J.S. // J. Appl. Phys. – 1992. – Vol. 71. – P. 5107.
9. Sui X., Krder M.H. // Appl. Phys. Lett. – 1993. – Vol. 63. – P. 1582.
10. Башкиров Л.А., Паньков В.В. Механизм и кинетика образования ферритов. – Минск: Наука и техника, 1988. – 262 с.
11. Мурашова В.А., Розанцев А.В. // Труды Московского химико-технологического института. – 1984. – №3. – С. 21-27.
12. Паньков В.В., Козлов С.В., Куницкий Л.И., Стукалов О.М. // Сборник докладов IV Белорусского семинара по сканирующей зондовой микроскопии. Гомель, 2000. – С. 64-68.
13. Brau P.G. // Phil. Res. Rep. – 1957. – Vol. 12. – P. 491.
14. Pankov V.V. // Mat. Sci. Eng. A 224. – 1997. – P. 101.

УДК 54.05/538.945

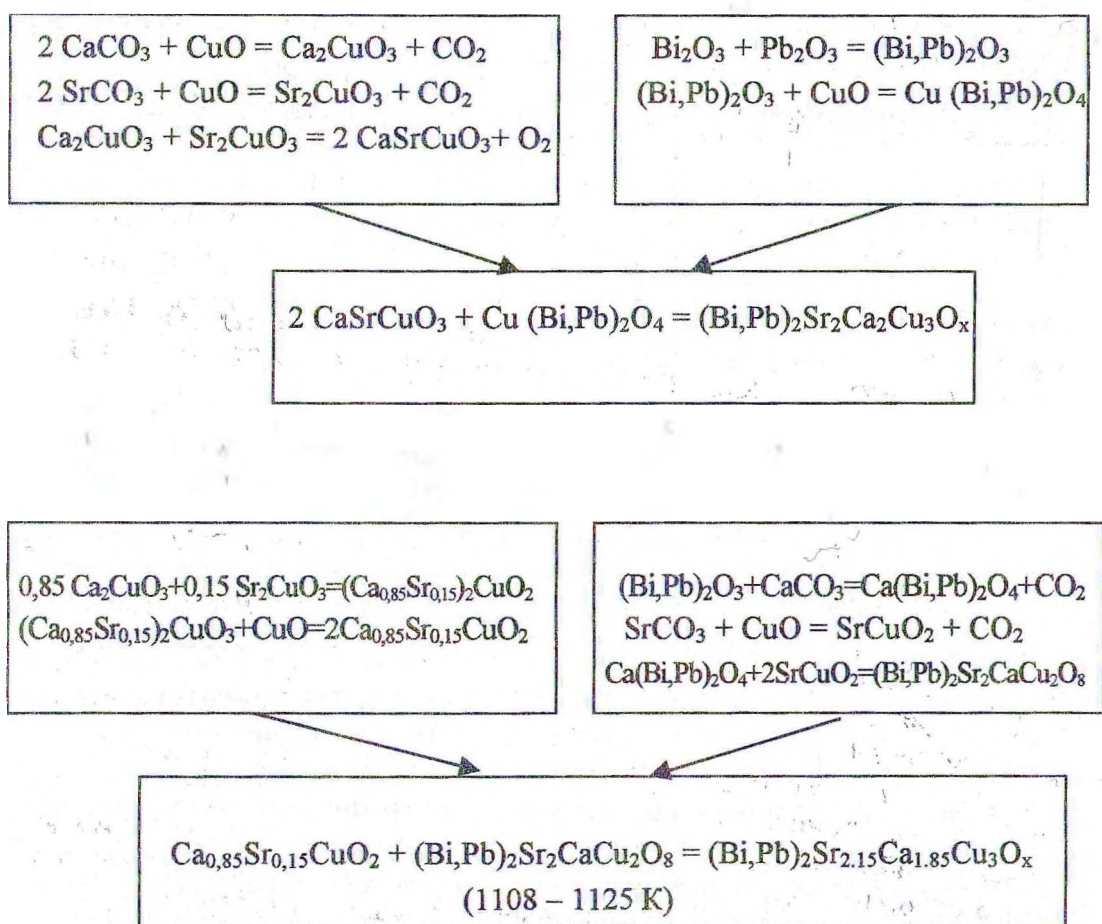
В. В. Паньков, д-р. х. н.; П. Стробель, профессор; Л. И. Куницкий, инженер

**СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ГОМОГЕННОГО ПО СОСТАВУ
МНОГОКОМПОНЕНТНОГО ОКСИДНОГО СВЕРХПРОВОДНИКА
(Bi,Pb)₂Sr₂Ca₂Cu₃O_x**

So-called two-powder process results in formation of a highly pure superconducting bismuth 2223 phase. An important grain growth of 2223 phase was observed in the following configurations: CaSrCuO₃ + (Bi,Pb)₂CuO₄ at 845°C and Ca_{0,85}Sr_{0,15}CuO₂ + 2212 at 835-850°C. J_c up to 20·10³ A/cm² in self field at 77K were obtained.

Фаза (Bi, Pb)₂Sr₂Ca₂Cu₃O₇₋₈, которую обычно называют как 2223 фаза, имеет одну из самых высоких критических температур перехода в сверхпроводящее состояние (T_{0K}) среди известных к настоящему времени сложных оксидных сверхпроводников. С точки зрения практического использования это соединение очень трудно синтезировать, так как, согласно фазовой диаграмме [1], оно плавится incongruently, стабильно в очень узком температурном диапазоне на воздухе и не имеет области существования с какой-либо жидкой фазой. Кроме того, получение в процессе твердофазной реакции гомогенного по составу многокомпонентного оксида, содержащего пять различных катионов, из простых оксидов или карбонатов трудно осуществить на практике, т.к. практически невозможно представить себе пять частиц, контактирующих своими поверхно-

стями в одной точке. В действительности реакционный путь при классическом твердофазном синтезе 2223 включает в себя промежуточные тройные и четверные соединения, которые обычно обнаруживаются в виде примесей в конечном продукте. Механизм и кинетические особенности реакций образования фазы 2223 были исследованы нами ранее [2] с помощью метода диффузионных пар. Эксперименты с диффузионными парами прямо показывают, сколько и какие фазы образуются на промежуточных этапах. Обычно все промежуточные фазы, соответствующие равновесной фазовой диаграмме состояния, присутствуют в реакционной зоне. На основании этих данных легко сделать вывод, является ли рассматриваемая реакция реакцией присоединения или реакцией обмена. Последний случай будет крайне нежелательным для получения гомогенного по составу конечного продукта. На основе детального анализа механизма реакций, протекающих в диффузионных парах $\text{Ca}_{0,85}\text{Sr}_{0,15}\text{CuO}_2$ -2212; " $\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ "- CuBi_2O_4 ; $\text{Sr}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{CuO}_2$ - $(\text{Bi,Pb})_2\text{CuO}_4$; CuO - " $\text{CaSr}(\text{Bi,Pb})\text{O}_x$ "; SrCaCuO_x - $(\text{Bi,Pb})_2\text{CuO}_4$ системы $(\text{Bi,Pb})_2\text{O}_3$ - SrO - CaO - CuO , который был проведен нами в работах [2,3], предлагаются следующие схемы получения гомогенного, без заметного присутствия вторичных фаз, соединения 2223:



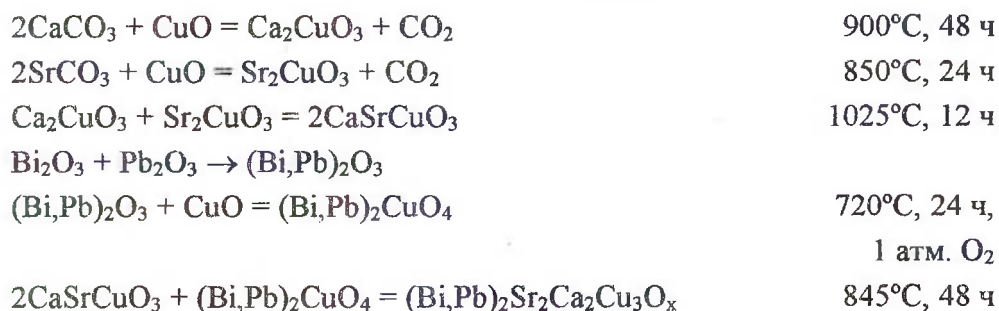
При такой последовательности промежуточных реакций каждая из них дает в качестве продукта только одну фазу. Такой подход позволяет на основании изучения от-

дельных реакций, протекающих в порошкообразной смеси многокомпонентных оксидов, с помощью метода диффузионных пар определить наиболее оптимальные условия проведения каждой реакции. В настоящей работе эти данные были использованы уже в порошкообразных смесях для осуществления синтеза 2223 без сопутствующих фаз через проведение отдельных промежуточных реакций. В этом случае каждая промежуточная реакция осуществлялась в наиболее выгодных условиях, и таким образом удавалось избежать конкуренции между отдельными промежуточными реакциями, которая имеет место в смеси многокомпонентных оксидов и карбонатов металлов.

