

УДК 546.65'431'31'41'621'88'831+548.734
PACS number(s): 72.80.Tm

КОМПОЗИТИ НА ОСНОВІ Bi-2212 КЕРАМІКИ

С. Неділько, О. Зенькович, О. Головченко, О. Дзязько

*Київський національний університет імені Тараса Шевченка
хімічний факультет
вул. Володимирська, 60. 01033 Київ, Україна
e-mail: nedilko@univ.kiev.ua*

Синтезовано композитні матеріали з надпровідними властивостями на основі ВТНП кераміки складу $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ з домішками оксидів алюмінію, цирконію, ніобію та танталу в кількості 5, 10, 15 мас. %. Досліджено вплив домішок на фазовий склад зразків та температуру переходу в надпровідний стан.

Ключові слова: надпровідники, легуючі домішки, композитні матеріали, резистивні властивості.

Практичне застосування високотемпературних надпровідних матеріалів потребує стабілізації їх електрофізичних характеристик. Стабілізація надпровідних властивостей та поліпшення однорідності структури може бути досягнута введенням легуючих домішок [1]. Тому надпровідні матеріали для практичного використання будуть композитними. Введення іншої фази в надпровідну кераміку хоча і призводить до зниження температури переходу в надпровідний стан, але може поліпшувати хімічну стійкість та механічні властивості. Зокрема легуючі домішки сприяють утворенню ефективних центрів пінінгу та їх збільшенню, що позитивно позначиться на струмонесучій здатності надпровідних оксидів [2, 3].

У низці праць наведено вплив домішок оксидів аргентуму [4], магнію [5], алюмінію [6] та бору [7] на властивості надпровідної сполуки $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$. Однак пошук нових ефективних домішок та ідентифікація фаз, які сумісні з надпровідними фазами і не погіршують їхніх властивостей, і досі залишається актуальним.

У статті були одержані композитні матеріали із надпровідними властивостями на основі ВТНП кераміки складу $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ з домішками оксидів алюмінію, цирконію, ніобію і танталу в кількості 5, 10, 15 мас. %. Досліджено вплив домішок на фазовий склад зразків та температуру переходу в надпровідний стан. Як вихідні речовини для синтезу використовували оксиди бісмуту, міді, алюмінію, цирконію, ніобію і танталу та карбонати кальцію та стронцію кваліфікації „чистий для аналізу”. Синтез композитів на основі Bi-2212 кераміки виконували за керамічною технологією у дві стадії з використанням прекурсору. На першій стадії синтезу одержували прекурсор, який містив стронцій, кальцій та купрум. На другій стадії до прекурсору додавали оксид бісмуту та композитні домішки. Щоб запобігти випаровуванню оксиду бісмуту

зразки пресували у вигляді таблеток. Синтез здійснювали за температури 810–830°C впродовж 50 год.

Фазовий склад зразків контролювали методом РФА на дифрактометрі ДРОН-3 з $\text{CuK}\alpha$ -випромінюванням та Ni фільтром. Резистивні властивості отриманих зразків вимірювали стандартним чотирьохконтактним методом з використанням індій-галієвої евтектики в інтервалі температур 300–78 К.

Рентгенофазовий аналіз композитного зразка, який містив 5 масових відсотків оксиду алюмінію, засвідчив, що він багатофазний. Крім основної 2212 фази є ще 2201 фаза, алюмінійвмісна фаза $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$, незначна кількість складного оксиду алюмінію зі стронцієм (SrAl_2O_4) та $\text{Ca}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{O}$. Отже, додавання оксиду алюмінію до надпровідної кераміки спричинює певне вилучення кальцію та стронцію із системи. У разі додавання оксиду алюмінію до Bi-2212 надпровідних зразків простежено зміну кристалічних параметрів (табл.). Параметр a збільшується, а параметр c зменшується.

