

05.4

© 1992

## ВЛИЯНИЕ ТЕРМООБРАБОТКИ НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И ТЕМПЕРАТУРУ СВЕРХПРОВОДЯЩЕГО ПЕРЕХОДА В ВИСМУТСОДЕРЖАЩИХ СВЕРХПРОВОДНИКАХ ДИЛАТОМЕТРИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

В.Б. Глушкова, М.В. Калинина,  
А.В. Комаров, Л.В. Морозова,  
П.А. Тихонов

В литературе [1, 2] описан целый ряд висмутсодержащих соединений (сложных купратов), которые могут обладать свойствами сверхпроводников, причем температура перехода в сверхпроводящее состояние достигала 110 К [1]. В настоящей работе представлена попытка получить сверхпроводящую керамику на основе таких соединений.

Исследованы образцы следующих составов:  $Bi_4Sr_3Ca_3Cu_4O_y$ ,  $Bi_2Sr_2CaCu_2O_y$ ,  $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10}$  и  $Bi_{1.6}Pb_{0.4}Sr_{1.8}Ca_2Cu_3O_y$ , которые были синтезированы при 870 °С (100 ч) в воздушной атмосфере из шихты, полученной из НПО „Монокристалл“ (Харьков). Рентгенофазовый анализ данных образцов позволяет констатировать, что в случае составов 4334 и 2212 имеет место однофазный продукт, тогда как в исходной смеси, соответствующей составу 2223, образуется в основном фаза 2212, что, вероятно, связано с недостаточной продолжительностью термообработки. Увеличение времени обжига незначительно повышает содержание фазы 2212 в случае состава, соответствующего соединению  $Bi_4Sr_3Ca_3Cu_4O_y$  и способствует постепенному появлению фазы 2223 наряду с фазой 2212 для  $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10}$ . Последующий отжиг соединения 2223 на воздухе при 550 °С в течение 110 ч приводит к увеличению количества высокопроводящей фазы.

Параллельно с рентгенофазовыми исследованиями были проведены дилатометрические измерения образцов  $Bi_4Sr_3Ca_3Cu_4O_y$  и  $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10}$  в воздушной атмосфере в интервале температур 20÷870 °С, результаты представлены на рис. 1, а, б. До температуры 600 °С значения коэффициента термического расширения в обоих случаях близки к нулю и имеют некоторое отрицательное значение, что характерно для керамики, обладающей анизотропным термическим расширением [2].

С помощью сканирующей электронной микроскопии была установлена пластинчатая форма кристаллов соединений  $Bi_4Sr_3Ca_3Cu_4O_y$ ,  $Bi_2Sr_2CaCu_2O_y$ ,  $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10}$ , рис. 2; это подтверждает правильность утверждения об анизотропности их свойств [3].

При температуре выше 600 °С (рис. 1) относительное изменение линейных размеров образцов свидетельствует об их значитель-

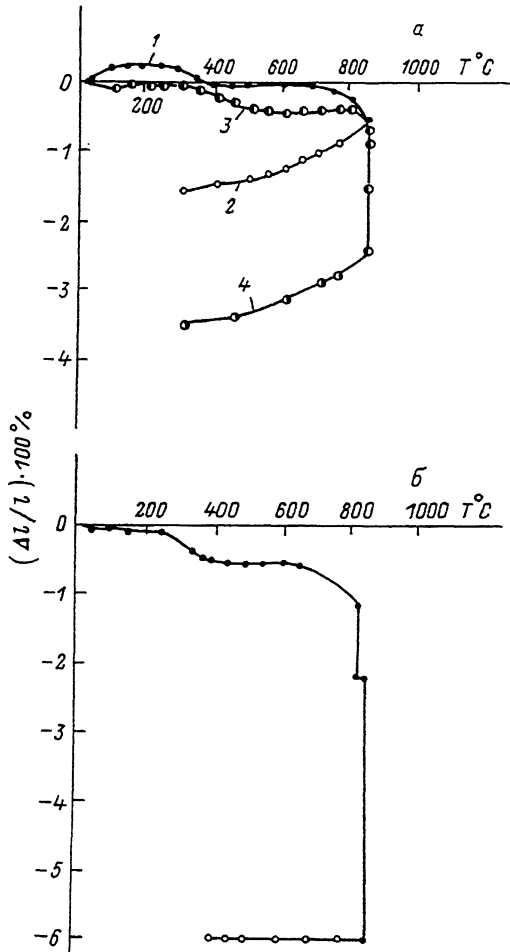


Рис. 1. Изменение коэффициента линейного расширения соединений  $\text{Bi}_4\text{Sr}_3\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_y$  (а) и  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$  (б). Обозначения: 1 - нагрев, 2 - охлаждение (1 измерение); 3 - нагрев, 4 - охлаждение (2 измерение).

