

03;05;12

Фазовый состав и свойства сверхпроводящей керамики на основе прекурсоров $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$, полученных закалкой расплава на солнечной печи

© Д.Д. Гуламова,¹ Д.Е. Ускенбаев,¹ Ж. Фантоzzi,² Дж.Г. Чигвинадзе,³ О.В. Маградзе³

¹ Научно-производственное объединение „Физика–Солнце“, Институт материаловедения АН Узбекистана, 700084 Ташкент, Узбекистан
e-mail: gulamova@uzsci.net

² Institut National des Sciences Appliquees (INSA), GEMPPM, Лион, Франция
e-mail: gilbert.fantozzi@insa-lyon.fr

³ Институт физики им. Э. Андроникашвили, 0177 Тбилиси, Грузия
e-mail: jaba@iphac.ge

(Поступило в Редакцию 27 августа 2007 г. В окончательной редакции 7 мая 2008 г.)

Изучено образование сверхпроводящей керамики на основе прекурсоров номинального состава $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$, синтезированных в солнечной печи методом сверхбыстрой закалки расплава.

Фазовый состав образцов исследован по данным микроструктурного и рентгеновского анализов: одновременно определены температурные зависимости электрического сопротивления и магнитной восприимчивости.

Исследовано влияние состава и кристаллической структуры подложек на текстуру системы Bi-Sr-Ca-Cu-O ; отмечены заметная роль типа закалки расплава и незначительная роль типа подложек.

PACS: 74.70.vb, 71, 68.37.yz, 81.16.Be

Введение

Одним из основных факторов, определяющих возможность повышения критического тока высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП), является сильно текстурированная структура материала [1,2]. Расплавные технологии имеют существенное преимущество перед твердофазными, так как различные способы направляющего отвода тепла и градиент внешних термических параметров позволяют добиться более высокой степени ориентации зерен и тем самым надеяться на получение высоких токовых характеристик. Проблемы этих методов заключаются в сложности поддержания высокого температурного градиента и плоского фронта кристаллизации при очень малой скорости охлаждения (порядка 1–5 grad/h), так как самые незначительные отклонения в параметрах процесса приводят к появлению дендритной структуры [3].

Положительным дополнением к расплавным технологиям является закалка расплава. Ее влияние на свойства керамического сверхпроводника системы Bi-Sr-Ca-Cu-O (BSCCO) было исследовано еще в 1988 г. Н.И. Маеда [4] и почти одновременно Чу [5]. Показано, что быстрая закалка существенно влияет на магнитные [6] и вольт-амперные характеристики сверхпроводящей керамики системы Bi-Sr-Ca-Cu-O [7]. Использование охлаждения в жидком азоте и жидком кислороде [8], криохимическая технология [2,9,10], а также сверхбыстрая закалка расплава [8,12–14] были связаны с получением прекурсоров в аморфном и

стекло-кристаллическом состояниях, преимущество которых заключается в возможности контроля размеров кристаллитов при кристаллизации, повышенной плотности, более высокой реактивной способности, ином характере фазообразования и взаимодействия между кристаллическими фазами по сравнению с реакциями в твердой фазе.

Техника сверхбыстрого охлаждения расплава предусматривает использование различных устройств и приспособлений для отвода тепла [8,15]. Во всех методах охлаждения сопровождается механическим воздействием на расплав с целью получения частиц малой толщины. При этом механическое воздействие создает напряжения в материале, влияет на формирование микроструктуры при кристаллизации и устойчивость фаз при анизотропном росте зерен. Концентрация напряжений в местах контакта зерен в направлении наибольшего расширения может влиять на устойчивость фаз, провоцировать их распад.

Авторы [8,13], исследуя кинетику образования BSCCO состава 2223, установили оптимальное время термообработки и показали, что его превышение приводит к деградации 2223-фазы при определенном размере зерна. Подтверждающим примером распада за счет такого механизма может служить титанат алюминия, характеризуемый сильной анизотропией термического расширения [16].

