

Міністерство освіти і науки України
Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна
Фізичний факультет
Кафедра загальної фізики

«Допущено до захисту»

Зав. кафедри загальної фізики

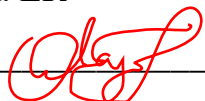
проф. Лазоренко О.В.

«16. 06» 2025 р.



Оцінка «80 (2025)»

/ Голова ЕК



«19» 06 2025 р.

Топчій Марііта Михайлівна

Отримання кристалів системи Bi-Sr-Ca-Cu-O, легованих свинцем та дослідження їх електрофізичних властивостей

Кваліфікаційна робота на здобуття освітньо-кваліфікаційного рівня «Бакалавр» за спеціальністю 104 Фізика та астрономія освітньо-професійна програма «Фізика»

Науковий керівник:
доцент кафедри загальної фізики
канд. техн.наук Гресь В.Ю.

Рецензент :
доцент кафедри теоретичної фізики
ХНУ ім. В.Н.Каразіна,
канд. ф.-м. наук
Котвицький А.Т.

Харків 2025

Анотація

Топчій М.М. Отримання кристалів системи Bi-Sr-Ca-Cu-O, легованих свинцем та дослідження їх електрофізичних властивостей.

Дипломна робота на здобуття освітньо-кваліфікаційного рівня «Бакалавр» за спеціальністю 104 - « фізика та астрономія». –Харків: ХНУ імені В.Н.Каразіна, 2025.- 39 с.- рис. 13.

Методом спонтанної кристалізації були отримані ВТНП-монокристали системи BiSrCaCuO, частина з яких були леговані свинцем. Були отримані ВТНП-монокристали з розплавів зі складами 2: 2: 2: 3 (без свинцю) і з частковим заміщенням вісмуту на свинець. Як основні методи отримання та дослідження електрофізичних властивостей кристалів були застосовані методи: спонтанної кристалізації розплаву для вирощування монокристалів, метод рентген-фазового аналізу (РФА), вимірювання температурних залежностей опору $R(T)$ та магнітної сприйнятливості $\chi(T)$ зразків.

Вивчено вплив різних кількостей свинцю на надпровідні властивості. Зроблено висновок, що легування свинцем з'єднань Bi-системи дозволяє стабілізувати їх найбільш високотемпературну фазу 2223 і отримати майже однофазні сполуки.

Ключові слова : явище левітації, легований свинець, високотемпературні надпровідники, температурна залежність, магнітна сприйнятливість.

Annotation

Topchii M.M. Obtaining crystals of the Bi-Sr-Ca-Cu-O system, doped with lead and studying their electrophysical properties.

Thesis for obtaining the educational qualification level "Bachelor" in the specialty 104 - "physics and astronomy". - Kharkiv: V.N. Karazin Kharkiv National University, 2025. - 39 p. - fig. 13.

By the method of spontaneous crystallization, HTNP single crystals of the BiSrCaCuO system were obtained, some of which were doped with lead. HTNP single crystals were obtained from melts with compositions 2: 2: 2: 3 (without lead) and with partial substitution of bismuth for lead. The following methods were used as the main methods for obtaining and studying the electrophysical properties of crystals: spontaneous crystallization of the melt for growing single crystals, the method of X-ray phase analysis (XPA), measurement of temperature dependences of resistance $R(T)$ and magnetic susceptibility $\chi(T)$ of samples.

The effect of different amounts of lead on superconducting properties was studied. It was concluded that doping of Bi-system compounds with lead allows stabilizing their highest-temperature phase 2223 and obtaining almost single-phase compounds.

Keywords: levitation phenomenon, doped lead, high-temperature superconductors, temperature dependence, magnetic susceptibility.

ЗМІСТ

Найменування	№ стор.
Вступ	5
Розділ 1. Високотемпературні надпровідники у техніці	7
1.1. Явище левітації	7
1.2. Потяги на магнітній підвісці – маглеви	8
1.3. Постановка задачі	10
Розділ 2. Огляд літератури	11
2.1. Відкриття високотемпературної надпровідності і пошук надпровідних матеріалів	11
2.2. Методи отримання ВТНП - монокристалів системи Bi-Sr-Ca-Cu-O	12
2.3. Методи отримання ВТНП-монокристалів, легованих свинцем	15
Розділ 3. Методика експериментів	21
3.1. Вирощування ВТНП – монокристалів	21
3.2. Методика виміру температурної залежності питомого опору	23
3.3. Методика виміру температурної залежності магнітній сприйнятливості	25
Розділ 4. Результати та їх обговорення	28
4.1. Вирощування ВТНП –монокристалів	29
4.2. Якісний рентген-фазовий аналіз	31
4.3. Результати вимірювань $R(T)$ і $\chi(T)$	32
Висновки	37
Список використаних джерел	38

