

Макарова Марина Вадимовна

**СИНТЕЗ, МИКРОСТРУКТУРА И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА
КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ВІ-2212 СВЕРХПРОВОДНИКОВ С
ВЫСОКОДИСПЕРСНЫМИ ВКЛЮЧЕНИЯМИ ТІ-, ЗР-, НҒ, МО-, В-
СОДЕРЖАЩИХ ОКСИДОВ**

02.00.21 -химия твердого тела

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва 2003

Работа выполнена на Факультете наук о материалах и в лаборатории неорганического материаловедения кафедры неорганической химии Химического факультета Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова.

Научные руководители: доктор химических наук, академик РАН

Третьяков Юрий Дмитриевич

кандидат химических наук, доцент

Казин Павел Евгениевич

Научный консультант кандидат физико-математических наук,

старший научный сотрудник

Климонский Сергей Олегович

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук, профессор

Пономарев Ярослав Георгиевич

(Физический факультет МГУ)

доктор химических наук,

старший научный сотрудник

Кецко Валерий Александрович (ИОНХ РАН)

Ведущая организация Институт metallургии и материаловедения им.

А А Байкова (ИМЕТ) РАН

Защита состоится «07» октября 2003 года в 16¹⁰ на заседании Диссертационного совета Д 501.002 05 при Московском государственном университете им М В.Ломоносова по адресу. 119992 Москва, Воробьевы горы, МГУ, Химический факультет, ауд 446.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Химического факультета МГУ им.М В Ломоносова

Автореферат разослан «05» сентября 2003 года

Ученый секретарь

Диссертационного совета Д 501 002 05,

кандидат химических наук

Еремина

Еремина Е А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

Высокотемпературные сверхпроводники системы Bi-Sr-Ca-Cu-O – Bi-2223 и Bi-2212 являются перспективными материалами для получения длинномерных изделий- проводов и лент. Они отличаются относительно высокими температурами перехода T_c , высокой анизотропией и склонностью к текстурированию. Тем не менее в настоящее время техническое применение высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП) ограничено их физическими характеристиками, в том числе механической хрупкостью и низкой токонесущей способностью- невысокой величиной критических магнитных полей и критических токов, особенно при температурах, приближающихся к T_c .

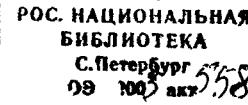
Если для повышения токонесущей способности материалов на основе Bi-2223 важно улучшать в первую очередь межзеренный ток, то Bi-2212, благодаря возможности кристаллизации из перитектического расплава, может быть получен в виде плотной крупнозернистой керамики с хорошими межзеренными контактами. Для этого сверхпроводника важно увеличивать также внутризеренную составляющую критического тока. Для этого используется явление закрепления вихрей сверхпроводящего тока на дефектах ВТСП (пиннинг), оптимальный размер которых составляет 5-10нм. В качестве подобных дефектов могут выступать треки высокоэнергетических частиц в материале, вакансии, замещенные катионы, двойниковые границы, дислокации, включения различных фаз (последние наиболее эффективны для пиннинга при повышенных температурах). Величина J_c в подобных сверхпроводящих композитах, в зависимости от микроструктуры, может возрастать вплоть до нескольких порядков.

Существует целый набор фаз, термодинамически равновесных с Bi-2212 в условиях его получения- $(Mg,Cu)O$, $SrSnO_3$, $SrZrO_3$. Включения этих фаз могут являться эффективными центрами пиннинга. Однако образующиеся включения либо имеют большой размер $((Mg,Cu)O)$, либо при кристаллизации сверхпроводящей фазы преимущественно вытесняются на границы кристалла, а не захватываются им $(SrSnO_3$, $SrZrO_3$). Такое вытеснение не позволяет получить материал с высокими характеристиками пиннинга, и ухудшает межзеренные контакты. Оптимизация микроструктуры могла бы привести к получению композиционных материалов с высокими токонесущими характеристиками.

Цель работы: получение композитов Bi-2212 с высокодисперсными включениями Ti-, Zr-, Hf-, Mo- и W- содержащих оксидов и изучение воздействия различных факторов- состава, метода и условий синтеза этих композитов на их микроструктуру и свойства.

Задачи:

- 1.Изучение характера взаимодействия Bi-2212 с Ti-, Zr-, Hf- содержащими оксидами и определение либо подтверждение состава совместимых фаз.
- 2.Разработка методов синтеза высокодисперсных фаз включения на примере $SrZrO_3$.
- 3.Изучение влияния катионного замещения (Bi на Pb и Ca на Y) и режима



- термообработки на микроструктуру и сверхпроводящие свойства композитов.
4. Изучение влияния оксидных и фторидных микродобавок на микроструктуру и сверхпроводящие свойства композитов.
5. Установление взаимосвязей между микроструктурой- степенью захвата частиц матрицей, размером частиц- и свойствами композитов- энергией пиннинга и плотностью критического тока.
6. Получение новых функциональных материалов с учетом результатов работы.

Научная новизна работы состоит в следующих положениях, которые выносятся на запиту:

1. Подтверждено, что SrTiO_3 , SrZrO_3 и SrHfO_3 являются фазами, совместимыми с Bi-2212.
2. Установлен состав Mo- и W- содержащих фаз, совместимых с Bi-2212.
3. Синтезирован новый цирконат стронция-натрия и определен его состав- $(\text{Sr}_{0.72}\text{Na}_{0.28})\text{Zr}_{0.79}\text{O}_{1.9}(\text{OH})_{1.1}$.
4. Определено влияние состава матрицы, природы фазы включения и режима термообработки на микроструктуру и свойства композитов на основе Bi-2212.
5. Установлена связь между микроструктурой и характеристиками пиннинга магнитных вихрей в полученных сверхпроводящих материалах.

Практическая ценность работы:

1. Разработаны методы синтеза сверхпроводящих материалов на основе Bi-2212 с высокодисперсными включениями термодинамически совместимых фаз, содержащих оксиды Zr, Hf, Mo и W.
2. Разработаны методы синтеза высокодисперсного цирконата стронция, в том числе легированного щелочными металлами.
3. Показано, что введение молибденсодержащих оксидных фаз в Bi-2212 способствует повышению T_c вплоть до 97К.
4. Показано, что включения фаз SrZrO_3 , SrHfO_3 и Sr_2CaWO_6 позволяют повысить пиннинг магнитных вихрей в Bi-2212 при высоких температурах.
5. Полученные результаты могут быть использованы в дальнейших разработках ВТСП с высокими токонесущими характеристиками.

Апробация работы. Основные результаты работы были доложены на Международных конференциях студентов и аспирантов по фундаментальным наукам “Ломоносов-2000” (Москва, 2000), “Ломоносов—2001” (Москва, 2001) и “Ломоносов—2002” (Москва, 2002), на Европейской конференции Junipor Euroimat 2000 (Лозанна, Швейцария, 2000), на Международном симпозиуме “Eastmag-2001: Trends in magnetism” (Екатеринбург, Россия, 2001), на 8-й Европейской конференции по химии твердого тела (Осло, Норвегия, 2001), на 6-м международном симпозиуме по высокотемпературным сверхпроводникам и новым неорганическим материалам (Москва-Санкт-Петербург, 2001), на Международной школе-конференции по электронной микроскопии «Диффузия и реакции на границе раздела фаз» (Галле, Германия, 2001), на Московском международном симпозиуме по магнетизму (Москва, 2002), на 18-ой Школьно-семинаре «Новые магнитные материалы для микроэлектроники (НМММ)», на

Международной конференции по микропроцессам и нанотехнологии (Токио, Япония, 2002), на 4-м международном семинаре «Нелинейные процессы и проблемы самоорганизации в современном материаловедении» (Астрахань, Россия, 2002).