Сильная зависимость свойств BSCCO от технологии синтеза заставляет исследовать все факторы, сопровождающие этапы получения расплава и его обработки.

Применение в качестве источника нагрева концентрированного солнечного излучения оправдано с точки зрения высокой чистоты процесса, очень малой инерционности и возможности быстрой регулировки температурного режима в зоне реакции, создания высокого температурного градиента за счет плавления на водоохлаждаемой подложке (при этом исключается внесение примесей от тигля), а также непрерывности процесса за счет подачи в зону реакции определенного количества шихты с заданной скоростью и последующей закалки расплава.

Солнечное излучение как источник нагрева, исключает внесение примесей со стороны деталей оборудования и нагревательных устройств. Кроме того, синтез в расплаве под воздействием концентрированного солнечного излучения связан с прохождением процесса в среде ионизированных газов воздуха и озона. Как показали исследования [17], проведение процесса термообработки в среде озона и в среде N_2O при повышенном парциальном давлении приводило к возрастанию критической температуры перехода в сверхпроводящее состояние T_c BSCCO 2212 до 100 K, что превышало результаты для материала, полученного в обычных условиях на 20°C.

Очевидно, определенная газовая среда и оптимальное парциальное давление кислорода оказывают существенное влияние на степень окисления катионов, в частности меди, что непосредственно связано с изменением отношения $\text{Cu(II)}/\text{Cu(I)}$ [8], и соответственно критических параметров целевой сверхпроводящей керамики. При этом концентрированный лучистый поток может влиять на состояние валентных электронов как электромагнитное излучение в диапазоне длин волн 0.28–2.0 μm с энергией 2.4–0.7 eV [18], т.е. в диапазоне, в который входят первые ионизационные потенциалы Bi, Pb, Sr, Ca, Cu [19]. При коэффициенте концентрации прямого солнечного излучения, примерно равном 5000 (данные приводятся для солнечной печи мощностью 1000 kW в Паркенте (Узбекистан) и зависят в основном от состояния зеркал), лучистый поток будет оказывать воздействие на энергетическое состояние катионов, что может привести к изменению их валентного состояния.

Предположительно сочетание указанных факторов (озона и возбужденного состояния валентных электронов) может стабилизировать высоковалентные состояния катионов и привести к указанным выше положительным эффектам. С другой стороны, направленный отвод тепла и направленное механическое воздействие на расплав в процессе его закалки представляются факторами, способными привести к формированию текстуры при кристаллизации прекурсоров.

Экспериментальная часть и результаты

В настоящей работе исследовано влияние скорости закалки расплава, полученного под воздействием концентрированного солнечного излучения и последующей термообработки прекурсоров номинального состава

$\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ на кинетику формирования сверхпроводящих фаз составов 2212 и 2223. Определены температурные зависимости электрического сопротивления и магнитной восприимчивости. С целью получения текстурированной керамики исследовано влияние состава и кристаллической структуры подложки.

Исходными веществами служили Bi_2O_3 , PbO , SrCO_3 , CaO , CuO . Перемешивание оксидов в заданном соотношении осуществлялось в спирте. Смесь порошков прессовалась в балочки размером $2 \times 10 \times 80 \text{ mm}$ и подавалась в зону нагрева со скоростью 40–50 mm/min.

Плавление проводилось под воздействием концентрированного лучистого потока плотностью не более 400 W/cm^2 , создаваемого Солнцем или имитаторами „УРАН“, оснащенными ксеноновыми лампами мощностью 10 kW. Закалка расплава осуществлялась в воде, жидком азоте и путем распыления.

Образцы, закаленные в воде и жидком азоте, представляли собой кусочки неправильной формы размером до 10–12 mm. (Q — „quenching“ материал). Полученные распылением частицы имели форму пластинок толщиной не более 0.3 mm или игл длиной до 15 mm, $\varnothing \approx 0.1\text{--}0.8 \text{ mm}$ (RQ — „rapid quenching“ материал).

