

05

## Получение методом одноосного прессования в жидкой среде и физические свойства висмутовой ВТСП керамики с высокой степенью текстуры

© М.И. Петров, Д.А. Балаев, И.Л. Белозерова, А.Д. Васильев,  
Д.М. Гохфельд, О.Н. Мартянов, С.И. Попков, К.А. Шайхутдинов

Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН, Красноярск  
Сибирский государственный аэрокосмический университет  
им. Решетнева, Красноярск  
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск  
E-mail: smp@iph.krasn.ru

Поступило в Редакцию 12 февраля 2007 г.

Описан новый способ приготовления текстурированной керамики состава  $\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_{1.9}\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ , использующий в качестве основы висмутовую керамику низкой плотности с последующим одноосным прессованием в жидкой среде. Анализ рентгеноструктурных данных и результаты сканирующей электронной микроскопии показали высокую степень текстуры в ВТСП, полученных данным методом. Магнитные измерения показали анизотропию магнитного момента полученного материала в направлении поля  $H$  параллельно и перпендикулярно оси одноосного прессования. Текстурированная керамика демонстрирует высокие значения диамагнитного отклика в направлении  $H \parallel c$ -оси кристаллитов, что делает полученный материал перспективным для практического применения.

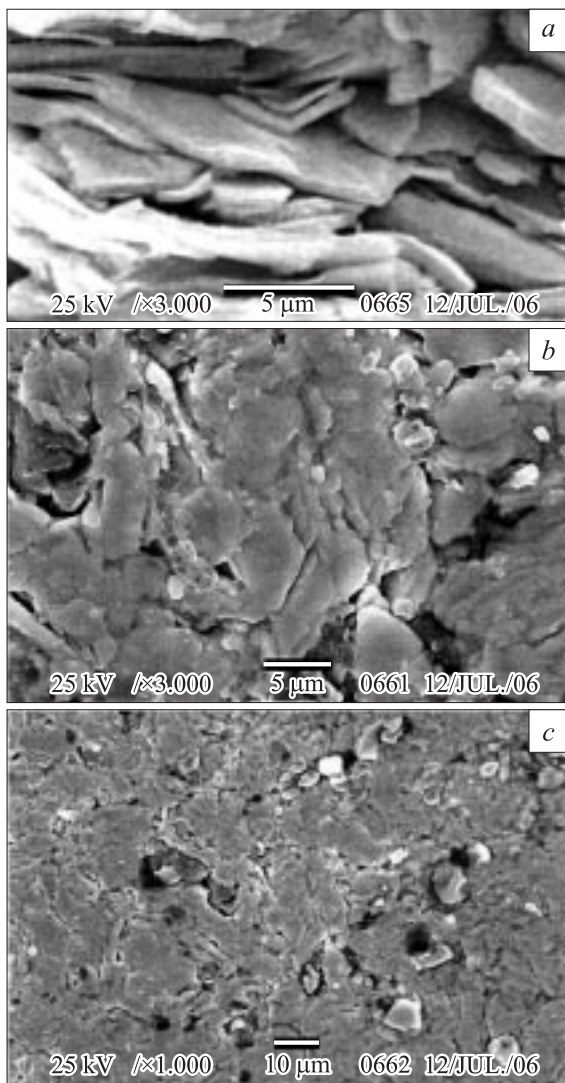
PACS: 74.62.Bf, 74.72.Hs, 75.60.Ej

В настоящее время известен ряд методик для приготовления текстурированных ВТСП керамик [1–6]. Для создания текстуры путем механических деформаций часто используется так называемый метод „спекания–ковки“ (sinter-forged method) [1–3]. В данном методе на первом этапе синтезируется материал исходного химического состава, затем он прессуется (подвергается одноосному сжатию). На втором этапе промежуточные изделия помещаются в серебряную фольгу и дополнительно подвергаются одноосному сжатию при высокой температуре