Температура переходу в надпровідний стан (T_c) зразків бісмутової кераміки у разі додавання 5 мас.% Al_2O_3 суттєво знижується (рис.). Крім того, спостерігається тенденція розширення зони ΔT_c . Таке розширення є наслідком порушення контакту між зернами надпровідної фази завдяки багатофазності зразків.

Збільшення кількості композитних домішок (10 мас.%) призводить до ще більшого руйнування надпровідної фази. Під час додаванні ж 15 мас.% Al_2O_3 формування 2212 фази взагалі не відбувається.

Таблиця

Параметри кристалічних ґраток та температури початку переходу в надпровідний стан серії зразків $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x + 5$ мас. % А, де А – Al_2O_3 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 і ZrO_2

Зразок	R, нм	$T_c^{\text{он}}$, К	Параметри кристалічної ґратки		
			$a \pm 0,0004$, нм	$c \pm 0,0006$, нм	$V \pm 0,0003$, нм ³
$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$	-	106	0,3812	3,0660	0,4455
-//- + 5мас.% Al_2O_3	0,051	80	0,3828	3,0737	0,4504
-//- + 5мас.% ZrO_2	0,079	84	0,3847	3,0736	0,4549
-//- + 5мас.% Nb_2O_5	0,069	88	0,3825	3,0661	0,4486
-//- + 5мас.% Ta_2O_5	0,068	82	0,3836	3,0733	0,4522

Рентгенофазовий аналіз зразків, що містять домішки 5 мас.% ZrO_2 , засвідчив наявність лише 2212 та 2201 фаз. При цьому відбувається незначна зміна параметрів порівняно з чистою 2212 фазою (див. табл.). Зміна параметрів та відсутність фаз взаємодії ZrO_2 з бісмутовою керамікою дає змогу припустити, що цирконій входить у кристалічну структуру надпровідника та не спричиняє її руйнування. Однак додавання діоксиду цирконію до бісмутової надпровідної кераміки призводить до зниження температури переходу в надпровідний стан (рис.). Заміна тривалентного металу (Bi^{3+}) на чотиривалентний (Zr^{4+}) спричинює збільшення кисневих вакансій, що може бути причиною зміни T_c . Потрібно враховувати, що частина атомів бісмуту може мати ступінь окиснення +5 (Bi^{5+}), і

заміщення їх атомами цирконію також призведе до зміни кисневого балансу. Структурні зміни у Ві-О шарах погіршують взаємозв'язки між Ві-О та Сu-О шарами, що позначається на параметрах кристалічної ґратки. З іншого боку, атоми цирконію, що входять у кристалічну структуру, заважають вільному руху електронів і тим сприяють руйнуванню надпровідності системи.

