Д. х. н. **Д. Д. Гуламова** (🖂), **Д. Жалилов**, **Э. Б. Эшонкулов**, **С. Х. Бобокулов** (🖂), **Т. И. Гуламов**, **Р. М. Саидов**, **Х. Н. Бахронов**

> Институт материаловедения АН РУз, Ташкент, Республика Узбекистан

УДК 666.3:538.94]:523.9-7

НАНОСТРУКТУРИРОВАННАЯ НИЗКООМНАЯ КЕРАМИКА НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O, ПОЛУЧЕННАЯ СОЛНЕЧНОЙ ТЕХНОЛОГИЕЙ

Представлена актуальность разработки «расплавных» технологий для получения высокотекстурированной сверхпроводящей объемной керамики. Сопоставлены основы расплавного метода Р. J. McGinn, основанного на медленном охлаждении расплава при поддержании плоского фронта кристаллизации, и энергосберегающей технологии (Solar Fast Alloys Quenching-T), основанной на градиентных условиях плавления и закалки расплава. Приведены результаты исследований микроструктуры, фазового состава прекурсоров и сверхпроводящей керамики номинальных составов Bi_{1,7}Pb_{0,3}Sr₂Ca_{n-1}Cu_nO_y (*n* = 9, 20). Установлено, что электросопротивление гомофазной керамики в интервале 80-320 К составляет 0,004-0,007 Ом.

Ключевые слова: расплавная технология, Большая солнечная печь, солнечная энергия, сверхпроводящая керамика Bi_{1,7}Pb_{0,3}Sr₂Ca_{n-1}Cu_nO_y (n = 9, 20), микроструктура, фазовый состав.

Возможность применения сверхпроводящих Вi/Pb-купратов в энергетике не только для длинномерных, но и для объемных изделий представляет интерес для разработки технологий изготовления сверхпроводящей объемной керамики. После открытия Беднорца и Мюллера было синтезировано множество сверхпроводящих фаз [1-6]. Однако выяснилось, что традиционные керамические технологии непригодны для получения массивной высокотекстурированной сверхпроводящей керамики из-за образования гранулярной структуры с разориентированными межкристаллитными границами, сложности создания слоистой ориентированной морфологии, когерентных межзеренных границ и необходимости устранения ряда проблем, препятствующих получению высокотемпературных сверхпроводящих объемных изделий и сверхпроводящих фаз, имеющих сверхпроводимость при комнатной температуре.

Более перспективными представлялись «расплавные» методы и разные модификации на их основе. При некоторых недостатках расплавных технологий (трудность проведения

> ⊠ Д. Д. Гуламова E-mail: gulamova@uzsci.net

С. Х. Бобокулов E-mail: siroj-1705@mail.ru перитектической реакции из-за образования промежуточных фаз, необходимость поддержания плоского фронта кристаллизации, выбор инертного материала для тигля и др.) эти технологии позволяют улучшить сверхпроводящие, транспортные и магнитные свойства керамики за счет формирования ее высокой плотности, малоугловых межкристаллитных границ, текстуры, высокой плотности дефектов и сил пиннинга*. Преимущества и возможности расплавной технологии показаны Р. J. McGinn [7] на примере синтеза сверхпроводника Y-123 и купратов Bi/Pb 2212 с применением медленной кристаллизации расплава. При этом получена микроструктура, в которой медленным охлаждением расплава в кристаллографическом направлении [001] минимизированы дефекты по оси с. Варьированием условий охлаждения расплава получена текстура в базовой плоскости соединения У-123 и уменьшены высокоугловые межзеренные границы.

Одну из модификаций «расплавного» метода представляют стеклокристаллические технологии. Они позволяют получить высокую гомогенность, пониженную сегрегацию, увеличить взаимную растворимость компонентов, фиксировать аморфные и метастабильные фазы [8]. Из стеклокристаллических прекурсоров возможно формование изделий сложного про-

12

^{*} Пиннинг (pinning) — эффект, проявляющийся при закреплении вихрей Абрикосова на дефектах в сверхпроводниках (*Примеч. aвm.*).