ВСТУП

Високотемпературні надпровідники використовуються у багатьох галузях науки та техніки: входять в структуру поїздів на магнітному підвісі - магнітопланів або маглевів, з цих матеріалів виготовляються дроти, які використовуються для виробництва магнітів, які широко застосовуються в медицині, наукових дослідженнях. ВТНП кабелі мають цілий ряд переваг в порівнянні з традиційними, включаючи більш низькі втрати, меншу вагу, більш компактні розміри; ВТНП кабелі не впливають негативно на навколишнє середовище, бо не випромінюють електромагнітні поля. У силових застосуваннях надпровідники дозволяють знизити втрати енергії і скоротити масо габаритні показники обладнання.

Після відкриття ВТНП було опубліковано величезну кількість робіт, для дослідження надпровідності стали успішно використовуватися найрізноманітніші методи дослідження кристалічної структури, електронних властивостей цих матеріалів. Однак проблема пошуку ВТНП з максимально можливими критичними температурами залишається актуальною.

Метою роботи було отримання ВТНП-монокристалів системи BiSrCaCuO , легованим свинцем і дослідження їх електрофізичних властивостей, а також впливу різних кількостей свинцю на ці властивості.

Об'єкт дослідження - високотемпературні надпровідні монокристали системи BiSrCaCuO , леговані свинцем.

Предмет дослідження – взаємозв'язок різних кількостей свинцю в складі ВТНП-монокристалів системи BiSrCaCuO і надпровідних властивостей цих монокристалів.

В роботі було використано наступні **методи дослідження**: аналіз і опрацювання наукової літератури за темою дослідження; метод спонтанної кристалізації розплаву для вирощування монокристалів, (РФА), вимірювання

температурних залежностей опору $R(T)$ та магнітної сприйнятливості $\chi(T)$ кристалів.

РОЗДІЛ 1.

ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНІ НАДПРОВІДНИКИ У ТЕХНІЦІ

1.1. Явище левітації

Левітація (від лат. Levitas «легкість, легка вага») - явище, при якому предмет явно ні на що не спираючись, парить в просторі (тобто левітує), не торкаючись твердої або рідкої поверхні. Левітація з точки зору фізики - це стійке положення об'єкта в гравітаційному полі без безпосереднього контакту з іншими об'єктами. Необхідними умовами для левітації є: наявність сили, що компенсує силу тяжіння, і наявність поперечної сили, що забезпечує стійкість об'єкта.

Відомо, що будь-який надпровідник є ідеальним діаманетиком. Тому магнітне поле настільки сильно «тримається» за надпровідник, що закони гравітації просто на нього не діють. Нещодавно в Тель-Авівському університеті пройшла презентація проекту Superconductivity Group, яка наочно показала приклад квантової левітації. У Тель-Авівському експерименті використовувався найтонший (всього $\sim 1\mu\text{m}$) шар ітрієвого надпровідника $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, нанесений на тонку сапфірову пластину. Завдяки квантовій фізиці сьогодні ми знаємо, що магнітне поле буквально "чіпляє" надпровідник і "тримає" його в будь-якому положенні, в якому він перебував спочатку.

Сутність квантової левітації полягає в тому, що завдяки правильному використанню фізичних властивостей надпровідників їх можна не тільки утримати в повітрі, а й змусити рухатися над і навіть під магнітними "рейками", тобто зберігати левітацію в динаміці під час руху. Найдорожче і найамбітніше світове досягнення в цій галузі - поїзд маглев, який, всупереч своїй назві (скорочено від магнітної левітації) не левітує, не парить над поверхнею, а лише безконтактно охоплює монорейку, по якій і пересувається.

1.2. Потяги на магнітній підвісці – маглеви

Магнітною підвіскою або магнітним підвішуванням є безконтактне підвішування транспортного засобу над шляхопроводом в результаті взаємодії між магнітними полями, які створюються на ходовій частині транспортного засобу і в шляховій структурі. Магнітоплан або маглев (від англ. Magnetic levitation) - це потяг на магнітній підвісці [1]. Такий склад, на відміну від традиційних поїздів, в процесі руху не торкається поверхні рейки. Швидкість, яку розвиває маглев, порівняна зі швидкістю літака і дозволяє скласти конкуренцію повітряним сполученням на малих (для авіації) відстанях (до 1000 км).

