

УДК 546.87

ВЛИЯНИЕ БОРСОДЕРЖАЩИХ ФАЗ НА ФОРМИРОВАНИЕ И СВОЙСТВА СВЕРХПРОВОДНИКА СОСТАВА

$(\text{Bi}, \text{Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+x}$

Е.А. Еремина, А.В. Кравченко, П.Е. Казин, Ю.Д. Третьяков, М. Янзен*

(кафедра неорганической химии)

Получен ряд образцов системы $(\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+x}$ (2223) с оксидом бора и боратами кальция и стронция. Исследованы их фазовый состав, свойства и микроструктура. Установлено, что добавка бора к системе Bi–Pb–Sr–Ca–Cu–O приводит к образованию бората состава $(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{B}_2\text{O}_5$, где $x=0.3 - 0.4$, который находится в химическом равновесии с фазой 2223 в условиях синтеза, не препятствует образованию этой фазы и не изменяет температуру перехода в сверхпроводящее состояние.

Улучшение сверхпроводящих характеристик и усовершенствование методик синтеза для сверхпроводящих фаз по-прежнему актуально.

В системе Bi–Sr–Ca–Cu–O существуют три соединения, обладающие сверхпроводящими свойствами: $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_y$ (2201), $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ и $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_z$, для которых температура перехода в сверхпроводящее состояние составляет соответственно 20, 90 и 110 К.

Объектом настоящего исследования явилось последнее соединение, температура перехода которого в сверхпроводящее состояние максимальна, а получение сверхпроводящих материалов на основании этой фазы вызывает много трудностей из-за плохих контактов между зернами и слабого пиннинга магнитных вихрей.

Задача улучшения сверхпроводящих характеристик, а именно, величины критического тока, связана с улучшением микроструктуры материала. Последнее может быть достигнуто введением различных добавок [1, 2, 3, 4, 5, 6, 7]. Легкоплавкие добавки в этой системе могут способствовать фазообразованию, укрупнению зерен и улучшению контактов между ними. При этом возникает проблема, связанная с тем, что фаза 2223 существует в узком температурном интервале и легирование может приводить к ее разрушению. Поэтому актуальным является поиск эффективных добавок и идентификация фаз, совместимых со сверхпроводником и не ухудшающих его свойства.

Настоящая работа посвящена синтезу образцов Bi-2223, легированных борсодержащими соединениями, а также исследованию фазообразования и сверхпроводящих свойств полученных образцов.

Экспериментальная часть

В системе Bi–Pb–Sr–Ca–Cu–O сверхпроводящие соединения получали по стандартной керамической методике с использованием различных оксидов и карбонатов в качестве исходных соединений.

Спрессованные образцы для синтеза каждой из фаз подвергали длительному отжигу в изотермических условиях. Температуру отжига выбирали в соответствии с методиками синтеза, описанными в литературе, и данными дифференциально-термического анализа. Синтез фазы 2223, общая длительность которого составила 80 ч, проводили в интервале температур 850–858°. Фазовый состав образцов в процессе отжига контролировали с помощью метода РФА. Съёмку спектров проводили на дифрактометре «ДРОН-3» с Co-K_α -излучением.

Количество различных фаз в пробах оценивали с помощью методики проведения полного количественного анализа n -фазной системы с известным массовым коэффициентом поглощения [8].

Измерение зависимости магнитной восприимчивости образцов от температуры проводили на установке

*Институт неорганической химии Боннского университета.

«APD-Cryogenics» в диапазоне 120–12 К во внешнем переменном магнитном поле с амплитудой 1 эрстед, частота составляла 27 Гц. Температуру перехода в сверхпроводящее состояние определяли по началу появления диамагнитного сигнала на кривой температурной зависимости магнитной восприимчивости. Содержание сверхпроводящих фаз оценивали по величине диамагнитного отклика.

Морфологию спеченных образцов исследовали на сканирующем электронном микроскопе «Zeiss», имеющем приставку для рентгеноспектрального микроанализа.