филя. В последние годы разработана технология Solar Fast Alloys Quenching-T, или (SFAQ-T)технология получения Bi/Pb-сверхпроводящей керамики на основе получения расплава в резко градиентных температурных условиях и его быстрого направленного охлаждения. С применением (SFAQ-T)-технологии синтезированы наноструктурированные стеклокристаллические прекурсоры и на их основе получена высокотекстурированная сверхпроводящая керамика с критической температурой T_c выше 2000 К [9–12]; нагрев осуществляется концентрированным солнечным излучением плотностью 420–480 Вт/см².

Солнечная энергосберегающая технология имеет следующие преимущества:

 осуществляется быстрая и полная реакция между исходными веществами;

 высокая чистота процесса за счет отсутствия загрязнения от материала тигля и технологического оборудования;

 равновесное парциальное давление и избыточная растворимость кислорода позволяют стабилизировать Cu²⁺;

- простота процесса закалки расплава;

- высокий температурный векторный градиент в расплаве [13, 14].

(SFAQ-T)-технология, основанная на использовании солнечной энергии, представляет интерес для развития новых принципов обработки расплава и получения высокотекстурированных плотных прекурсоров и сверхпроводящей объемной керамики с высокой концентрацией дислокаций, дефектов упаковки, т. е. центров пиннинга, создания субмикро- и наномикроструктуры с когерентными межзеренными границами [13]. Синтез солнечной технологией сверхпроводящих фаз с T_c 262 и 295 К в ряду $Bi_{1,7}Pb_{0,3}Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_y$ ($n = 3\div 20$) [12] позволил надеяться на возможность получения стабильных в обычных условиях Bi(Pb)-

сверхпроводящих фаз с высокой критической температурой и керамики с низким электросопротивлением на основе этих фаз. Настоящая работа направлена на получение текстурированной сверхпроводящей объемной керамики на основе стеклокристаллических прекурсоров ряда Bi_{1.7}Pb_{0.3}Sr₂Ca_{n-1}Cu_nO_v (*n* = 9, 20).

СИНТЕЗ ПРЕКУРСОРОВ И СВЕРХПРОВОДЯЩЕЙ КЕРАМИКИ. МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Прекурсоры для получения керамики готовили из смесей порошков оксидов: Bi₂O₃, PbO, SrSO₃, CaO, CuO квалификации ч. в соотношениях, соответствующих формуле $Bi_{1,7}Pb_{0,3}Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_{y}$ (*n* = 20). Шихты плавили в Большой солнечной печи (Паркент) при плотности прямой солнечной радиации 400-420 Вт/см². Градиент температуры в ванне расплава между фронтальной поверхностью расплава, подвергаемой воздействию солнечного излучения, и водоохлаждаемой подложкой составлял 1400-12 °С. Закалку расплава осуществляли направленным отводом тепла. Керамические образцы — диски диаметром 11-26 и толщиной 1,5-3,0 мм готовили из прекурсоров по керамической технологии: помол до размера зерен менее 60 мкм, одноосное прессование при давлении 2300-3800 dN, обжиг при (846±2) °С в течение 44 ч на воздухе в печи SNOL-1200 с автоматической регулировкой температурного режима.

