

Макарова Марина Вадимовна

**СИНТЕЗ, МИКРОСТРУКТУРА И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА  
КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ВІ-2212 СВЕРХПРОВОДНИКОВ С  
ВЫСОКОДИСПЕРСНЫМИ ВКЛЮЧЕНИЯМИ ТІ-, ZR-, HF, MO-, W-  
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)

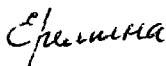
Ведущая организация Институт металлургии и материаловедения им.  
А А Байкова (ИМЕТ) РАН

Защита состоится «07» октября 2003 года в 16<sup>10</sup> 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 Е А.

2003-н  
13945

## 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 5-10 нм. 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<sub>3</sub>, SrZrO<sub>3</sub>. 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<sub>3</sub>, SrZrO<sub>3</sub>). 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<sub>3</sub>.
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 защиту:

1. Подтверждено, что  $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{SrZrO}_3$  и  $\text{SrHfO}_3$  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 97K.

4. Показано, что включения фаз  $\text{SrZrO}_3$ ,  $\text{SrHfO}_3$  и  $\text{Sr}_2\text{CaWO}_6$  позволяют повысить пиннинг магнитных вихрей в Bi-2212 при высоких температурах.

5. Полученные результаты могут быть использованы в дальнейших разработках ВТСП с высокими токонесящими 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 Junior Euromat 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 Школе-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 высокоомогенных 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 (MAC 01-03-06104 «Синтез Bi-2212 и Bi-2223 сверхпроводников с высокодисперсными включениями Ti- и Zr-содержащих оксидов»).

## СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. Во **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:

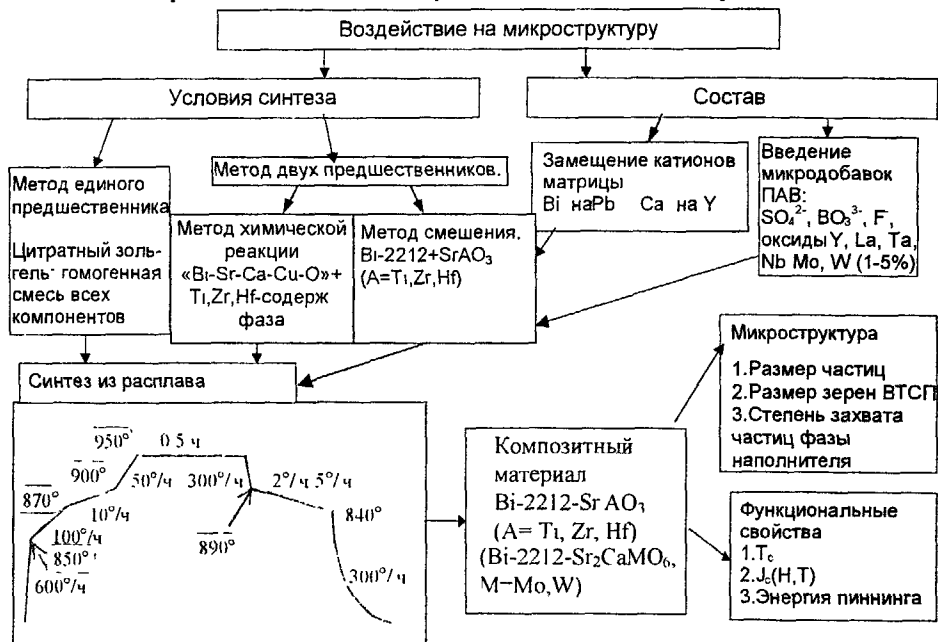


Рис.1 Схема работы.

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

#### *Золь-гель метод синтеза*

К водному раствору нитратов всех катионов добавляли концентрированный раствор лимонной кислоты  $C_6H_8O_6 \cdot H_2O$ . В случае  $W(NH_4)_4W_{17}$  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 $Sr_2TiO_4$

Свежеосажденный  $Ti(OH)_3$  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). Термолит проводился при температурах 750-1400°C в муфельной печи.  $Sr_3Ti_2O_7$  получали закалкой на воздух от температуры 1400°C.

