

УДК 546.87.

ВЛИЯНИЕ БОРАТА КАЛЬЦИЯ СОСТАВА $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_5$ НА ФОРМИРОВАНИЕ И МИКРОСТРУКТУРУ ФАЗЫ

$\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+x}$

А.В. Кравченко, Е.А. Еремина, П.Е. Казин

(кафедра неорганической химии)

Изучено влияние бората кальция состава $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_5$ на формирование и микроструктуру фазы $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+x}$ (2223). Показано, что добавка $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_5$ приводит к увеличению скорости образования фазы 2223, росту кристаллитов фазы и способствует понижению температуры синтеза в результате появления жидкости в системе. Определено, что оптимальное соотношение Bi -2223 : $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_5$ составляет 1 : 0.1.

Получение сверхпроводящих материалов на основе фазы $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+x}$ (2223) с температурой критического перехода 110 К 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 поиск эффективных добавок, а также идентификация фаз, совместимых со сверхпроводником и не ухудшающих его свойств, являются актуальными зада-

чами. Ранее нами было показано, что введение в систему бората кальция состава $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_5$ способствует более легкому формированию фазы 2223, не приводя при этом к ее разрушению и ухудшению сверхпроводящих характеристик.

Настоящая работа посвящена изучению динамики роста фазы 2223, легированной боратом кальция $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_5$, оптимизации количеств вводимой добавки, а также изучению влияния легирования на микроструктуру синтезируемых образцов.

Экспериментальная часть

Сверхпроводящие соединения состава Bi -2223 + $x\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_5$, где $x = 0, 0.05, 0.1, 0.5$ получали по стандартной керамической методике с использованием различных оксидов и карбонатов в качестве исходных соединений. Спрессованные образцы для синтеза каждой из фаз подвергали длительному отжи-

гу в изотермических условиях. Температуры отжига выбирали в соответствии с методиками синтеза, описанными в литературе и данными дифференциально-термического анализа. Синтез фазы 2223 общей длительностью 80 ч проводили при температурах 850–858°.

Фазовый состав образцов в процессе отжига контролировали с помощью метода РФА. Съемку 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].

Учитывая сложность фазового состава исследуемых образцов, а также склонность Bi-ВТСП к образованию текстуры, мы рассматривали полученные данные лишь как полуколичественные и отражающие общую тенденцию изменения фазового состава системы в процессе отжига.

Измерение зависимости магнитной восприимчивости образцов от температуры $\chi(T)$ проводили на установке «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 с помощью электронного микроскопа «Jeol JEM-2000FX» с ускоряющим напряжением электронной пушки

$U = 200$ кВ, работающего в режиме сканирования.

Результаты и их обсуждение

Для выбора оптимального количества $\text{Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5$ при температуре 850° были синтезированы следующие образцы: Bi-2223 , $\text{Bi-2223} + 0.05\text{Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5$, $\text{Bi-2223} + 0.1\text{Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5$, $\text{Bi-2223} + 0.5\text{Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5$. Выбор температуры синтеза был выполнен на основании результатов термического анализа, который показал, что в случае добавок боратов интенсивное взаимодействие начинается в районе 850°. Рентгенофазовый анализ полученных образцов проводили после 0; 5; 10; 20; 40; 60; 80 и 100 ч отжига.

Интересно отметить, что полученные образцы уже после предварительного отжига ($T = 800^\circ$, $t = 25$ ч) имели различный фазовый состав. Так, образец, не содержащий борат кальция, практически полностью состоял из фазы $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_z$ (2212), а образец, содержащий 10 мол. % $\text{Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5$, включал 10% фазы $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_2\text{CuO}_y$ (2201) и 90% фазы 2212. При этом в образце состава $\text{Bi-2223} + 0.5 \text{Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5$ содержание фазы 2201 увеличилось до 55%. По-видимому, введение $\text{Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5$ способствует увеличению количества жидкости в системе и ускоряет рост фазы 2201, более стабильной в данных условиях.

На основании результатов, полученных после заключительного отжига образцов, построена зависимость содержания фазы 2223 в системе от времени отжига для составов $\text{Bi-2223} + x\text{Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5$ (рис. 1).

Полученные результаты показывают, что введение бората кальция приводит к сокращению индукционного периода, более интенсивному формированию фазы 2223 и, следовательно, увеличению содержания этой фазы в системе. Так, не допированный образец даже после 100 ч отжига при температуре 850° содержал только 52% фазы 2223, а образец состава $\text{Bi-2223} + 0.1\text{Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5$ на заключительном этапе отжига на 92% состоял из этой фазы. При дальнейшем увеличении содержания бората кальция в системе (до 50 мол.%) наблюдалось падение доли фазы 2223 до 70 %. Возможно, это связано с тем, что введенный в больших количествах $\text{Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5$ действует как инертный разбавитель, препятствуя столкновению частиц в количестве, необходимом для протекания реакции.