Існує три основні технології магнітної підвіски поїздів [1,2]: електромагнітний, електродинамічний і на постійних магнітах (рис.1).

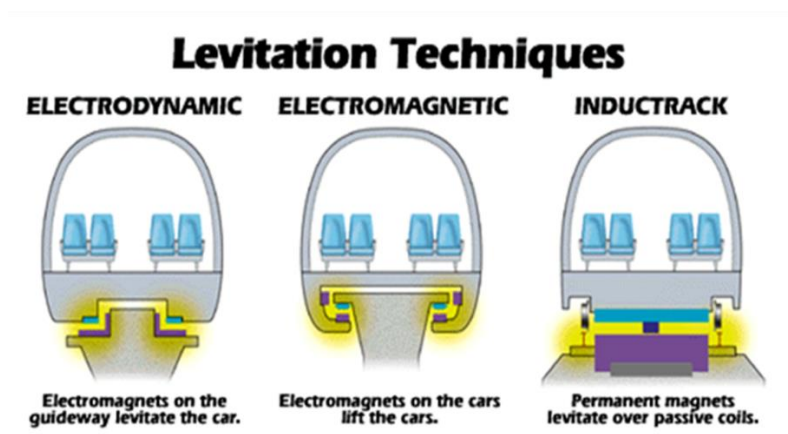


Рис.1 Технології магнітної підвіски поїздів.

Перший тип - електромагнітний - (електромагнітна підвіска, EMS) заснований на притяганні магніту до сталевих рейок спеціальної конструкції. Магнітне поле створюється за допомогою соленоїдів, розташованих в нижній частині поїзда. При проходженні струму через соленоїди вагон притягується до

рейки, яка розташована над соленоїдами вагона, проте між вагоном і рейкою залишається проміжок, величина якого контролюється спеціальним датчиком. До переваг цього типу підвіски можна віднести те, що вона працює як під час руху вагона, так і при нерухомому вагоні. На жаль, підвіска, заснована на притяганні, є нестійкою, тому що при збільшенні проміжку (наприклад, через коливання поїзду під час руху) сила притягання магніту до рейки різко зменшується, і вагон може навіть впасти на шлях. Другий спосіб підвіски - електродинамічний - на надпровідних магнітах (електродинамічна підвіска, EDS) на соленоїдах або електромагнітах з обмоткою з надпровідного матеріалу - заснований на взаємному відштовхуванні струмів. Магнітне поле струмів соленоїдів відштовхує струми, що виникають під час руху поїзда полотном, виготовленим з надпровідного матеріалу (наприклад, виготовленому з алюмінію), ці струми виникають внаслідок явища електромагнітної індукції. Величина індуктованих струмів (а значить і сила відштовхування) залежить від швидкості руху поїзда, і тому перш, ніж вагон відірветься від полотна, його попередньо доводиться розганяти приблизно до 40 км/год. Обмотка в стані надпровідності має нульовий опір. Якщо така обмотка коротко замкнута, то наведений в ній електричний струм зберігається скільки завгодно. Третій спосіб - на постійних магнітах - є новою і найбільш економічною системою. Поїзд левітує за рахунок відштовхування однакових полюсів магнітів і, навпаки, притягнення різних полюсів. Рух здійснюється за допомогою лінійного двигуна.

Запропоновані технології [1,2] мають ряд переваг: теоретично можлива найвища швидкість з тих, які можна отримати на серійному (не спортивному) наземному транспорті, низький шум. Однак існують і недоліки: висока вартість створення і обслуговування колії, вага магнітів, споживання електроенергії, необхідність контролю проміжку між полотном і поїздом (кілька сантиметрів), який потрібно здійснювати на високій швидкості (сотні км/год).

Для цього потрібні надшвидкодуючі системи управління, а також складна колійна інфраструктура. Маглев не може використовувати існуючу транспортну інфраструктуру, хоча є проекти з розташуванням елементів магнітної дороги між рейок звичайної залізниці або під полотном автотраси. Спроби реалізації магнітно-левітаційної залізничної лінії були зроблені в Берліні, Бірмінгемі і Шанхаї. На сьогоднішній день діє єдина лінія - в Шанхаї. Її протяжність 30,5 км. Поїзд рухається нею зі швидкістю 430 км / год. Японія також планує в 2025 році запустити надшвидкісний потяг на магнітній подушці.

