

РАЗРАБОТКА МЕТОДОВ ПОЛУЧЕНИЯ ВТСП-МАТЕРИАЛОВ

А.В.Степаненко, Д.С.Доманевский, Х.А.Черчес, Б.М.Хусид,
В.Г.Баштовой, В.А.Есепкин, Н.П.Жвавый, А.Г.Ульяшин, Ю.А.Бумай,
И.Г.Горольчук, Н.И.Близнюк, Т.А.Поскребка, А.С.Калиниченко,
В.В.Сурков, М.А.Антоневич, В.И.Наркевич

БПИ, Минск

Достижения в области высокотемпературной сверхпроводимости требуют детальных исследований и разработки методов получения данного класса веществ. В докладе излагаются результаты разработки различных технологий синтеза ВТСП-материалов.

Для получения соединений $R\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ ($R=\text{Y}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Yb}$) применяли методы твердофазного синтеза из соответствующих оксидов, нитратов и карбонатов заданного состава. Электропроводность измерялась четырехзондовым методом. На основании резистивных измерений определялась температура сверхпроводящего перехода. Объемные концентрации сверхпроводящей и нормальной фаз определялись с помощью индуктивных измерений по относительным величинам изменения индуктивности катушки. Полученные результаты показывают, что предварительное разложение нитратов и карбонатов до спекания на воздухе практически не влияет на температуру перехода и объемную долю сверхпроводящей фазы. Оптимальная по количеству сверхпроводящей фазы температура окисления на воздухе составляет $940-950^\circ\text{C}$. Соединения с различными редкоземельными элементами, в том числе с изовалентными комбинациями $\text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Yb}$, с циклической перестановкой долевого содержания элементов $0,1; 0,2; 0,3; 0,4$, имеют орторомбическую структуру и температуру перехода около 90 K . Полученные данные согласуются с имеющимися в литературе [1]. Синтезированные соединения $\text{Y}_1\text{Ba}_7\text{CuO}_x, \text{Y}_6\text{Ba}_6\text{CuO}_{x/2}$ не переходят в сверхпроводящее состояние при температурах выше температуры жидкого азота.

Методом соосаждения шихту для последующего твердофазного синтеза $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ получали из водных растворов нитратов металлов. В качестве осадителя использовали насыщенный раствор щавелевой кислоты. Осадок промывали, фильтровали и затем сушили при 150°C . Разложение оксалатов проводили при 850°C в течение 5 ч. Для изучения влияния добавки калия на свойства ВТСП-материалов, содержащих

Y , брали в качестве осадителя KOH , а также проводили твердофазный синтез систем $\text{K}_x\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{9-y}$, $x \leq 0,1$. Температура перехода синтезированных соединений около 80 K .

Методом твердофазного синтеза из нитратов получены соединения BiCaSrCuO_x ($T_c \approx 60\text{ K}$), $\text{BiCaSrCu}_2\text{O}_x$ ($T_c \approx 80\text{ K}$), $\text{BiCaSrCu}_3\text{O}_x$ ($T_c \approx 60\text{ K}$),

$\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{SrCu}_2\text{O}_x$ ($T_h \approx 120 \text{ K}$, $T_K \approx 80 \text{ K}$). Нитраты разлагали нагревом до 700°C . Спекание проводили при 880°C , 4 ч, окисление на воздухе при $800 - 870^\circ\text{C}$, 1-5 ч с охлаждением со скоростью $50^\circ\text{C}/\text{ч}$. Данные рентгеноструктурного анализа синтезированных структур согласуются с [3, 4]. Оптимальная по количеству сверхпроводящей фазы температура окисления составляет приблизительно 850°C .

Для получения соединений $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ использовали оксид таллия и нитраты остальных элементов. Нитраты разлагали нагревом до 700°C с последующим спеканием при 920°C , 3 ч. После добавки Tl_2O_3 смесь прессовали и спекали 3 мин при $900 - 960^\circ\text{C}$ в токе кислорода. Оптимальная температура окисления $920 - 940^\circ\text{C}$. Температура перехода около 100 K . Методом твердофазного синтеза получены соединения $\text{Ga}_2\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$, $\text{In}_2\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$, которые не проявляют сверхпроводящих свойств выше температуры жидкого азота.

Одним из известных эффективных методов создания ВТСП высокой плотности является получение тройного сплава и его последующее окисление [5]. Соединения YCu , BaCu выплавляли из кусочков иттрия и бария, порошка меди. Образцы плавил в токе аргона без применения специальных способов герметизации. Опыты показали, что оптимальная температура получения фазы YCu около 900°C , а BaCu около 620°C . Однофазные образцы получены в виде лент ($0,2 - 1 \text{ мм}$) и цилиндров ($\sigma 10 \text{ мм}$). Шлак практически не образуется. Взаимодействие ленты YCu с расплавом BaCu изучали в диапазоне $600 - 900^\circ\text{C}$. При температурах $600 - 800^\circ\text{C}$ расплав намораживается на ленту. Выше 900°C лента плавится с образованием двух несмешивающихся расплавов.

Литература

1. Грабой И.Э., Кауль А.Р., Метлин Ю.Т. Химия и технология высокотемпературных сверхпроводников. /М. ВИНИТИ, 1988, 144 с.
2. Erbil A., Wright A.C., Bound E.P. Evidence for possible stable superconductivity at 500 K // Phys.Rev.B - Solid State. 1988. Vol.37. P.555.
3. Adachi S., Inoue O., Kawashima S. Superconducting Properties in a Bi-Sr-Ca-Cu-O System // Jap.J.Appl.Phys. 1988. Vol.27. P.L344.
4. Kijima T., Tanaka J., Bando Y. et al. Identification of a High-Tc Superconducting Phase in the Bi-Ca-Sr-Cu-O System // Jap.J.Appl.Phys. 1988. Vol.27. P.L369.
5. Matsuzuki K., Inoue A., Kimura H., Masumoto T. High-Tc superconductor prepared by oxidation of a melt-spun $\text{Eu}_4\text{Ba}_2\text{Cu}_3$ alloy ribbon // Jap.J.Appl.Phys. Pt.2. 1987. Vol.26. P.L1610.