

Российская Академия наук  
Ордена Ленина Институт общей и неорганической химии  
им. Н. С. КУРНАКОВА

---

На правах рукописи

УДК 537.312:666.3/7:539.214

ИВАНОВА СВЕТЛАНА МИХАЙЛОВНА

---

**СИНТЕЗ СТАБИЛЬНЫХ ВТСП-МАТЕРИАЛОВ  
В СИСТЕМЕ Y-Ba-Cu-O В УСЛОВИЯХ  
ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ И ТЕМПЕРАТУРЫ  
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПЕРОКСИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ**

---

02.00.04 — физическая химия

**А В Т О Р Е Ф Е Р А Т**

~~диссертации на соискание ученой степени~~  
~~кандидата химических наук~~

---

Москва, 1992

---

Работа выполнена в Ордена Ленина Институте общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН.

Научные руководители: член-корреспондент РАН **Н. Т. Кузнецов**; кандидат физико-математических наук **Ю. И. Красилов**.

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор **И. С. Шاپлыгин**; доктор химических наук, профессор **А. А. Евдокимов**.


Ведущая организация — ИМЕТ РАН.

Защита состоится 28 января 1993 г. в 10 часов на заседании Специализированного совета К 002.37.02 при Институте общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН по адресу: 119907, ГСП-1, Москва В-71, Ленинский пр., 31, ИОНХ РАН.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке химической литературы РАН.

Автореферат разослан 28 декабря 1992 г.

Ученый секретарь  
Специализированного совета,  
кандидат химических наук

 Э. Г. ЖУКОВ

Общая характеристика работы

Актуальность темы. Реализация преимуществ високотемпературных сверхпроводников (ВТСП) позволит осуществить качественный скачок в развитии многих областей науки, техники, энергетики. Однако, несмотря на значительные успехи, достигнутые за последние годы при разработке керамических ВТСП материалов, практическое их применение, по-прежнему, сдерживается наличием ряда проблем, особенно, в области технологии. Это связано с тем, что получение керамических ВТСП материалов, обеспечивающих весь комплекс функциональных, физико-химических, механических и технологических характеристик, для создания изделий, особенно герметичных оболочек (проводов, лент, кабелей и др.), является сложной и до сих пор нерешенной задачей.

В связи с этим актуальными являются исследования, направленные на разработку воспроизводимых методов синтеза и поиск технологических приемов, которые позволили бы получать стабильные ВТСП-материалы, обладающие малой пористостью, отчетливо выраженной текстурой, хорошими механическими и электрофизическими характеристиками. Решению этих задач посвящена настоящая работа, выполненная в рамках проекта № 90594 Государственной программы "Високотемпературная сверхпроводимость".

Цель работы.

- Разработка методов синтеза керамических ВТСП в системе Ва-Сu-О, обеспечивающих заданный химический состав и воспроизводимые физико-химические и электрофизические свойства;
- поиск оптимальных условий получения текстурированной, малопористой керамики в условиях высокого давления и температуры;
- оценка перспектив применения пероксидных соединений для оптимизации методов получения однофазных, текстурированных СП в едином технологическом цикле;
- выработка рекомендаций для создания технологии получения активных ВТСП материалов с необходимым комплексом свойств, пригодных для практического применения.

Научная новизна работы.

- Синтезированы текстурированные керамические ВТСП  $\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  с плотностью 95% от теоретической, характеризующаяся параметрами  $T_c = 92-94 \text{ K}$ ,  $\Delta T_c = 0,5 \text{ K}$ ,  $J_c \sim 10^3 \text{ A/cm}^2$ .

- Изучены процессы, протекающие при синтезе и обработке ВТСП керамики  $\text{UvBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7-\delta$  методом сверхпластичной деформации (СПД).

Показана необходимость оптимизации режимов и состава атмосферы при термообработке высокоплотной текстурированной керамики для смещения равновесия сорбция-десорбция  $O_2$  и создания стехиометрии по кислороду.

- Экспериментально установлен ряд аномальных явлений, возникающих в процессе СПД - сильная деформация кристаллических гранул по оси с, ориентационный эффект, избирательное разрастание в процессе термической обработки кристаллитов, ориентированных перпендикулярно оси сжатия, сильная анизотропия магнитных характеристик.

- Впервые предложен и технологически осуществлен процесс синтеза стабильной, однофазной, однородной по химическому составу ВТСП-керамики  $Y_{0.9}Ca_{0.1}Ba_2Cu_4O_8$  в герметичных металлических оболочках методом горячего изостатического прессования (ГИ) в промышленном газостате с нейтральной атмосферой.

