

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 546.87'62'562'42'41'21

**СИНТЕЗ СВЕРХПРОВОДЯЩИХ КОМПОЗИТОВ
В СИСТЕМЕ Bi-Sr-Ca-Cu-Al-O**

В.В. Полтавец, П.Е. Казин, О.Н. Полтавец, Ю.Д. Третьяков, М. Янзен

(кафедра неорганической химии)

Исследована система Bi-Sr-Ca-Cu-Al-O с целью поиска фаз, содержащих алюминий и химически совместимых со сверхпроводящей фазой $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$. Установлено, что в условиях получения материала фазы $\text{BiSr}_{1.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Al}_2\text{O}_{6.5}$ и $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)_3\text{Al}_2\text{O}_6$ ($x = 0.40-0.45$) находятся в равновесии с фазой Bi-2212. Разработан метод получения в данной системе двухфазных сверхпроводящих композитов.

Важными параметрами, влияющими на величину сверхпроводящего критического тока (J_c) являются микроструктура образца и сила пиннинга магнитных вихрей. Эффективными центрами пиннинга могут быть включения несверхпроводящих фаз в сверхпроводящую (СП) матрицу [1, 2].

Для фазы $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$ (Bi-2212) отмечалось, в частности, увеличение критического тока при добавлении окиси магния [3], сульфата стронция [4] и цирконата стронция [5, 6]. Если в большинстве случаев возрастание J_c связывают с увеличением силы пиннинга, то при допировании сульфатом стронция наблюдаемые изменения связывают с улучшением микроструктуры образца.

Систему Bi-Sr-Ca-Cu-Al-O исследовали ранее при изучении роста вискерофазы Bi-2212 [7, 8, 9, 10, 11]. Было отмечено образование сложного оксида, содержащего висмут, стронций, кальций и алюминий. Однако состав фаз, содержащих алюминий и равновесных фазе Bi-2212, не был определен.

Настоящая работа посвящена поиску фаз, содержащих алюминий и равновесных со сверхпроводящей фазой $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$, а также поиску условий получения в данной системе двухфазных сверхпроводящих композитов.

Экспериментальная часть

Синтезированные образцы исследовали с помощью рентгенофазового анализа (камера-монокроматор Гинье «FR-552» (излучение $\text{Cu-K}_{\alpha 1}$), дифрактометр «Д-3М» (излучение Co-K_{α})), растровой электронной

микроскопии, рентгенолокального микроанализа (электронный микроскоп фирмы «Zeiss»), а также с помощью индуктивного метода (измерение зависимости магнитной восприимчивости от температуры). По модифицированной керамической методике были синтезированы ВТСП-керамика $\text{Bi}_{2.18}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$ (Bi-2212) и серии образцов номинального состава $\text{Bi}_{2.18}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x} + 0.5(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)_y\text{Al}_2\text{O}_z$ ($x = 0-3$, $y = 0-3$) (ряд I), а также $\text{Bi}_{2.18}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x} + \text{BiSr}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Al}_2\text{O}_{6.5}$ ($x = 0.5, 1$) (ряд II), а также чистые фазы, содержащие алюминий (табл. 1). Синтез проводили из оксидов и карбонатов, расчетные количества которых растворяли в избытке азотной кислоты, полученный раствор упаривали досуха и разлагали с промежуточным помолом в течение 12 ч при 800° . Затем образующийся оксидный прекурсор прессовали в таблетки и отжигали три раза по 24 ч при 860° с промежуточными помолками и прессованием.