ном уплотнении. Наиболее интенсивно спекание начинает протекать после 800  $^{\circ}\text{C}$ . Изучение кинетики спекания образцов 4334 и 2223, рис. 3, а, б, при двух различных температурах (850 и 870  $^{\circ}\text{C}$ ) позволило выбрать оптимальную температуру спекания керамики - 870  $^{\circ}\text{C}$ . Именно при этой температуре зафиксировано интенсивное изменение линейных размеров образцов, причем скорость спекания в данном случае значительно превышает таковую при 850  $^{\circ}\text{C}$ .

После термической обработки образцов проводили измерения удельного сопротивления четырехзондовым методом на постоянном



Рис. 2. Микрофотография образца  $Bi_4Sr_3Ca_3Cu_4O_y$  после обжига при  $870^\circ C$  (100 ч). Увеличение  $\times 800$ .

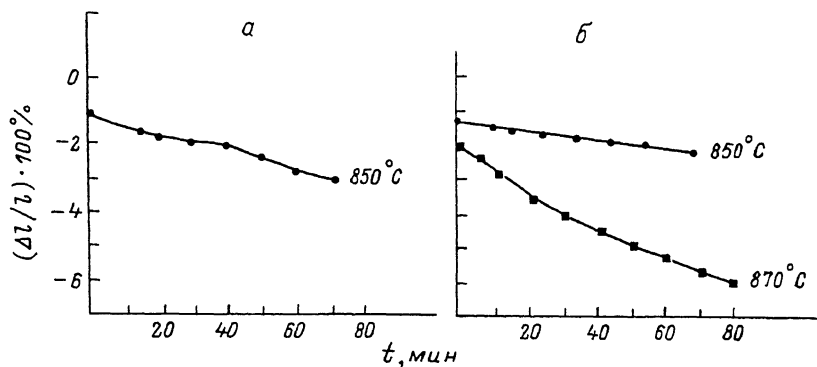


Рис. 3. Кинетика спекания образцов  $Bi_4Sr_3Ca_3Cu_4O_y$  (а) и  $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10}$  (б) при температурах  $850^\circ C$  и  $870^\circ C$ .

токе в интервале температур  $77-300 K$ , рис. 4. Установлено, что до отжига образцов, соответствующих исходным составам 4334, 2212 и 2223, общий уровень их проводимости ниже, чем после отжига. Во всех трех случаях имеет место двухступенчатый переход в направлении сверхпроводящего состояния, однако температуры

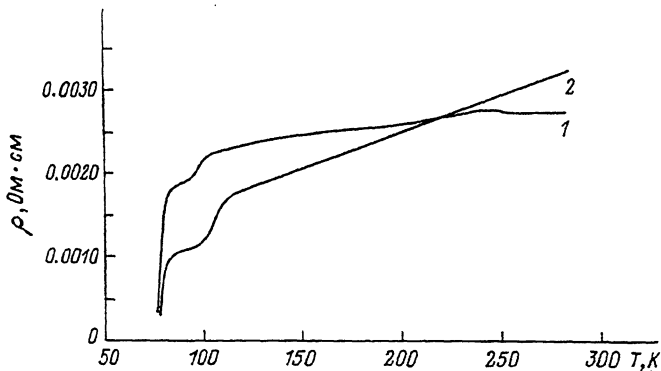


Рис. 4. Температурная зависимость удельного сопротивления соединения  $Bi_4Sr_3Ca_3Cu_4O_y$ . 1 – до отжига на воздухе, 2 – после отжига на воздухе при  $550\text{ }^\circ\text{C}$  (24 ч).

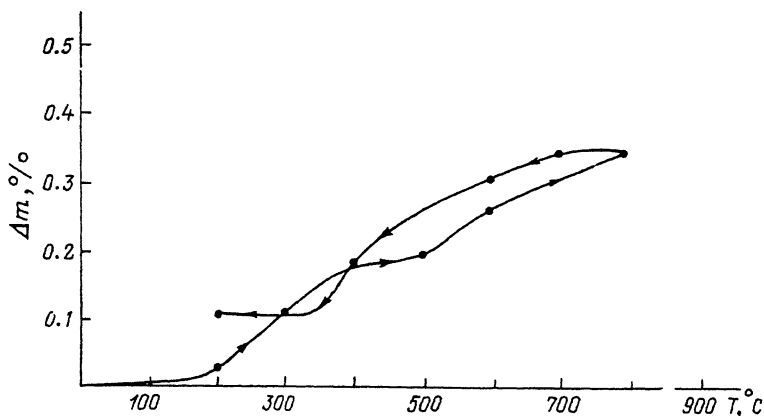


Рис. 5. Термомассометрическая кривая процесса дегидратации образца  $Bi_{1.6}Pb_{0.4}Sr_{1.8}Ca_2Cu_3O_y$  (предварительная гидратация 50 ч).