Публикации. По теме работы опубликованы 3 статьи в российских и международных научных журналах («Физика металлов и металловедение», «Неорганические материалы», «Superconductor science and technology») и 10 тезисов докладов международных конференций.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, литературного обзора, содержащего 136 ссылок, экспериментальной части, раздела, посвященного обсуждению результатов, выводов, списка литературы и приложения. Работа изложена на 142 страницах машинописного текста, иллюстрирована 67 рисунками и 40 таблицами.

Настоящая работа является частью систематических исследований, проводимых на Факультете Наук о Материалах МГУ и в лаборатории неорганического материаловедения Химического факультета МГУ в рамках Государственной научно-технической программы «Высокотемпературная сверхпроводимость», международного проекта «Композит» Министерства науки и технической политики РФ и грантов РФФИ: №97-03-33249а «Исследование процессов образования наноразмерных примесных фаз в высокогомогенных оксидных матрицах систем Bi-Sr-Ca-Cu-A-O» и №00-03-32597а «Создание композитов на основе сверхпроводника системы Bi-Sr-Ca-Cu-O с микроструктурой нового типа: сверхпроводящая матрица-ансамбль субмикровключений сложной формы». Часть работы была выполнена при поддержке индивидуальных молодежных грантов INTAS (YSF-00-57) и РФФИ (МАС 01-03-06104 «Синтез Bi-2212 и Bi-2223 сверхпроводников с высокодисперсными включениями Ti- и Zr-содержащих оксидов»).

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. В **введении** обоснована актуальность работы, сформулированы цели и задачи, описаны объекты исследования.

2. В **литературном обзоре** рассмотрены свойства индивидуальных сверхпроводников системы Bi-Sr-Ca-Cu-O, описаны фазовые равновесия в этой системе, а также в квазибинарных системах «оксид Bi, Sr, Ca или Cu»-«оксид Ti, Zr или Hf». Рассмотрено влияние катионного замещения на образование фазы Bi-2212, ее кристаллическую структуру и сверхпроводящие свойства.

Рассмотрены принципы создания композитных материалов, приведены различные существующие модели захвата/выталкивания частиц вторых фаз при затвердевании матрицы. Показано, что основными параметрами, влияющими на захват субмикронных частиц растущим кристаллом, являются поверхностные энергии и скорость кристаллизации. Представлены примеры использования этих моделей.

Показан механизм пиннинга в сверхпроводниках второго рода и приведено его математическое описание. Приведены примеры создания центров пиннинга в Bi-2212 и Bi-2223. Рассмотрены композиционные материалы на основе этих сверхпроводников, совместимость фаз. Особое внимание уделялось взаимодействию Bi-2212 и Bi-2223 с оксидами Ti, Zr, Hf, Mo и W. Описаны методы получения высокодисперсных фаз цирконатов и титанатов.

3. В экспериментальной части представлена общая схема работы:

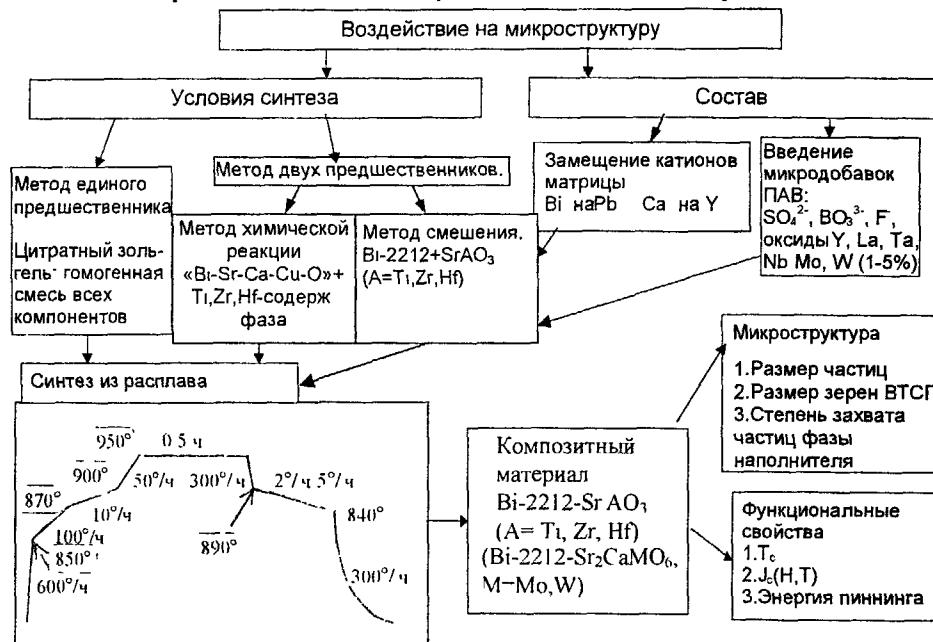


Рис.1 Схема работы.

Для получения сверхпроводящих композитов использовали два принципиально различных метода синтеза- из единого предшественника (цитратный золь-гель) и из двух раздельно синтезированных предшественников (рис.1). Последний метод подразделялся на два метода в зависимости от природы предшественников- метод непосредственного смещения термодинамически совместимых фаз матрицы и наполнителя с последующей термообработкой («метод смещения готовых компонентов», или просто «метод смещения») и метод смещения термодинамически несовместимых фаз неоднофазного предшественника системы $Bi-Sr-Ca-Cu-O$ и заведомо несовместимой с $Bi-2212$ оксидной фазы, содержащей необходимый элемент A («метод химической реакции»).

Метод единого предшественника позволяет получить гомогенную смесь катионов. Фазы включения формируются из вещества матрицы, и включения

изначально неагрегированы. Метод смешения позволяет заранее создавать фазу включения определенной дисперсности. Метод химической реакции позволяет получать включения сложной формы, как, например, полые, пластинчатые, звездчатые.

Изменение состава матрицы влияет на механизм плавления и кристаллизации, на поверхностную энергию на границах кристалл-расплав, кристалл-частица и расплав-частица, играющую решающую роль в захвате субмикронных частиц. На поверхностные свойства в расплаве влияют и микродобавки, чья селективная адсорбция на поверхности может приводить к изменениям в микроструктуре композита. Для этого использовали различные фазы в количестве 1-5 мол.%.

Изменение режима термообработки, прежде всего скорости охлаждения, оказывает влияние на рост зерен ВТСП и на захват частиц наполнителя. Увеличение скорости охлаждения способствует росту более мелких зерен матрицы, но одновременно улучшается захват ими частиц второй фазы. В связи с этим при проведении синтеза из расплава использовали разные скорости охлаждения.

3.1. Получение оксидных порошков в системе Bi-(Pb)-Sr-Ca-(Y)-Cu-O.

Нитратный метод синтеза

Раствор нитратов катионов, взятых в необходимом соотношении, упаривали досуха, затем прокаливали на горелке для разложения нитратов, отжигали на воздухе при 750°C и затем при температурах 780-860°C (в зависимости от состава) 20 часов с промежуточным помолом.

Золь-гель метод синтеза

К водному раствору нитратов всех катионов добавляли концентрированный раствор лимонной кислоты $C_6H_8O_6 \cdot H_2O$. В случае $W(NH_4)_4W_5O_{17}$ был отдельно растворен в воде и затем добавлен к лимоннокислому раствору остальных катионов во избежание выпадения WO_3 в кислом растворе. Раствор упаривали на песчаной бане до вязкого состояния, затем полученный стеклообразный прекурсор отжигали при 800°C в течение 6 часов, спрессовывали в таблетки и отжигали при 850°C 24 часа.