Микроструктуру образцов исследовали на атомно-силовом микроскопе Solver NEXT (модель ACM-550, Agilent Technologies, США) и электронном микроскопе Zeiss, фазовый состав — на дифрактометре ДРОН-УМ1 (Си K_{α} -излучение, Ni-фильтр) и на рентгеновском дифрактометре XRD-6100. Электросопротивление керамики в интервале 77–325 К измеряли четырехконтактным резистивным методом. Серебряные контак-



Рис. 1. Установка для измерения электросопротивления четырехконтактным методом (*a*), держатель образца (б) и блок-схема (*в*): 1 — источник постоянного тока; 2 — магазин электросопротивления; 3 — устройство для измерения разности электрических потенциалов; 4 — устройство для измерения силы тока с автоматическим определением полярности; 5 — устройство для измерения напряжения термопары; 6 — измерительная камера; 7 — термопара; 8 — четырехзондовая головка; 9 — образец; 10 — нагреватель; 11 — источник напряжения резистивного нагревателя

ты наносили растиранием серебряной пасты на поверхность керамического образца. Расстояние между внутренними электродами около 2,5 мм, между наружными 10 мм. Электрические характеристики регистрировали цифровым мультиметром Rigol DM3058E ($U = \pm 0,015$ %, $I = \pm 0,055$ %). Температуру измеряли хромель-копелевой термопарой, градуированной в кипящей и ледяной воде; контрольная термопара — хромельалюмелевая. Точность измерения температуры $\pm 2,5$ °C (ГОСТ P8.585-2001). Установка для измерения электросопротивления в интервале 80-320 К, держатель образца и блок-схема показаны на рис. 1.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Процесс плавления шихты в водоохлаждаемой камере в Большой солнечной печи (Паркент) показан на рис. 2, *а*. Прекурсоры, полученные закалкой расплава в солнечной печи, показаны на рис. 2, *б-г*: иглы длиной 4–12 мм и толщиной менее 0,2 мм, хрупкие пластинки неправильной формы толщиной менее 1 мм и сферолиты диаметром 0,1–3 мм.

Форма и размеры прекурсоров зависели от степени перегрева расплава и условий закалки. Перегрев расплава и, соответственно, снижение вязкости, достигнутое увеличением плотности лучистого потока до 680 Вт/см², позволили уменьшить толщину пластинок до 0,3 мм и увеличить количество иголок и микросфер; при перегреве расплава на 20-30 °С количество иголок и сферолитов увеличилось примерно на 3,2 отн. %. Многослойные прекурсоры-пластинки (рис. 3. *a*) состоят из ориентированных в одном направлении наноразмерных кристаллитов в аморфной фазе (рис. 3, б). Векторная ориентация кристаллитов обусловлена направленным односторонним воздействием источника нагрева концентрированного солнечного потока, резким градиентом в ванне расплава и в процессе закалки. Нанокристаллиты имеют слоистое строение. Структура кристаллита-зародыша (рис. 3, в) представляет собой параллельные, плотно соединенные друг с другом наноразмерные слои.

Рентгенограмма прекурсора-пластинки номинального состава Bi_{1,7}Pb_{0,3}Sr₂Ca₁₉Cu₂₀O_y показала (рис. 4) присутствие рентгеноаморфной фазы (гало) и сверхпроводящих фаз Bi/Pb 2201, 2212, 2223 (следы). Идентифицировать примесные фазы затруднительно из-за очень слабой интенсивности рефлексов. Образование низкотемпературных сверхпроводящих фаз 2201 и 2212 хорошо сопоставляется с характером их образования из расплава (2201) и в области субсолидуса (2212) согласно диаграмме состояния



Рис. 2. Плавление шихты номинального состава Bi_{1.7}Pb_{0.3}Sr₂Ca₁₉Cu₂₀O_y в Большой солнечной печи (*a*) и прекурсоры, полученные по (SFAQ-T)-технологии: иглы (*б*), пластинки (*в*) и сферолиты (*г*)



Рис. 3. Пластинчатое строение прекурсора-пластинки (*a*), нанокристаллиты в прекурсоре-пластинке (*б*), блок кристаллитов и нанослоистое строение блока (*в*, выделенный фрагмент)

14

[15], тогда как присутствие высокотемпературной сверхпроводящей фазы Bi/Pb 2223, образующейся по перитектической реакции, трудно объясняется крайне неравновесными условиями плавления и закалки расплава. Можно предположить образование фазы 2223 и возможных фазгомологов ряда Bi_{1,7}Pb_{0,3}Sr₂Ca_{n - 1}Cu_nO_y. по иному механизму, отличающемуся от механизма, описанного в публикациях [3, 7, 8].

