

05;12

Увеличение диамагнитного отклика в ВТСП $\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_{1.9}\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ и композитах $\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_{1.9}\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x + \text{Ag}$ низкой плотности

© М.И. Петров,¹ Д.А. Балаев,¹ И.Л. Белозерова,² С.И. Попков,¹ А.А. Дубровский,¹
К.А. Шайхутдинов,¹ О.Н. Мартянов³

¹ Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН,
660036 Красноярск, Россия

² Сибирский государственный аэрокосмический университет им. М.Ф. Решетнева,
660014 Красноярск, Россия

³ Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,
660090, Новосибирск, Россия
e-mail: smp@iph.krasn.ru

(Поступило в Редакцию 9 июля 2008 г.)

Синтезированы поликристаллические ВТСП $\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_{1.9}\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ низкой плотности, обладающие микроструктурой пены, и композиты, состоящие из вышеуказанного ВТСП и серебра (20, 25, 30% vol). Исследованы микроструктура, температурные и полевые зависимости намагниченности $M(T)$ и $M(H)$ полученных материалов. Обнаружено, что в пористых ВТСП $\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_{1.9}\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ и композитах $\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_{1.9}\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x + \text{Ag}$ происходит усиление диамагнитного отклика и экранирующих свойств по сравнению с поликристаллическим ВТСП того же состава, приготовленного по стандартной технологии. Наблюдаемый эффект объясняется особенностями проникновения магнитного потока в пористую среду.

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

При практическом использовании поликристаллических ВТСП в качестве сверхпроводящих подшипников и подвесов, магнитных экранов и т.п. необходимо, чтобы сверхпроводник имел высокие значения плотности критического тока внутри кристаллитов, что определяет левитационные свойства материала. Известно, что наилучшими левитационными свойствами обладают ВТСП на основе редких земель [1], однако такая керамика подвержена деградации вследствие процессов гидролиза, и ее использование в условиях термоциклирования ограничено. В этом случае использование ВТСП на основе висмута предпочтительней, поскольку они являются более стабильными и не подвержены процессам гидролиза. Однако левитационные свойства поликристаллических ВТСП на основе висмута существенно ниже, чем у ВТСП на основе редких земель.

Ранее нами было обнаружено, что в ВТСП $\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_{1.9}\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ низкой плотности, обладающем микроструктурой пены [2], происходит усиление диамагнитного отклика и силы пиннинга. В такой материал, содержащий открытые поры, легко проникает жидкий азот, что способствует эффективному отводу тепла при рабочем режиме в объеме образца. Результаты изучения вольт-амперных характеристик и уширения резистивного перехода пористых $\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_{1.9}\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ в магнитном поле приведены в работах [3–4].

Для выяснения влияния степени пористости материала на величину диамагнитного отклика и экранирующих свойств в настоящей работе исследованы структурные и магнитные свойства серии образцов ВТСП $\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_{1.9}\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ с различной физической плотностью и различным объемным содержанием серебра.

Известно, что добавки ультрадисперсного серебра в ВТСП приводят к образованию дополнительных центров пиннинга и, как следствие, увеличению токонесущей способности материала [5–6]. В связи с этим представляется разумным синтезировать композиты из ВТСП низкой плотности и серебра и исследовать их магнитные свойства.

Технология синтеза поликристаллического ВТСП высокой плотности — стандартная керамическая [7]. Образцы низкой плотности синтезировались аналогичным образом, однако был изменен конечный отжиг, что привело к преимущественному росту ВТСП кристаллитов в *ab*-плоскости. Из-за того что в поликристалле кристаллиты ориентированы хаотически, такой рост приводит к увеличению объема материала. Кроме того, окончательное разложение карбоната кальция осуществлялось во время конечного отжига. Избыточное давление углекислого газа при этом также способствует увеличению объема образца [2].

Композиты $\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_{1.9}\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x + \text{Ag}$ низкой плотности с объемной долей Ag 20, 25 и 30% были синтезированы следующим образом. Технология синтеза композита аналогична описанной в работе [8], однако были внесены изменения. Препаратор $\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_{1.9}\text{Ca}_1\text{Cu}_3\text{O}_{10} + \text{CaCO}_3$ (для обеспечения низкой конечной плотности образцов) смешивали с порошком серебра в нужных пропорциях и гомогенизировали.

