

05

Функциональные характеристики композита $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}/\text{ZrN}$

© Б.П. Михайлов, И.А. Руднев, П.В. Бобин, А.Р. Кадырбаев,
А.Б. Михайлова, С.В. Покровский

Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва
E-mail: borismix@ultra.imet.ac.ru
Московский инженерно-физический институт
(государственный университет)
E-mail: iarudnev@mephi.ru

Поступило в Редакцию 2 июня 2006 г.

Представлены результаты исследования магнитных, транспортных, структурных и механических характеристик ВТСП композитов, синтезированных в результате введения мелкодисперсных примесей нитрида циркония в матрицу из высокотемпературного сверхпроводящего соединения $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$. Обнаружено, что введение частиц ZrN в диапазоне сверхмалых концентраций 0.1 ÷ 0.3 mass.% существенно, более чем в три раза, увеличивает плотность критического тока $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ и повышает плотность композита, а микротвердость сверхпроводящей фазы при этом не изменяется.

PACS: 74.72.Hs, 74.25.Sv

Перспективы применения высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП) как основы токонесущих элементов в кабелях, трансформаторах и других электрических приложениях требуют разработки новых методов улучшения транспортных и механических характеристик ВТСП материалов. Для увеличения плотности критического тока сверхпроводников необходимо создать в них дополнительные дефекты, которые должны играть роль искусственных центров пиннинга магнитного потока. Как правило, такие дефекты создаются либо радиационными воздействиями (облучением нейтронами и высокоэнергетичными ионами), либо введением в ВТСП матрицу ультрадисперсных добавок тугоплавких соединений (см. недавний обзор авторов [1]). Второй путь представляется более предпочтительным и технологичным, так как облучение трудоемко, дорого и не позволяет промышленно масштабировать лабораторно полученные результаты.

Важной задачей, требующей решения, является поиск и выбор примесей (а также их концентраций и дисперсности), которые, с одной стороны, не понижали бы критическую температуру исходного сверхпроводника, а с другой стороны, заметно повышали критическую плотность тока синтезированного композита. К настоящему времени известны работы по введению в ВТСП наноразмерных добавок оксида магния, карбидов ниобия, тантала, титана, кремния, нитридов гафния, тантала и ниобия [1,2], в которых показана возможность повышения плотности критического тока высокотемпературных сверхпроводящих соединений $(\text{Bi, Pb})_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ (Bi2212) и $(\text{Bi, Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ (Bi2223).

В настоящем сообщении приводятся впервые полученные данные по существенному (более чем в три раза) увеличению плотности критического тока при температуре кипения жидкого азота ВТСП образцов $(\text{Bi, Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ при введении примесей ZrN малых ($0.1 \div 0.3 \text{ mass.}\%$) концентраций. Также показано, что, помимо увеличения критического тока, добавка ZrN повышает плотность Bi2223 керамики. При этом микротвердость Mh основной сверхпроводящей фазы не изменяется.

Исходное соединение Bi2223 было приготовлено методом совместного осаждения карбонатов. При этом чистота ингредиентов Bi_2O_3 , CuO , CaO , Sr_2O_3 , Pb_2O_3 соответствовала марке ЧДА. По данным рентгенофазового анализа порошок синтезированного соединения преимущественно состоит из фазы 2223 (90 vol.%), 2212 ($5 \div 10 \text{ vol.}\%$), 2201 ($2 \div 3 \text{ vol.}\%$) и следов PbCaO_4 . Смесь порошков фазы 2223 и ультрадисперсных частиц ZrN с характерным размером $3 \div 4 \mu\text{m}$ перемешивали во вращающемся контейнере в течение 50 h и затем проводили холодное прессование в таблетки диаметром $2R = 10 \text{ mm}$ и толщиной 2.7 mm. Весовые концентрации примеси ZrN варьировались в разных таблетках от 0.1 до 0.27%. Давление прессования для всех компактируемых таблеток было одинаковым и равнялось 100 kg/cm^2 . Последующее высокотемпературное спекание таблеток разного состава, в том числе и образца без добавок, проводилось одновременно. Спекание проводили на воздухе при температуре 840°C в течение 24 h, охлаждение вместе с печью. На порошках спеченных композитов проведен рентгенофазовый анализ на дифрактометре ДРОН-4 с использованием CuK_α -излучения. Все видимые дифракционные линии проидентифицированы в рамках общеизвестных фаз системы Bi–Sr–Ca–Cu–O.