Результаты и их обсуждение

Влияние оксида бора на синтез и свойства (Bi, Pb)-2223. На первом этапе проводили синтез серии образцов фазы 2223 с различным содержанием в них оксида бора B_2O_3 . Были синтезированы следующие составы: Bi-2223, Bi-2223+0.025 B_2O_3 , Bi-2223 + 0.25 B_2O_3 , Bi-2223+0.5 B_2O_3 . Полученные образцы были проанализированы методом РФА, была также измерена их магнитная восприимчивость. Количественная обработка данных позволила построить зависимость содержания соответствующей фазы от количества вводимого B_2O_3 для составов $(Bi, Pb)_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10+y} + xB_2O_3$ (рис. 1).

Из приведенных графиков видно, что при введении небольшого количества оксида бора (до 2.5% моль), содержание фазы 2223 возрастает (от 70 до 92%), что согласуется с литературными данными [7].

Однако при увеличении количества вводимого B_2O_3 содержание фазы 2223 падает, а содержание фазы 2201 – возрастает. Видимо, оксид бора связывает присутствующие в системе щелочноземельные

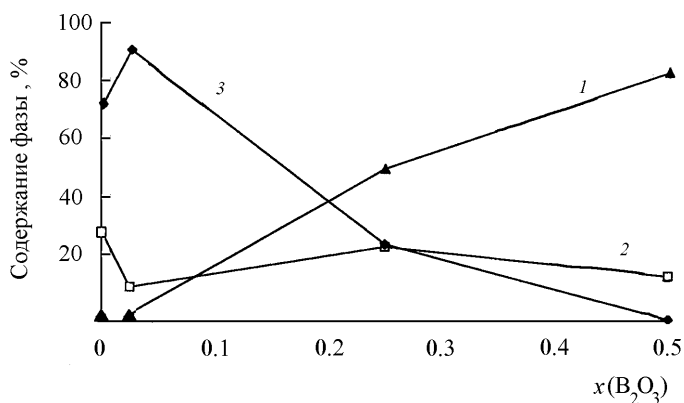


Рис. 1. Зависимость содержания фазы от количества введенного оксида бора: 1 – Bi-2201, 2 – Bi-2212, 3 – Bi-2223

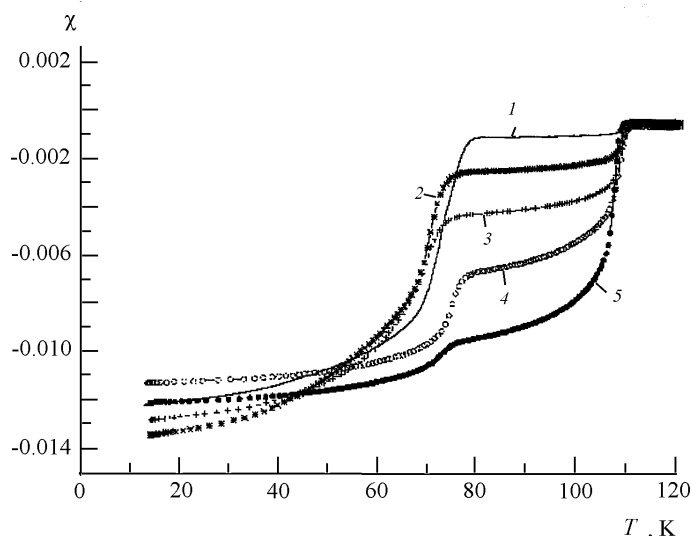
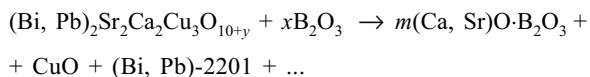


Рис. 2. Температурная зависимость магнитной восприимчивости для составов Bi-2223 + 0.5 $Sr_2B_2O_5$ (1), Bi-2223 + 0.5 $Sr_{1.4}Ca_{0.6}B_2O_5$ (2), Bi-2223 + 0.5 $SrCaB_2O_5$ (3), Bi-2223 + 0.5 $Sr_{0.6}Ca_{1.4}B_2O_5$ (4), Bi-2223 + 0.5 $Ca_2B_2O_5$ (5)

элементы (Ca и Sr) с образованием смешанного бората $m(Ca, Sr)O \cdot B_2O_3$. Реакция, возможно, протекает по схеме



Для предотвращения подобного распада фазы 2223 была предпринята попытка введения в систему не чистого B_2O_3 , а боратов щелочноземельных элементов.