Температура сверхпроводящего перехода фазы Bi-2212 составляла >80 К и не зависела от добавки. По данным рентгенофазового анализа и измерения магнитной восприимчивости максимальное содержание СП фазы Bi-2212 отмечено для состава $\text{Bi-2212} + 0.5\text{Sr}_2\text{CaAl}_2\text{O}_6$ и образцов II ряда. Рентгенограммы образцов II ряда состоят из линий фазы Bi-2212 и пиков, совпадающих с пиками образцов состава $\text{BiSr}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Al}_2\text{O}_{6.5}$ (Al-122). Других фаз обнаружено не было. Для образца с добавкой $\text{BiSrCaAl}_2\text{O}_{6.5}$ наблюдали смещение рентгеновских дифракционных пиков фазы, содержащей алюминий, относительно образца

Т а б л и ц а 1

Номинальные составы, относительный процент
сверхпроводящей фазы и данные РФА
для образцов, синтезированных
по керамической технологии
 $\text{Bi}_{2,18}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$ (2212), $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_{6,8}$ (2201),
 $\text{BiSr}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Al}_2\text{O}_{6,5}$ (Al-122)

Номинальный исходный состав	Содержание СП фазы*, %	Данные РФА
2212	100	2212
2212+Al ₂ O ₃	28	2212, 2201, BiSr _{2-x} Ca _x Al ₂ O _{6,5} , (Sr _{1-x} Ca _x) ₃ Al ₂ O ₆ , SrAl ₂ O ₄ , неидентифицир. фазы
2212+0.5SrAl ₂ O ₄	34	
2212+0.5CaAl ₂ O ₄	59	
2212+0.5Sr ₂ Al ₂ O ₆	14	
2212+0.5Sr ₂ CaAl ₂ O ₆	70	
2212+0.5SrCa ₂ Al ₂ O ₆	50	
2212+0.5Ca ₃ Al ₂ O ₆	40	
2212+BiSr _{1,5} Ca _{0,5} Al ₂ O _{6,5}	100	2212+Al-122
2212+BiSrCaAl ₂ O _{6,5}	100	2212+Al-122
BiSr _{1,5} Ca _{0,5} Al ₂ O _{6,5}	–	Al-122
BiSrCaAl ₂ O _{6,5}	–	Al-122

*Вычислено как отношение значений магнитной

состава $\text{BiSrCaAl}_2\text{O}_{6,5}$ в сторону больших межплоскостных расстояний, а для образца с добавкой $\text{BiSr}_{1,5}\text{Ca}_{0,5}\text{Al}_2\text{O}_{6,5}$ смещение пиков относительно рентгенограммы образца сравнения ($\text{BiSr}_{1,5}\text{Ca}_{0,5}\text{Al}_2\text{O}_{6,5}$) отсутствовало. Следовательно, равновесным с $\text{Bi}_{2,18}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$ является состав с отношением Sr:Ca, равным 3:1 ($\text{BiSr}_{1,5}\text{Ca}_{0,5}\text{Al}_2\text{O}_{6,5}$). Методом кристаллизации из частичного расплава были синтезированы несколько серий образцов номинального состава $\text{Bi}_{2,18}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x} + n \text{BiSr}_{1,5}\text{Ca}_{0,5}\text{Al}_2\text{O}_{6,5}$ ($n=0; 0.1; 0.2; 0.5; 1; 2$). Оксидные прекурсоры подвергали перитектическому плавлению в интервале температур 890–930° с последующим медленным охлаждением (1град/ч) до 860° и дальнейшим охлаждением вместе с печью. Основной фазой в недопированном образце была фаза Vi-2212. Кроме того, было отмечено присутствие и примесных фаз: купрата стронция–кальция ($(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{CuO}_2$), висмутата стронция–кальция

($\text{Ca}_5\text{Sr}_{11}\text{Bi}_9\text{O}_x$) и фазы $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_{6+d}$ (Vi-2201). Для образцов, допированных составом $\text{BiSr}_{1,5}\text{Ca}_{0,5}\text{Al}_2\text{O}_{6,5}$, при небольшом количестве добавки (менее полумоля на один моль расчетного количества фазы Vi-2212) основными фазами являются Vi-2212 и $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)_3\text{Al}_2\text{O}_6$ ($x=0.40-0.45$), присутствуют также примеси купрата стронция–кальция ($(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{CuO}_2$), висмутата стронция–кальция ($\text{Ca}_5\text{Sr}_{11}\text{Bi}_9\text{O}_x$) и фазы Vi-2201. Частицы алюмината стронция–кальция, имеющие размер 0.5–5.0 мкм и круглую (иногда гексагональную) форму, включены в матрицу висмутатового сверхпроводника, причем, судя по чистой границе раздела этих фаз, взаимодействия между ними не происходит. Наблюдения показали, что фаза $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)_3\text{Al}_2\text{O}_6$ находится в купрате стронция–кальция, висмутате стронция–кальция и фазе Vi-2201, что может свидетельствовать о совместимости алюмината стронция–кальция с этими фазами. Фаза $\text{BiSr}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Al}_2\text{O}_{6,5}$ в образцах указанных ранее составов не обнаружена.