На всех синтезированных композитах с разным содержанием ZrN измерены намагниченность, распределение захваченного магнитного потока, а также исследованы микроструктура, микротвердость и плотность.

Для регистрации намагниченности применен метод дифференциальной холловской магнитометрии, который заключается в использовании двух полупроводниковых преобразователей Холла (ПХ), включенных встречно относительно холловских потенциальных выводов. Первый ПХ находился вдали от образца и измерял внешнее магнитное поле H , а второй располагался на поверхности образца и измерял магнитную индукцию. В результате аппаратного вычитания холловского потенциала первого ПХ из значения потенциала второго ПХ возникал суммарный сигнал, соответствующий намагниченности $M(H)$. Измерения намагниченности, а также распределения захваченного магнитного потока методом холловской сканирующей магнитометрии проведено при $T = 77$ К. Микротвердость измерена на установке ИМАШ-400. Микроструктура изучена с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM-35.

Результаты измерения захваченного магнитного потока методом холловской сканирующей магнитометрии демонстрируют макроскопическую однородность магнитных и транспортных свойств как беспримесных образцов, так и образцов с добавками. Это следует из сканов распределения остаточной магнитной индукции $B_z(x, y)$, пример которых представлен на рис. 1. Исследованные образцы сначала были охлаждены до $T = 77$ К в нулевом магнитном поле, затем включалось и выключалось однородное внешнее магнитное поле с максимальным значением $H = 50$ мТ. Куполообразность формы полученных сканов соответствует распределению $B_z(x, y)$, характерному для жестких сверхпроводников второго рода.

На рис. 2 представлены характерные петли намагниченности $M(H)$ образцов Bi2223, содержащих ультрадисперсные добавки ZrN с различными весовыми концентрациями: $C = 0$ (нелегированный образец); 0.1 mass.%, 0.2 mass.%, 0.27 mass.%. Отчетливо видно, что введение добавки ZrN приводит к росту значения намагниченности во всем диапазоне исследованных магнитных полей. Увеличение ширины петли намагниченности ΔM означает, согласно модели критического состояния, увеличение плотности критического тока $j_c(H_0) = 15\Delta M(H_0)/R$. За ширину петли намагниченности принимаем $\Delta M(H_0) = M_+(H_0) - M_-(H_0)$,