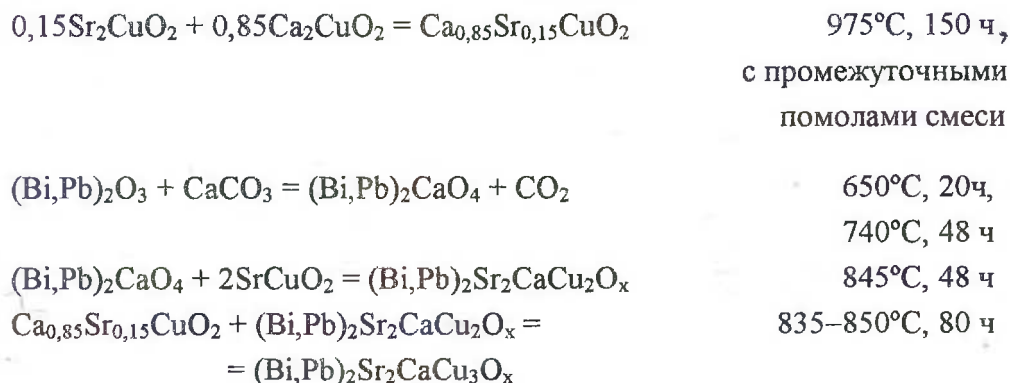
В качестве исходных компонентов для твердофазных реакций были использованы бинарные оксиды и карбонаты марки “ч.д.а.”, Bi_2O_3 , Pb_3O , CuO , CaCO_3 , SrCO_3 . Для смешения реагентов и их помола после обжига использовался мокрый помол в высокоэнергетической планетарной мельнице типа “Санд” с керамическими шарами. Фазовый состав и микроструктура образцов исследовались на сканирующем электронном микроскопе Jeol 840 с ЕДХ приставкой Kevex и на дифрактометре ДРОН-3М. Стандартами для ЕДХ анализа служили монокристаллы CaSiO_3 , SrF_2 , Pb , Bi_2CuO_4 . Оптимальные температурные условия проведения каждой промежуточной реакции устанавливались с применением ДТА и TG-анализов. T_c и J_c определялись на образцах в форме параллелепипеда длиной 2 см четырехзондовым методом, для чего использовались контакты из индия, нанесенные на образец ультразвуковым методом. Кривые гистерезиса определялись с помощью вибрационного магнетометра.

Установлено, что оптимальными с точки зрения синтеза однофазных продуктов в ходе промежуточных реакций являются следующие условия.

1-я схема:



2-я схема:



Наряду с вышеуказанными смесями для сравнения свойств сверхпроводника 2223, синтезируемого обычным способом, была приготовлена смесь $2(\text{Bi,Pb})_2\text{O}_3 \times$

$x2\text{SrCO}_3 \cdot 2\text{CaCO}_3 \cdot 3\text{CuO}$ и проведен ее синтез в температурном диапазоне $845\text{--}860^\circ\text{C}$ в течение 80 часов.

Особое внимание было уделено соединению $\text{Ca}_{0,85}\text{Sr}_{0,15}\text{CuO}_2$. Дело в том, что если представить последовательную серию сверхпроводников в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--SrO--CaO--CuO}$ общей формулой $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{4+2n}$, то соединение $\text{Ca}_{0,85}\text{Sr}_{0,15}\text{CuO}_2$ будет являться последним членом этой серии, и для него будет $n=\infty$, где кристаллическая структура, так же как и структура сверхпроводников, состоит из чередования плоскостей CuO_2 , между которыми находятся слои различных катионов. Поэтому это соединение с кристаллоструктурных позиций претендует на роль промежуточного компонента или каркаса для построения решетки сверхпроводника.