Микроструктура керамики, полученной из стеклокристаллических прекурсоровпластинок, представляет собой направленные наноразмерные слои, плотно соединенные между собой (рис. 5, а, б). Влияние предыстории, т. е. свойств прекурсора, следует из сопоставления микроструктуры прекурсора (см. рис. 3, в) и керамики. Наноразмерная пластинчатая морфология зародышей-прекурсоров сохраняется в слоистой структуре керамики, что указывает на их взаимную связь. Слоистые зародышикристаллиты прекурсоров представляют основу, на которой образуются наноразмерные пластины сверхпроводящих фаз-гомологов.

Поданным рентгенограммы (рис. 6), согласно результатам идентифицирования [16-18], фазовый состав керамики из стеклокристаллических прекурсоров представлен фазами-гомологами ряда $Bi_{1,7}Pb_{0,3}Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_{\nu}$ ($n = 3 \div 20$). Фазамгомологам соответствовали серии рефлексов с близкими значениями 20 (см. рис. 6, фрагменты а-с). Параметры элементарной ячейки, рассчитанные для фаз ряда $Bi_{1,7}Pb_{0,3}Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_v$ (*n* = 3÷20) по крайним рефлексам, ограничивающим группу с близкими значениями 20, составляли: $a_{n=20} = 3,8890$ Å, $b_{n=20} = 3,8310$ Å, $c_{n=20} =$ 142,3574 Å, $a_{n=3} = 3,7873$ Å, $b_{n=3} = 3,8421$ Å, $c_{n=3}$ = 49,5158 Å [19]. На рентгенограмме (см. рис. 6) в скобках указаны индексы [h k l] фазы номинального состава Bi_{1.7}Pb_{0.3}Sr₂Ca₁₉Cu₂₀O_v. Предполагали, что фазы-гомологи ряда между номиналами $(n = 3 \div 20)$ имеют сходные системы отражений, как показано на рис. 6 (см. фрагменты а-с).

Результаты исследований электрофизических свойств прекурсоров-пластинок и керамики показаны на рис. 7. Хрупкость пластинок не позволила измерить электросопротивление R четырехконтактным методом, поэтому было исследовано изменение напряжения методом магнитной индуктивности в интервале 80-320 К [19]. Кривая на рис. 7, а показывает начало перехода примерно при 115 К, характерное для фазы Bi/Pb 2223 [4, 5, 8]. Почти линейный участок в интервале 140-180 К (U ~ 4 мВ) переходит в область «скачков» и к падению напряжения при 210-230 К до 2 мВ. После резкого подъема напряжения примерно до 4,5 мВ оно ступенчато снижается примерно до 1,5 мВ в интервале комнатных температур 300-320 К. Зависимости U и R керамики, полученной из прекурсоров (847 °С, 26 ч), показаны на рис. 7, б, в.



Рис. 4. Рентгенограмма прекурсора номинального состава $Bi_{1,7}Pb_{0,3}Sr_2Ca_{19}Cu_{20}O_{y}$, полученного по (SFAQ-T)-технологии: *— 2201; O— 2212; Δ — 2223



Рис. 5. Пластинчатая морфология керамики номинального состава $Bi_{1,7}Pb_{0,3}Sr_2Ca_{19}Cu_{20}O_y(a, \delta)$



Рис. 6. Рентгенограмма керамики номинального состава Bi_{1.7}Pb_{0.3}Sr₂Ca₁₉Cu₂₀O_y, полученной из стеклокристаллических прекурсоров (847 °C, 24 ч)