- Впервые экспериментально установлено, что при синтезе фазы I24 в герметичных оболочках эффективным является использование в качестве реакционных реагентов пероксидных соединений (в частности,  $BaO_2$ ), обеспечивающих протекание реакций с участием жидкой фазы, однородность фазового состава и давление кислорода. Оптимизированы условия синтеза и характер реакционных смесей.

#### Практическая ценность.

- Методом сверхпластичной деформации с последующей термической обработкой в токе  $O_2$  синтезированы малопористые керамические ВТСП  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  с хорошо развитой текстурой и высокими электрофизическими характеристиками. Оценены перспективы метода СПД для создания длинномерных изделий из керамических ВТСП-материалов.

- Разработаны основы технологии получения стабильных ВТСП-материалов состава  $Y_{0.9}Ca_{0.1}Ba_2Cu_4O_8$  методом ГИП в герметичных оболочках при температуре 1000-1060°C и давлении 150-180 МПа. Установлены оптимальные условия синтеза и компактирования химически однородных, однофазных ВТСП-материалов с использованием пероксидных соединений в едином технологическом цикле.

- Показана перспективность применения тетрагональной фазы малопористой текстурированной керамики состава  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ , полученной методом СПД в качестве мишеней и подложек для использования в микро- и оптоэлектронике (ВТСП-болометры, СКВИДы и др.).

### Апробация работы.

Основные результаты работы докладывались и обсуждались на II Международной конференции по ВТСП (Москва, 1991 г.), на II съезде Керамического общества СССР (Москва, 1991 г.), на II и III Всесоюзных совещаниях по ВТСП (Свердловск, 1990г.; Харьков, 1991г.), на I Всероссийском совещании по химии и химической технологии высокотемпературных сверхпроводников (Москва, 1991), на конференции молодых ученых ИОНХ РАН (Москва, 1992 г.).

Публикации. По результатам исследований опубликовано 3 статьи, тезисы 3 докладов на международных конференциях и всесоюзных совещаниях.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, двух глав, посвященных обсуждению результатов, выводов, списка литературы. Материал изложен на 102 страницах машинописного текста, включает 26 рисунков, 11 таблиц.

### СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ.

Во введении дано обоснование актуальности темы, сформулированы общие цели исследований. Показана научная и практическая значимость работы.

В первой главе проанализированы известные из литературы данные о структуре и свойствах высокотемпературных сверхпроводников в системе Y-Ba-Cu-O. Рассмотрены различные методы синтеза поликристаллических ВТСП, указаны их преимущества и недостатки. отмечена сложность получения стабильных керамических ВТСП материалов с необходимым комплексом характеристик в виде технически приемлимых форм (проводов, кабелей, лент). Перспективу повышения параметров керамических ВТСП большинство исследователей связывают с оптимизацией микроструктуры и текстуры. Считают, что одним из основных способов формирования текстуры является обработка ВТСП-материалов давлением при высоких температурах. Попытки усовершенствования методов синтеза привели исследователей к необходимости изучить достоинство и недостатки при использовании различных исходных реагентов: оксидов, нитратов, формиатов, пероксидов и др. Особенно важно это в процессах синтеза ВТСП-материалов, включающих термическую обработку давлением, которая приводит обычно к улучшению механических характеристик, появлению текстуры, но одновременно и к

ухудшению электрофизических свойств. Одной из причин ухудшения параметров ВТСП- керамики  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  после термобарической обработки исследователи считают нарушение стехиометрии по кислороду.

В связи с этим можно заключить, что ряд проблем в области синтеза стабильных керамических ВТСП в условиях высокого давления и температуры можно решить при правильно подобранных методах и режимах проведения синтеза, тщательно подобранном ассортименте исходных реагентов. Определенные перспективы в данном направлении связывались также с использованием ВТСП состава  $YBa_2Cu_4O_8$ , который, вероятно, обладает повышенной стабильностью.

Во второй главе описаны использованные в работе методы получения и исследования ВТСП-материалов.

В качестве исходных веществ использовали оксиды  $SiO_2$ ,  $CaO$  и пероксид бария  $BaO_2$  квалификации "осч", карбонат бария  $BaCO_3$  - "чда", оксиды  $R_2O_3$  ( $R = Y, Er$ ) - "хч".

Сверхпроводящую керамику состава  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  (I23) получали с помощью метода сверхпластичной деформации (экструзии). Перед стадией СПД проводили предварительный синтез ВТСП-керамики различными способами. Чаще всего синтезировали образцы по керамической технологии с использованием различных барий-содержащих реагентов ( $BaCO_3$  или  $BaO_2$ ). Гомогенизацию реакционной смеси проводили перетирированием в агатовой ступке либо перемешиванием в шаровой мельнице с тщательным контролем чистоты. Нахождение оптимальных режимов отжига осуществляли на основании данных, полученных при термоциклических исследованиях реакционных смесей и готовых образцов на дериватографе.