### 3.3.Получение $\text{SrZrO}_3$ , $\text{Sr}_3\text{Zr}_2\text{O}_7$ и $\text{CaZrO}_3$

#### *Оксалатный метод.*

К спиртовому раствору шавелевой кислоты медленно при постоянном перемешивании добавляли нитратный раствор  $\text{ZrO}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  и  $\text{Ca}^{2+}$  в воде. Выпавший белый осадок промывали спиртом и отжигали 1-2 часа при 800- 1000 °С в муфельной или трубчатой печи.  $\text{Sr}_3\text{Zr}_2\text{O}_7$  отжигали при 1400°С 9 часов.

#### *Пероксидный метод.*

Нитратный раствор  $\text{Sr}^{2+}$  и  $\text{ZrO}^{2+}$  в соотношении 2:1 добавляли к аммиачному раствору 30% перекиси водорода ( $\text{NH}_3$ :  $\text{H}_2\text{O}_2$ = 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°С. Продукты промывали 1М раствором  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и высушивали при 100-150°С в муфельной печи.

#### *Метод кристаллизации в щелочном растворе*

Свежеосажденную смесь гидроксидов стронция-цирконила кипятили при атмосферном давлении в колбе с обратным холодильником в концентрированном растворе КОН или NaOH в течение 1-2 часов. После этого продукты отфильтровывали, промывали водой до нейтральной реакции, затем промывали 1М раствором  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и высушивали в муфельной печи при 150° С.

### 3.4.Получение $\text{SrHfO}_3$ и $\text{CaHfO}_3$

Для синтеза использовали метод соосаждения оксалатов в водно-спиртовом растворе с последующим их термолизом по аналогии с синтезом цирконатов. Термолиз проводился в муфельной печи при 800°С для  $\text{SrHfO}_3$  и 950°С- для  $\text{CaHfO}_3$

### 3.5.Получение $\text{AO}_2$ (A=Zr, Ti, Hf).

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

### 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°С (860°С для тугоплавкого материала). Скорость охлаждения составляла 2°С/час (основная) или 5°С/час.

### 3.7 Методы исследования.

Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре ДРОН-3М (излучение  $\text{CuK}_\alpha$  или  $\text{CoK}_\alpha$ ), в камере-монокроматоре Гинье FR-552 (излучение  $\text{CuK}_\alpha$ ), и на дифрактометре STADI-P (излучение  $\text{CuK}_\alpha$ ) 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 (РСМА) 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 вибромагнетометре (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  $CaHfO_3$  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  $Bi-2212+0.5SrAO_3$  ( $A=Ti, Hf$ ).

Методом РСМА в образцах  $Bi-2212+0.5SrAO_3+0.05MoO_3$  и  $Bi-2212+0.5SrAO_3+0.05WO_3$  ( $A=Zr, Hf$ ), помимо основных фаз Bi-2212 и  $SrAO_3$  были обнаружены фазы состава близкого к  $Sr_2CaMoO_6$  и  $Sr_2CaWO_6$ . Был проведен эксперимент по синтезу композитов  $Bi-2212+0.25Sr_2CaMO_6$  ( $M=Mo, W$ ) методом единого предшественника.

По результатам РФА установлено, что во всех случаях в процессе синтеза материала в качестве основных образуются фазы Bi-2212 и  $SrAO_3$  ( $A=Ti, Hf$ ) или  $Sr_2CaMO_6$  ( $M=Mo, W$ ). 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  $l \neq 0$  сильно размыты, что может являться следствием разупорядочения атомных слоев вдоль кристаллографической оси с из-за формирования антифазных границ. По данным РСМА, 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).

