

НЕОДНОРОДНОСТЬ Bi -СОДЕРЖАЩЕГО ВТСП-МАТЕРИАЛА, ПОЛУЧАЕМОГО ПЛАВЛЕНИЕМ

© Ю.Г.Носов, В.Н.Осипов, В.Н.Гурин, А.А.Нечитайлов,
А.П.Нечитайлов, И.М.Козловская, С.П.Никаноров

Физико-технический институт им. А.Ф.Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия
(Поступила в Редакцию 10 июля 1996 г.)

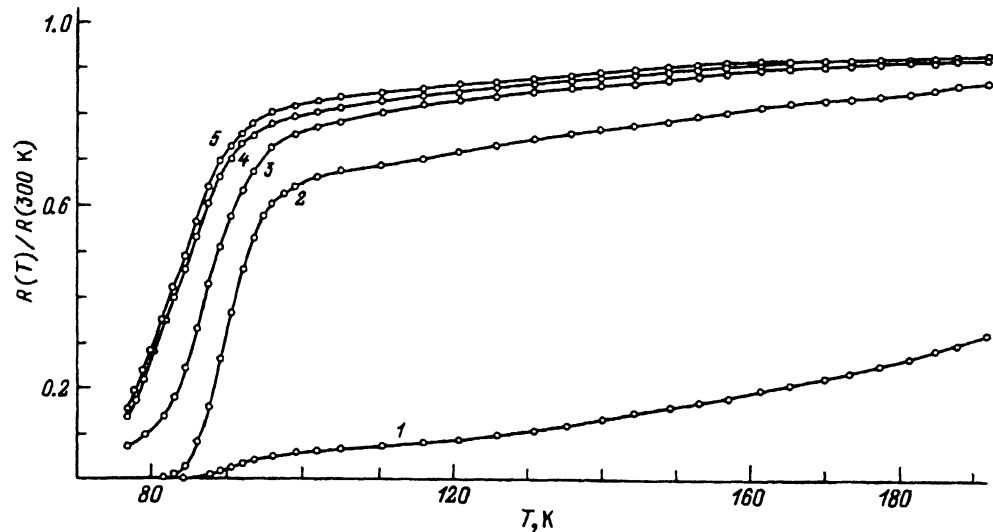
Исследуется неоднородность закристаллизованного слитка Bi -содержащего ВТСП материала с исходным соотношением компонентов 2212. Найдено закономерное изменение химического состава и электрических характеристик образцов, соответствующих различной глубине в слитке.

В последнее время уделяется большое внимание получению непосредственно из расплава сверхпроводящих материалов с высокими плотностями тока. Настоящая работа посвящена изучению физико-химических особенностей расплавных технологий при получении Bi -содержащих ВТСП-материалов, и, в частности, состава 2212.

ВТСП-материал получен аналогично [1] путем медленного охлаждения расплава смеси окислов, взятых в соотношении, соответствующем химической формуле $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{y+\delta}$. В качестве исходных компонентов использовали Bi_2O_3 , SrCO_3 , CaCO_3 и CuO , заданную смесь которых отжигали на воздухе при 720, 750, 770 и 790°С с перетираем промежуточных продуктов. Подготовленную таким образом загрузку весом 140 г расплавляли на воздухе в неподвижном алуновом тигле. Выдержка при температуре 1000°С составляла 10 ч. Далее расплав охлаждали со скоростью 5°/ч до 810°С. В результате плавки получен поликристаллический слиток высотой 20 мм, размеры кристаллитов в котором составляли 0.03–0.04 мм. Слиток разрезали на пластины толщиной 3 мм параллельно свободной поверхности застывшего расплава. Последней технологической операцией был отжиг пластин на воздухе при 840°С в течение 70 ч.

Для пяти последовательно расположенных пластин четырехточечным методом определяли зависимость электрического сопротивления R от температуры T в интервале 77–293 К. Для них же проводили химический анализ. Содержание металлокомпонентов определяли комплексометрическим методом, а присутствие слабосвязанного кислорода (O_w) — волюмометрически методом [2].