Фазовый состав Q -прекурсоров до термообработки представлен смесью аморфной и кристаллической фаз. Прекурсоры-пластинки (RQ) были частично закристаллизованы, иглы — полностью аморфны. Их рентгенограммы приведены на рис. 1.

Критическая температура перехода в сверхпроводящее состояние T_c определялась одновременным из-

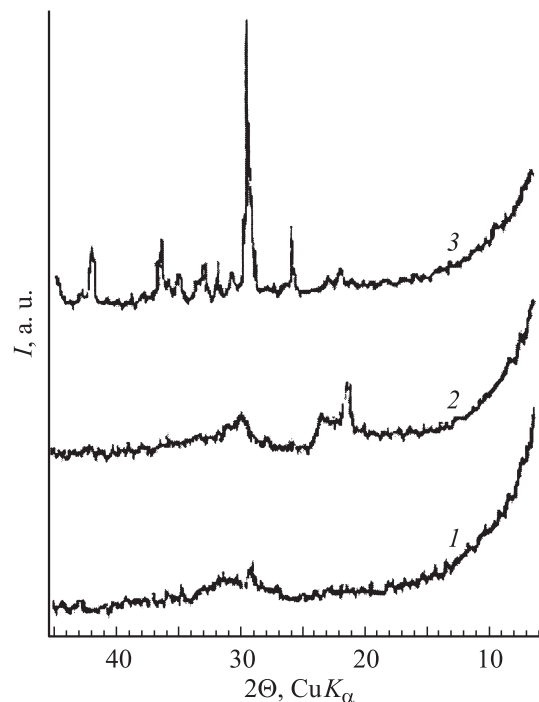


Рис. 1. Результаты рентгеновского анализа Q и RQ -прекурсоров номинального состава $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$, полученных закалкой расплава. (1 — иглы, 2 — пластинки, 3 — кусок) ($\text{CuK}\alpha$ -излучение, Ni-фильтр).

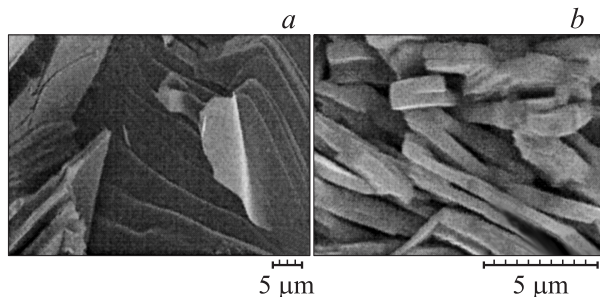


Рис. 2. Микроструктура прекурсоров номинального состава $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}$ полученных сверхбыстрой закалкой расплава (RQ) и термообработанных при 845°C в течение 25 h: пластинки (a) и иглы (b).

мерением температурной зависимости электросопротивления четырехконтактным методом и температурной зависимости магнитной восприимчивости взаимноиндукционным методом.

Перед термообработкой образцы-прекурсоры растирались в порошок и изготовливались таблетки $\varnothing = 15 \text{ mm}$, толщиной 1.5 mm . Отжиг осуществлялся в непрерывном режиме в температурном диапазоне $(840-855) \pm 5^\circ\text{C}$.

Во всех образцах фаза 2212 кристаллизовалась после 5–8 h термообработки.

В Q -образцах после 120 h отжига установлена смесь фаз 2212 и 2223. Их микроструктура представлена пластинчатыми зёрнами размером $100-120 \mu\text{m}$ (рис. 2, a).

При измерении критической температуры таких образцов проявлялись два эффекта, определяющие температуру перехода фазы 2212 $T_c = 96 \text{ K}$ и фазы 2223 $T_c = 107 \text{ K}$ (рис. 3).