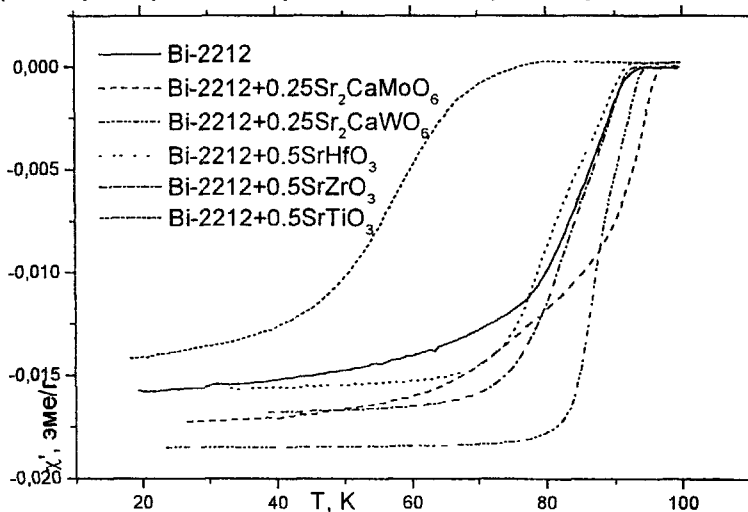


Рис.2 Зависимость действительной части магнитной восприимчивости при  $H_0=1Э$  от температуры.

## 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  $Sr_2CaMoO_6$  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  $\Delta M$ , 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  $\text{SrTiO}_3$ , приводящее к существенному понижению  $T_c$  и характеристик пиннинга вследствие вхождения ионов титана в кристаллическую решетку Bi-2212.

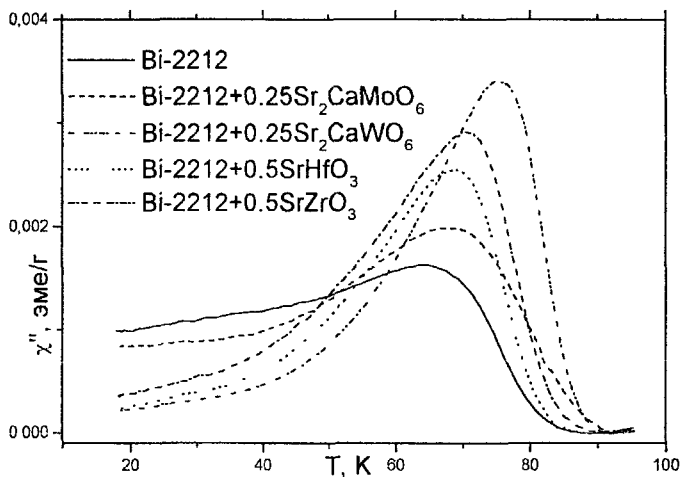


Рис.3 Зависимость мнимой части магнитной восприимчивости при  $H_0=100\text{Э}$  от температуры.

Табл.1 Магнитные свойства композитов Bi-2212-SrAO<sub>3</sub>/Sr<sub>2</sub>CaMO<sub>6</sub>, полученных из единого предшественника. Для сравнения в таблицу помещены данные для нелегированного Bi-2212, полученного расплавленным методом из прекурсора, синтезированного нитратным способом, и для композита Bi-2212-SrTiO<sub>3</sub>, полученного методом смешения.

A/M	T <sub>c</sub> , К	T <sub>max</sub> /T <sub>c</sub> , %	ΔM(4.2К, 1Т), эме/г	E <sub>пик</sub> (4.2К;1Т) , 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.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<sub>3</sub>, SrZrO<sub>3</sub>, SrHfO<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>). При более высоких температурах образовывались частицы с размером более микрона (Sr<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, Sr<sub>3</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, Sr<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>).

##### 4.2.2.1 1 Синтез цирконата стронция

###### *Пероксидный метод синтеза.*

По данным РФА, образцы, прокаленные при температурах  $550^\circ\text{C}$  и выше как правило представляли собой однофазный SrZrO<sub>3</sub> с примесью SrCO<sub>3</sub> и Sr(OH)<sub>2</sub>. В образцах, прокаленных ниже этой температуры, зачастую наблюдались также уширенные пики кубической фазы ZrO<sub>2</sub> наряду со SrZrO<sub>3</sub>, 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 сильноослепного 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<sub>3</sub>, в позиции А которого расположены ионы Sr<sup>2+</sup> и Na<sup>+</sup>, в позиции В - ионы Zr<sup>4+</sup>. Позиции А заполнены на 100%, позиции В - на 79%. Недостаток положительных зарядов компенсируется присутствием OH- групп, в которых

находится примерно половина атомов кислорода. Соединение теряет воду в интервале 100 - 900 °С: 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 °С.