3.2. Получение порошков $SrTiO_3$, $CaTiO_3$, $Sr_3Ti_2O_7$ и Sr_2TiO_4

Свежесажденный $Ti(OH)_4$ растворяли в водном растворе кислого оксалата аммония. К полученному раствору приливали водный раствор $Sr(NO_3)_2$ при перемешивании на магнитной мешалке для получения титанилоксалата стронция или его смеси с оксалатом стронция для случая Sr_2TiO_4 и $Sr_3Ti_2O_7$. Поскольку титанилоксалат кальция нельзя получить из водного раствора, синтез проводился в водно-спиртовой среде- в спиртовой раствор нитрата кальция вливался водный раствор титанилоксалата аммония. Осадки были отфильтрованы и промыты (водой- в случае Sr , спиртом- Ca). Термодисперсионный анализ проводился при температурах 750-1400°C в муфельной печи. $Sr_3Ti_2O_7$ получали закалкой на воздух от температуры 1400°C.

3.3. Получение SrZrO₃, Sr₂Zr₂O₇ и CaZrO₃

Оксалатный метод.

К спиртовому раствору щавелевой кислоты медленно при постоянном перемешивании добавляли нитратный раствор ZrO²⁺, Sr²⁺ и Ca²⁺ в воде. Выпавший белый осадок промывали спиртом и отжигали 1-2 часа при 800- 1000 °C в муфельной или трубчатой печи. Sr₂Zr₂O₇ отжигали при 1400°C 9 часов.

Пероксидный метод.

Нитратный раствор Sr²⁺ и ZrO²⁺ в соотношении 2:1 добавляли к аммиачному раствору 30% перекиси водорода (NH₃: H₂O₂= 12:5) при постоянном перемешивании в бане со льдом. Выпавший осадок промывали, при этом происходила потеря 10-40% от массы вещества за счет растворения. Термолиз продукта проводили при температурах 400-1500°C. Продукты промывали 1M раствором CH₃COOH и высушивали при 100-150°C в муфельной печи.

Метод кристаллизации в щелочном растворе

Свежеосажденную смесь гидроксидов стронция-цирконида кипятили при атмосферном давлении в колбе с обратным холодильником в концентрированном растворе KOH или NaOH в течение 1-2 часов. После этого продукты отфильтровывали, промывали водой до нейтральной реакции, затем промывали 1M раствором CH₃COOH и высушивали в муфельной печи при 150° C.

3.4. Получение SrHfO₃ и CaHfO₃

Для синтеза использовали метод соосаждения оксалатов в водно-спиртовом растворе с последующим термолизом по аналогии с синтезом цирконатов. Термолиз проводился в муфельной печи при 800°C для SrHfO₃ и 950°C- для CaHfO₃.

3.5. Получение AO₂ (A=Zr, Ti, Hf).

Образцы получали по схеме осаждения аммиаком и последующей дегидратации соответствующих гидроокисей при 350°C

3.6. Синтез композитов частичной кристаллизацией из перитектического расплава

Часть спрессованной таблетки исходного порошка помещали на пластинку из монокристаллического MgO и подвергали термообработке на воздухе с максимальной температурой выше температуры перитектического плавления матрицы с последующим медленным охлаждением до 840°C (860°C для тугоплавкого материала). Скорость охлаждения составляла 2°C/час (основная) или 5°C/час.

3.7 Методы исследования.

Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре ДРОН-3М (излучение CuK_α или CoK_α), в камере-монохроматоре Гинье FR-552 (излучение CuK_{α1}), и на дифрактометре STADI-P (излучение CuK_{α1}) с координатным детектором. В качестве внутреннего стандарта использовали Si или Ge.

Дифференциальный термический и термогравиметрический анализ

выполняли на дериватографах ОД-103 со скоростью нагрева 10К/мин в интервале 20-1000°C на воздухе.

Растровую электронную микроскопию порошков проводили на электронном микроскопе JEM-2000FXII (JEOL) с напряжением на катоде 200кВ. Снимки поверхности были сделаны при увеличении 300- 100000. Растровая электронная микроскопия и рентгеноспектральный микроанализ (PCMA) керамических образцов выполняли на электронном микроскопе ESEM фирмы Philips.

Зависимость намагниченности от магнитного поля при температурах 4.2-25К измеряли на векторном вибромагнетометре Oxford Instruments (интервал полей 0-15Т) и на PAR вибромагнитометре (интервал полей 0-6Т). Зависимость намагниченности от времени измеряли на PAR вибромагнетометре.

Зависимость комплексной магнитной восприимчивости от температуры измеряли на приборе APD Cryogenics индуктивным методом в переменном магнитном поле частотой 27Гц с амплитудой 1Э и 100Э. За характеристику пиннинга брали положение максимума T_{\max} на кривой мнимой части магнитной восприимчивости $\chi''(T)$ в соответствии с моделью Бина.

4. Обсуждение результатов.

4.1 Совместимость Bi-2212 с Ti, Zr, Hf, Mo, W-содержащими оксидными фазами

Известно, что для ряда элементов IV группы, фазами, совместимыми с Bi-2212, являются перовскитные фазы SrAO_3 (SrZrO_3 , SrSnO_3 и, возможно, SrTiO_3). Учитывая сходство химических свойств Hf и Zr, можно предположить, что Hf-содержащей фазой, совместимой с Bi-2212, является SrHfO_3 . Методом химической реакции CaHfO_2 и HfO_2 , а также SrTiO_3 , TiO_2 , CaTiO_3 и Sr_2TiO_4 с соответствующими Bi-содержащими прекурсорами, были синтезированы композиты номинального состава $\text{Bi-2212}+0.5\text{SrAO}_3$ ($A=\text{Ti}, \text{Hf}$).

Методом PCMA в образцах $\text{Bi-2212}+0.5\text{SrAO}_3+0.05\text{MoO}_3$ и $\text{Bi-2212}+0.5\text{SrAO}_3+0.05\text{WO}_3$ ($A=\text{Zr}, \text{Hf}$), помимо основных фаз Bi-2212 и SrAO_3 были обнаружены фазы состава близкого к $\text{Sr}_2\text{CaMoO}_6$ и Sr_2CaWO_6 . Был проведен эксперимент по синтезу композитов $\text{Bi-2212}+0.25\text{Sr}_2\text{CaMO}_6$ ($M=\text{Mo}, \text{W}$) методом единого предшественника.

По результатам РФА установлено, что во всех случаях в процессе синтеза материала в качестве основных образуются фазы Bi-2212 и SrAO_3 ($A=\text{Ti}, \text{Hf}$) или Sr_2CaMO_6 ($M=\text{Mo}, \text{W}$). Параметры решетки как Bi-2212, так и фаз включения отличаются от параметров решетки чистых соединений не более чем на 1%. Тем не менее, для Ti-содержащих композитов некоторые линии Bi-2212 с $I \neq 0$ сильно размыты, что может являться следствием разупорядочения атомных слоев вдоль кристаллографической оси с из-за формирования антифазных границ. По данным PCMA, содержание элементов Zr, Hf, Mo или W в составе матрицы Bi-2212 не превышает предел чувствительности метода (1 ат.-%). Содержание Ti в матрице составляет около 2 ат.-% от суммы катионов. Температуры плавления

незначительно отличаются для различных добавок, за исключением W-содержащего образца, где она несколько повышается.