Были выбраны следующие объемные проценты содержания серебра в композите — ниже, приблизительно равно и выше порога протекания по несверхпроводящему ингредиенту. Масса образца рассчитывалась по

Таблица 1. Плотность образцов и их обозначения

| Образец | Плотность, g/cm^3 | Плотность, % от теоретической | Обозначение |
|---|----------------------------|-------------------------------|-------------|
| $\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_{1.9}\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ — поликристалл | 5.72 | 95 | Poly |
| $\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_{1.9}\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ — „пена“ № 1 | 2.26 | 38 | foam1 |
| $\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_{1.9}\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ — „пена“ № 2 | 1.55 | 26 | foam2 |
| Композит 80% vol $\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_{1.9}\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ + 20% vol Ag | 1.19 | 20 | Ag20 |
| Композит 75% vol $\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_{1.9}\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ + 25% vol Ag | 1.19 | 20 | Ag25 |
| Композит 70% vol $\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_{1.9}\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ + 30% vol Ag | 1.19 | 20 | Ag30 |

формуле $M_S = \rho_{HTSC}(100 - n) + \rho_{Ag}n$, где $n = 20, 25, 30\%$ vol, $\rho_{HTSC} = 5.95 \text{ g/cm}^3$, $\rho_{Ag} = 10.5 \text{ g/cm}^3$. Микрофотография исходного микродисперсного серебра приведена на рис. 1. Из полученной шихты были спрессованы таблетки диаметром 20 и высотой 2–3 мм. Спекание образцов осуществлялось при температуре 820°C в течение 400 h. В результате были синтезированы композиты низкой плотности $\sim 20\%$ от теоретической (за вычетом серебра) с объемной долей Ag 20, 25 и 30%. В табл. 1 приведена плотность и обозначения образцов, используемые в настоящей работе.

Рентгеноструктурные измерения поликристаллического образца $\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_{1.9}\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ и образцов $\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_{1.9}\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ низкой плотности показали, что на рентгенограммах образцов всегда присутствуют рефлексы фаз Bi2223 и Bi2212. Оценка количественного соотношения фаз 2223 и 2212 проводилась по интенсивности рефлексов (002). Для образцов foam1 и foam2 ($I_{0022212}/I_{0022223}$)100% = 5%. На дебаграммах композитов ВТСП + Ag присутствуют рефлексы от фаз Bi2223 и Bi2212 в таком же соотношении, а также от серебра. Относительные интенсивности рефлексов серебра увеличиваются пропорционально объемному содержанию серебра в композите.

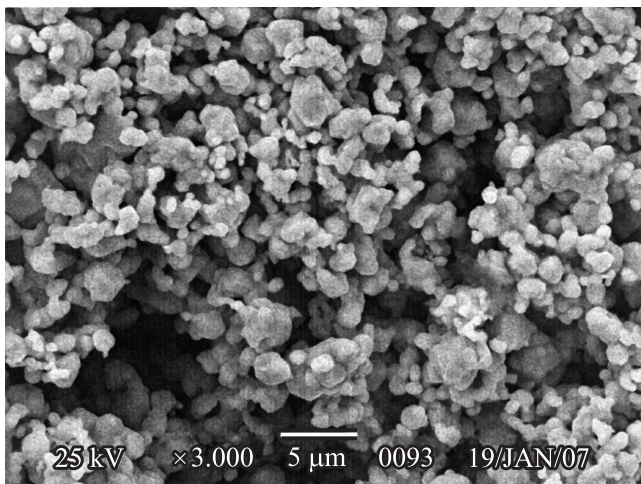


Рис. 1. Микрофотография исходного ультрадисперсного серебра.