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

По данным СЭМ, для всех композитов  $\text{Bi-2212-SrAO}_3$  ( $A=\text{Ti, Zr, Hf}$ ) в той или иной степени наблюдается вытеснение частиц фаз  $\text{SrAO}_3$  на границы кристаллов Bi-2212 в процессе кристаллизации. В случае с  $A=\text{Hf}$  наблюдается также захват целых агрегатов, имеющих размер ~50-100 мкм и состоящих из субмикронных частиц, зернами Bi-2212. Это может свидетельствовать о прочности агрегатов  $\text{SrHfO}_3$  в расплаве, в отличие от  $\text{SrZrO}_3$  и  $\text{SrTiO}_3$  и о более высокой, чем максимальная температура синтеза, температуре смачивания. Такое же явление- захват крупных агрегатов- наблюдается и для  $(\text{Sr, Na})\text{ZrO}_3$  (рис.11).

Для определения поведения частиц вторых фаз в расплаве был проведен эксперимент по закалке образцов  $\text{Bi-2212-SrAO}_3$ , выдержанных 1.5 часа при  $t=1100^\circ\text{C}$ , от этой температуры в масло. Данные СЭМ показали, что частицы  $\text{SrAO}_3$  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 ( $<0.1\text{ мкм}$ ) укрупняются за счет рекристаллизации, но для более крупных частиц средний размер не увеличивается. Степень рекристаллизации частиц фазы включения невелика для всех фаз включения типа  $\text{SrAO}_3$  ( $A=\text{Ti, Zr, Hf}$ ).

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

#### 4.2.2.2.1 Влияние фазы включения

Наибольшей способностью к захвату растущими зернами Bi-2212 обладает фаза  $\text{SrTiO}_3$ , затем  $\text{SrZrO}_3$  и  $\text{SrHfO}_3$  (табл 2) Относительную легкость захвата  $\text{SrTiO}_3$  можно объяснить малой величиной поверхностной энергии на границе частица/кристалл за счет почти эпитаксиального соответствия междолюкостного расстояния (110)  $\text{SrTiO}_3$  параметру  $a$  Bi-2212 (5.5Å и 5.4Å соответственно). Разницу степеней захвата  $\text{SrZrO}_3$  и  $\text{SrHfO}_3$  можно объяснить тем, что у  $\text{SrHfO}_3$  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, %	$E_{\text{топч}}^{\text{мЭв}}$ (4.2K;1T)	$T_{\text{max}}/T_c$ , %
	в исходном порошке	в композите			
SrTiO <sub>3</sub>	0.18	0.14	42		<30
SrZrO <sub>3</sub>	<0.1	0.16	24		79
	0.52	0.32	31	19.6	78.5
	4	4	100		76
SrHfO <sub>3</sub>	<0.1	0.44	2	18.3	76

Энергия пиннинга, возрастает при введении SrZrO<sub>3</sub> в большей степени, чем при введении SrHfO<sub>3</sub>, однако разница невелика. во всяком случае, при низких температурах. Параметр  $T_{\text{max}}/T_c$  максимален для композитов с добавкой SrZrO<sub>3</sub>, и минимален для композитов с добавкой SrTiO<sub>3</sub>. Микроструктура также оказывает влияние на пиннинг магнитных вихрей. На примере добавки SrZrO<sub>3</sub>, увеличению  $T_{\text{max}}/T_c$  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.

#### 4.2.2.2.2 Влияние скорости кристаллизации

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

Табл.3. Зависимость степеней захвата частиц SrAO<sub>3</sub> (%) и  $T_{\text{max}}/T_c$  в композитах Bi-2212-SrAO<sub>3</sub> от скорости охлаждения системы.

А	Скорость охлаждения 2°/час		Скорость охлаждения 5°/час	
	Степень захвата	$T_{\text{max}}/T_c$ , %	Степень захвата	$T_{\text{max}}/T_c$ , %
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).

#### 4.2.2.2.3. Влияние катионного замещения в Bi-2212

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

номинального состава  $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_{1.9}\text{CaCu}_2\text{O}_x$ , присутствовала также фаза  $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$ . 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  $\text{SrZrO}_3$  с температурой термоллиза  $1000^\circ\text{C}$ , имеющий размер частиц  $\sim 0.5\text{мкм}$ , и  $\text{SrHfO}_3$ , полученный при температуре  $800^\circ\text{C}$ , размер частиц  $\sim 0.03\text{мкм}$ .