Таким образом, оптимальным для формирования фазы 2223 является соотношение $\text{Bi-2223} : \text{Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5 = 1 : 0.1$. По-видимому, роль бората кальция заключается в увеличении количества жидкости в системе и, как следствие, в улучшении диффузии катионов,

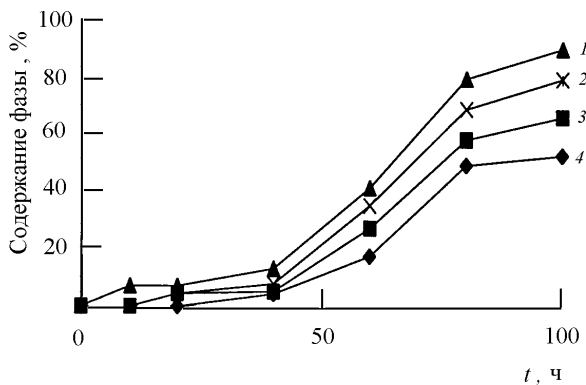


Рис. 1. Зависимость содержания фазы 2223 от времени отжига для составов $\text{Bi-2223} + x\text{Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5$



Рис. 2. Микрофотография образца Vi-2223

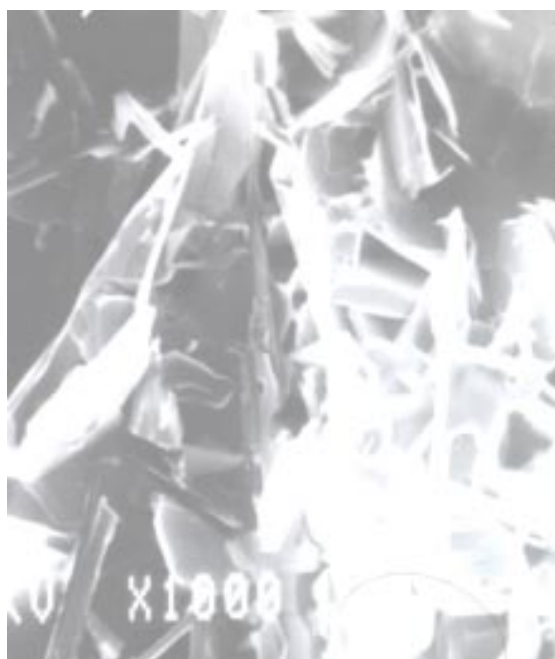


Рис. 4. Микрофотография образца Vi-2223 + 0.1 Ca₂B₂O₅

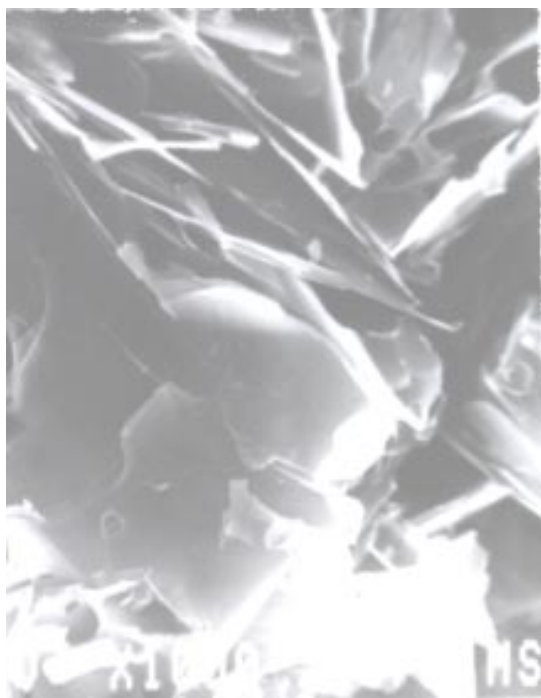


Рис. 3. Микрофотография образца Vi-2223 + 0.05 Ca₂B₂O₅



Рис. 5. Микрофотография образца Vi-2223 + 0.5 Ca₂B₂O₅

что и приводит к более быстрому образованию фазы 2223.

Следует отметить, что хотя выбранная нами температура синтеза явно недостаточна для получения фазы 2223 в недопированной системе, она вполне приемлема для образцов, содержащих борат кальция. Это говорит о том, что $\text{Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5$ понижает температуру образования фазы 2223 (от 858 до 850°).

Для всех образцов, подвергнутых 100-часовому отжигу, были исследованы микроструктуры (рис. 2–5). Чистый образец в основном состоит из кристаллитов нечеткой формы, средний размер которых составляет ~ 10 мкм (рис. 2).

Уже при добавлении бората кальция в количестве 5 мол. % наблюдается появление анизотропии частиц и их рост до 20 мкм (рис. 3).

При увеличении содержания $\text{Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5$ до 10 мол.% наблюдается дальнейшее укрупнение анизотропных кристаллитов до 40 мкм (рис. 4).

На рис. 5 представлена микрофотография образца состава $\text{Bi-2223} + 0.5 \text{Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5$, из которой видно, что частицы потеряли анизотропную форму, характерную для Bi-2223 , и стали напоминать плохо сформированные агломераты.

Таким образом, из данных РФА и СЭМ очевидно, что именно добавка бората номинального состава $\text{Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5$ в количестве 10 мол.% оптимальна для ускорения фазообразования в системе, для снижения температуры синтеза от 858 до 850° и улучшения микроструктуры синтезируемых керамических образцов. Причина этого, по-видимому, заключается в увеличении количества жидкости в системе и, как следствие, в улучшении диффузии катионов.

Таким образом, мы показали, что добавка бората кальция состава $\text{Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5$ приводит к увеличению скорости образования фазы 2223, росту кристаллитов фазы и способствует понижению температуры синтеза в результате появления жидкости в системе. Оптимальное соотношение $\text{Bi-2223} : \text{Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5$ составляет 1 : 0.1.

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. 15.*
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.*

Поступила в редакцию 15.11.96