Влияние соотношения Ca/(Ca+Sr) в боратах состава $(Ca_xSr_{1-x})_2B_2O_5$ на синтез и свойства (Bi, Pb)-2223. В дальнейшем нами были синтезированы образцы следующих составов:

- Bi-2223 + 0.5 $Sr_2B_2O_5$,
- Bi-2223 + 0.5($Sr_{0.7}Ca_{0.3}$) $_2B_2O_5$,
- Bi-2223 + 0.5($Sr_{0.5}Ca_{0.5}$) $_2B_2O_5$,
- Bi-2223 + 0.5($Sr_{0.3}Ca_{0.7}$) $_2B_2O_5$,
- Bi-2223 + 0.5 $Ca_2B_2O_5$.

Для полученных образцов была измерена температурная зависимость магнитной восприимчивости (рис. 2) и проведен рентгенофазовый анализ.

Результаты магнитных измерений показали, что при введении в систему боратов, независимо от их состава, температура критического перехода для фазы 2223 не меняется и остается равной ~110 К. На основании результатов, полученных с помощью магнитных измерений и РФА, была построена зависимость содержания фазы 2212 и 2223 от соотношения Ca/Ca+Sr во

вводимом борате (рис. 3). Кривая 1 относится к магнитным измерениям, а 2 – к данным РФА.

Из приведенного графика видно, что содержание фазы 2223 растет с увеличением количества кальция во вводимом борате и достигает максимального значения (92%) при $Ca/(Ca+Sr) = 1$, т.е. для состава $Ca_2B_2O_5$, причем эта тенденция является общей для результатов, полученных разными методами (магнитные измерения и РФА).

Таким образом, можно заключить, что борат кальция является оптимальной добавкой, так как его использование позволяет облегчить протекание синтеза фазы 2223, а значит увеличить ее содержание в системе.

Влияние соотношения CaO/B_2O_3 в боратах кальция на синтез и свойства (Bi, Pb)-2223. Из литературы известно, что в данном температурном интервале возможно существование нескольких кристаллических боратов кальция, различающихся соотношением оксида кальция к оксиду бора: $CaO \cdot 3B_2O_3$ (CaB_6O_{10}), $CaO \cdot 2B_2O_3$ (CaB_4O_7), $CaO \cdot B_2O_3$ (CaB_2O_4), $2CaO \cdot B_2O_3$ ($Ca_2B_2O_5$) и $3CaO \cdot B_2O_3$ ($Ca_3B_2O_6$) [9]. Учитывая, что щелочноземельные элементы в системе присутствуют в избытке (относительно бора), нами была синтезирована следующая серия образцов:

- Bi-2223 + 0.5 CaB_2O_4 ,
- Bi-2223 + 0.5 $Ca_2B_2O_5$,
- Bi-2223 + 0.5 $Ca_3B_2O_6$.

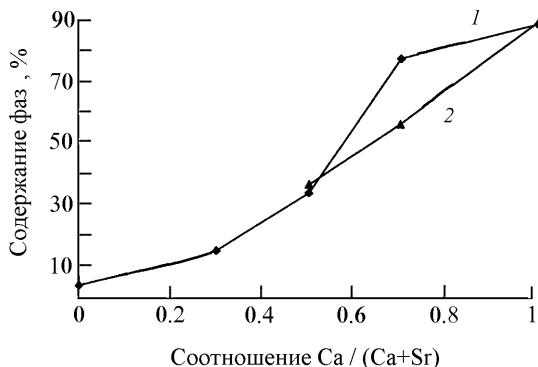


Рис. 3. Зависимость содержания фаз от соотношения $Ca/(Ca+Sr)$ в борате состава $(Sr_{1-x}Ca_x)_2B_2O_5$