#### *Pb-замещенные композиты*

По данным РФА во всех композитах присутствуют следующие фазы: Bi-2212,  $\text{SrZrO}_3/\text{SrHfO}_3$ , Bi-2201 и некоторые купраты. Пломбатов обнаружено не было. Анализ микроструктуры свидетельствует, что степень захвата частиц несверхпроводящей фазы при введении свинца возрастает для  $\text{SrHfO}_3$ , и почти не меняется для  $\text{SrZrO}_3$ . Это может быть связано с увеличением смачиваемости  $\text{SrHfO}_3$  расплавом 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 Bi-2212 имеют примерно вдвое меньший средний размер, чем в образцах без добавки.

Табл.4 Сопоставление степени захвата частиц дисперсной фазы в композитах  $\text{Bi}_{1-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_1\text{CaCu}_2\text{O}_{7+0.5}\text{SrAO}_3$  с их магнитными свойствами-плотностью внутризеренного критического тока и параметром подавления критического тока магнитным полем

$$R = \Delta M(5T) / \Delta M(2T).$$

	A=Zr			A=Hf			без добавки	
x	Степень захвата, %	R, % T=20 K	J <sub>cвнутр</sub> A/см <sup>2</sup> T=20K H=2T	Степень захвата, %	R, % T=20K	J <sub>cвнутр</sub> A/см <sup>2</sup> T=20K H=2T	R, % T=20K	J <sub>cвнутр</sub> A/см <sup>2</sup> T=20K H=2T
0	31	18	1.9*10 <sup>5</sup>	2	2	1*10 <sup>5</sup>	16	0.4*10 <sup>5</sup>
0.2	33	5	1.8*10 <sup>5</sup>	10	16	0.8*10 <sup>5</sup>	17	0.5*10 <sup>5</sup>
0.4	36	15	2.1*10 <sup>5</sup>	19	22	1.1*10 <sup>5</sup>	24	1.1*10 <sup>5</sup>

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  $\text{SrHfO}_3$ . Возрастание  $J_c$  и R в образцах с высоким содержанием свинца может быть обусловлено распадом твердого раствора и образованием дополнительных центров пиннинга. Параметр  $T_{\text{мгтр}}/T_c$  (Табл.5), характеризующий пиннинг при высоких

температурах, увеличивается для композитов со  $\text{SrZrO}_3$  и  $\text{SrHfO}_3$  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  $\chi''$  для композитов и нелегированных образцов состава  $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_{1-y}\text{CaCuO}_{2-z}\sim 0.5\text{SrAO}_3$

x	A=Zr		A=Hf		без добавки	
	$T_c, \text{K}$	$T_{\text{max}}/T_c, \%$	$T_c, \text{K}$	$T_{\text{max}}/T_c, \%$	$T_c, \text{K}$	$T_{\text{max}}/T_c, \%$
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  $\text{Bi}_{2-x}\text{Sr}_{1-y}\text{Ca}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{Cu}_2\text{O}_x - \text{SrAO}_3$  (A=Zr, Hf).

Фаза включения	Размер частиц, мкм	Степень захвата, %
$\text{SrZrO}_3$	0.34	65
$\text{SrHfO}_3$	0.46	42

При легировании Y  $T_c$  понижается, но незначительно. Сам сверхпроводящий переход размыт. Пиннинг магнитных вихрей невысок, так как в поле  $H = 100 \text{ Э}$  выраженного максимума мнимой части  $\chi''$  не наблюдается, хотя в поле  $H = 1 \text{ Э}$  максимум присутствует. О параметре  $T_{\text{max}}/T_c$  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<sub>3</sub> (A=Zr,Hf). К самим микродобавкам были предъявлены следующие требования:

1.Возможность частичного замещения элементов SrAO<sub>3</sub>. (Близость ионных радиусов катионов к ионным радиусам  $A^{4+}$  при отличии заряда- Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, MoO<sub>3</sub>, WO<sub>3</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; возможность замещения кислорода- NH<sub>4</sub>F).