Рис. 7. Зависимость U прекурсоров-пластинок (*a*), а также зависимости U и R керамики номинального состава $Bi_{1,7}Pb_{0,3}Sr_2Ca_{19}Cu_{20}O_{\gamma}(\delta, \mathbf{e})$ от температуры T

Почти линейная зависимость напряжения в интервале 80–280 К (см. рис. 7, б) переходит в резкий скачок до 4,5 мВ при 290 К и к падению напряжения с его последующим ростом вблизи 300 К. Изменение электросопротивления почти повторяет кривую U = f(T), но эффект скачка электросопротивления сдвинут к 270 К (см. рис. 7, б). Если рассматривать влияние магнитных свойств на эффект скачка, то более четкое его проявление при исследовании методом магнитной индуктивности можно объяснить влиянием магнитных свойств электронов. На изменение электросопротивления преимущественно влияет векторная ориентация зерен, и эффект скачка проявляется слабее.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

• С применением (SFAQ-T)-технологии получены наноструктурированные стеклокристаллические прекурсоры и низкоомная гомофазная керамика. Ориентированная наноструктура и фазовый состав прекурсоров формируются благодаря резко градиентным температурным условиям процессов плавления и закалки распла-

Библиографический список

1. **Beddnorz, J. G.** Perovskite-type oxides — the new approach to high- T_c superconductivity / J. G. Beddnorz, K. A. Muller // Reviews of Modern Physics. — 1988. — Vol. 60, No 3. — P. 585–600.

2. **Третьяков, Ю.** Д. Химические принципы получения металлооксидных сверхпроводников / Ю. Д. Третьяков, Е. А. Гудилин // Успехи химии. — 2000. — Т. 69, вып. 1. — С. 3–40.

3. **Третьяков, Ю.** Д. Новые проблемы и решения в материаловедении керамических сверхпроводящих купратов / Ю. Д. Третьяков, П. Е. Казин // Неорганические материалы. — 1993. — Т. 29, № 12. — С. 1571–1581.

4. *Chen, H. L.* 2223 phase formation in Bi(Pb)-Sr-Ca-Cu-O: III. The role of atmosphere / *H. L. Chen, R. Stevens* // J. Am. Ceram. Soc. — 1992. — Vol. 75, № 5. — P. 1160–1166.

5. *Masuda, Y.* Preparation of Bi based high-Tc superconductors containing Pb and Sb by the sol-gel method / *Y. Masuda, R. Ogowa, Y. Kawate, T. Tateishi, N. Hara* // J. Mater. Res. — 1992. — Vol. 7, № 2. — P. 292–298.

ва. Температурный градиент в ванне расплава определяет образование множества зародышей фаз, возможных в данной системе. Кристаллитызародыши сверхпроводящих фаз и рентгеноаморфная фаза «замораживаются» резкой закалкой. Эти свойства прекурсоров отражаются непосредственно на микроструктуре и фазовом составе керамики, полученной обжигом из прекурсоров. В результате влияния предыстории прекурсоров формируется наноразмерная слоистая керамика, состоящая из сверхпроводящих фаз-гомологов. Векторно направленная слоистая морфология керамики формирует ее низкое электросопротивление.

 (SFAQ-T)-технология объединяет два фактора, направленных на энергосбережение: первый — использование экологичного возобновляемого источника энергии Солнца в качестве источника нагрева, второй — получение низкоомной объемной керамики для энергетики, например для изготовления токовводов, контактов и других изделий. Полученные результаты показывают перспективу разработки солнечных технологий для получения наноматериалов и изделий с особыми электрофизическими свойствами.

6. *Grigorashvili, Yu. E.* Manufacturing technology of the (Bi,Pb)₂Sr₂Ca₂Cu₃O₁₀ high temperature superconductors / *Yu. E. Grigorashvili* // Superconductors — properties technology and application. — IntechOpen, 2012. — 405 p. 7. *McGinn, P. J.* Progress in the melt texturing of RE-123 superconductors / *P. J. McGinn* // IOM — 1994. — Vol. 46

superconductors / *P. J. McGinn* // JOM. — 1994. — Vol. 46, № 12. — P. 31–33.