1.3. Постановка задачі

Головна проблема при використанні високотемпературних надпровідників полягає в тому, що відкриті на сьогоднішній день матеріали-надпровідники розкривають свій фізичний потенціал лише при надзвичайно низьких температурах (від -185°C). Саме в умовах таких екстремальних температур звичайний керамічний шар набуває властивостей надпровідника. Керамічні матеріали - тверді, містять металеві та неметалеві елементи і є багатофазними сполуками. Тому актуальною проблемою є пошук необхідних умов отримання однофазних ВТСП- матеріалів з високими значеннями T_c . Відомо, що введення свинцю в надпровідники системи BiSrCaCuO дозволяє стабілізувати найбільш високотемпературну фазу 2223 і отримати практично однофазні матеріали. Найбільш повне розуміння природи надпровідності можливо тільки на монокристалах, питання їх отримання є досить важливим.

Таким чином, метою даної роботи було отримання ВТНП-монокристалів системи BiSrCaCuO , легованих свинцем і дослідження їх електрофізичних властивостей, а також впливу різних кількостей свинцю на ці властивості. Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішити наступні завдання:

- одержати ВТНП-монокристалів системи BiSrCaCuO методом спонтанної кристалізації розплаву;
- за допомогою експериментальних методів дослідити фазовий склад вирощених монокристалів;
- встановити взаємозв'язок між кількостями легуючих домішок свинцю та надпровідними властивостями і фазовим складом монокристалів.

РОЗДІЛ 2.

ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

2.1. Відкриття високотемпературної надпровідності і пошук надпровідних матеріалів

У квітні 1986 року в редакцію журналу "Zeitschrift für Physik B" надійшла стаття швейцарських фізиків Беднорца і Мюллера "Можливість високотемпературної надпровідності в системі Ba-La-Cu-O [3]. У ній повідомлялося про виявлення різкого падіння опору кераміки зазначеного типу при температурах 30 -36 К. Досліджена кераміка була сумішшю декількох фаз. Незабаром було доведено, що падіння опору супроводжується діамагнітною аномалією і відповідає надпровідному переходу.

У січні 1987 року в журналі "Physical Review Letters" були опубліковані два повідомлення з університету Х'юстону [4] і [5], в яких називалася фаза, відповідальна за надпровідність – $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$. Далі всі провідні лабораторії світу почали пошук і дослідження нових металооксидних ВТНП. У березні 1987 року було нове відкриття: в Алабамському і Х'юстонському університетах групою М.К.Ву [6] зі співавторами на кераміці Y-Ba-Cu-O була досягнута температура надпровідного переходу $T_c \approx 92\text{K}$ - тим самим був подоланий азотний бар'єр по T_c .

Пошуки оксидів, що не мають рідкоземельних елементів, привели дослідників до вивчення системи, що включає в якості трьохвалентних елементів елементи V групи періодичної системи елементів, такі як Bi і Sb. Ці пошуки були успішними. Вперше про надпровідності оксидних сполук з формулою $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Cu}_2\text{O}_{7+y}$ з $T_c \approx 7-20\text{K}$ повідомлялося в роботі [7]. Перехід до п'ятикомпонентного складу, де Sr частково заміщений Ca, привів до підвищення T_c . В роботі Н. Maeda [8] було синтезоване керамічним способом надпровідна сполука $\text{BiSrCaCu}_2\text{O}_x$ з $T_c \approx 105\text{K}$, що вище T_c $\text{YB}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ більш, ніж на 10K. Взагалі, вісмутіві сполуки зазвичай багатofазні, в них присутні 3 різних надпровідних і декілька не надпровідних фаз (на відміну від системи YBaCuO , де ідентифікована одна ВТНП фаза-123). Їх склад наступний: $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_y$ ($n = 1,2,3$), вони часто позначаються як 2201, 2212 і 2223 фази і мають критичні температури 20K, 85K і 110K, відповідно.

Вочевидь наступним кроком була заміна Bi на Tl, що завершилася через місяць після відкриття ВТНП, що містять вісмут, синтезом нової серії - талієвих ВТНП на основі оксиду міді з T_c , що досягає 120K.