Критическая температура перехода остается без изменений для Zr- и Hf-содержащих композитов, уменьшается при легировании титаном, и несколько возрастает для материалов, содержащих Mo и W (рис.2)- до 97К при легировании Mo. Можно предположить, что некоторое количество Mo, и, возможно, W, входит в состав матрицы. Частицы фазы молибдата в соответствующем композите значительно крупнее, чем частицы других совместимых фаз, что может говорить о большей растворимости Mo в расплаве (из которого происходит кристаллизация матричной фазы композита).

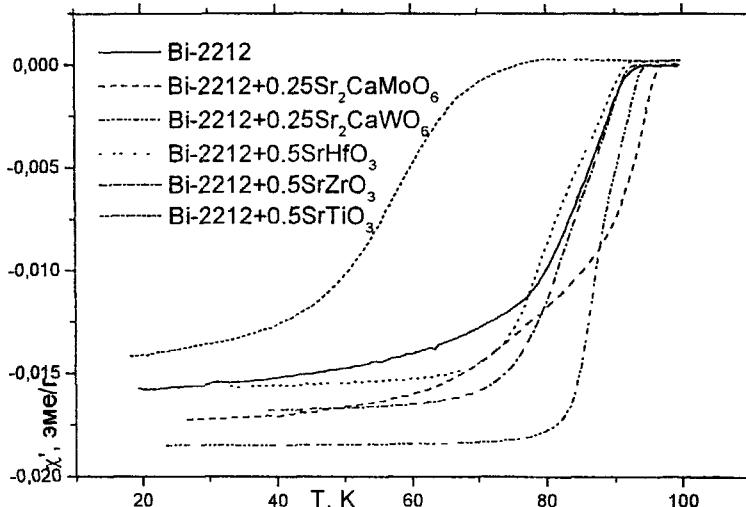


Рис.2 Зависимость действительной части магнитной восприимчивости при $H_0=13$ от температуры.

4.2. Синтез и свойства композитов

4.2.1. Метод единого предшественника

Данные композиты отличаются относительно высокой плотностью, составляющей 75-80% от рентгеновской. У композитов, полученных другими методами, она составляет 60-70%.

Включения всех дисперсных фаз, за исключением молибдата, имеют размер 0.15-0.20 мкм, что делает их перспективными центрами пиннинга. Частицы фазы цирконата, гафната и вольфрамата при кристаллизации ВТСП в существенной мере вытесняются на границы зерен. Частицы молибдата, видимо, вследствие большого размера, при заданной скорости кристаллизации поглощаются растущим кристаллом, а не вытесняются на границы зерен ВТСП.

Пиннингующие свойства Sr₂CaMoO₆ невысоки и являются минимальными в ряду добавок. Напротив, W-содержащий композит обладает

максимальными токонесущими свойствами при высоких и низких температурах. Температурные зависимости мнимой части магнитной восприимчивости представлены на рис.2. Для сравнения также представлены данные для чистого Bi-2212. Как и ширина гистерезиса ΔM , температура максимума магнитной восприимчивости T_{\max} зависит от размеров зерен (в случае преобладания внутризеренного тока) или образца (в случае преобладания межзеренного тока). Можно предположить, что высокая ширина гистерезиса у образца с добавкой W-содержащей фазы включения и у чистого Bi-2212 обусловлена кристаллизацией более крупных зерен Bi-2212. Но в случае образца, легированного W, наблюдается повышенная энергия пиннинга, а она не зависит от размеров сверхпроводящих областей, в которых протекают токи. Таким образом, наилучший пиннинг магнитных вихрей в этом ряду наблюдается в композите на основе Bi-2212 и W-фазы (Табл.1), за ним идет Zr-содержащий композит, затем Hf-и Mo-содержащие. Однофазный Bi-2212 обладает наиболее низкими характеристиками пиннинга судя по величинам энергии пиннинга и T_{\max}/T_c . Т. е. наличие фазы включения в материале приводит к повышению пиннинга. Исключение составляет введение SrTiO_3 , приводящее к существенному понижению T_c и характеристик пиннинга вследствие вхождения ионов титана в кристаллическую решетку Bi-2212.

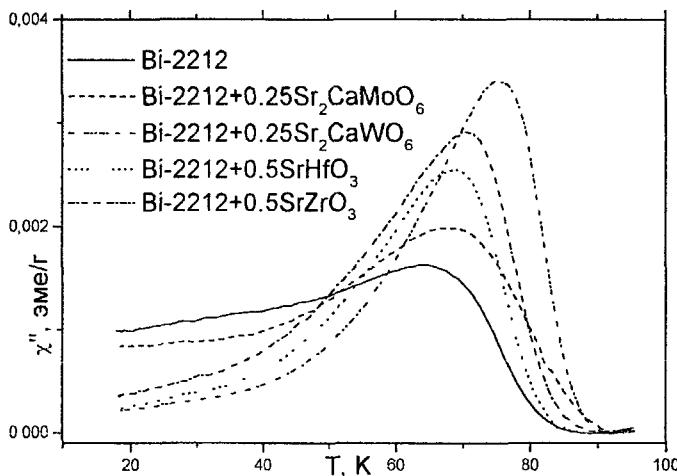


Рис.3 Зависимость мнимой части магнитной восприимчивости при $H_0=100\text{Э}$ от температуры.

Табл.1 Магнитные свойства композитов Bi-2212-SrAO₃/Sr₂CaMO₆, полученных из единого предшественника. Для сравнения в таблицу помещены данные для нелегированного Bi-2212, полученного расплавным методом из прекурсора, синтезированного нитратным способом, и для композита Bi-2212-SrTiO₃, полученного методом смешения.

A/M	T _c , K	T _{max} /T _c , %	ΔM(4.2K, 1T), эмс/г	E _{пин} (4.2K;1T), мЭВ
-	92	70	48	17.4
Zr	92	76	36	18.7
Hf	92	75	30	17.8
Mo	96	71	23	17.9
W	94	80	61	19.5
Ti	68	<25	-	-

4.2.2.2 Метод двух предшественников

4.2.2.1 Промежуточные материалы и композиты, полученные методом двух предшественников

При синтезе фаз включения при относительно низких температурах ($\leq 1000^{\circ}\text{C}$) были получены порошки, состоящие из однородных по размеру субмикронных частиц (SrTiO_3 , SrZrO_3 , SrHfO_3 , TiO_2 , ZrO_2). При более высоких температурах образовывались частицы с размером более микрона ($\text{Sr}_3\text{Zr}_2\text{O}_7$, $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$, Sr_2TiO_4).

4.2.2.1.1 Синтез цирконата стронция

Пероксидный метод синтеза.

По данным РФА, образцы, прокаленные при температурах 550°C и выше как правило представляли собой однофазный SrZrO_3 с примесью SrCO_3 и $\text{Sr}(\text{OH})_2$. В образцах, прокаленных ниже этой температуры, зачастую наблюдались также уширенные пики кубической фазы ZrO_2 наряду со SrZrO_3 , что делает невозможным выделение чистого цирконата. Тот факт, что эти пики наблюдались не во всех образцах, можно отнести к невоспроизводимости метода за счет меньшей стабильности пероксидных соединений стронция по сравнению с барием

Метод кристаллизации из сильноточечного раствора.