На рис. 2 представлены электронные микрофотографии естественных сколов образцов ВТСП низкой плотности foam1 и foam2 (рис. 2, a и 2, b соответственно), а также одного из композитов — Ag20 (рис. 2, c, d). На всех микрофотографиях образцов низкой плотности видно, что материалы состоят из пластинчатых микрокристаллитов шириной 10–20 μm и толщиной 1–2 μm . Из-за хаотической ориентации микрокристаллитов $\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ сверхпроводящая пена имеет специфическую хлопьеобразную структуру, что и приводит к увеличению объема материала. Из рис 2, a и 2, b видно, что образцы foam1 и foam2 отличаются только размером пор между микрокристаллитами, что находит отражение в различии их физической плотности. На рис. 2, c и 2, d отчетливо виден второй ингредиент композита — серебро, которое в процессе синтеза из микродисперсного порошка коагулируется в сферические образования с характерным диаметром $d \approx 10\text{--}20 \mu\text{m}$. Видно, что серебро образует дополнительные слабые связи в ВТСП низкой плотности, которые, по нашему мнению, могут увеличить токонесущую способность материала.

Для выяснения влияния пористости и добавок серебра на магнитные свойства образцов были проведены измерения полевых и температурных зависимостей намагниченности $M(H)$ и $M(T)$. Измерения магнитных свойств проводились на вибрационном магнетометре. Образцы имели цилиндрическую форму, длину ≈ 5 и диаметр $\approx 0.5 \text{ mm}$. Магнитное поле было приложено параллельно оси цилиндров. Измерения температурных зависимостей намагниченности $M(T)$ проводились в режиме отогрева образца.

На рис. 3 и 4 приведены петли гистерезиса намагниченности, измеренные при температуре жидкого гелия и жидкого азота соответственно. Из рисунков видно увеличение диамагнитного отклика от всех образцов, обладающих пониженной плотностью по сравнению с эталонным поликристаллическим образцом. Наибольшей величиной диамагнитного отклика обладает образец foam2, для которого значение остаточной намагниченности M_{rem} в 3.7 раза больше, чем для стандартного поликристаллического образца. Данные по величинам