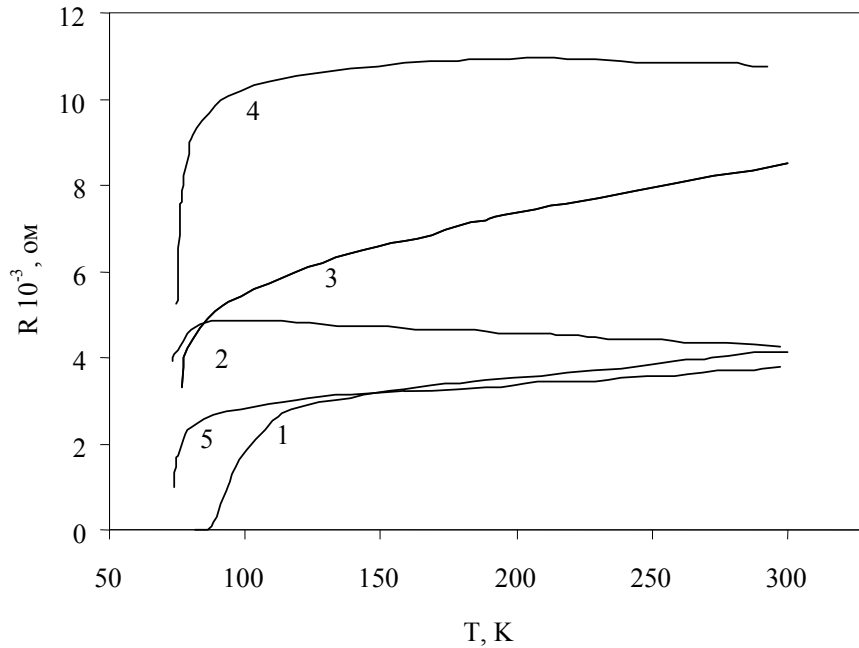


Рис. Температурна залежність електроопору для зразків складу: 1 – $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$; 2 – $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x + 5\% \text{Al}_2\text{O}_3$; 3 – $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x + 5\% \text{ZrO}_2$; 4 – $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x + 5\% \text{Nb}_2\text{O}_5$; 5 – $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x + 5\% \text{Ta}_2\text{O}_5$

Збільшення кількості діоксиду цирконію (10 та 15 мас.%) спричинює зменшення кількості надпровідної фази і збільшення фази 2201. Водночас простежене зменшення критичної температури переходу в надпровідний стан. При концентрації ZrO_2 більш ніж 20 масових відсотків формування 2212 фази практично не відбувається.

Ми дослідили також вплив композитних домішок оксидів п'ятивалентних металів – ніобію та танталу. Рентгенофазовий аналіз засвідчив, що зразки з 5 мас.% легуючої домішки повністю відповідають 2212 фазі. В незначному ступені присутні дифракційні смуги 2201 фази. Кристалічні параметри зразків з домішками Nb_2O_5 та Ta_2O_5 дещо змінюються (див. табл.). Це дає змогу припустити, що іони Nb^{5+} та Ta^{5+} входять у кристалічну структуру зразка. За своєю електронегативністю та розміром іонного радіуса Nb^{5+} та Ta^{5+} найближчі до бісмуту та міді [8]. Тому можна припустити, що ніобій і тантал статистично займають саме позиції цих елементів.

Наявність Nb^{5+} та Ta^{5+} у Ві-О шарах має призводити до погіршення надпровідних властивостей завдяки частковому заміщенню Bi^{3+} . Різний ступінь окиснення цих іонів спричинює зміну вмісту кисню у зразках, що і зумовлює зміну T_c . Відомо, що частина бісмуту має ступінь окиснення +5. Різне співвідношення Bi^{3+}/Bi^{5+} пояснює різне значення T_c під час синтезу зразків. Завдяки близькості іонного радіусу Bi^{5+} (0,076 нм) з іонними радіусами Nb^{5+} (0,070 нм) та Ta^{5+} (0,068 нм) можливе часткове заміщення одного іона іншим, тобто ніобій і тантал досить легко можуть входити в Ві-О шари. За такого заміщення баланс зарядів та киснева стехіометрія залишаються незмінними. Однак, якщо Nb^{5+} чи Ta^{5+} заміщують Bi^{3+} (0,96 нм), то порушується киснева стехіометрія, чим і пояснюють зміну T_c .

Керуючись близькістю іонних радіусів та враховуючи вищезазначене, потрібно очікувати, що зразки з домішкою Nb_2O_5 оксиду ніобію будуть більш подібні за своїми властивостями до Ві-2212 зразків, ніж зразки з домішкою оксиду танталу. Ці припущення добре узгоджуються з одержаними результатами.

Температурну залежність електроопору синтезованих зразків наведено на рисунку. Зразки, до складу яких входить Ta^{5+} , мають критичну температуру початку переходу в надпровідний стан, нижчу від T_c аналогічних зразків із Nb^{5+} . Крім того, за результатами рентгенофазових досліджень виявлено, що співвідношення фаз 2201 та 2212 збільшується під час переходу від оксиду ніобію до оксиду танталу. Ні підставі цього можна зробити висновок, що Nb^{5+} легше входить до структури надпровідної 2212 фази ніж Ta^{5+} . Уведення в структуру зразків іонів п'ятивалентних металів призводить до зниження критичної температури.