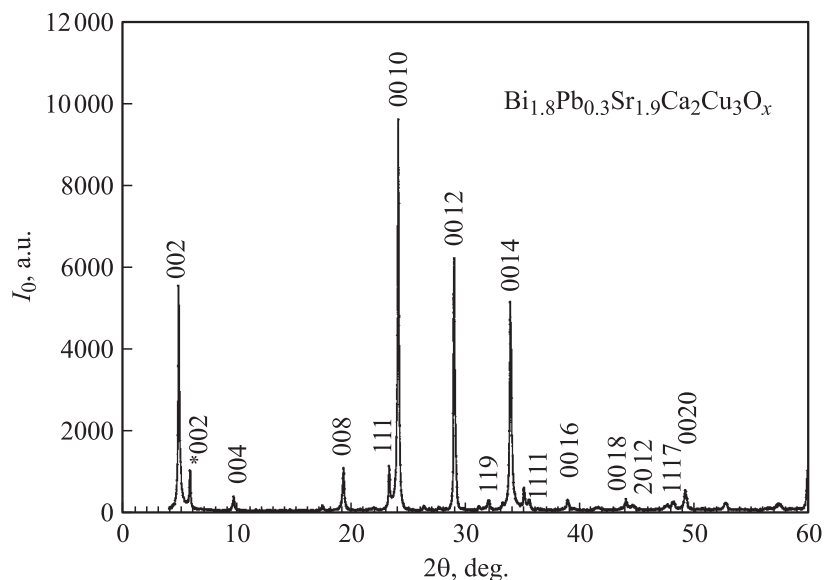
830–860°C с заданной скоростью сжатия в течение длительного времени (сотни часов). Если на втором этапе материал не подвергать сжатию при высокой температуре, то степень текстуры получается невысокая, даже при неоднократном повторении цикла прессование–отжиг [6]. Это вызвано тем, что при холодном прессовании высока вероятность разлома кристаллитов, что приводит к их разупорядочению. Как было отмечено в работе [1], гидростатическое давление может увеличить ковкость материала. Однако создание условий гидростатического давления проблематично в описанном выше методе [1]. В данной работе мы получили плотную висмутовую ВТСП керамику, обладающую высокой степенью текстуры, достаточно простым способом, избегая прессования при высокой температуре.

В качестве основы будущего текстурированного материала была использована синтезированная нами пористая керамика  $\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_{1.9}\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  [7,8]. Данный материал содержит микропоры, разделяющие отдельные кристаллиты. Кристаллиты имеют форму пластин толщиной  $\sim 1\ \mu\text{m}$  и линейными размерами от нескольких  $\mu\text{m}$  до нескольких десятков  $\mu\text{m}$ . Пористые образцы плотностью  $1.55\ \text{g/cm}^3$  были взяты в виде таблеток диаметром 30 mm и толщиной 7–12 mm. Эти таблетки были пропитаны этиловым спиртом. Далее таблетки подвергались прессованию в направлении оси симметрии таблетки при давлении до 250 МПа при комнатной температуре. Для выпаривания остатков спирта прессованные таблетки помещались в сушильный шкаф при  $T = 70^\circ\text{C}$  на 5 h. После прессования таблетки значительно уменьшались в размере относительно исходного: толщина 2–3 mm, диаметр 30 mm (диаметр определяется размером прессформы). Далее прессованные таблетки отжигались при  $T = 825\text{--}845^\circ\text{C}$  в течение 50 h. Плотность полученных образцов составила  $\rho = 5.29 \pm 0.01\ \text{g/cm}^3$  (89% от теоретической, теоретическая плотность составляет  $5.95\ \text{g/cm}^3$ ). В результате только одного цикла прессование–отжиг получаются таблетки ВТСП с высокой степенью текстуры и большим диамагнитным откликом.

На рис. 1 представлены микрофотографии текстурированного образца  $\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_{1.9}\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ , полученные сканирующей электронной микроскопией. Снимки сделаны с участка на разломе таблетки в направлении оси прессования текстурированного образца (*a*) и с поверхности плоскости таблетки (*b, c*). Видно, что в разных направлениях образец демонстрирует качественно различную микроструктуру. В направлении



**Рис. 1.** Микрофотографии текстурированного образца  $\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_{1.9}\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ , полученные сканирующей электронной микроскопией с участка на сломе таблетки в направлении оси прессования (a) и с поверхности плоскости таблетки (b, c).



**Рис. 2.** Дебаеграмма текстурированного  $\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_{1.9}\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ .

оси прессования (рис. 1, *a*) пластинки расположены в основном перпендикулярно оси прессования, т. е. параллельно плоскости таблетки. Границы между кристаллитами в данном направлении четкие. Пластинки кристаллитов имеют толщину  $\sim 1 \mu\text{m}$ , т. е. ту же толщину, что и пластинки в исходном пористом ВТСП. Кристаллографическая ось  $c$  кристаллитов направлена перпендикулярно плоскости пластин кристаллитов. Микрофотографии поверхности плоскости таблетки (рис. 1, *b, c*) также подтверждают то, что пластинки кристаллитов лежат в плоскости таблетки, т. е.  $a-b$  плоскости кристаллитов ориентированы параллельно плоскости таблетки. Отметим, что на рис. 1, *b* заметны неоднородности, которые являются областями спайности кристаллитов. Четкие границы ограничивают обычно кластер, включающий в себя несколько спаянных кристаллитов — рис. 1, *c*.