Лучшие результаты получены для керамики на основе RQ -прекурсоров. Их микроструктура после рекристаллизации представлена мелкими игольчатыми зёрнами размером $3-5 \mu\text{m}$ (рис. 2, b). Образование $\approx 90\%$ -ной 2223-фазы установлено после 60 h термообработки при $(845-850) \pm 5^\circ\text{C}$, что значительно быстрее, чем при синтезе в твердой фазе. Такое ускорение реакции образования 2223-фазы можно объяснить исходным метастабильным столкновением прекурсоров, определяющим высокую реакцию способность. Эта керамика имела критическую температуру $T_c = 107 \text{ K}$ перехода из нормального в сверхпроводящее состояние, измеренную одновременно обоими методами: по электросопротивлению (рис. 3) и по магнитной восприимчивости (рис. 4).

Интенсивность реакции образования 2223-фазы отмечена после постадийного прессования образцов. Установлено, что превышение оптимального количества механических циклов при постадийном прессовании и последующая термообработка приводили к деградации 2223-фазы, что согласуется с данными [8].

Анализ рентгенограмм керамики на основе RQ -прекурсоров и сравнение с данными картотеки ASTM, а также известными результатами синтеза 2223-фазы методом твердофазных реакций свидетельствовали о текстуре вдоль кристаллографического направления „001“.

Сравнение рентгенограмм образцов керамики и рекристаллизованных прекурсоров (840°C , 10 h), не подвергнутых каким-либо механическим воздействиям, показало аналогичную интенсивность рефлексов. Это свидетельствует о том, что текстура была „предрешена“ уже на этапе закали расплава, и последующие операции керамического передела и отжига не смогли изменить характера формирования кристаллической структуры при термообработке, т.е. высказанное выше предположение о влиянии условий получения прекурсоров получило подтверждение.

Предполагалось, что на усиление текстурирования тонких слоев 2223-фазы может повлиять орторомбическая кристаллическая структура подложки. Для выявления эффекта влияния типа кристаллической структуры подложки на поверхность поликристаллических плавленых массивных образцов составов Al_2TiO_5 (орторомбическая кристаллическая структура), ZrO_2 (куби-

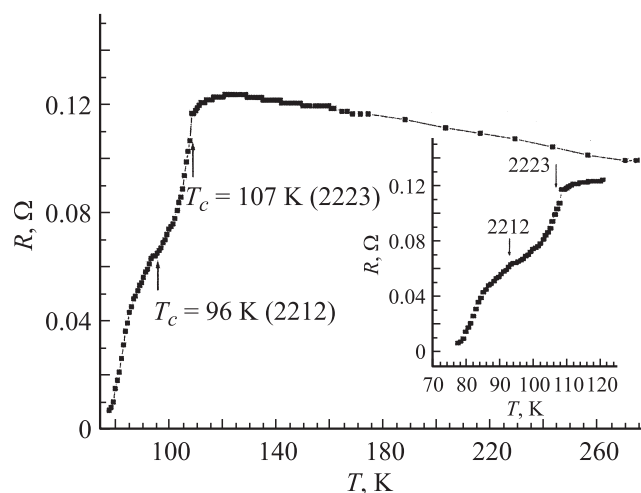


Рис. 3. Зависимость электросопротивления от температуры образца номинального состава $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10-\sigma}$ на основе RQ -прекурсоров.

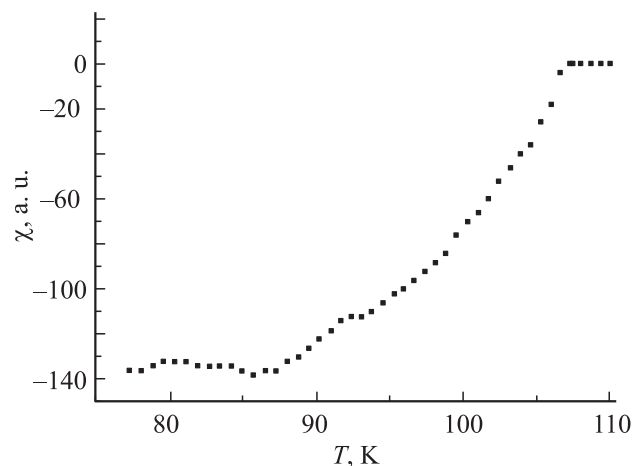


Рис. 4. Зависимость магнитной восприимчивости от температуры образца номинального состава $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10-\sigma}$ на основе RQ прекурсоров.