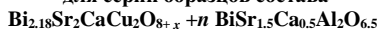
При увеличении количества добавки (более полумоля на один моль расчетного количества фазы Vi-2212) появляется фаза $\text{BiSr}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Al}_2\text{O}_{6,5}$, причем содержание ее увеличивается с возрастанием количества добавки, в то время как содержание фазы $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)_3\text{Al}_2\text{O}_6$, наоборот, уменьшается. Частицы фазы $\text{BiSr}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Al}_2\text{O}_{6,5}$, имеющие размеры от 0.5 до 5.0 мкм, находились в непосредственном контакте с фазой Vi-2212 и были практически полностью агрегированы между кристаллитами сверхпроводящей фазы. В образцах с большим содержанием добавки было также обнаружено присутствие висмутата стронция–кальция и фазы Vi-2201 (купрат стронция–кальция не был обнаружен). По данным рентгенолокального микроанализа в фазе Vi-2212 алюминий обнаружен не был.

Следует обратить внимание на исчезновение купрата стронция–кальция при появлении фазы Al-122. По правилу фаз при фиксированном парциальном давлении кислорода и одной степени свободы (температура) для пятикомпонентной системы следует, что максимальное число фаз, находящихся в равновесии, не может быть больше пяти. При малом количестве добавки такими равновесными фазами являются: Vi-2212, $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)_3\text{Al}_2\text{O}_6$ ($x=0.40-0.45$), $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{CuO}_2$, $\text{Ca}_5\text{Sr}_{11}\text{Bi}_9\text{O}_x$ и фаза Vi-2201. Основными фазами являются Vi-2212 и $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)_3\text{Al}_2\text{O}_6$.

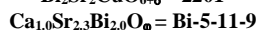
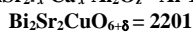
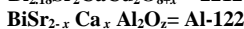
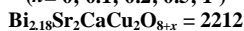
При появлении фазы $\text{BiSr}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Al}_2\text{O}_{6,5}$ число равновесных фаз (Vi-2212, $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)_3\text{Al}_2\text{O}_6$ ($x=0.40-0.45$), $\text{BiSr}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Al}_2\text{O}_{6,5}$, $\text{Ca}_5\text{Sr}_{11}\text{Bi}_9\text{O}_x$, Vi-2201) остается прежним, поскольку исчезает купрат стронция–

Т а б л и ц а 2

Номинальные составы и результаты анализов для серий образцов состава



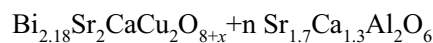
($n = 0; 0.1; 0.2; 0.5; 1$)



Номинальные составы	Данные РФА	Данные рентгенолокального микроанализа
$\text{Bi}_{2,18}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$	2212	2212, (Sr,Ca)CuO ₂ , Bi-5-11-9, 2201
$\text{Bi}_{2,18}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x} + 0.1 \text{BiSr}_{1,5}\text{Ca}_{0,5}\text{Al}_2\text{O}_{6,5}$	—	2212, (Sr, Ca)CuO ₂ ,
$\text{Bi}_{2,18}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x} + 0.2 \text{BiSr}_{1,5}\text{Ca}_{0,5}\text{Al}_2\text{O}_{6,5}$	2212, (Sr _{1-x} Ca _x) ₃ Al ₂ O ₆	(Sr _{1-x} Ca _x) ₃ Al ₂ O ₆ Bi-5-11-9, 2201
$\text{Bi}_{2,18}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x} + 0.5 \text{BiSr}_{1,5}\text{Ca}_{0,5}\text{Al}_2\text{O}_{6,5}$	2212, Al-122	2212, Al-122,
$\text{Bi}_{2,18}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x} + \text{BiSr}_{1,5}\text{Ca}_{0,5}\text{Al}_2\text{O}_{6,5}$	2212, Al-122	(Sr _{1-x} Ca _x) ₃ Al ₂ O ₆ Bi-5-11-9, 2201