На рис. 2 представлена дебаеграмма полученного текстурированного  $\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_{1.9}\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ . Рефлексы соответствуют в основном структуре Bi2223. Из анализа данных на рис. 2 доля низкотемпературной фазы Bi2212 составляет менее 5%, подобно исходной пористой керамике [7].

Известно, что в поликристалле отношение интенсивностей рефлексов  $\Sigma(00l)$  к  $\Sigma(hkl)$  увеличивается с увеличением предпочтительной ориентации  $c$ -оси. Это соотношение может быть использовано для определения степени текстуры [9,4,5]. Для количественного анализа выбраны рефлексы  $Vi\ 2223$  (002), (004), (008), (0010), (0014), (0016), (0020) и (115), (119), (1115), (1117) и (1119). Степень текстуры  $P$  определена следующим образом [9,4,5]:

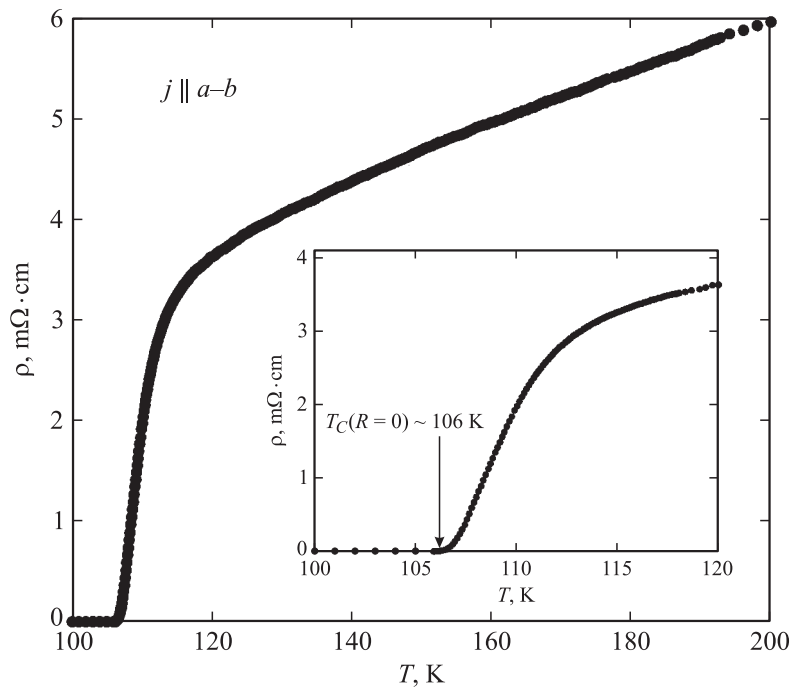
$$P = \Sigma I(00l) / [\Sigma I(hkl)],$$

где  $I(hkl)$  — интенсивность  $(hkl)$  рефлексов,  $\Sigma I(hkl)$  указывает суммирование интенсивности всех выбранных пиков и  $\Sigma I(00l)$  — сумма интенсивностей рефлексов (00l)-типов. Оказалось, что для полученной текстурированной керамики степень текстуры  $P = 0.97 \pm 0.01$ . Такие высокие значения  $P$  (максимальное значение  $P$  составляет 1) характерны для керамик с высокой степенью текстуры [4,5].

На рис. 3 приведена температурная зависимость удельного электросопротивления  $\rho(T)$  текстурированного ВТСП  $Vi_{1.8}Pb_{0.3}Sr_{1.9}Ca_2Cu_3O_x$ . Транспортный ток задавался в направлении плоскостей  $a-b$  кристаллитов. Температура начала перехода в сверхпроводящее состояние составляет  $\sim 113$  К. Температура, при которой сопротивление образца становится равным нулю, составляет  $\approx 106$  К (см. вставку к рис. 3). Зависимость  $\rho(T)$  выше  $T_C$  имеет металлический ход.