Кипячением суспензии гидроксидов циркония и стронция в концентрированной NaOH или KOH получены высокодисперсные порошки цирконата, содержащего стронций и натрий. Образцы охарактеризованы методами рентгеновской дифракции порошка, термогравиметрии, ИК-спектроскопии, сканирующей электронной микроскопии и рентгеноспектрального микроанализа. Структура цирконата уточнена методом Ритвелда. Соединение имеет структуру ромбически искаженного перовскита ABO_3 , в позиции A которого расположены ионы Sr^{2+} и Na^+ , в позиции B - ионы Zr^{4+} . Позиции A заполнены на 100%, позиции B - на 79%. Недостаток положительных зарядов компенсируется присутствием OH^- групп, в которых

находится примерно половина атомов кислорода. Соединение теряет воду в интервале 100 - 900 °C: при этом сохраняется структура перовскита с уменьшенными параметрами кристаллической решетки. Полученные мелкодисперсные порошки содержат частицы размером ~40 нм, образующие микрометровые сферические, реже кубические или палочкообразные агрегаты, форма которых сохраняется при термической обработке до 1000 °C.

4.2.2.2 Влияние различных параметров на микроструктуру и свойства композитов, полученных методом смешения готовых компонентов.

По данным СЭМ, для всех композитов Bi-2212-SrAO₃ (A=Ti,Zr,Hf) в той или иной степени наблюдается вытеснение частиц фаз SrAO₃ на границы кристаллов Bi-2212 в процессе кристаллизации. В случае с A=Hf наблюдается также захват целых агрегатов, имеющих размер ~50-100 мкм и состоящих из субмикронных частиц, зернами Bi-2212. Это может свидетельствовать о прочности агрегатов SrHfO₃ в расплаве, в отличие от SrZrO₃ и SrTiO₃ и о более высокой, чем максимальная температура синтеза, температуре смачивания. Такое же явление- захват крупных агрегатов- наблюдается и для (Sr,Na)ZrO₃ (рис.11).

Для определения поведения частиц вторых фаз в расплаве был проведен эксперимент по закалке образцов Bi-2212-SrAO₃, выдержаных 1.5 часа при t=1100°C, от этой температуры в масло. Данные СЭМ показали, что частицы SrAO₃ равномерно распределены в расплаве, следовательно, агломерация происходит на стадии кристаллизации.

В результате термообработки при высоких температурах и в присутствии жидкости частицы наиболее мелкодисперсных фаз включения (<0.1 мкм) укрупняются за счет рекристаллизации, но для более крупных частиц средний размер не увеличивается. Степень рекристаллизации частиц фазы включения невелика для всех фаз включения типа SrAO₃ (A=Ti,Zr,Hf).

Микроструктура композитов, получаемых методом частичной кристаллизации из расплава, зависит как от природы, так и от размера частиц фазы включения. Более крупные частицы должны захватываться лучше.

4.2.2.2.1 Влияние фазы включения

Наибольшей способностью к захвату растущими зернами Bi-2212 обладает фаза SrTiO₃, затем SrZrO₃ и SrHfO₃ (табл 2). Относительную легкость захвата SrTiO₃ можно объяснить малой величиной поверхностной энергии на границе частица/кристалл за счет почти эпилаксиального соответствия межплоскостного расстояния (110) SrTiO₃ параметру a Bi-2212 (5.5 Å и 5.4 Å соответственно). Разницу степеней захвата SrZrO₃ и SrHfO₃ можно объяснить тем, что у SrHfO₃ существенная доля частиц связана в агрегаты.

Табл.2 Микроструктурные и сверхпроводящие характеристики композитов Bi-2212-фаза включения.

Фаза включения	Размер частиц второй фазы, мкм (СЭМ)		Степень захвата, %	E _{тран} , мЭв (4.2К;1Т)	T _{max} /T _c , %
	в исходном порошке	в композите			
SrTiO ₃	0.18	0.14	42		<30
SrZrO ₃	<0.1	0.16	24		79
	0.52	0.32	31	19.6	78.5
	4	4	100		76
SrHfO ₃	<0.1	0.44	2	18.3	76

Энергия пиннинга, возрастает при введении SrZrO₃ в большей степени, чем при введении SrHfO₃, однако разница невелика, во всяком случае, при низких температурах. Параметр T_{max}/T_c максимален для композитов с добавкой SrZrO₃, и минимален для композитов с добавкой SrTiO₃. Микроструктура также оказывает влияние на пиннинг магнитных вихрей. На примере добавки SrZrO₃, увеличению T_{max}/T_c и улучшению пиннинга в большей степени способствует не столько рост степени захвата частиц, сколько уменьшение их размера. Это связано с тем, что количество захваченных частиц малого размера, даже несмотря на низкую степень захвата, значительно превышает количество частиц большего размера; соответственно, концентрация центров пиннинга больше в первом случае.

4.2.2.2 Влияние скорости кристаллизации

Степень захвата частиц фаз включения увеличивается при увеличении скорости охлаждения и, следовательно, скорости кристаллизации.

Табл.3. Зависимость степеней захвата частиц SrAO₃ (%) и T_{max}/T_c в композитах Bi-2212-SrAO₃ от скорости охлаждения системы.

A	Скорость охлаждения 2°/час		Скорость охлаждения 5°/час	
	Степень захвата	T _{max} /T _c , %	Степень захвата	T _{max} /T _c , %
Zr	31	78.5	81	83
Hf	2	76	25	79

Положение пика максимума на кривой мнимой части магнитной восприимчивости сдвигается в сторону критической температуры, что говорит о лучшем пиннинге и полном соответствии с ростом степени захвата частиц второй фазы (табл.3).

4.2.2.3. Влияние кагионного замещения в Bi-2212

По данным РФА, исходные предшественники представляли собой Bi-2212 с небольшой примесью Bi-2201. В сильнолегированном свинцом образце

номинального состава $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_{1.9}\text{CaCu}_2\text{O}_8$ присутствовала также фаза Ca_2PbO_4 . Для температуры плавления наблюдалась некоторая тенденция к снижению с ростом содержания свинца. В Y-содержащем образце температура плавления значительно увеличилась, а пик плавления стал более размытым и на нем наблюдались 2 максимума. В качестве фаз включения были выбраны порошки SrZrO_3 с температурой термолиза 1000°C , имеющий размер частиц $\sim 0.5\text{мкм}$, и SrHfO_3 , полученный при температуре 800°C , размер частиц $\sim 0.03\text{мкм}$.

Рb-замещенные композиты

По данным РФА во всех композитах присутствуют следующие фазы: $\text{Bi}-2212$, $\text{SrZrO}_3/\text{SrHfO}_3$, $\text{Bi}-2201$ и некоторые купраты. Глюмбатов обнаружено не было. Анализ микроструктуры свидетельствует, что степень захвата частиц несверхпроводящей фазы при введении свинца возрастает для SrHfO_3 , и почти не меняется для SrZrO_3 . Это может быть связано с увеличением смачиваемости SrHfO_3 расплавом $\text{Bi}-2212$ при введении свинца в систему и распадом агрегатов, присутствующих в исходном порошке, на более мелкие частицы в расплаве.

Замечено, что в образцах с высоким содержанием свинца образуются более крупные зерна сверхпроводящей фазы. Во всех образцах, содержащих несверхпроводящую добавку, зерна $\text{Bi}-2212$ имеют примерно вдвое меньший средний размер, чем в образцах без добавки.