2 Малая растворимость в расплаве ВТСП.

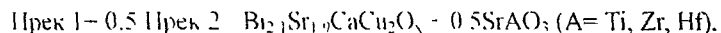
3 Независимо от выполнения двух первых требований- возможность связывания катионов в SrAO<sub>3</sub> (B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SrSO<sub>4</sub>)

По данным СЭМ, повысить содержание частиц SrZrO<sub>3</sub> таким образом в зернах Bi-2212 не удается- оно либо остается на прежнем уровне (Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), либо понижается (в остальных случаях). Степень захвата частиц SrHfO<sub>3</sub> 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<sub>3</sub>, так и с SrHfO<sub>3</sub>, 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



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<sub>3</sub>. В композите, полученном с использованием Sr<sub>3</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, возможно, сохраняется некоторое количество фазы Sr<sub>3</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, хотя наблюдаемые пики могут относиться и к фазе Si<sub>3</sub>Ca<sub>7</sub>Cu<sub>24</sub>O<sub>41</sub> или другим купратным фазам. Образцы, полученные с использованием CaZrO<sub>3</sub>, CaHfO<sub>3</sub> и CaTiO<sub>3</sub>, 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  $\text{AO}_2$  или  $\text{CaAO}_3$  с соответствующим  $\text{Bi-Sr-Ca-Cu-O}$  предшественником получают высокодисперсные включения  $\text{SrAO}_3$  округлой формы. Также, как и частицы, полученные при прямом взаимодействии  $\text{SrAO}_3$  с матрицей  $\text{Bi-2212}$ , 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  $\text{Bi-Sr-Ca-Cu-O}$  получают 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 А-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  $\text{SrO}$ , расположенных между перовскитными блоками и потому доступных для внешнего воздействия (рис. 4).

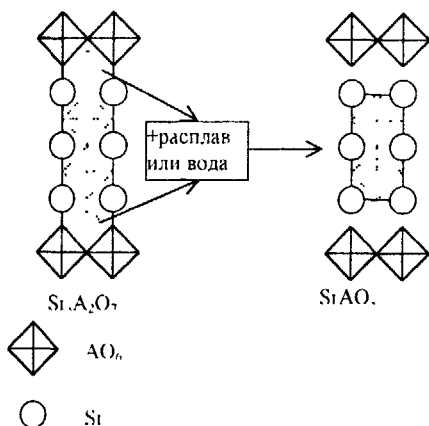


Рис.4 Возможный механизм взаимодействия фазы  $\text{Sr}_3\text{A}_2\text{O}_7$  с агрессивной средой и образования тонких пластинок перовскитной фазы.

Интересные результаты получены для реакции  $\text{Sr}_2\text{TiO}_4$  с соответствующим предшественником. Образовавшиеся включения  $\text{SrTiO}_3$  микронного размера (темные частицы в светлой матрице) имеют форму перфорированных полых сфер, аналогично случаю композита со  $\text{SrSnO}_3$ , полученного ранее методом химической реакции с использованием  $\text{Sr}_2\text{SnO}_4$ . Механизм их формирования предположительно связан с положительной разницей молярных объемов  $\text{Sr}_2\text{TiO}_4$  и  $\text{SrTiO}_3$ . Фаза  $\text{SrTiO}_3$  образуется на границе частицы  $\text{Sr}_2\text{TiO}_4$  с расплавом, а избыточный стронций диффундирует к этой границе из объема частицы (рис.5).

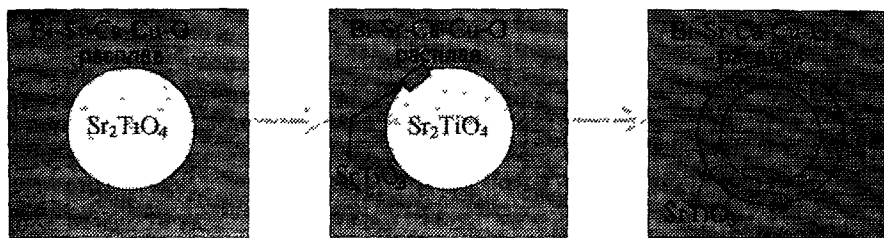


Рис.5 Схема образования полых сферических включений из частиц  $\text{Sr}_2\text{TiO}_4$