Твердофазный синтез образцов проводили по следующей схеме:

- первичный отжиг гомогенизированной смеси при температуре  $930^\circ C$  в течение 5-6 часов или  $15-20$  часов на воздухе при использовании  $BaO_2$  или  $BaCO_3$  соответственно;
- промежуточная гомогенизация и компактирование при давлении  $200 \text{ кгс/см}^2$ ;
- отжиг при  $920^\circ C$  в течение 5-8 часов или при  $950^\circ C$  в течение 20 часов на воздухе при использовании  $BaO_2$  или  $BaCO_3$  соответственно;
- охлаждение со скоростью  $2-2.5^\circ C/\text{мин}$  в атмосфере  $O_2$ .

При использовании  $BaCO_3$  первые две операции проводили неоднократно. После проведения химического и рентгенофазового анализов и исследования электрофизических свойств, синтезированные

образцы подвергали СПД. Суть метода СПД состоит в том, что материал переводят в состояние вязкой текучести под влиянием высокого давления при температуре 700-950°C и затем деформируют, продавливая через фильеры с определенной скоростью.

Синтез ВТСП-образцов  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  и  $Ca_{0.1}Y_{0.9}Ba_2Cu_3O_{7-x}$  осуществляли методом горячего изостатического прессования в герметичных капсулах. Были использованы различные реакционные смеси, в том числе, включающие в себя сложные оксиды  $Y_2BaCuO_5$  и  $BaCuO_2$ . Данные соединения были предварительно синтезированы твердофазным способом. Все операции по приготовлению исходных смесей проводили в боксе с инертной атмосферой. Затем изолировали реакционную смесь в никелиевой фольге и помещали в стальные капсулы, которые герметизировали в вакууме, после чего закладывали их в стандартный аргоновый газостат "Абра" и выдерживали при температуре 1000-1050°C и давлении 150-180 МПа в течение 3-6 часов. Конструкция капсул обеспечивала начальную деформацию, близкую к деформации одноосного сжатия. Эксперименты по сверхпластичной деформации проводили в ИСПМ РАН, по горячему изостатическому прессованию - в НПО "Композит".

Химический анализ для определения содержания кислорода в синтезируемых ВТСП-образцах проводили методом иодометрического титрования.

Атомно-абсорбционный анализ проводили для определения состава образцов. Использовали атомно-абсорбционный спектрометр фирмы Перкин-Элмер 303, с атомизацией в пламени. Относительная погрешность в процентах от измеряемой величины составляла для Y-1.4%, Ba-0.6%, Cu-0.8% масс.

Рентгенофлуоресцентный анализ проводили для определения катионного состава синтезируемых образцов, исходных и промежуточных реакционных смесей с помощью анализатора X-MET 880 фирмы Outekumpu Electronics (Финляндия). Точность измерения составляет 1-3%.

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на дифрактометре ДФОН-4 на  $Co-K_{\alpha}$  или  $Mo-K_{\alpha}$  излучении в интервале углов 5-70 градусов. Предел чувствительности составлял 3-5%. Индексирование отражений и идентификацию фаз проводили с использованием картотеки ASTM и литературных данных. Для изучения анизотропии снимали рентгенограммы с плоскостей, ориентированных параллельно и перпендикулярно направлению деформации.

Термогравиметрический, дифференциально-термический (TG-DTA) анализы проводили на дериватографе-С (Венгрия) с использованием изотермического и линейного режимов нагрева. Исследовали исходные реакционные смеси и готовые компактированные образцы. Скорость нагрева варьировалась в пределах 1.5 - 20°С/мин.

Рентгеноспектральный микроанализ проводили на установке "САМЕВАХ" (Франция) при ускоряющем напряжении 20 кВ и токе электронного пучка  $10^{-7}$  А. Метод позволяет исследовать химический состав образцов с точностью порядка 1 отн.% и распределение элементов металлов.

Оптическую микроскопию проводили на оптическом микроскопе Neophot-2.

Плотность образцов определяли методом гидростатического взвешивания в толуоле с использованием прецизионных весов фирмы "Sartorius".

Измерения температурной зависимости электросопротивления проводили на стандартной установке, реализующей четырехзондовый метод на переменном токе с частотой 400 Гц в интервале температур 300-4 К. Для нанесения контактов использовался индий-галлиевый сплав.