Табл.4 Сопоставление степени захвата частиц дисперсной фазы в композитах $\text{Bi}_{2.1}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_{1.9}\text{CaCuO}_8+0.5\text{SrAlO}_3$ с их магнитными свойствами-плотностью внутризеренного критического тока и параметром подавления критического тока магнитным полем $R=\Delta M(5T)/\Delta M(2T)$.

x	A=Zr			A=Hf			без добавки	
	Степень захвата, %	R, % T=20 K	J_c внутр A/cm ² T=20K H=2T	Степень захвата, %	R, % T=20K	J_c внутр A/cm ² T=20K H=2T	R, % T=20K	J_c внутр A/cm ² T=20K H=2T
0	31	18	$1.9 \cdot 10^5$	2	2	$1 \cdot 10^5$	16	$0.4 \cdot 10^5$
0.2	33	5	$1.8 \cdot 10^5$	10	16	$0.8 \cdot 10^5$	17	$0.5 \cdot 10^5$
0.4	36	15	$2.1 \cdot 10^5$	19	22	$1.1 \cdot 10^5$	24	$1.1 \cdot 10^5$

Плотность внутризеренного критического тока J_c возрастает при введении частиц несверхпроводящей фазы, причем J_c напрямую зависит от включения частиц в матрицу (табл 4). Параметр R увеличивается вместе со степенью захвата частиц для композитов, содержащих SrHfO_3 . Возрастание J_c и R в образцах с высоким содержанием свинца может быть обусловлено распадом твердого раствора и образованием дополнительных центров пиннинга. Параметр T_{\max}/T_c (Табл.5), характеризующий пиннинг при высоких

температурах, увеличивается для композитов со SrZrO_3 и SrHfO_3 в качестве фаз включения по сравнению с чистым Bi-2212. Наблюдается его рост с увеличением доли свинца до 0.4, что может подтверждать предположение об увеличении центров пиннинга с высокой энергией в сильнолегированных свинцом образцах.

Критическая температура перехода несколько уменьшается при введении свинца (Табл.5). Наблюдается значительная невоспроизводимость значения критической температуры для образцов с высоким содержанием свинца- если для других образцов T_c колеблется в пределах 1-3К, то здесь разница в T_c достигает 10К для разных образцов одного состава. Это может быть связано с высокой чувствительностью T_c в таких соединениях к катионному составу и кислородному содержанию, обусловленным как изменениями в результате удерживания обогащенной свинцом жидкости агломератами фаз включения, так и плотностью и размерами получаемых образцов.

Табл.5. Критическая температура перехода и относительная температура максимума χ'' для композитов и нелегированных образцов состава $\text{Bi}_{2.1-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_{1.9}\text{CaCuO}_8-0.5\text{SrAO}_3$

x	A=Zr		A=Hf		без добавки	
	T_c, K	$T_{\text{max}}/T_c, \%$	T_c, K	$T_{\text{max}}/T_c, \%$	T_c, K	$T_{\text{max}}/T_c, \%$
0	90	81	92	76	92	71
0.2	86	79	87	78	88	70
0.4	79.5	82	85	80	88	72

Y-замещенные композиты.

Из-за высокой температуры плавления композиты с добавкой Y синтезировали в режиме с максимальной температурой 990°C, при этом увеличение размера частиц вторых фаз по сравнению с низкотемпературным режимом не наблюдалось. Данные материалы характеризуются высокой степенью захвата частиц фаз включения по сравнению с остальными композитами (табл.6)

Табл.6. Характеристика частиц фазы включения в композитах $\text{Bi}_{2.1}\text{Sr}_{1.9}\text{Ca}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{Cu}_2\text{O}_8-\text{SrAO}_3$ (A=Zr, Hf).

Фаза включения	Размер частиц, мкм	Степень захвата, %
SrZrO_3	0.34	65
SrHfO_3	0.46	42

При легировании Y T_c понижается, но незначительно. Сам сверхпроводящий переход размыт. Пиннинг магнитных вихрей невысок, так как в поле H=100Э выраженного максимума минимум χ'' не наблюдается, хотя в поле H=1Э максимум присутствует. О параметре T_{max}/T_c можно только сказать,

что он меньше 30%. Ширина магнитного гистерезиса невелика уже при 4.2К. Это явление может быть связано с увеличением анизотропии Bi-2212 и переходом к двумерной проводимости. В результате введения Y^{3+} в позиции Ca^{2+} уменьшается концентрация дырок и усиливается их локализация, что сказывается на свойствах ВТСП.

Влияние оксидных микродобавок

Селективная адсорбция элементов на поверхности нерастворимых в расплаве частиц или растущих кристаллов (аналогично ПАВ в растворах) может изменить заряд поверхности и повлиять на степень захвата. Было исследовано влияние микродобавок различных оксидов на микроструктуру и свойства композитов $Bi-2212+0.5SrAO_3$ ($A=Zr, Hf$). К самим микродобавкам были предъявлены следующие требования:

1. Возможность частичного замещения элементов $SrAO_3$. (Близость ионных радиусов катионов к ионным радиусам A^{4+} при отличии заряда- Nb_2O_5 , Ta_2O_5 , MoO_3 , WO_3 , La_2O_3 , Y_2O_3 ; возможность замещения кислорода- NH_4F).

2. Малая растворимость в расплаве ВТСП.

3. Независимо от выполнения двух первых требований- возможность связывания катионов в $SrAO_3$ (B_2O_3 , $SrSO_4$)

По данным СЭМ, повысить содержание частиц $SrZrO_3$ таким образом в зернах Bi-2212 не удается- оно либо остается на прежнем уровне (Ta_2O_5 , H_2SO_4 , H_3BO_3 , La_2O_3), либо понижается (в остальных случаях). Степень захвата частиц $SrHfO_3$ при введении микродобавок практически не меняется.

Добавки оксидов Nb и Ta, и La, приводят к снижению критической температуры перехода. При этом добавки Nb и Ta повышают энергию пиннинга при низких и высоких температурах как для композитов с $SrZrO_3$, так и с $SrHfO_3$, предположительно за счет легирования ВТСП фазы. Параметр T_{max}/T_c для композитов с этими микродобавками также остается высоким.

4.2.3 Метод химической реакции

По данным РФА, во всех образцах, полученных методом химической реакции

Прек 1- 0.5 Прек 2- $Bi_{2-x}Sr_xCaCu_2O_x - 0.5SrAO_3$ ($A=Ti, Zr, Hf$).

где прек 1- смесь оксидных фаз $Bi-Si-Ca-Cu$, а прек 2- A-содержащая фаза, несовместимая с Bi-2212, в качестве основных фаз присутствуют Bi-2212 и $SrAO_3$. В композите, полученном с использованием $Sr_2Ti_2O_7$, возможно, сохраняется некоторое количество фазы $Sr_2Ti_2O_7$, хотя наблюдаемые пики могут относиться и к фазе $Si_7Ca_7Cu_2O_{14}$ или другим купратным фазам. Образцы, полученные с использованием $CaZrO_3$, $CaHfO_3$ и $CaTiO_3$, содержат большее количество примесей, чем образцы, полученные путем реакции с другими фазами. Это может быть связано с пересыщением расплава кальцием вблизи частиц цирконата, и установлением локальных равновесий.

При проведении химической реакции AO_2 или CaAO_3 с соответствующим Bi-Sr-Ca-Cu-O предшественником получаются высокодисперсные включения SrAO_3 округлой формы. Также, как и частицы, полученные при прямом взаимодействии SrAO_3 с матрицей Bi-2212 , они подвержены вытеснению на границы зерен ВТСП.