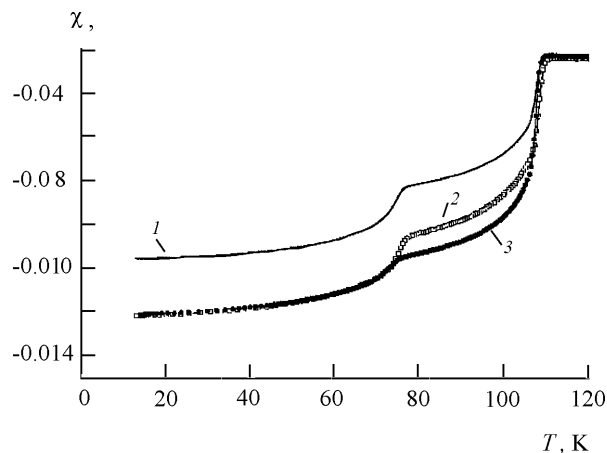


Рис. 4. Температурная зависимость магнитной восприимчивости для составов Bi-2223 + 0.5 CaB_2O_4 (1), Bi-2223 + 0.5 $Ca_2B_2O_5$ (2); Bi-2223 + 0.5 $Ca_3B_2O_6$ (3)

На основании данных, полученных методом РФА и измерений температурной зависимости магнитной восприимчивости (рис. 4), можно утверждать, что оптимальным для формирования высокотемпературной фазы является соотношение $CaO/B_2O_3 = 2/1$.

Таким образом исследования показали, что именно состав $Ca_2B_2O_5$ является оптимальной добавкой для фазы 2223.

Из данных сканирующей электронной микроскопии и рентгеноспектрального анализа следует, что фазой, равновесной с данной системой, является борат состава $(Ca_{1-x}Sr_x)_2B_2O_5$, где $x = 0.3 - 0.4$, так как именно он присутствует в системе независимо от состава легирующей добавки. Размер частиц примесной фазы колеблется от 10 до 30 мкм. Тот факт, что борат состава $Ca_2B_2O_5$ является оптимальным для синтеза фазы 2223, можно объяснить исходя из высказанных в литературе предположений о положительной роли избытка кальция в формировании фазы 2223 [10].

Работа выполнена в рамках международного проекта министерства науки РФ «Композит» и проекта министерства науки и образования ФРГ (№ 13N6761).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Upadhyay P.L., Rao S.U.M., Nagpal K.S. et al.* // *Mat. Res. Bull.* 1992. **27**. P. 109.
2. *Asok K. Sarkar, Tang Y.J., Kao X.W., Ho J.C. et al.* // *Mat. Res. Bull.* 1992. **27**. P. 1.
3. *Гришин А.М., Звада С.С., Корениевский В.Н. и др.* // *СФХТ.* 1990. **3**. С. 1509.
4. *Savvides Ю., Katsaros A., Dou S.X.* // *Physica C.* 1991. **179**. P. 361.
5. *Yanrong Li, Bangchao Yang, Hingzhao Liu.* // *J. Sol. St. Chem.* 1994. **113**. P. 176.
6. *Пуляева И.В., Могилко Э.Т., Лебедь Н.Б. и др.* // *Сверхпроводимость, физика, химия, техника.* 1992. **5**. С. 164.
7. *Shan Y.U., Yuichi Okuda, Takasu Hoshimota et al.* // *Physica C.* 1994. **224**. P. 363.
8. *Зевин Л.С., Завьялова Л.Л.* *Количественный рентгенографический фазовый анализ.* М., 1974.
9. *Диаграммы состояния систем тугоплавких оксидов.* Л., 1987.
10. *Chen Y.L., Stevens R.* // *J. Am. Ceram. Soc.* 1992. **75**. P. 1142.

Поступила в редакцию 15.11.96