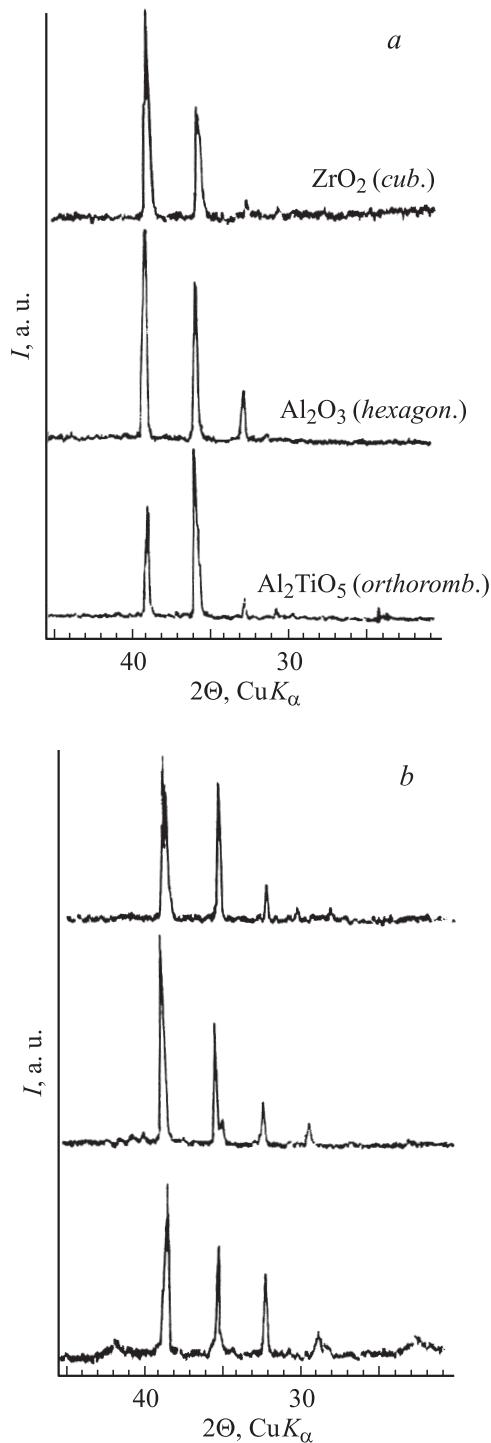


Рис. 5. Результаты рентгеновского анализа покрытий из BSCCO прекурсоров номинального состава $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ после термообработки (60 h, 850°C) на подложках различного состава: 1 — $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, 2 — $\beta\text{-Al}_2\text{TiO}_5$, 3 — ZrO_2 (cub). *a* — исходное состояние прекурсора — аморфное, *b* — рекристаллизованное при 840°C , 20 h.

ческая), Al_2O_3 (гексагональная) нанесли тонкие слои толщиной около 0.3–0.4 мкм порошка прекурсора сверхпроводника как в аморфном, так и в рекристаллизо-

ванном состоянии. Нанесенные покрытия отжигались в течение 60 h при 850°C .

Независимо от исходного состояния ВТСП прекурсора на всех подложках были получены почти идентичные результаты. Кристаллическая фаза имела сильно выраженную текстуру для одних и тех же межплоскостных расстояний. Определить точно фазовый состав по рентгенограмме было затруднительно из-за отсутствия большинства рефлексов. Поскольку некоторые значения „d“ для фаз 2212 и 2223 близки, индентификация в предположении фазы 2223 определяло текстуру вдоль направлений (0013); (1111); (0016) [20,21], а в предположении фазы 2212 — вдоль (020); (119); (213) [22] (рис. 5).