жидкого азота недостаточно для его завершения. Отжиг исследуемых образцов в атмосфере кислорода не принес положительных результатов. Таким образом, не было зафиксировано полного перехода исследуемых материалов составов 4334, 2212, 2223 в сверхпроводящее состояние при азотных температурах.

Одним из наиболее перспективных  $Bi$ -содержащих сверхпроводников является легированный свинцом состав на основе соединения 2223 [4]. В этом направлении нами был исследован образец состава  $Bi_{1.6}Pb_{0.4}Sr_{1.8}Ca_2Cu_3O_y$ . Дилатометрическое исследование, проведенное в интервале температур  $20\div 870\text{ }^\circ\text{C}$  на воздухе, показало, что процесс спекания данного состава начинается

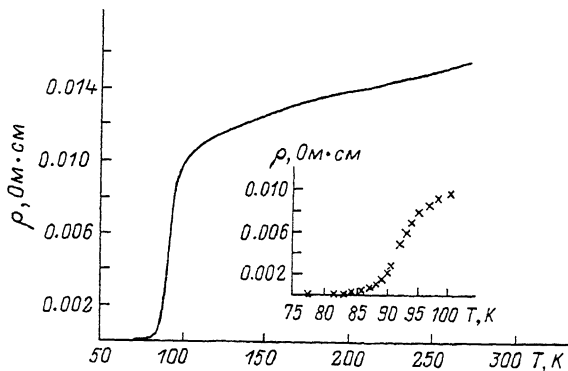


Рис. 6. Температурная зависимость удельного сопротивления соединения  $Bi_{1.6}Pb_{0.4}Sr_{1.8}Ca_2Cu_3O_y$  после отжига на воздухе при  $500^\circ C$  (5 ч).

протекать после  $810^\circ C$ . В интервале  $850-870^\circ C$  зафиксировано наиболее интенсивное спекание.

Образец состава  $Bi_{1.6}Pb_{0.4}Sr_{1.8}Ca_2Cu_3O_y$  был гидратирован при температуре  $60^\circ C$  в парах воды в течение 12, 30 и 50 ч, после этого проводили исследование процессов дегидратации с помощью метода термомассометрии на установке ЭМ-5-3М в воздушной среде; полученные результаты представлены на рис. 5. Потеря массы при дегидратации образца составляла: 0.15% (12 ч), 0.27 (30 ч) и 0.34% (50 ч). Керамика  $YBa_2Cu_3O_y$ , гидратированная в тех же условиях [5], имела изменение массы при дегидратации почти в 20 раз выше по сравнению с исследуемым материалом: 5.3% (13 ч).

Измерение температурной зависимости удельного сопротивления образца  $Bi_{1.6}Pb_{0.4}Sr_{1.8}Ca_2Cu_3O_y$  в интервале температур  $77-300 K$ , рис. 6, показало наличие одноступенчатого перехода в сверхпроводящее состояние, однако этот переход растянут по температуре ( $100-85 K$ ).

Результаты проведенных исследований позволяют сделать вывод, что несмотря на ряд несомненных преимуществ  $Bi$ -содержащей высокопроводящей керамики по сравнению с  $YBa_2Cu_3O_y$ , перспективные для практического применения материалы могут быть получены, по-видимому, только с использованием специальных технологий (горячее прессование, ударно-волновое прессование).

Выражаем благодарность сотрудникам НПО «Монокристалл» Л.А. Квичко и Л.А. Коток за любезно предоставленную шихту  $Bi$ -содержащих соединений.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Маеда Н., Такака В., Фукумоти М. // Jap. J. Appl. Phys. 1988. V. 27. P. 209.
- [2] Кочерегин С.Б., Кузнецов А.К., Тихонов П.А. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1975. Т. 11. В. 2. С. 380.
- [3] Высокотемпературная сверхпроводимость: Фундаментальные и прикладные исследования. Вып. 1. Л.: Машиностроение. 1990. С. 686.
- [4] Такано М., Такада Ј., Ода К. // Jap. J. Appl. Phys. 1988. V. 27. P. 1041.
- [5] Калинина М.В., Деген М.Г., Тихонов П.А., Морозова Л.В., Глушкова В.Б., Дроздова И.А. // Сверхпроводимость. ХФТ. 1990. Т. 3. В. 9. С. 1969-2132.

Институт химии силикатов  
им. И.В. Гребенщикова РАН,  
С.-Петербург

Поступило в Редакцию  
7 июня 1992 г.