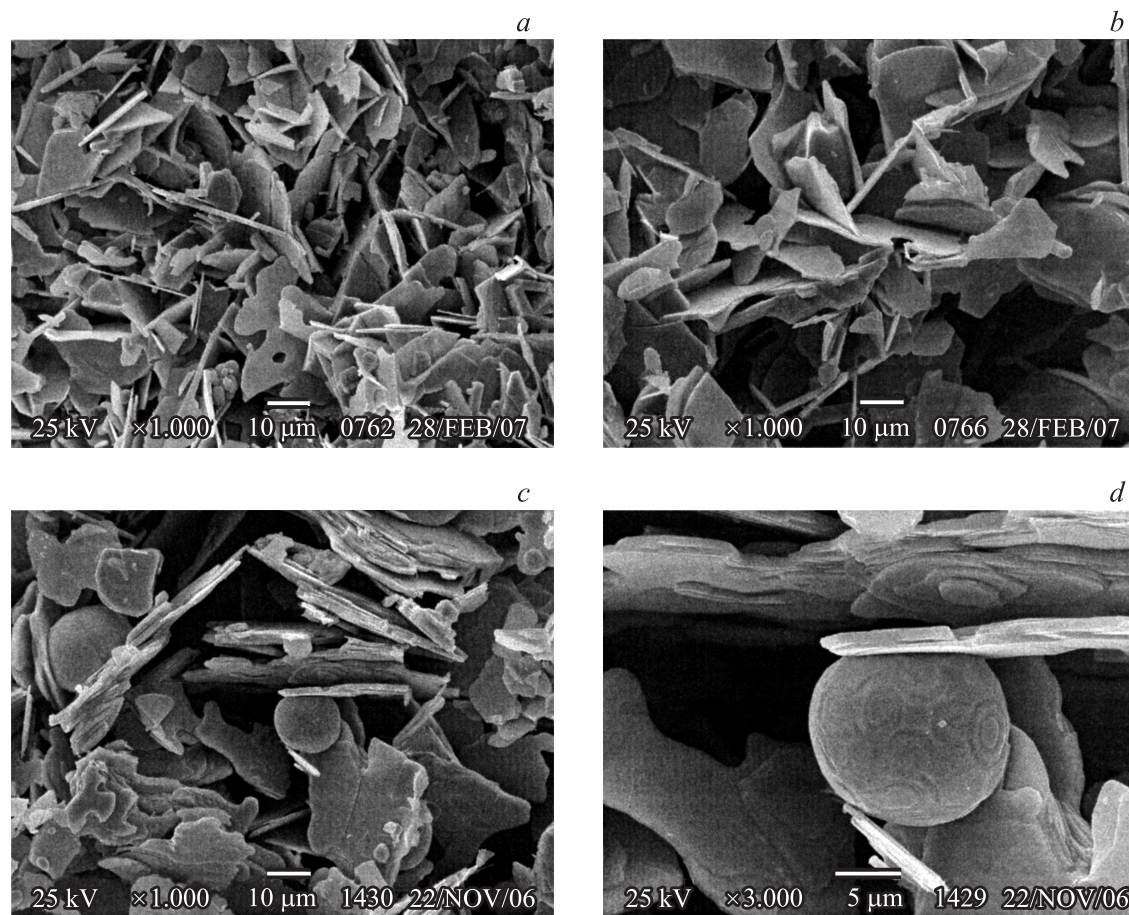


Рис. 2. Электронные микрофотографии (SEM) естественных сколов образцов ВТСП низкой плотности: *a* — foam1; *b* — foam2; *c* — композит Ag20; *d* — композит Ag20.

остаточной намагниченности для всех образцов приведены в табл. 2.

В случае композитов с серебром Ag20, Ag25, Ag30 значения остаточной намагниченности на грамм образца меньше, чем для чистых пористых образцов, однако, если провести пересчет значения M_{rem} с учетом реальной массы ВТСП в композите, который и дает диамагнитный отклик, данная величина оказывается приблизительно равной M_{rem} от образцов чистой пористой керамики.

Таблица 2. Остаточная намагниченность образцов при $T = 4.2$ К

| Образец | $M_{rem}(H = 0)$, emu/g | $M_{rem}(H = 0)$, emu/g _{HTSC} |
|---------|--------------------------|--|
| poly | 9.83 | 9.83 |
| foam1 | 25.44 | 25.44 |
| foam2 | 36.58 | 36.58 |
| Ag20 | 21.93 | 30.89 |
| Ag25 | 15.58 | 24.75 |
| Ag30 | 14.41 | 25.29 |

Это указывает на то, что включения ультрадисперсного серебра не ухудшают сверхпроводящих свойств микрокристаллитов.

Для полной характеристики синтезированных образцов были измерены температурные зависимости намагниченности $M(T)$ при значении внешнего магнитного поля $H = 13$ Ое. Оказалось, что температура начала сверхпроводящего перехода T_C для всех образцов одинакова и составляет 108 К. Известно, что разница между намагниченностью образца, охлажденного в магнитном поле, M_{fc} , и в нулевом поле M_{zfc} пропорциональна силе пиннинга и, следовательно, критическому току [9].

На рис. 5 представлены зависимости $M(T)$ эталонного поликристалла и образца foam2. Видно, что максимальная величина намагниченности $|M_{zcf}(77.4\text{ К})|$ и разность значений $\Delta M = |M_{zfc} - M_{fc}|$ больше в случае ВТСП низкой плотности. Это указывает на усиление силы пиннинга в внутригранульном критическом токе в образцах низкой плотности.

Значения $|M_{zcf}(77.4\text{ К})|$ и $\Delta M = |M_{zcf} - M_{fc}|$ для всех образцов приведены в табл. 3. Композиты Ag20, Ag25, Ag30 также демонстрируют значения ΔM и намаг-

Таблица 3. Магнитные характеристики образцов при 77.4 К

| Образец | $ M_{zcf}(77.4 \text{ К}) , \text{ emu/g}$ | $\Delta M = M_{zcf} - M_{fc} , \text{ emu/g}$ | $ M_{zcf}(77.4 \text{ К}) , \text{ emu/g}_{HTSC}$ | $\Delta M = M_{zcf} - M_{fc} , \text{ emu/g}_{HTSC}$ |
|---------|--|--|---|---|
| poly | 0.066 | 0.018 | 0.066 | 0.018 |
| foam1 | 0.188 | 0.086 | 0.188 | 0.086 |
| foam2 | 0.267 | 0.129 | 0.267 | 0.129 |
| Ag20 | 0.232 | 0.103 | 0.334 | 0.149 |
| Ag25 | 0.173 | 0.093 | 0.275 | 0.148 |
| Ag30 | 0.167 | 0.074 | 0.293 | 0.13 |

ниченности $M_{zcf}(77.4 \text{ К})$, большие, чем для эталонного поликристалла высокой плотности.