В магнитных свойствах основную роль играет микроструктура композита. Если в случае реакции  $\text{Bi-Sr-Ca-Cu-O}$  с крупными частицами  $\text{Zr}$ -содержащей фазы ( $\text{Si}_3\text{Zr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Sr}_4\text{Zr}_3\text{O}_{10}$ )  $T_{\text{max}}/T_c$  композита имеет минимальное значение из-за малой эффективности пиннинга на крупных включениях, то при взаимодействии  $\text{Bi-Sr-Ca-Cu-O}$  с порошками  $\text{Ti}$ -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  $\text{Bi-2212-SrHfO}_3$  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  $\text{Bi-Sr-Ca-Cu-A-O}$ , где  $\text{A} = \text{Ti, Zr, Hf, Mo, W}$  в области существования  $\text{Bi-2212}$ . С использованием расплавных технологий синтезированы сверхпроводящие композиты на основе  $\text{Bi-2212}$  с мелкодисперсными включениями  $\text{A}$ -содержащих фаз, изучена их микроструктура и сверхпроводящие свойства.

2 Установлено, что фазами, совместимыми с  $\text{Bi-2212}$ , являются  $\text{Sr}_2\text{CaMoO}_6$  и  $\text{Sr}_2\text{CaWO}_6$ . Подтверждена совместимость  $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{SrHfO}_3$  и  $\text{SrZrO}_3$  с  $\text{Bi-2212}$ . Определено, что  $\text{Ti}$  обладает наибольшей растворимостью в твердой матрице  $\text{Bi-2212}$ , в то время как растворимость остальных элементов не

превышает 1 ат. %.

3. Определено, что введение  $\text{SrAO}_3$  ( $A=\text{Zr, Hf}$ ) не оказывает влияния на  $T_c$  Bi-2212, но способствуют увеличению пиннинга и повышению  $J_c$  композиционного материала, тогда как введение  $\text{SrTiO}_3$  приводит к снижению  $T_c$  и пиннинга. Добавка  $\text{Sr}_2\text{CaAO}_6$  ( $A=\text{W, Mo}$ ) приводит к повышению  $T_c$  на 2-4 К. Легирование  $\text{Sr}_2\text{CaWO}_6$  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  $\text{SrHfO}_3$  и  $\text{Sr}_2\text{CaWO}_6$  наименее склонны к захвату растущими из расплава зернами Bi-2212,  $\text{SrTiO}_3$  - наиболее склонны,  $\text{SrZrO}_3$  занимают промежуточное положение. Более крупные микрометрические 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  $\text{SrAO}_3$  ( $A=\text{Zr, Hf}$ ) зернами сверхпроводника. Введение микродобавок либо не влияет на степень захвата частиц  $\text{SrAO}_3$ , 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  $\text{SrAO}_3$  ( $A=\text{Zr, Hf}$ ) возрастает с ростом скорости охлаждения расплава Bi-Sr-Ca-Cu-O.

7. Показано, что пиннингующие свойства дисперсных фаз улучшаются в ряду  $\text{SrTiO}_3$ - $\text{Sr}_2\text{CaMoO}_6$ - $\text{SrHfO}_3$ - $\text{SrZrO}_3$ - $\text{Sr}_2\text{CaWO}_6$ . 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 isotropical rectangular geometry. *The physics of metals and metallography (Физика металлов и металловедение)*, Vol.92, Suppl. 1. 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  $\text{SrHfO}_3$  и  $\text{SrZrO}_3$  в зернах сверхпроводящей матрицы (Сборник трудов 18-й Школы-семинара "Новые магнитные материалы для микроэлектроники (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 субмикрорекристаллического 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  $\text{SrZrO}_3$  synthetic techniques 8<sup>th</sup> *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. 6<sup>th</sup> *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  $\text{SrHfO}_3$  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  $\text{Si-M}$  ( $\text{M}=\text{Na,K}$ ) 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 «Нелинейные 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](http://www.autoreferat.ru)

2003-A  
13945

■ 13945