После проведения синтеза по схеме 2 и сравнения его с традиционной схемой получения 2223 из смеси пяти оксидов, по данным рентгенофазового и электронно-микроскопического анализов, было установлено, что при одинаковых условиях получения 2223, образующееся в первом случае, будет представлять собой однофазный продукт, в отличие от смесей 2223 и 2212, которые образуются в ходе традиционного способа. Различие между двумя подходами к синтезу особенно отчетливо проявляется при измерении критической плотности тока. Образец, синтезированный в соответствии с предлагаемым способом при 850°C в течение 250 часов, обладал при температуре 77 К критической плотностью тока $J_c=13 \cdot 10^3 \text{ A/cm}^2$ ($i_c=40 \text{ A}$), в то время как синтезированный по традиционной методике – только $J_c=1 \cdot 10^3 \text{ A/cm}^2$. Столь существенная разница объясняется присутствием в последнем случае сопутствующих непрореагировавших фаз, главным образом Ca_2PbO_4 , которые резко снижают значения J_c [4]. Установлено, что с помощью предлагаемого метода значения критической плотности тока можно еще увеличить, если проводить обжиг в атмосфере с пониженным содержанием кислорода (8% O_2) в температурном диапазоне $810\text{--}830^\circ\text{C}$. Критическая плотность тока существенным образом зависела от длительности обжига и имела максимальные значения при 350-часовой выдержке.

Температура перехода в критическое состояние таких образцов, как показали данные измерения магнитной восприимчивости, находится в пределах 110К.

Микроструктура образца 2223, синтезированного по 1-й схеме, представлена на рисунке. Установлено, что сверхпроводник однороден по составу и не имеет включений примесных фаз. Образец, обожженный при температуре 845°C в течение 200 часов, имел при 77К $J_c=20 \cdot 10^3 \text{ A/cm}^2$, что почти на порядок превышает значение критической плотности тока сверхпроводников, полученных в аналогичных условиях традиционным способом.



Рис. Микроструктура образца 2223, синтезированного по 1-й схеме

Рассмотренный подход использования метода диффузионных пар был реализован для получения сверхпроводящих покрытий в системе Bi(Pb)-Sr-Ca-Cu-O . Покрытия создавались на поверхностях, представляющих собой керамические цилиндры и трубки. Цилиндры и трубки изготавливались методом изостатического прессования из порошков SrCO_3 , CaCO_3 , CuO , взятых в соотношении, необходимом для получения соединения SrCaCuO_3 . Внешний диаметр трубок составлял 20 мм, внутренний – 15 мм. Подложки синтезировались на воздухе при 1273 К. На внешнюю и внутреннюю поверхности трубок наносился методом шелкографии тонкий слой до 1 мм суспензии синтезированного порошка $\text{Cu(Bi,Pb)}_2\text{O}_4$ и Ag_2O , который восстанавливался до Ag , улучшающего сверхпроводящие и электрические свойства. После обжига при температурах 1108 – 1123 К на воздухе и последующего обжига при 673 – 973 К в аргоне на поверхности трубки образовывался слой сверхпроводника $(\text{Bi,Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ по реакции



Исследования микроструктуры показали, что однородный диффузионный слой с ориентированным расположением кристаллитов образовался на поверхности трубы. Зерна сверхпроводника растут в радиальном направлении, совпадающем с направлением диффузионного переноса. После измерения сверхпроводящих характеристик такой трубки было установлено, что плотность критического тока составляла приблизительно $1 \cdot 10^3 \text{ A/cm}^2$ при 70 К без магнитного поля и $1 \cdot 10^2 \text{ A/cm}^2$ при 50 К в поле 3 Тл, приложенном перпендикулярно длине трубки. Такой цилиндр с нанесенными на него контактами может быть использован в качестве обмотки для сверхпроводящего магнита.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования РБ, проект 20-014.

ЛИТЕРАТУРА

1. Schulze K., Majewski P. // Z. Metallkunde. – 1993. – Vol. 81. – P.836.
2. Strobel P., Pankov V. // Supercond. Sci. Technol. – 1994. – Vol. 7. – P.913.
3. Strobel P., Pankov V. // Physika C. – 1994. – Vol. 235. – P.333.
4. Dorris S. E., Prorok B. C., Pospel R. B. // Physika C. – 1993. – Vol. 212. – P.66.