8. *Abe, Y.* Formation and shaping of BSCCO superconductors by melt-quenching into metallic Ag- and Cu-pipes / *Y. Abe //* Superconducting glass-ceramics in Bi-Sr-Ca-Cu-O. — World Scientific Publ., 1997. — P. 125–147.

9. *Gulamova, D. D.* Critical temperature of the superconducting transition of individual phases of multiphase bismuth cuprates after cooling in a magnetic field to a temperature of 77 K / *D. D. Gulamova, S. M. Ashimov, J. G. Chigvinadze, J. V. Acrivos //* Low Temperature Physics. — 2019. — Vol. 45. — P. 386–394.

10. Chigvinadze, J. G. Superconductivity at $T \approx 200$ K in bismuth cuprates synthesized / J. G. Chigvinadze,

16

J. V. Acrivos, S. M. Ashimov, D. D. Gulamova, G. J. Donadze // Using Solar Energy, arXiv.org > cond-mat > arXiv:1710.10430Condensed Matter > Superconductivity [Submitted on 28 Oct. 2017], https://arxiv.org/ abs/1710.10430.

11. Chigvinadze, J. V. Vibrating reed study of superconducting cuprates fabricated by superfast melt quenching in a solar furnace / J. V. Chigvinadze, V. Tavkhelidze, G. I. Mamniashvili [et al.] // Engineering, Technology and Applied Sciences Research. -2019. – Vol. 9, No. 4. – P. 4595–4509.

12. **Гуламова, Д. Д.** Ві/Рb комнатно-температурные сверхпроводящие фазы *T*_c = 291-295 К, полученные солнечной энергией / Д. Д. Гуламова, Дж. Г. Чигвинадзе, С. М. Ашимов // Химия и химическая технология. — 2019. — № 2. — С. 3-8.

13. Солнечные высокотемпературные печи: сборник переводов; под ред. В. А. Баум. — М. : ИЛ, 1960. — 470 с.

14. **Рискиев, Т. Т.** Свойства оксидных материалов, синтезированных в солнечной печи / *Т. Т. Рискиев, Д. Д. Гуламова //* ДАН. — 2014. — № 2. — С. 14–19.

15. *Majewski, P.* Phase diagram studies in the system Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O-Ag / *P. Majewski //* Supercond. Sci. Technol. — 1997. — Vol. 10. — P. 453-467. 16. *Michel, C.* Superconductivity in the Bi–Sr–Cu–O system / *C. Michel, M. Hervieu, M. Borel, A. Grandin* [et al.] // J. Phys. B : Condens. Matter. — 1987. — Vol. 68. — P. 421–423.

17. **Sequeira**, **A.** Zero resistivity at 122 K in Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O system / A. Sequeira, H. Rajagopal, P. V. Sastry [et al.] // PHYCE 6. — 1991. — Vol. 173. — P. 267.

18. **Tarascon**, **J. M.** Preparation, structure, and properties of the superconducting compound series $Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_y$ with n = 1, 2, and 3 / J. M. Tarascon, Y. Le Page, P. Barboux [et al.]// Phys. Rev. B. — 1988. — Vol. 37. — P. 9382–9389.

19. **Polichetti**, **M**. Third harmonics of the AC magnetic susceptibility: a method for the study of flux dynamics in high temperature superconductors / *M*. *Polichetti*, *M*. *G*. *Adessoa*, *S*. *Pace* // Eur. Phys. J. B. — 2003. — Vol. 36. — P. 27–36. ■

Получено 01.07.21 © Д. Д. Гуламова, Д. Жалилов, Э.Б. Эшонкулов, С.Х. Бобокулов, Т.И. Гуламов, Р. М. Саидов, Х. Н. Бахронов, 2022 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