2.2. Методи отримання ВТНП - монокристалів системи Bi-Sr-Ca-Cu-O

З літератури відомо, що сполуки системи Bi -Sr -Ca - Cu - O - багатofазні. У більшості робіт синтез вісмутівих з'єднань здійснювався керамічним способом. Допування їх свинцем під час отримання ВТНП-кераміки твердофазним синтезом дає змогу одержати однофазну кераміку, яка переходить у надпровідний стан за температури 80 K, та багатofазну кераміку, яка має температуру переходу $T_c > 100$ K. Між тим необхідність монокристалів є очевидною - для отримання структурних характеристик, за допомогою яких можливі пояснення різних (фізичних, механічних та інших) властивостей ВТНП

- з'єднань, а також для дослідження впливу дефектів і анізотропії на надпровідні властивості.

Дослідження характеру плавлення надпровідників, які містять вісмут, свідчать про те, що вони плавляться з розкладанням (інконгруентно) при температурі $\approx 850-880$ ° С. Тому розчин - розплавна кристалізація є найбільш прийнятним методом отримання монокристалів.

Як правило, кристали вирощують спонтанною кристалізацією зі стехіометричних або нестехіометричних розплавів. Порошки $\text{Bi}_2\text{O}_3, \text{SrCO}_3, \text{CaCO}_3, \text{CuO}$ ретельно перемішують, перетирають і нагрівають в платинових, алундових або золотих тиглях до температури $850-950$ ° С, іноді - до $1050-1060$ °С, витримують за цієї температури протягом 0,5 - 3 годин, іноді - до 36 годин, а потім повільно охолоджують зі швидкістю $1-7$ ° С / год до температури $750-800$ °С, далі - з більшою швидкістю до кімнатної температури [9]. Отриманий в результаті охолодження продукт являє собою тверду пористу масу, в яку вкраплені окремі монокристали [9].

Монокристали ВТНП є тонкими блискучими пластинами чорного кольору з різкими краями і мають склад, часто відмінний від складу вихідного розплаву. Закристалізований розплав складається з шаруватих конгломератів тонкопластинчастих кристалів чорного кольору, зрощених один з одним переважно площинами основ. Типові розміри отриманих кристалів $0,1 \times 2 \times 2$ мм; $2 \times 2 \times 1$ мм. Монокристали різних складів виявляють надпровідний перехід при температурах $80-90$ К [9].

Деякі автори для отримання монокристалів системи Bi-Sr-Ca-CuO методом спонтанної кристалізації з нестехіометричних розплавів обирали в надлишку оксиди CuO або CaO , які використовувалися в якості флюсу [10]. В результаті вирощування були отримані дрібні монокристали з металевим блиском; вони являли собою пластини розмірами порядку $1 \times 1 \times 0,1$ мм, які легко можуть

розширюватися. Їх електричний опір демонструє різкий надпровідний перехід при 80,6 К (11) - рис. 2.

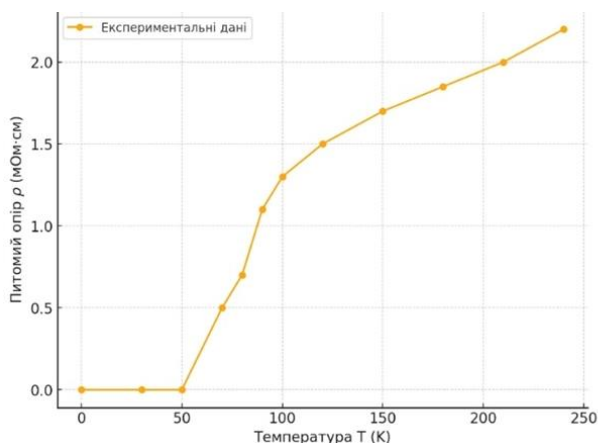


Рис.2. Температурна залежність опору ρ (Т) кристалів Bi-Sr-Ca-CuO [4,5].

Кристали BiSrCaCuO також вирощувалися з розчин - розплавів вісмутової системи в хлоридах лужних металів. Вихідний матеріал для вирощування кристалів із застосуванням розчинника - хлориду лужного металу - отримували розплавленням на повітрі і загартовуванням до кімнатної температури Bi_2O_3 , SrCO_3 , CaCO_3 і CuO в співвідношеннях $\text{Bi} : \text{Sr} : \text{Ca} : \text{Cu} = 4 : 3 : 3 : 4$ і $1 : 1 : 1 : 2$.