Измерения внутригранулярного критического тока в ВТСП-образцах определяли из магнитных характеристик с помощью модели Бина по ширине петли гистерезиса  $M(H)$ . Плотность транспортного тока измерялась при 77 К на установке в МЭТИ.

#### ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ.

В третьей главе представлены результаты исследования физико-химических и электрофизических свойств керамических ВТСП  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  и  $ErBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ , полученных с помощью метода сверхпластичной деформации.

Предварительные исследования (проведенные ранее в ИПСМ РАН) показали, что при определенных температурно-скоростных условиях экструзии керамика  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  может переходить в сверхпластичное состояние, теряя при этом ВТСП-свойства.

Было исследовано влияние различных режимов СПД в диапазоне температур 650-900°С на микроструктуру и физико-химические свойства синтезируемых образцов. Установлено, что наиболее существенные изменения микроструктуры и наибольшее повышение плотности образцов происходят в интервале 800-900°С. В таблице I приведены полученные в работе основные физико-химические



и электрофизические параметры характерных образцов, полученных с помощью метода СПД. При оптимальных условиях плотности образцов повышается до 90-95% от теоретической. Значительные изменения претерпевает микроструктура: возникает измельчение за счет образования новых зерен диаметром порядка 1 мкм. Образцы после экструзии имели состав, близкий к  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  ввиду того, что сверхпластичная обработка происходит при температурах, соответствующих области устойчивости тетра-фазы. В процессе СПД происходил переход из орторомбической в тетрагональную модификацию и потеря сверхпроводящих свойств при 77 К. Сближение температуры экструзии до нижней границы температурного интервала, обеспечивающего протекание процесса сверхпластичной деформации ( $700^\circ\text{C}$ ), а также сокращение длительности процесса СПД эффекта не дало.

Для оценки текстуры были сняты также рентгенограммы с продольного и поперечного сечений образцов. Значительное возрастание интегральной интенсивности пиков {001} на дифрактограммах, снятых с продольных плоскостей (в 3-5 раз по сравнению с рентгенограммой порошка), свидетельствуют о том, что базисные кристаллографические плоскости кристаллитов  $\langle ab \rangle$  расположены преимущественно параллельно направлению экструзии. Приведенные в таблице I значения параметров кристаллической решетки, рассчитанные по снятым с высоким разрешением дифракционным отражениям от плоскостей (200), (020), (006), (005), (013), (103), свидетельствуют о том, что образцы в процессе экструзии подвергаются сильной деформации, преимущественно по оси с, параметры a и b имеют значения, характерные для монокристаллов в свободном состоянии.

Восстановления сверхпроводящих свойств после экструзии удается достичь, подвергая образцы термической обработке в атмосфере кислорода. Экспериментальным путем был установлен оптимальный режим термической обработки образцов после СПД. Необходимо существенное повышение температуры термообработки в кислородной атмосфере (до  $900-950^\circ\text{C}$ ) по сравнению с обычной керамикой, что обусловлено специфической структурой образцов после сверхпластичной деформации и смещением равновесия в процессах сорбция-десорбция кислорода.

Данные электронной микроскопии и РГА свидетельствуют о том, что в процессе высокотемпературного отжига в токе кислорода кристаллиты приобретают пластинчатую форму с развитой плоско-

стью  $\langle ab \rangle$ , причем наибольшее совершенство и размеры характерны для кристаллитов с ориентацией плоскости  $\langle c \rangle$  перпендикулярно оси сжатия. Таким образом, СПД приводит к тому, что базисные кристаллографические плоскости  $\langle ab \rangle$  располагаются вдоль оси экструзии, что является оптимальным для практического использования длинномерных ВТСП.

Определенные на основании резистивных измерений критические параметры оптимальных образцов имели значения  $T_c = 92-94$  К,  $\Delta T_c = 0.5-1$  К при объеме сверхпроводящей фазы при 77 К не менее 70%. Температурная зависимость удельного сопротивления выше  $T_c$  имеет вид, близкий к  $\rho(T) = \rho(1 + \alpha T)$ , где  $\alpha$  порядка  $10^{-2}$  /град:  $\rho_{100} = 0.8-1.2$  мОм см,  $\rho_{300} = 2.6-4.0$  мОм см (рис.1). Указанные значения характерны для металлического типа проводимости. Значения плотности внутригранулярного критического тока  $J_c$ , полученные на синтезированных образцах из исследований магнитных характеристик, дали значения порядка  $2 \cdot 10^3$  А/см<sup>2</sup>. В дальнейшем в ИПСМ РАН методом СПД достигнуты значения транспортного тока порядка  $10^3$  А/см<sup>2</sup>. Эти значения также могут быть существенно увеличены, т.к. повышение плотности и ориентированное по оси с усиление контактов между гранулами, наряду с упорядоченной ориентацией кристаллитов после СПД и термической обработки, в принципе, при совершенствовании технологии способно приводить к улучшению электрофизических характеристик (рис.2).