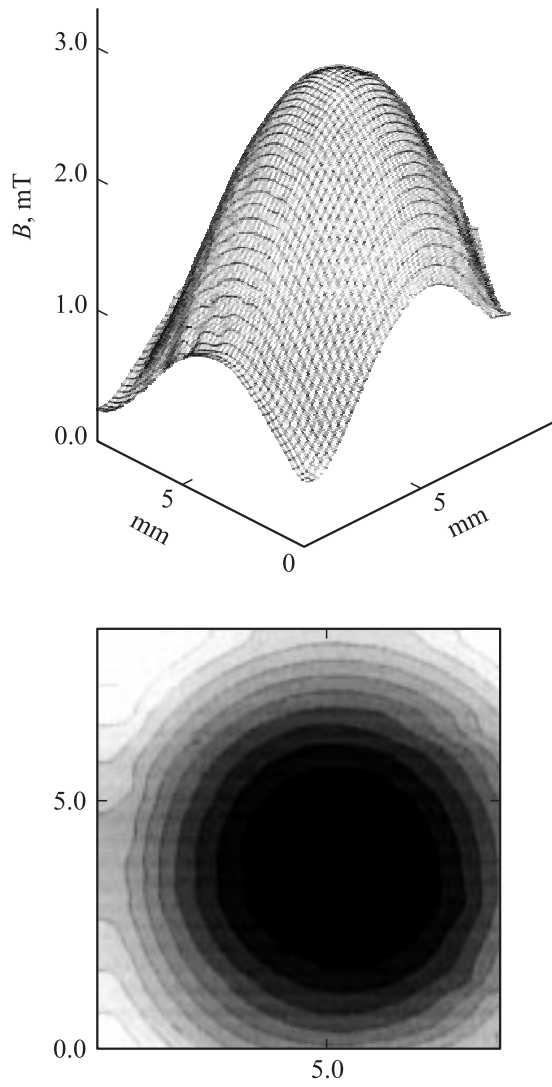


Рис. 1. Распределение остаточной магнитной индукции $B_z(x, y)$ для нелегированного образца. $T = 77$ К.

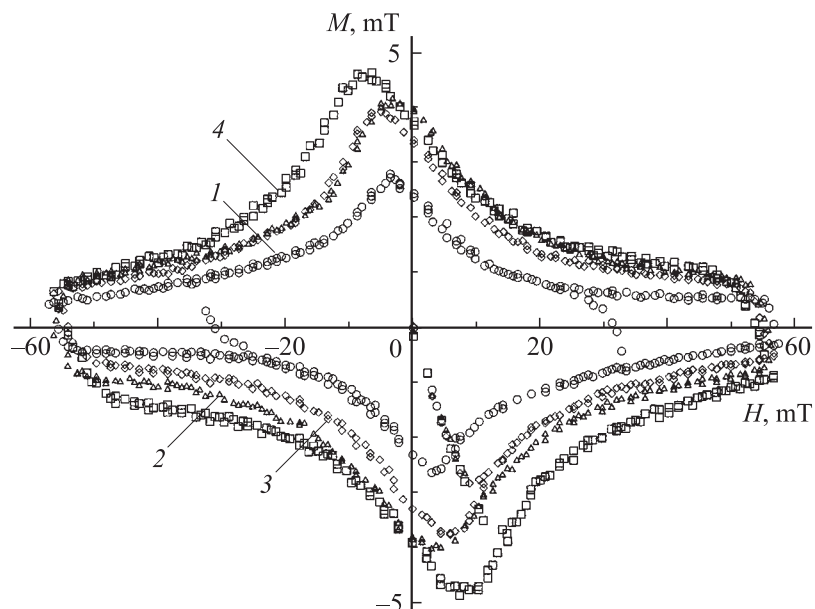


Рис. 2. Намагниченность $M(H)$ при $T = 77$ К поликристаллических образцов Bi2223 с различными массовыми концентрациями ультрадисперсных примесей ZrN : 1 — нелегированный; 2 — добавка 0.1 mass.% ZrN ; 3 — добавка 0.2 mass.% ZrN ; 4 — добавка 0.27 mass.% ZrN .

где $M_+(H_0)$ — значение намагниченности в увеличивающемся поле H_0 , $M_-(H_0)$ — в уменьшающемся.

Из анализа кривых гистерезиса $M(H)$, показанных на рис. 2, следует, что повышение j_c зависит от значения приложенного магнитного поля H_0 . Это отчетливо видно из рис. 3, *a*, на котором представлены зависимости нормированного критического тока при различных значениях H_0 от концентрации примеси C . Также на рис. 3 показаны концентрационные зависимости плотности (рис. 3, *b*) и микротвердости (рис. 3, *c*) ВТСП композитов.