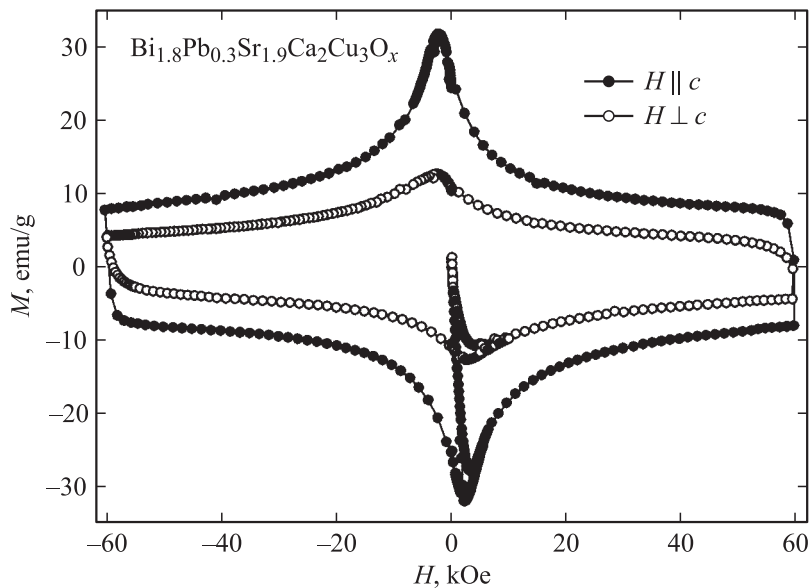
На рис. 4 приведены результаты измерений петель гистерезиса намагниченности  $M(H)$  образцов текстурированного ВТСП. Образец для измерений был выпилен из таблетки в форме куба размерами  $\sim 1.6 \times 1.6 \times 1.6$  мм. Одна из граней куба совпадала с плоскостью таблетки. Измерения проводились при 2 вариантах ориентации магнитного поля  $H$  по отношению к преимущественному направлению кристаллитов в образце:  $H \parallel c$  и  $H \perp c$ . Полученный текстурированный материал обладает анизотропией магнитных свойств: диамагнитный отклик в направлении  $H \parallel c$  в 2.6 раза больше, чем в направлении  $H \perp c$ , и в два раза больше, чем для „реперного“ поликристалла висмутовой керамики того же состава.

Таким образом, по данным электронной микроскопии и рентгеноструктурного анализа полученный материал обладает текстурой, в которой пластинчатые кристаллиты ориентированы  $a-b$  плоскостями в плоскости, параллельной поверхности таблетки. По мнению авторов, два фактора способствуют получению текстуры в данном методе: 1) использование пористой керамики низкой плотности в качестве



**Рис. 3.** Температурная зависимость удельного электросопротивления  $\rho(T)$  текстурированного ВТСП  $\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_{1.9}\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ . На вставке детально показана  $\rho(T)$  в районе сверхпроводящего перехода.

основы будущего материала и 2) пропитывание высокопористого прекурсора жидкостью. Использованный авторами этиловый спирт легко проникает в поры, поскольку при такой плотности (26% от теоретической) практически все поры — открытые. Присутствие жидкости с учетом ее практической несжимаемости создает для кристаллитов условия, аналогичные гидростатическому давлению. Это способствует равномерному компактированию кристаллитов по всей глубине таблетки. Кроме этого, наличие большого количества пор дает степень свободы для разворота пластинчатых кристаллитов так, чтобы их плоскости становились параллельными плоскости таблетки, при этом, по мнению авторов, уменьшается вероятность слома кристаллитов.



**Рис. 4.** Петли гистерезиса намагниченности  $M(H)$  текстурированного ВТСП  $\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_{1.9}\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  при различных ориентациях внешнего поля  $H$  и кристаллографических осей кристаллитов в керамике при  $T = 4.2$  К.

Из величины диамагнитного отклика и характерного размера кристаллитов в различных направлениях можно оценить величину плотности внутригранульного критического тока в  $a-b$  плоскости  $J_C^{a-b}$  и вдоль  $c$ -оси  $J_C^c$ . Модель Бина для однородного сверхпроводника предсказывает, что анизотропия внутригранульного критического тока  $J_C^{a-b}/J_C^c$  будет такой же, как и анизотропия диамагнитного отклика. Однако известно, что для висмутового сверхпроводника структуры 2223 такой параметр достигает величины 50 и более [10]. Для объяснения наблюдаемого несоответствия (см. рис. 4) необходимо учесть ориентацию и размеры гранул. Простой способ такого учета это использование в модели Бина среднего размера гранул вместо размера образца [11], т.е.  $J_C = 30\Delta M(0)/d$ , где  $J_C$  — плотность критического тока кристаллитов в плоскости, перпендикулярной направлению поля в  $\text{A}/\text{cm}^2$ ;  $\Delta M(0)$  — ширина петли намагниченности в нулевом поле в  $\text{emu}/\text{cm}^3$ ;  $d$  — средний размер кристаллитов в направлении, параллельном вектору

внешнего поля, в см. Пропорциональность критического тока отношению  $\Delta M(0)/d$  следует и из модели намагничивания гранулярного сверхпроводника, учитывающей распределение гранул по размерам [12].