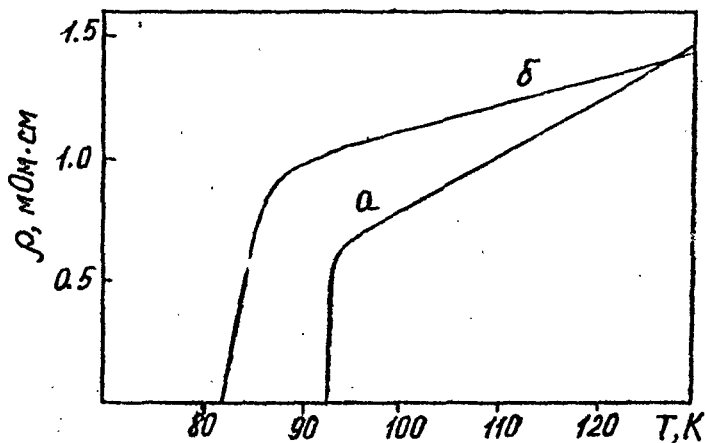


Рис.1. Температурная зависимость сопротивления  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  (а) и  $Y_{0.9}Ca_{0.1}Ba_2Cu_4O_8$  (б)

Таблица 1. Физико-химические свойства керамических ВТСП, полученных методом СПД.

Состав	Условия СПД и термической обработки в O <sub>2</sub>	Параметры решетки. А			Плотность, г/см <sup>3</sup>		T <sub>c</sub> (С)	ΔT <sub>c</sub> , К	J <sub>c</sub> , А/см <sup>2</sup>
		a	b	c	d <sup>дентг.</sup>	d <sup>эксп.</sup>			
YBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7-δ</sub>	T <sub>СПД</sub> = 900°C, T <sub>отж</sub> = 920°C, 10ч	3.822	3.883	11.665	6.39	5.95	87	5	240
	T <sub>СПД</sub> = 950°C, T <sub>отж</sub> = 950°C, 5ч	3.820	3.871	11.605	6.45	6.02	85	7	270
	T <sub>СПД</sub> = 950°C, T <sub>отж</sub> = 950°C, 18ч	3.820	3.880	11.643	6.41	5.96	88	4	150
	T <sub>СПД</sub> = 825°C, T <sub>отж</sub> = 930°C, 10ч	3.823	3.886	11.656	6.39	5.93	87	7	240
Er-123	T <sub>СПД</sub> = 750°C, T <sub>отж</sub> = 900°C, 5ч	3.823	3.890	11.681	7.10	6.18	91	3	434

6

Значения T<sub>c</sub>, ΔT<sub>c</sub> и J<sub>c</sub> получены на основании магнитных измерений.

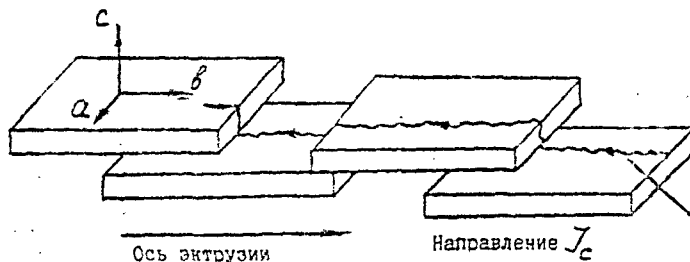


Рис.2. Идеализированная модель текстурированных керамических ВТСП, синтезируемых при высоком давлении

Практический интерес, на наш взгляд, представляло использование образцов в тетрагональной модификации с отчетливо выраженной текстурой, которые имели достаточно высокое сопротивление ( $10^6-10^7$  ом/см), в качестве мишеней и подложек для создания ВТСП-пленок и покрытий. Были проведены эксперименты по лазерной обработке таких образцов с целью получения сверхпроводящей дорожки заданной конфигурации. Для этого проводили лазерную обработку поверхности образцов сфокусированным лучом непрерывного лазера ЛГ-701 ( $\lambda=1.06$  мкм) мощностью 3-10 Вт. Скорость сканирования составляла 1-5 мм/мин, температура поверхности - 950-1050°C, размеры проплавленного слоя -  $1 \times 0.2$  мм. Проведенные исследования показали, что после десятикратной обработки удается получить сверхпроводящие дорожки, характеризующиеся параметрами  $T_c(0)=77-82$  К,  $\Delta T_c = 3-6$  К,  $\rho_{100} = 3-10$  мОм·см.