Збільшення кількості легуючих домішок до 10 та 15 мас. % призводить до погіршення надпровідних властивостей зразків. Крім того, збільшується кількість ненадпровідної 2201 фази та з'являються продукти взаємодії оксидів Nb_2O_5 та Ta_2O_5 з бісмутовою керамікою.

У ході досліджень з'ясовано, що введення композитних домішок Al_2O_3 , ZrO_2 , Nb_2O_5 та Ta_2O_5 у Ві-вмістну кераміку призводить до зниження критичної температури переходу в надпровідний стан. Вихідні зразки $Bi_2Sr_2CaCu_2O_x$ мали $T_c = 106$ К, а леговані зразки – критичну температуру нижче температури кипіння рідкого азоту. Водночас зменшується температура початку переходу у надпровідний стан для зразків із різними оксидними домішками. Найменше зниження простежують для зразка з домішкою оксиду ніобію. Показано, що зменшення температури початку надпровідного переходу (T_c^{on}) для зразків із різними легуючими домішками корелює з іонним радіусом металу легуючого оксиду.

-
1. Никулин А., Филькин В., Шиков А. Сверхпроводящие композитные материалы // Журнал всесоюзного химического общества им. Д.И.Менделеева. 1989. Т. XXXIV. № 4. С. 519–527.
 2. Полтавец В., Казин П., Полтавец О. и др. Синтез сверхпроводящих композитов в системе Bi-Sr-Ca-Cu-Al-O // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 1998. Т. 39. № 4. С. 265–267.

3. Еремина Е., Кравченко А., Казин П. и др. Влияние борсодержащих фаз на формирование и свойства сверхпроводника состава $(\text{Bi,Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+x}$ // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 1998. Т. 39. № 5. С. 321–331.
4. Sobha A., Aloysius R.P., Guruswamy P. et al. Phase evolution in Ag, Ag_2O and AgNO_3 added (Bi,Pb) -2223 superconductor // Physica C. 1998. Vol. 307. P. 277–283.
5. Ленников В., Митина И., Казин П. и др. Образование высокотемпературного сверхпроводящего композита $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_3\text{O}_{8+x}/\text{MgO}$ из сложных оксидов // Журнал неорганической химии. 2000. Т. 45. № 1. С. 36–37.
6. Galestani G., Francesconi M. Effects of MgO and Al_2O_3 additions on the formation of the high T_c phase and superconducting properties in the Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O ceramic system // J. of the Less-Common Metals. 1990. Vol. 164–165. P. 635–642.
7. Gololobov E., Prytkova N., Tomilo Zh. et al. Properties of high T_c superconducting metal oxide $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ with boron nitride additives // Phys. Stat. Sol. (A). 1990. Vol. 117. P. 121–125.
8. Shannon R. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and halohenides // Acta Crystallogr. 1976. Vol. A32. P. 751–767.

THE COMPOSITE MATERIALS BASED UPON BI-2212 CERAMICS

S. Nedilko, O. Zenkovach, O. Golovchenko, O. Dzyazko

*Kyiv National University by Taras Shevchenko,
chemistry department
st. Volodymyrska, 60, 01033 Kyiv, Ukraine
e-mail: nedilko@univ.kiev.ua*

Composite materials with superconducting properties based upon HTSC $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ ceramics, with 5, 10, and 15 mass.% additions of oxides aluminum, zirconium, and niobium and tantalum oxides have been synthesized. The influence of the additions on phase compositions and temperature transition into the superconducting state.

Key words: superconductors, doping addition, composite materials, resistive properties.

Стаття надійшла до редколегії 29.05.2006

Прийнята до друку 09.06.2008