Полученные кривые $R(T)$ имели различный вид для пластин, вырезанных с различной глубины (см. рисунок). Верхние пластины 1, 2 обнаруживали полный сверхпроводящий переход при 82–85 К. Для более



Зависимость электрического сопротивления от температуры для пяти последовательно расположенных пластин.

Цифры у кривых указывают порядок расположения пластин, 1 — пластина, ближайшая к поверхности застывшего расплава.

глубоких пластин 3, 4, 5 характерно наличие остаточного сопротивления при 77 К, причем величина этого сопротивления тем больше, чем с большей глубины вырезана пластина.

Химический анализ показал, что соотношение между металлокомпонентами в пластине существенно зависит от глубины ее расположения (см. таблицу). Например, содержание Bi, наиболее тяжелого элемента, растет при переходе к более глубоким пластинам, тогда как содержание Ca и Sr, легких элементов, падает. В таблице приводятся также рассчитанные по результатам химического анализа атомные соотношения между компонентами Bi, Sr, Ca, Cu, Al при нормировке меди на 2. Видно, что содержание Bi для пластин 1, 3, 5 превышает стехиометрическое значение 2 на величину Δ , равную 0.13, 0.23, 0.57 соответственно. Этот результат объясняет следующее из кривых $R(T)$ ослабление и даже исчезновение эффекта сверхпроводимости для глубоких пластин (см. рисунок), так как известно [3,4], что полный сверхпроводящий переход в соединении 2212 может наблюдаться только тогда, когда величина Δ для Bi не превышает значения 0.15–0.20.

Результаты химического анализа для пластин, вырезанных из различных по глубине областей слитка

Номер пластины	Результаты анализа, wt. %					Атомное соотношение между компонентами Bi:Sr:Ca:Cu:Al
	Bi	Sr	Ca	Cu	Al (примесь)	
1	42.4	17.8	4.3	12.1	0.7	2.13:2.13:1.13:2:0.27
3	44.0	16.9	4.0	12.0	0.7	2.23:2.04:1.06:2:0.27
5	46.9	15.6	3.8	11.1	1.0	2.57:2.04:1.08:2:0.42

Определение O_w показало, что в неотожженных пластинах его количество меньше точности (0.01 wt %) используемой методики. После отжига содержание O_w возрастает во всех пластинах до примерно одинаковой величины 0.2–0.3 wt%. Это обеспечивает появление сверхпроводящего перехода в отоженных пластинах, содержащих катионы в соотношении, близком к стехиометрическому.

Таким образом, найденные выше различия в поведении кривых $R(T)$ для различных пластин связаны с химической неоднородностью закристаллизованного материала по глубине слитка. Одним из путей достижения большей однородности может явиться перемешивание расплава в процессе выдержки и охлаждения вплоть до затвердевания.

Список литературы

- [1] Т.Б. Жукова, Л.С. Парфеньева, В.В. Попов, Б.Т. Мелех, И.А. Смирнов, Х.М. Холмедов. ФТТ **33**, 6, 1762 (1991).
- [2] А.А. Нечитайлов, А.П. Нечитайлов, М.В. Красинькова, В.Н. Гурин. СФХТ **5**, 6, 1109 (1992).
- [3] S.X. Dou, H.K. Liu, A.J. Bourdillon, N.X. Tan, N. Savvides, J.P. Zhou, C.C. Sorrell. Supercond. Sci. Technol. **1**, 2, 78 (1988).
- [4] И.В. Гладышев, С.Н. Гордеев, И.С. Дубенко, А.Ю. Мартынкин, В.А. Мурашов, Ю.В. Титов, Ю.В. Трофимов. Тез. докл. III Всесоюз. совещ. по ВТСП. Харьков (1991). Т. 4. Ч. 2. С. 17.