зеренных связей. Более того, при оптимизации размеров частиц они могут служить центрами пиннинга. Из вышесказанного ясно, что для получения сверхпроводящих материалов наиболее предпочтительным является состав Bi-2212/(Sr_{1-x}Ca_x)₃Al₂O₆ ($x=0,4-0,45$).

Путем охлаждения перитектического расплава от 930° были синтезированы две серии образцов формального состава



($n = 0; 0.05; 0.1; 0.2; 0.4; 0.8$).

По данным рентгенофазового и рентгенолокального анализов, полученные образцы состояли в основном из фаз Bi-2212 и (Sr_{1-x}Ca_x)₃Al₂O₆, причем зерна алюмината были гомогенно распределены в слоистой матрице Bi-2212 (табл. 2).

Учитывая приведенные выше данные, следует отметить перспективность использования алюмината (Sr_{0,6}Ca_{0,4})₃Al₂O₆ для создания сверхпроводящих композиционных материалов с высокими значениями критического тока.

Работа поддержана Министерством науки РФ (международный проект «Композит») и Министерством науки и образования Германии (проект №13N6761).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Majewski P., Elschner S., Hettich B. et al.* // Supercond. Sci Technol. 1994. **7**. P. 514.
2. *Murakami M.* // Progress in Material Science. 1994. **38**. P. 311.
3. *Soylu B., Adamopoulos N., Glowacka D.M., Evetts J.E.* // Appl. Phys. Lett. 1992. **25**. P. 3183.
4. *Elschner S., Bock J., Bestgen H.* // Supercond. Sci. Technol. 1993. **6**. P. 413.
5. *Kazin P.E., Jansen M., Tretyakov Yu.D.* // Physica C. 1994. **235-240**. P. 493.
6. *Kazin P.E., Jansen M., Larrea A., G.F. de la Fuente, Tretyakov Yu.D.* // Physica C. 1995. **253**. P. 391.
7. *Lin J.J., Lin W.Y., Tsui R.F.* // Physica C. 1993. **210**. P. 455.
8. *Abe Y., Hirata K., Hosono H., Kubo Y.* // J. Mater. Res. 1992. **7**. P. 1599.
9. *Lee S., Kwon K.-J., Kim W.-S., Lee S.-I.* // Physica C. 1995. **251**. P. 149.
10. *Matsubara I., Funahashi R., Ogura T.* // J. Crystal Growth. 1994. **141**. P. 131.
11. *Bordet P., Capponi J.J., Chaillout C., Chenavas J., et al.* // Physica C. 1988. **153-155**. P. 623.

кальция. Купраты часто появляются в качестве примесных фаз при получении висмутовых сверхпроводящих керамик. В изученных образцах размеры частиц купратов достигали 100–150 мкм и могли ухудшать свойства материала. Поэтому исчезновение купратов в сильно допированных образцах является важным проявлением модификации свойств системы при введении допирующей добавки.

Таким образом, в образцах, полученных при данных условиях, имеются две фазы, содержащие алюминий и равновесные со сверхпроводящей керамикой $\text{Bi}_{2,18}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$: $\text{BiSr}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Al}_2\text{O}_{6,5}$ ($x=0,5$) и $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)_3\text{Al}_2\text{O}_6$ ($x=0.40-0.45$). Результаты рентгенофазового анализа согласуются с данными рентгенолокального микроанализа и указывают на изоморфизм структуры частиц состава $(\text{Sr}_{0,55}\text{Ca}_{0,45})_3\text{Al}_2\text{O}_6$ решетке $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$.

Агрегация фазы Al-122 на границах кристаллитов может привести к ухудшению связей между сверхпроводящими блоками, в то время как включения $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)_3\text{Al}_2\text{O}_6$ не должны уменьшать силу меж-