При взаимодействии фаз сложных слоистых цирконатов или титанатов $\text{Sr}_{n+1}\text{A}_n\text{O}_{3n+1}$ ($n=2,3$) с соответствующим предшественником Bi-Sr-Ca-Cu-O получаются включения полосчатой формы. Интересно отметить, что при взаимодействии $\text{Sr}_3\text{Zr}_2\text{O}_7$ с водой исходные кристаллы также расщепляются на пластинки субмикронной толщины. Эти факты можно объяснить особенностями кристаллического строения реагирующей A-содержащей фазы на примере $\text{Sr}_3\text{A}_2\text{O}_7$. В решетке $\text{Sr}_3\text{A}_2\text{O}_7$ избыточный стронций присутствует в виде слоев SrO_6 , расположенных между перовскитными блоками и потому доступных для внешнего воздействия (рис 4).

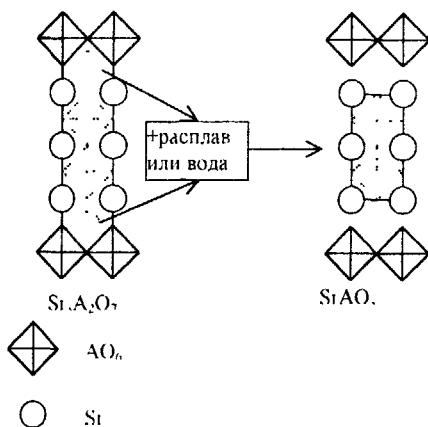


Рис.4 Возможный механизм взаимодействия фазы $\text{Sr}_3\text{A}_2\text{O}_7$ с агрессивной средой и образования тонких пластинок перовскитной фазы.

Интересные результаты получены для реакции Sr_2TiO_4 с соответствующим предшественником. Образовавшиеся включения SrTiO_3 микронного размера (темные частицы в светлой матрице) имеют форму перфорированных полых сфер, аналогично случаю композита со SrSnO_3 , полученного ранее методом химической реакции с использованием Sr_2SnO_4 . Механизм их формирования предположительно связан с положительной разницей мольных объемов Sr_2TiO_4 и SrTiO_3 . Фаза SrTiO_3 образуется на границе частицы Sr_2TiO_4 с расплавом, а избыточный стронций диффундирует к этой границе из объема частицы (рис.5).



Рис.5 Схема образования полых сферических включений из частиц Sr_2TiO_4

В магнитных свойствах основную роль играет микроструктура композита. Если в случае реакции $\text{Bi}-\text{Sr}-\text{Ca}-\text{Cu}-\text{O}$ с крупными частицами Zr -содержащей фазы ($\text{Sr}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, $\text{Sr}_4\text{Zr}_3\text{O}_{10}$) $T_{\text{m},\text{v}}/T_c$ композита имеет минимальное значение из-за малой эффективности пиннинга на крупных включениях, то при взаимодействии $\text{Bi}-\text{Sr}-\text{Ca}-\text{Cu}-\text{O}$ с порошками Ti -содержащих сложных оксидов, имеющих размер от 1 мкм и выше образуются композиты с лучшими токонесущими свойствами, нежели при участии мелкодисперсных частиц. Подобный факт можно попытаться объяснить высокой реакционной способностью мелкодисперсных частиц, и, следовательно, повышением содержания титана в сверхпроводящей фазе

4.2.4 Сравнение методов между собой

Определено, что при использовании метода единого предшественника и во всех других методах с участием субмикронных частиц происходит их вытеснение из растущего кристалла. При получении композита $\text{Bi}-2212-\text{SrHfO}_3$ методом смешения готовых компонентов агрегаты, присутствовавшие в исходных порошках, не распадаются в расплаве и сохраняются в композите. При использовании метода единого предшественника агрегаты крупных частиц в исходных порошках отсутствуют. Этот метод позволяет получать композиты с высокой плотностью и высокими значениями температуры перехода. Метод химической реакции в отдельных случаях позволяет получить крупные включения сложной формы. При использовании метода единого предшественника получаются композиты с высокой плотностью и высокими значениями температуры перехода.

5. Выводы

1 Проведено изучение фазообразования в системе $\text{Bi}-\text{Sr}-\text{Ca}-\text{Cu}-\text{A}-\text{O}$, где $\text{A}=\text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}, \text{Mo}, \text{W}$ в области существования $\text{Bi}-2212$. С использованием расплавных технологий синтезированы сверхпроводящие композиты на основе $\text{Bi}-2212$ с мелкодисперсными включениями A -содержащих фаз, изучена их микроструктура и сверхпроводящие свойства.

2 Установлено, что фазами, совместимыми с $\text{Bi}-2212$, являются $\text{Sr}_2\text{CaMo}_3\text{O}_9$ и $\text{Sr}_2\text{CaW}_3\text{O}_9$. Подтверждена совместимость SrTiO_3 , SrHfO_3 , и SrZrO_3 с $\text{Bi}-2212$. Определено, что Ti обладает наибольшей растворимостью в твердой матрице $\text{Bi}-2212$, в то время как растворимость остальных элементов не

превышает 1 ат.%

3. Определено, что введение SrAO_3 ($\text{A}=\text{Zr, Hf}$) не оказывает влияния на T_c Bi-2212, но способствуют увеличению пиннинга и повышению J_c композиционного материала, тогда как введение SrTiO_3 приводит к снижению и T_c , и пиннинга. Добавка Sr_2CaAO_6 ($\text{A}=\text{W, Mo}$) приводит к повышению T_c на 2-4 К. Легирование Sr_2CaWO_6 сопровождается существенным улучшением характеристик пиннинга, в то время как $\text{Sr}_2\text{CaMoO}_6$ практически не влияет на пиннинг.

4. Определено, что субмикронные частицы фаз SrHfO_1 и Sr_2CaWO_6 наименее склонны к захвату растущими из расплава зернами Bi-2212, SrTiO_3 наиболее склонны, SrZrO_3 занимают промежуточное положение. Более крупные микрометровые частицы $\text{Sr}_2\text{CaMoO}_6$ захватываются практически полностью.

5. Найдено, что частичное замещение Bi на Pb или Ca на Y в Bi-2212 способствует лучшему захвату частиц SrAO_3 ($\text{A}=\text{Zr, Hf}$) зернами сверхпроводника. Введение микродобавок либо не влияет на степень захвата частиц SrAO_3 , либо приводит к ее уменьшению.

6. Обнаружено, что при использовании метода единого предшественника (золь-гель) наблюдается увеличение степени захвата частиц второй фазы фронтом кристаллизации Bi-2212 по сравнению с методом смешения готовых компонентов. Степень захвата частиц фазы SrAO_3 ($\text{A}=\text{Zr, Hf}$) возрастает с ростом скорости охлаждения расплава Bi-Sr-Ca-Cu-O.

7. Показано, что пиннингующие свойства дисперсных фаз улучшаются в ряду SrTiO_3 - $\text{Sr}_2\text{CaMoO}_6$ - SrHfO_1 - SrZrO_3 - Sr_2CaWO_6 . Значительное увеличение степени захвата частиц приводит к улучшению пиннинга в малых полях при высоких температурах при условии, что модификация незначительно влияет на свойства исходной ВТСП матрицы. При низких температурах и высоких полях влияние степени захвата незначительно.