Таким образом, все образцы низкой плотности, исследовавшиеся в работе, демонстрируют диамагнитный отклик, существенно больший, чем у эталонного образца висмутового поликристалла высокой плотности. Качественно причина такого усиления диамагнитного отклика может заключаться в следующем. Поскольку образцы ВТСП пены содержат открытые поры, силовые

линии магнитного поля могут проникать в объем образца даже при полях, меньших первого критического, и в процессе экранировки внешнего магнитного поля будут участвовать микрокристаллы ВТСП всего объема образца; соответственно величина намагниченности всего образца будет являться суммой намагниченностей отдельных кристаллитов. В ВТСП высокой плотности при экранировке внешнего магнитного поля участвуют в основном гранулы, расположенные в приповерхностном

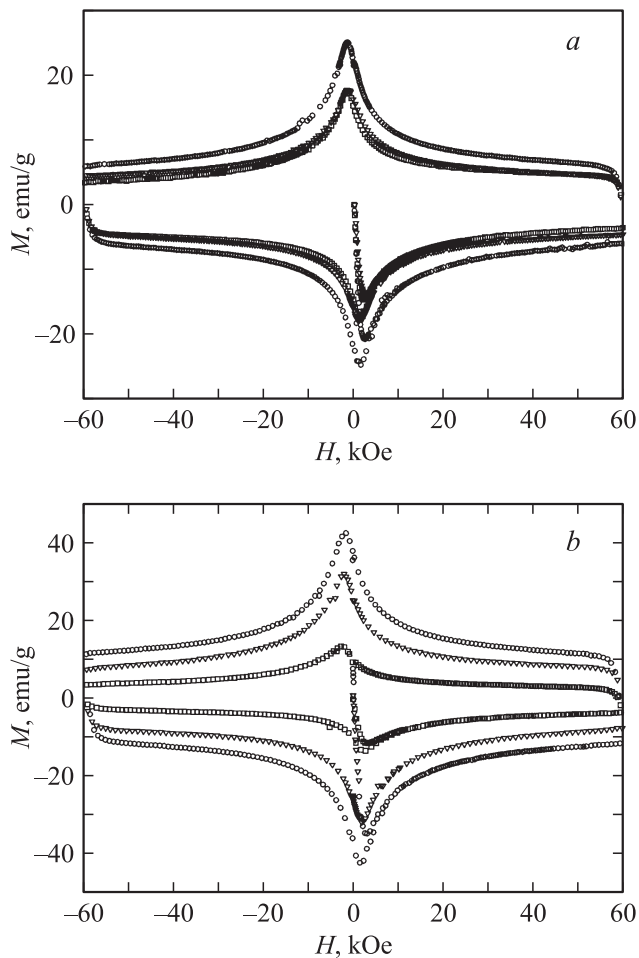


Рис. 3. Петли гистерезиса намагниченности $M(H)$ при $T = 4.2 \text{ К}$ для образцов: *a* — Ag20 (○), Ag25 (▽), Ag30 (□); *b* — poly (□), foam1 (▽), foam2 (○).