Вихідний матеріал, змішаний з розчинником $\text{KCl} + \text{NaCl}$, завантажували в платиновий тигель, нагрівали до $920-960^\circ\text{C}$, витримували 15 годин, охолоджували до $600-700^\circ\text{C}$ зі швидкістю $5^\circ\text{C} / \text{год}$, а потім більш швидко - до кімнатної температури [10]. На поверхні затверділого розчинника виявлялися пластинки кристалів товщиною до 50 мкм, які легко відокремлювалися від розчинника при зануренні тигля в гарячу воду. При використанні вихідного матеріалу зі складом $4 : 3 : 3 : 4$ вирощені пластини складаються з однієї сполуки з $c = 24,34 \text{ \AA}$ і не містять інших фаз. Такі пластини мають напівпровідникову

залежність ρ (Т). При використанні складу 1: 1: 1: 2 отримували тонкі пластини з $c = 30,80 \text{ \AA}$, вкриті з боку розчинника голчастими кристалами CuO з $T_c \approx 80 \text{ K}$.

2.3. Методи отримання ВТНП-монокристалів, легованих свинцем

Монокристали системи Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O (як і Bi-Sr-Ca-Cu-O) вирощують методом спонтанної кристалізації з нестехіометричних розплавів. Порошки PbO , Bi_2O_3 , CuO , SrCO_3 і CaCO_3 , взяті в нестехіометричному співвідношенні, ретельно перемішувалися, завантажувалися в алундовий тигель, який потім поміщували у піч і нагрівали до температури 1030°C зі швидкістю $200^\circ \text{C} / \text{год}$, витримували за цієї температури ~ 6 годин і потім охолоджували зі швидкістю $2-10^\circ \text{C} / \text{год}$ до 800°C - нижче температури плавлення змішаного розплаву, потім тигель охолоджували до кімнатної температури в печі [11, 12].

В результаті були отримані об'ємні кристали темного кольору з добре огранованими поверхнями, їх розміри - $10 \times 4 \times 3$ мм. Від цих об'ємних кристалів можна було легко відколоти тонкі пластинчасті кристали, які мають вісь c , що перпендикулярна поверхні розколу. Отримані монокристали складу $\text{Bi}_3\text{Pb}_{0,6}\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_3$ були об'ємними надпровідниками і мали $T_c = 82 \text{ K}$ [11]. Ці кристали мають орторомбічну структуру з параметрами осередку $a = 5,375 \text{ \AA}$; $b = 12,202 \text{ \AA}$; $c = 30,550 \text{ \AA}$. Дифрактограма монокристалів наведена на рис.3.

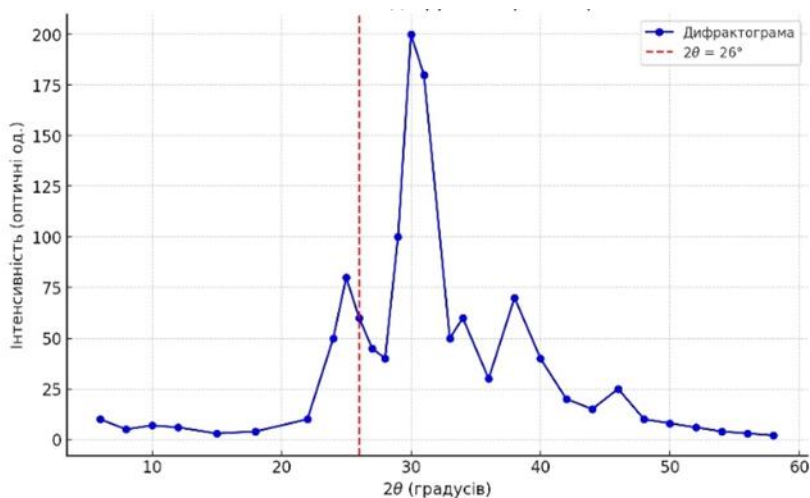


Рис.3. Порошкова дифрактограма монокристала $Pb_{0,6}Bi_3Sr_2CaCu_3O_x$ [...]

Рентгеноструктурні дослідження показали, що кристали складаються з фази 2212, а за допомогою методу скануючої електронної мікроскопії було визначено, що вміст свинцю в них становить 1/10 частину вмісту вісмуту.