Полученные результаты свидетельствуют, что метод СПД обеспечивает необходимую текстуру, высокую плотность и малую пористость образцов, и в сочетании с последующей термической обработкой в атмосфере кислорода - высокие сверхпроводящие характеристики керамических ВТСП. Нам представлялось целесообразным исследовать также возможность получения текстурированной сверхпроводящей керамики методом СПД без последующей термообработки (в едином технологическом цикле), поскольку это открыло бы новые перспективы для практического получения керамических ВТСП в герметичных оболочках. Для этого были несколько изменены режимы СПД и методика предварительного синтеза. Суть этих изменений заключалась в том, что в образцы на предварительном этапе синтеза вводили определенное количество пероксида бария, а затем проводили СПД по следующему режиму - сначала производили уплотнение при температуре, не превышающей температуру разложения  $BaO_2$ , затем повышали температуру. Пероксиду бария отводилась роль внутреннего источника дополнительного кислорода. С целью снижения оптимальной температуры экструзии, при которой происходит переход ВТСП-керамики в сверхпластичное состояние, мы использовали в данном случае ВТСП состава  $EgBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ , температура синтеза которой несколько ниже.

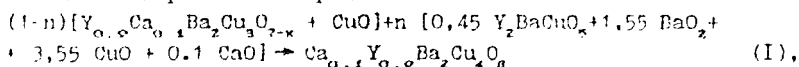
При исследовании образцов  $EgBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  после СПД было установлено, что они не являются ВТСП при 77 К и содержат значительное количество примесных фаз  $Y_2BaCuO_5$ ,  $BaCuO_2$ ,  $SrO$  и др. Плотность образцов не превышала 92% от теоретической. Для того, чтобы перевести образцы в сверхпроводящее состояние и достичь

процесс синтеза до конца были проведены эксперименты по их дальнейшей термической обработке и найдены оптимальные режимы. Основные физико-химические и электрофизические параметры одного из образцов  $\text{Y}_0.9\text{Ca}_0.1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  приведены в таблице I.

Дальнейшие исследования, связанные с оптимизацией режимов СЦД и состава исходных реакционных смесей, привели нас к выводу, что избежать стадии дополнительной термической обработки в атмосфере кислорода нам не удастся, во-первых, вследствие неустойчивости орторомбической фазы I23, во-вторых, из-за невозможности при данной технологии герметизировать процесс СЦД и сохранить выделывающийся при разложении  $\text{BaO}$ , кислород в составе образцов.

В четвертой главе представлены результаты исследования физико-химических и электрофизических свойств ВТСП керамики  $\text{Y}_0.9\text{Ca}_0.1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ , полученной методом горячего изостатического прессования в герметичных капсулах.

Для проведения синтеза в условиях ГИП готовили мелкодисперсные реакционные смеси из имеющихся или предварительно синтезированных и тщательно проанализированных компонентов. Были опробованы различные варианты синтеза в условиях ГИП при температурах 1000-1050°C и давлении 150-180 МПа. Суть различий заключается в использовании исходных реакционных смесей разного состава, обеспечивающих при соблюдении стехиометрии по катионам различное исходное содержание кислорода:



Необходимое для стабилизации структуры I24 давление кислорода в герметичном объеме создавалось за счет разложения входящего в состав реакционной смеси пероксида бария. В этом плане метод ГИП имел определенные преимущества по сравнению с методом СЦД. Изменяя величину  $n$  и оставаясь в пределах заданного соотношения по катионам ( $\text{Ca} : \text{Y} : \text{Ba} : \text{Cu} = 0.1 : 0.9 : 2 : 4$ ), изменяли содержание кислорода в реакционной системе. Оптимизация состава реакционной смеси и режимов синтеза проводилась полуэмпирическим путем.

Наилучшие результаты достигнуты для составов с  $n=0.3$  (см. табл. II).

Анализ данных дифференциально-термического и термогравиметрического анализов, выполненных в воздушной атмосфере позволяет предположить в общих чертах следующий механизм реагирования:

Таблица II.

Физико-химические свойства керамических ВТСП

 $Y_{0.9}Ca_{0.1}Ba_2Cu_3O_{7-x}$ , полученных методом ГИП.