Результаты рентгеновского анализа, полученные для керамической таблетки и тонких слоев на подложках существенно различаются. В случае кристаллизации на подложках реализуется сильная текстура, но тип кристаллической решетки и состав подложки оказывают незначительное влияние на текстуру ВТСП материала. Этот факт свидетельствует о подавляющем влиянии свойств прекурсора и формировании устойчивого типа структуры (или ближнего порядка) в процессе синтеза и закалки. В то же время существенное различие между текстурой закристаллизованного покрытия и массивного образца-таблетки указывает на связь условий кристаллизации с формированием микроструктуры, что характерно для сильно анизотропных материалов.

Список литературы

- [1] Pachla W., Diduszko R., Preszl A. et al. // Superconduct. Sci. Technol. 2004. Vol. 17. P. 1426–1429.
- [2] Третьяков Ю.Д., Казин П.Е. // Неорг. материалы. 1993. Т. 29. № 12. С. 1571–1581.
- [3] Majewski P. // J. Mater. Res. 2000. Vol. 15. N 4. P. 854–870.
- [4] Maeda H., Tanaka Y., Fukutoma M., Asano T. // Jpn. J. Appl. Phys. 1988. Vol. 27. P. 209.
- [5] Chu C.W., Luo J.S., Michel D., Chevalier J.P. // Phys. Rev. Appl. 1990. Vol. 25. N 3–7. P. 5–9.
- [6] Nedkov S., Ivanov Z., Taslakov M., Kovachev V., Lovechinov V., Kovacheva D., Petrov K. // Materials Lett. 1989. N 4. P. 87–90.
- [7] Vassilev P., Marinova M., Tinchev S. // Bulg. J. Phys. 1989. Vol. 16. N 1. P. 37–41.
- [8] Superconducting Glass-Ceramics in BiSrCaCuO , Fabrication and Its Application / Ed. by Y. Abe. 1997. P. 25–44.
- [9] Badica P., Tagano K., Awaji S., Watanabe K., Kumakura H. // Supercond. Sci. Technol. 2006. Vol. 19. P. 81–99.
- [10] Badica P., Aldica G. // J. Optoelectronics and Advanced Materials. 2003. Vol. 5. N 4. P. 1029–1039.
- [11] Coskun At., Ozelik B., Kiyamac K. // Turk. J. Phys. 2001. Vol. 25. P. 473–479.
- [12] Nassau K., Miller A.E., Georgy E., Siegrist T. // J. Mater. Res. 1989. Vol. 4. N 6. P. 1330.
- [13] Kayed T.S., Calinli N., Aksu E., Koralay H., Gunen A., Ersan I., Akturk S., Cavdar S. // Crist. Res. Technol. 2004. Vol. 39. N 12. P. 1063–1069.
- [14] Бобылев Н.Б., Романов Н.П., Любимов М.Г. // СФХТ. 1990. Т. 3. № 4. С. 717–724.

- [15] Быстрозакаленные металлы и сплавы / Под ред. С.Штиба, Г. Варлимонта. М.: Металлургия, 1989. С. 12–19.
- [16] *Hamano K.* // Aluminium Titanate Bases Ceramics, Taykabutsu, 1975. Vol. 27. N 215. P. 510–517.
- [17] *Takeuchi K., Kawasaki M., Yochimoto M.* et al. // Jpn. J. Appl. Phys. 1990. Vol. 29. P. 72.
- [18] *Баум В.А.* Солнечные высокотемпературные печи. М.: ИЛ, 1960. С. 256.
- [19] *Михайлов М.М.* // Неорг. Материалы. 1991. Т. 27. № 11. С. 2365–2368.
- [20] *Tian C.* et al. // Solid State Commun. 1988. N 68. P. 327.
- [21] *Sastry P., Yakhmi J., Iyer R.* // Bull. Mater. Sci. (India) 1991. Vol. 14. P. 223.
- [22] *Segueira A., Rajagopal H., Sastry P., Yakhmi J., Iyer R.* // Phys. C. Superconductivity. 1991. Vol. 173. P. 267.