Відразу після опублікування повідомлень про надпровідність у вісмутових оксидних надпровідниках більшість дослідників у своїх роботах відзначило багатофазність цієї сполуки. В ВТНП складу $Bi-Sr-Ca-Cu_2-O_y$ було виявлено дві фази з критичними температурами 80-85 К і 105-110 К. У результаті дослідження кристалічної структури цих фаз було з'ясовано, що вони належать до орторомбічної підсистеми.

У надпровідниках системи $Bi-Sr-Ca-Cu-O$ були виявлені двовимірні площини, що складаються з атомів CuO . Передбачається, що більша кількість цих площин відповідає більш високій T_c сполуки. Кристалічна структура сполук вісмутового сімейства [11, 12] надана на рис. 4.

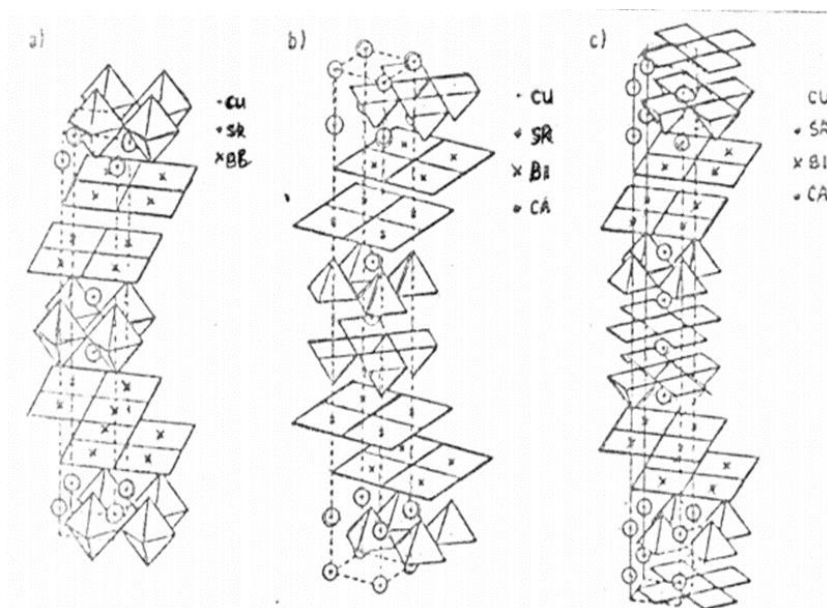


Рис.4. Кристалічна структура сполук вісмутового сімейства.

Її головна особливість - два шари BiO , зміщені один від одного вздовж діагонального напрямку перовскітового осередка і знаходяться на відстані $3,2 \text{ \AA}$. BiO - площини формуються між $(\text{Sr}, \text{Ca}) - \text{O}$ - шарами, подібними шарам NaCl , які межують з надпровідними площинами CuO . Подвійні BiO - площини відокремлені від шарів CuO площинами SrO . У з'єднанні складу $\text{Bi}_2\text{-Sr}_2\text{-Ca}_1\text{-Cu}_2\text{-O}_y$ спостерігали розділені іоном Ca два шари CuO_2 , кожен з яких пірамідально пов'язаний з шаром SrO . Таким чином, структура фази 2212 складається з площин, згрупованих в послідовності $\text{BiO}, \text{SrO}, \text{CuO}_2, \text{Ca}, \text{CuO}_2, \text{SrO}, \text{BiO}$ [7, 11]. В межах елементарного осередку існують дві такі послідовності.

Склад більш високотемпературної надпровідної фази можливо такий: $\text{Bi}_2 \text{Sr}_2 \text{Ca}_2 \text{Cu}_3 \text{O}_{10+x}$ (2223). Фаза 2223 еквівалентна фазі 2212, тільки в 2223 до елементарного осередку додано два CaCuO_2 перовскітні осередка з кисневими вакансіями. Отже, фаза 2223 містить три шари CuO_2 , а не два, як фаза 2212 (як було встановлено, сполуки без Ca BiSrCuO мають, відповідно, одну CuO - площину в елементарному осередку і структуру типу 2201) [7,11].

Фаза 2223 проявляє себе різким падінням опору, яке екстраполюється до нуля при 107 К, але не досягає нуля при 75-85 К [7]. Це означає недолік зв'язку в цій фазі, яка, згідно з даними вимірювання магнітної сприйнятливості на змінному струмі, складає лише ~ 10% типового зразка.