Таким образом, в результате проведенных исследований установлена новая ультрадисперсная добавка ZrN , введение которой при концентрации 0.27 mass.% более чем на 300% повышает плотность

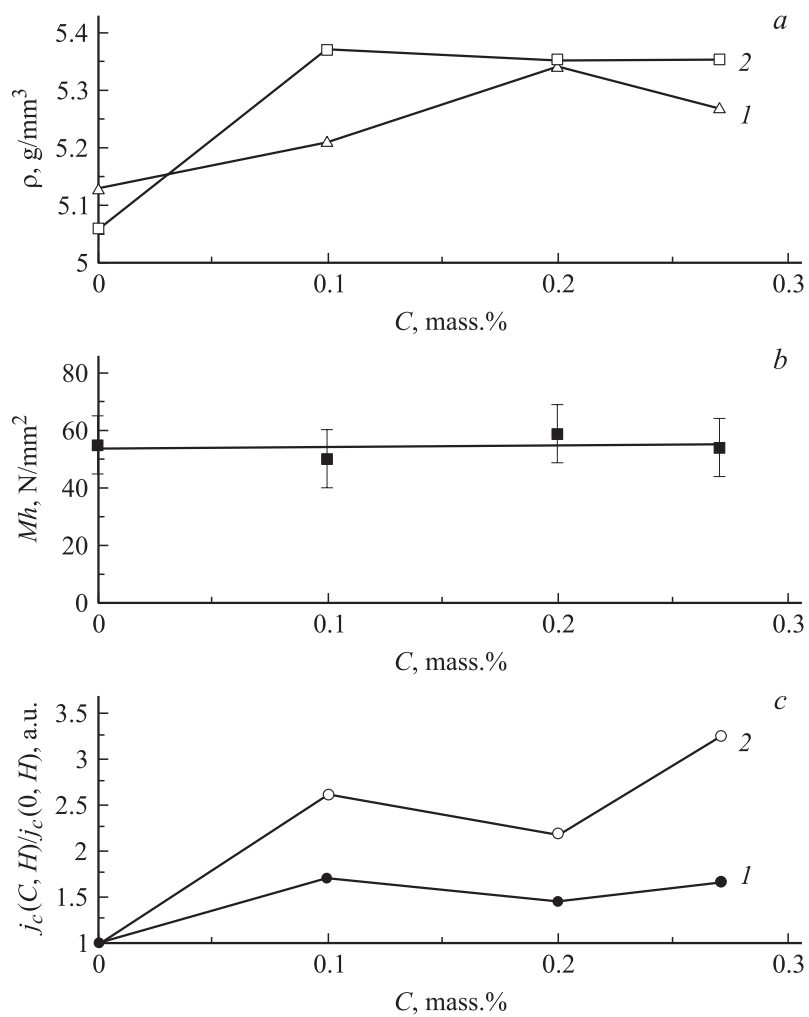


Рис. 3. Зависимость от массовой концентрации примеси ZrN в ВТСП керамике Bi2223: *a* — плотности; *1* — до спекания, *2* — после спекания; *b* — микротвердости; *c* — нормированной плотности критического тока: *1* — при $H = 0$, *2* — при $H = 20$ мТ.

критического тока образцов высокотемпературного сверхпроводника $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$. Одновременно с повышением критического тока добавка ZrN в исследованных количествах также повышает плотность, а микротвердость композита изменяется при этом немонотонно. Незначительное немонотонное изменение твердости с содержанием добавки ZrN, скорее всего, связано с наличием пористости в композите, которое оказывает влияние на результат измерения. В целом можно считать изменение твердости минимальным по сравнению с твердостью исходной керамики, и это свидетельствует о незначительной растворимости ZrN в сверхпроводящей матрице.

Основной вывод по работе заключается в том, что добавка малых количеств частиц ZrN размером $3 \div 4 \mu\text{m}$ позволяет достичь существенного повышения намагниченности и соответственно плотности критического тока при 77 К в ВТСП керамике $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ по сравнению с известными добавками оксида магния, карбидов ниобия, тантала, титана, кремния, нитридов гафния, тантала и ниобия.

Работа проведена при поддержке РФФИ (проект 06-03-32720) и фонда „Научный потенциал“.

Список литературы

- [1] *Mikhailov B.P., Rudnev I.A., Bobin P.V.* // Inorganic Materials. 2004. V. 40. Suppl. 2. S91–S100.
- [2] *Руднев И.А., Михайлов Б.П., Бобин П.В.* // Письма в ЖТФ. 2005. Т. 31. В. 4. С. 88–94.