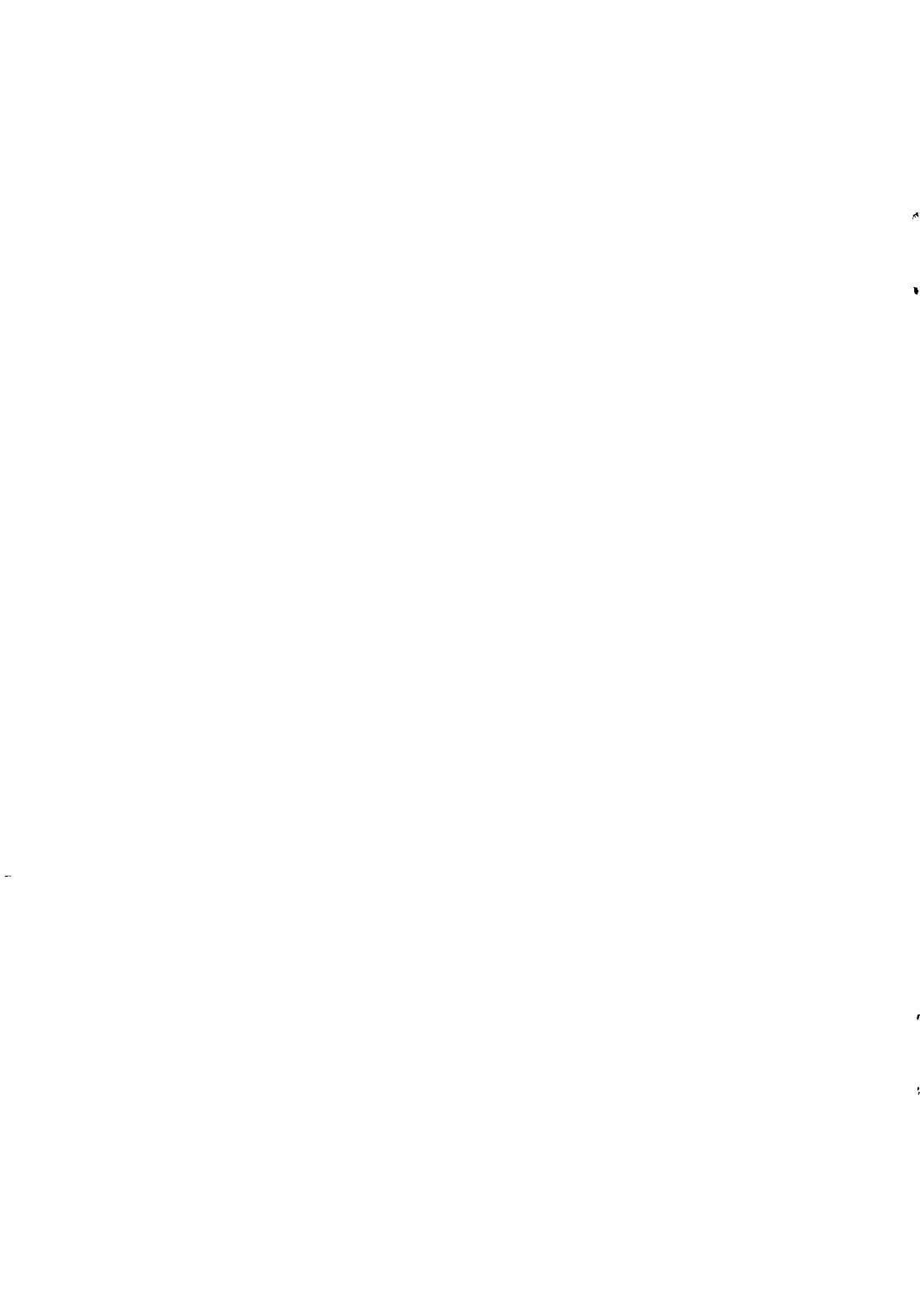
Основное содержание диссертации опубликовано в работах:

1. P.E.Kazin, M.V Makarova, M.Jansen, T.Adelsberger, Yu.D.Tretyakov. Interaction of Bi(Pb)-2223/2212 ceramics with $\text{Sr}_1\text{.Ca}_x\text{ZrO}_3$. *Superconductor science and technology*; 10(1997), 616-620.
2. M V Makarova, P.E.Kazin, Yu.D.Tretyakov. Complex magnetic susceptibility derived from the Bean model for isothropical rectangular geometry. *The physics of metals and metallography (Физика металлов и металловедение)*, Vol.92, Suppl. I. 2001, S206-S208
3. Макарова М.В., Еремина Н.С., Зайцев Д.Д., Казин П.Е., Третьяков Ю.Д. Получение субмикрокристаллического цирконата стронция-натрия в щелочном растворе. *Неорганические материалы*, 39 (2003), 614-619
4. М.В Макарова, П.Е.Казин, М Райсснер. Влияние состава Bi-2212 сверхпроводника на распределение частиц SrHfO_1 и SrZrO_3 в зернах сверхпроводящей матрицы. Сборник трудов 18-й Шкоты-семинара "Новые магнитные материалы для микролитографии (НМММ)", Москва, МГУ, 2002,

стр 86-88.

5. Макарова М.В. Синтез Bi-2212 и Bi-2223- сверхпроводников с высокодисперсными включениями титан- и цирконийсодержащих оксидов. *Международная конференция студентов и аспирантов по фундаментальным наукам "Ломоносов-2000", Москва, 2000 (сборник трудов, стр.467).*
6. M.V.Makarova, P.E.Kazin, Yu.D.Tretyakov. The formation of Bi-2212 and Bi-2223 superconducting composites with fine inclusions of the Ti- and Zr- containing oxides by different methods. *European conference Junior Euromat 2000, Lausanne, Switzerland, 2000 (Program. p.57).*
7. Макарова М.В Синтез субмикрокристаллического цирконата стронция. *Международная конференция студентов и аспирантов по фундаментальным наукам "Ломоносов—2001". Москва, 2001 (сборник трудов, стр.474).*
8. M.V.Makarova, P.E.Kazin, Yu.D.Tretyakov. The submicrocrystalline SrZrO_3 synthetic techniques *8th European Conference on Solid State Chemistry, Oslo, 2001. (Program (Part II), P148).*
9. P.E.Kazin, A.S.Karpov, M V.Makarova, A.A.Kovalevski, Yu.D.Tretyakov, M.Jansen. Formation of fine precipitates with different shapes in Bi-2212 material. *6th International Workshop on High Temperature Superconductors and Novel Inorganic Materials Engineering, Moscow-St.Petersburg, 2001. (Program, PII-29).*
10. Макарова М.В., Зайцев Д.Д Синтез замещенных цирконатов стронция из щелочных растворов. *Международная конференция студентов и аспирантов по фундаментальным наукам "Ломоносов—2002" Москва, 2002. (сборник трудов стр 437)*
11. M.V. Makarova, P.E Kazin, M.Reissner, Yu.D.Tretyakov. The influence of SrHfO_3 doping on critical properties of (Bi,Pb)-2212. *Moscow International Symposium on Magnetism (MISM). Moscow, 2002. (Program p.200.).*
12. M V Makarova, P E Kazin, Yu.D.Tretyakov. Structure and thermal evolution of submicrocrystalline $\text{Si}-\text{M}$ ($\text{M}=\text{Na,K}$) zirconates obtained from water solution. *2002 Microprocesses and nanotechnology conference (MNC-2002), Tokyo, Japan, 2002, (Program p 132).*
13. М.В Макарова, Н.С.Еремина, Д.Д.Зайцев, П.Е.Казин, Ю.Д.Третьяков. Особенности получения метацирконата стронция с использованием водной среды. *4-й международный семинар «Нестационарные процессы и проблемы самоорганизации в современном материаловедении». Астрахань, 2002. (Сборник трудов, стр 126)*





Принято к исполнению 03/09/2003
Исполнено 04/09/2003

Заказ № 353
Тираж: 100 экз.

ООО «НАКРА ПРИНТ» ИНН 7727185283
Москва, Балаклавский пр-т, 20-2-93
(095) 318-40-68
www.autoreferat.ru

2003-A
13945

13945