По данным электронной микроскопии (рис. 1, *a*), толщина кристаллитов в направлении *c*-оси составляет  $d \sim 1 \mu\text{m}$ , тогда внутригранулярная плотность тока в *ab*-плоскости составляет  $J_C^{ab} \sim 9 \cdot 10^7 \text{ A/cm}^2$ . Такая величина, возможно, несколько завышена ввиду упрощенного подхода [11]. Для того чтобы получить значение критического тока вдоль *c*-оси, необходимо знать характерный размер кристаллитов в *ab*-плоскости. Из рис. 1, *b, c* мы оцениваем линейный размер пластинчатых кристаллитов, разделенных четкими границами,  $d \sim 20 \div 30 \mu\text{m}$ . Используя такое значение *d*, получим для внутригранулярного критического тока вдоль *c*-оси  $J_C^c \sim 1.3 \div 1.9 \cdot 10^6 \text{ A/cm}^2$ . Параметр анизотропии, определяемый как  $J_C^{a-b}/J_C^c$ , будет достигать значения  $\sim 50 \div 70$ , в согласии с известными данными [10]. Приведенные оценки подтверждают, что полученный материал обладает высокой степенью текстуры.

Таким образом, разработан технологический простой метод получения текстурированных ВТСП на основе висмута, основанный на одноосном прессовании в жидкой среде высокопористого прекурсора. Описанный метод позволяет получать материалы с высокой степенью текстуры и большими значениями диамагнитного отклика в направлении  $H \parallel c$ -оси кристаллитов, что делает полученный материал перспективным для применения в сверхпроводящих подвесах, подшипниках и левитационных устройствах.

Работа выполнена в рамках программы РАН „Квантовая макрофизика“, комплексного интеграционного проекта СО РАН № 3.4, лаврентьевского конкурса молодежных проектов СО РАН (проект № 52), также частично поддержана грантом Президента РФ для государственной поддержки молодых ученых МК-7414.2006.02, Фондом содействия отечественной науке.

## Список литературы

- [1] *Desgardin G., Monot I., Raveau B.* // *Supercond. Sci. Technol.* 1999. V. 12. P. R115–R133.
- [2] *Chen N., Biondo A.C., Dorris S.E.* et al. // *Supercond. Sci. Technol.* 1993. V. 6. P. 674–677.



- [3] *Guilmeau E., Chateigner D., Noudem J.G.* // *Supercond. Sci. Technol.* 2002. V. 15. P. 1436–1444.
- [4] *Zhengping X., Lian Zh.* // *Supercond. Sci. Technol.* 1994. V. 7. P. 908–912.
- [5] *Li S., Bredehöft M., Gao W.* // *Supercond. Sci. Technol.* 1998. V. 11. P. 1011–1016.
- [6] *Wellhofer F., Gough C.E., O'Connor D.A.* et al. // *Supercond. Sci. Technol.* 1990. V. 3. P. 611–615.
- [7] *Петров М.И., Тетюева Т.Н., Квеглиц Л.И.* и др. // *Письма в ЖТФ.* 2003. Т. 29. N 23. С. 40–45.
- [8] *Петров М.И., Балаев Д.А., Шайхутдинов К.А., Попков С.И., Тетюева Т.Н., Овчинников С.Г.* Способ получения пористой высокотемпературной сверхпроводящей керамики на основе висмута / Патент РФ, RU2261233.
- [9] *Lotgering F.K.* // *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1959. V. 9. P. 113–119.
- [10] *Grasso G., Cimberle M.R., Guasconi P.* et al. // *Supercond. Sci. Technol.* 1999. V. 12. P. 1108–1111.
- [11] *Chen D.-X., Gross R.W., Sanchez A.* // *Cryogenics.* V. 33. N 7. P. 695–702.
- [12] *Вальков В.В., Хрусталева Б.П.* // *ЖЭТФ.* 1995. Т. 107 (4). С. 1221–1231.