№/п	n	Параметры кристаллической решетки, Å			$T_c$ (0) К	$\Delta T_c$ , К	d, % от теор.	$R_{100}$ , МОМ·см	
		a	b	c				$\rho \parallel c$	$\rho \parallel (a)$
I	0.2	—	—	—	45	35	—	—	7.0
2	0.3	3.841	3.866	27.215	82	5	98.5	2.0	1.1
3	0.4	3.838	3.865	27.202	80	8	95.1	3.1	2.0
4	0.5	3.837	3.866	27.194	80	8	93.3	3.3	2.1
5	0.6	3.837	3.867	27.215	58	22	92.6	—	—

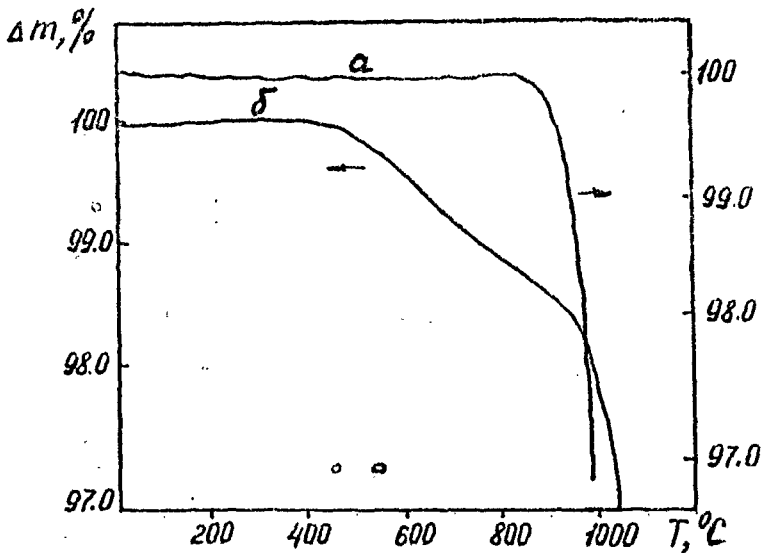
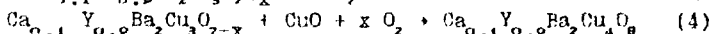
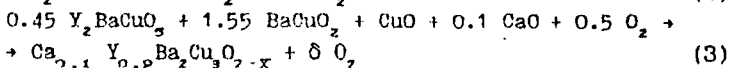


Рис. 3. Результаты термогравиметрического анализа образцов  $Y_{0.9}Ca_{0.1}Ba_2Cu_3O_{7-x}$ , полученного методом ГИП (а) и  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ , полученного методом СПД (б)



На наш взгляд, высокая реакционная способность пероксида

бария позволяет значительно интенсифицировать процесс синтеза, поскольку уже при температуре порядка 450°C происходит перекристаллическое плавление  $\text{BaO}_2$ , что обеспечивает протекание реакций с участием жидкой фазы. При оптимальном содержании  $\text{BaO}_2$  ( $n=0.3$ ) полученные образцы характеризуются высокой степенью однофазности по данным РТА и ДТА, а также оптимальными физико-химическими и электрофизическими характеристиками. Достаточно наглядно подтверждают однофазность и стабильность синтезированной ВТСП-керамики  $\text{Ca}_{0.1}\text{Y}_{0.05}\text{Ba}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$  результаты термогравиметрического анализа (рис.3). В отличие от I23, вплоть до температуры разложения (~ 850°C) фаза Ca-I24 не претерпевает никаких превращений.

На рентгенограммах пластин, вырезанных вдоль и перпендикулярно направлению сжатия, наблюдалось возрастание интенсивности рефлексов с большими значениями индекса  $l$ , что свидетельствует о наличии определенной анизотропии. Расчет параметров кристаллической решетки показал, что сжатия параметра  $c$  при горячем изостатическом прессовании не происходит. Измерения сопротивления при ориентации тока вдоль направления сжатия (ось  $c$  ориентирована преимущественно перпендикулярно направлению сжатия) выявили определенную анизотропию удельного сопротивления (табл. II). Однако, как свидетельствуют также данные электронной микроскопии, говорить о формировании четко выраженной текстуры в случае синтеза ВТСП методом ГИП нельзя.

Магнитные измерения показали, что величина внутригранульной критической плотности тока  $J_c$  составляет  $10^7 \text{ A/cm}^2$  при температуре 77 К и нулевом магнитном поле. Эти значения не уступают керамическим образцам I23, несмотря на более низкие значения  $T_c$  и  $\Delta T_c$ , достигнутые нами в настоящее время.

Таким образом, при оптимальных условиях ГИП возможен синтез достаточно плотной, однофазной, однородной, стабильной ВТСП-керамики состава  $\text{Ca}_{0.1}\text{Y}_{0.05}\text{Ba}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ .

Анализ полученных в работе результатов при синтезе керамических ВТСП методами СПД и ГИП свидетельствует о том, что стремление осуществить на одной стадии синтез и компактирование, является, по-видимому, неоправданным. Даже при исполь-

зовании достаточно сложной технологии не удается в едином цикле достигнуть всей совокупности необходимых параметров. Проведенные исследования дают основание полагать, что для создания керамических материалов и изделий с необходимыми критическими параметрами процессы синтеза и компактирования ВТСП целесообразно разделить и каждый в отдельности оптимизировать.

#### ВЫВОДЫ.

1. Разработан метод получения высокоплотной текстурированной ВТСП- керамики  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  с использованием сверхпластичной деформации (СПД) и последующей термической обработки в атмосфере кислорода, обеспечивающий высокие электрофизические параметры ВТСП-керамики I23:  $T_c = 92-93$  К,  $\Delta T_c = 0.5$  К,  $J_c \sim 10^9$  А/см<sup>2</sup>. Предложена модель компактирования кристаллических гранул при СПД, объясняющая повышение критических параметров ВТСП.

2. Методами РТА, ДТА, электронной и оптической микроскопии изучено влияние режимов СПД и термической обработки на микроструктуру и физико-химические свойства ВТСП. Установлено, что наиболее существенные изменения микроструктуры и наибольшее повышение плотности образцов происходит в интервале 800-900°С. При оптимальных условиях плотность образцов повышается до 95% от теоретической. Образцы в процессе экструзии подвергаются сильной деформации, преимущественно по оси с, параметры а и b имеют значения, характерные для монокристаллов в свободном состоянии.

3. Экспериментально установлено, что методом лазерно-термической обработки поверхности текстурированной ВТСП керамики  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  в тетрагональной модификации возможно получить сверхпроводящие дорожки заданной формы. Достигнутые параметры  $T_c = 80-85$  К,  $\Delta T_c = 3-5$  К,  $J_c \sim 10^9$  А/см<sup>2</sup>.

4. Разработаны основы технологии получения стабильных керамических ВТСП состава  $Ca_{0.1}Y_{0.9}Ba_2Cu_3O_7$  в едином технологическом цикле методом горячего изостатического прессования (ГИП) в герметичном объеме при давлениях 150-180 МПа. Найдены оптимальные режимы синтеза и компактирования химически однородных, однофазных, малопористых керамических ВТСП с использованием пероксидных соединений. Достигнуты значения  $T_c(0) = 80-82$  К,  $\Delta T_c = 4-6$  К,  $\rho = 96-98\%$  от теоретической, внутригранулярная плотность критического тока  $J_c \sim 10^9$  А/см<sup>2</sup>. Показана



перспективность получения керамических ВТСП изделий заданной формы методом ГИП в стандартных промышленных газостатах с нейтральной рабочей средой.

Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:

1. Красилов Ю.И., Иванова С.М., Кузнецов Н.Т., Имаев Р.Н. и др. Керамические ВТСП, полученные методом сверхпластичной обработки. Информационные материалы, Свердловск, изд-во УрО АН СССР, 1992 г., с.100-104.
2. Красилов Ю.И., Кецко В.А., Иванова С.М., Кузнецов Н.Т., Денисов Ю.В. и др. Керамические ВТСП, полученные методом сверхпластичной деформации и лазерной обработки. Физика низких температур, 1991, т.17, № II, с.1542- 1544.
3. Krasilov Yu.I., Ivanova S.M., Kuznetsov N.T., Gracheva N.V. et. all.- Synthesis HTSC- ceramic by method of Superplastic treatment with using  $BaO_2$ . Abs. of Int. Workshop on Chem.and Techn.of High-Temp.Superconductors, Moscow, 1991, p.59.
4. Иванова С.М., Красилов Ю.И., Кузнецов Н.Т., Имаев Р.Н. и др. Керамические ВТСП, полученные методом сверхпластичной и лазерной обработки. I Всероссийское совещание по химии и химической технологии ВТСП: Тез. докл.- Москва, 1991, с.27.
5. Красилов Ю.И., Кузнецов Н.Т., Иванова С.М., Кецко В.А. и др. Керамические ВТСП, полученные методом сверхпластичной обработки. III Всесоюзное совещание по ВТСП: Тез. докл.- Харьков, 1991, т.3, с.42.
6. Иванова С.М., Красилов Ю.И., Кузнецов Н.Т., Кецко В.А., Орлов Н.К., Кузьмин Ю.А., Сафронова В.З. Исследование синтеза фазы  $Y_{0.8}Ca_{0.2}Ba_2Cu_3O_x$  методом ГИП в герметичных оболочках. Сверхпроводимость: физика, химия, техника, 1993 г., № 2 (в печати).

*Г.В.Вас*