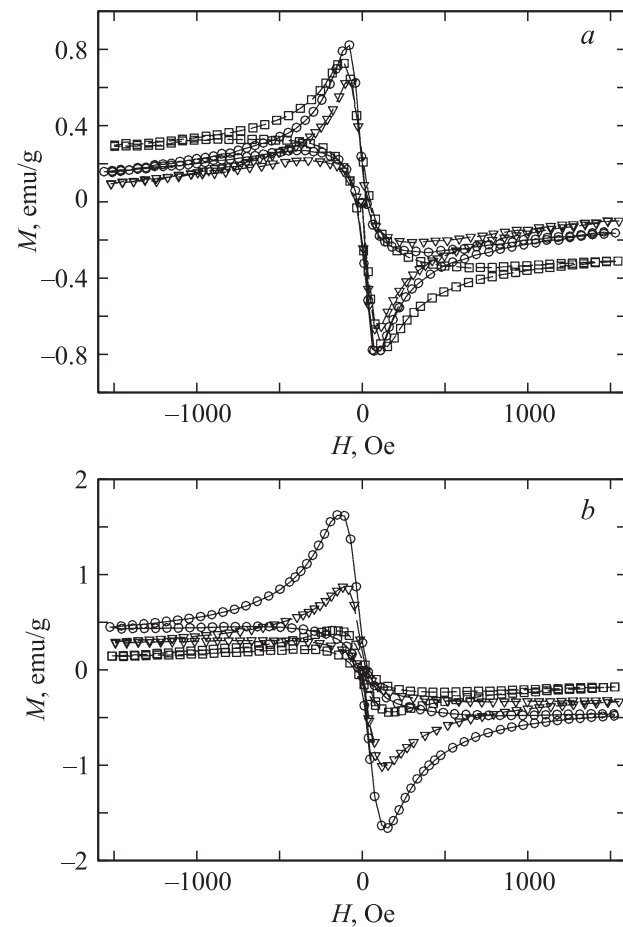


Рис. 4. Петли гистерезиса намагниченности $M(H)$ при $T = 77.4 \text{ К}$ для образцов: *a* — Ag20 (○), Ag25 (▽), Ag30 (□); *b* — poly (□), foam1 (▽), foam2 (○).

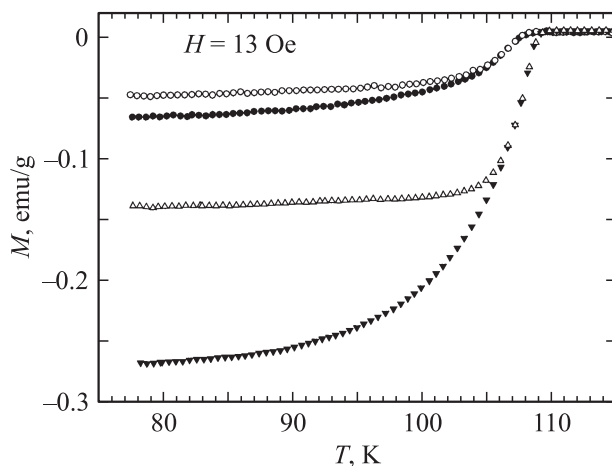


Рис. 5. Температурные зависимости намагниченности $M(T)$ для образцов poly (● — zfc, ○ — fc) и foam2 (▼ — zfc, △ — fc).

слой, т.е. объем сверхпроводника, задействованный в процессе экранировки, будет меньше, чем в ВТСП низкой плотности.

Работа выполнена в рамках программы РАН „Квантовая макрофизика“ и комплексного интеграционного проекта СО РАН № 3.4, а также частично поддержана Красноярским краевым фондом науки, гранты 17G057, 18G148, 18G011. Д.А. Б. и А.А. Д. благодарят Фонд содействия отечественной науке.

Список литературы

- [1] Chen I.-G., Hsu J.-Ch., Janm G. // Chinese J. of Phys. 1998. Vol. 36. P. 420–428.
- [2] 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.
- [3] Балаев Д.А., Белозерова И.Л., Гохфельд Д.М. и др. // ФТТ. 2006. Т. 48. Вып. 2. С. 193–198.
- [4] Shaykhtudinov K.A., Balaev D.A., Popkov S.I. et al. // Supercond. Sci. Technol. 2007. Vol. 20. P. 491–494.
- [5] Казин П.Е., Третьяков Ю.Д. // Успехи химии. 2003. Т. 72. № 10. С. 960–977.
- [6] Козаков А.Т., Клевцов А.Н., Шевцова С.И., Разумовская О.Н. // Письма в ЖТФ. 1991. Т. 17. Вып. 23. С. 59–64.
- [7] Кравченко В.С., Журавлева М.А., Усков Е.М. и др. // Неорганические материалы. 1998. Т. 34. № 10. С. 1274–1280.
- [8] Song K.Y., Lee M.S. // Supercond. Sci. Technol. 2006. Vol. 19. P. 1253–1258.
- [9] Малоземов А.П. Физические свойства высокотемпературных сверхпроводников / Под ред. Д.М. Гинзберга. М.: Мир, 1990. С. 87.