Вважають, що фаза 2223 є 110 К - фазою і не має стабільної структури. Починаючи з 1988 року, в літературі з'явилися повідомлення про те, що введення свинцю в надпровідники вісмуткової системи дозволяє стабілізувати структуру 2223 і підвищити T_c до 107-108 К.

Крім того, було з'ясовано, що завдяки додаванню Pb в сполуки, які містять Bi, їх кристалічна структура змінюється від орторомбічної до тетрагональної [13,14]. Параметри тетрагонального елементарного осередка дещо відрізняються у різних авторів: $a = b = 3,823, \text{ \AA}$ $c = 37,074 \text{ \AA}$, осередок належить до просторової групи 14мкм [5], у авторів [6]: $a = 5,41 \text{ \AA}$; $b = 5,44 \text{ \AA}$; $c = 37,14 \text{ \AA}$; в (21): $a = b = 5,407 \text{ \AA}$; $c = 37,051 \text{ \AA}$. Автори [6] стверджують, що структура стає не тетрагональною, а моноклінною.

Модельована структура ВТНП складу $(\text{Bi}_{0,8}\text{Pb}_{0,2})_2$ може бути описана як групування шарів $(\text{Bi}, \text{Pb})_2\text{Sr}_2\text{O}_4$ і CaCu_2O_4 , що містять шари SrO, BiO, SrO і CuO_2 , Ca, CuO_2 (рис. 5).

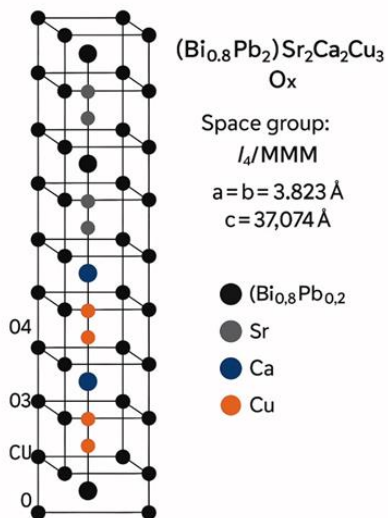


Рис.5 . Модель кристалічної структури надпровідника $(\text{Bi}_{0.8}\text{Pb}_{0.2})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$.

Три шари CuO_2 розміщуються між $(\text{Bi}, \text{Pb}) \text{O}$ - шарами, які подібні до шарів фази 2223 у талієвих ВТНП, причому одна з площин CuO_2 - рівна, а дві інші - звивисті, типу сендвічів . Передбачають, що атоми Pb заміщують частину атомів Bi в шарах BiO структури. Це, ймовірно, зумовлено тим, що іонні радіуси Bi і Pb приблизно однакові. Також було з'ясовано, що атоми Pb займають місця Bi , Sr і Ca як 9%, 7% і 3%, відповідно.

По-різному оцінюють автори вплив Pb на надпровідні властивості. Наприклад, в [7,13] вказується, що введення невеликої кількості Pb в надпровідні фази зазвичай не впливає несприятливо на T_c . Присутність Cu в "Pb - площині" в тетраедричному або лінійному напрямку може бути причиною втрати надпровідності.

З літератури відомо, що в серії ВТНП $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_y$ с $n=1,2,3$ відповідними температурами переходу є 20 К, 85 К і 110 К. Відокремлення 110 К фази пов'язане з багатьма проблемами. Автори [7] розробили процедуру виготовлення майже чисто монофазних зразків з $T_c = 110 \text{ К}$ шляхом заміщення вісмуту свинцем або сурмою. Вони виявили, що це заміщення веде до збільшення

динаміки реакції при утворенні 110 К фази при температурах, близьких до точки плавлення цієї фази.

Отже, багато авторів згодні з тим, що Pb стабілізує структуру фази 2223 і ВТНП - керамік, виготовлених твердофазним синтезом і підвищує температуру переходу в надпровідний стан до 110-111 К. Але є твердження, що свідчать про те, що введення свинцю знижує T_c . В роботі [8] було показано, що заміщення свинцем вісмуту в Bi-Sr-Cu-O надпровіднику стабілізує структуру типу 2201, яка нестійка при високій температурі, але призводить до зниження T_c . Також є відомості, що введення Pb сприяє стабілізації кристалічної структури, зменшуючи кількість дефектів та дислокацій у кристалах [13 -15], що призводить до збільшення T_c , іноді до значень близько 110 К для деяких складів. Однак вплив свинцю на надпровідні властивості монокристалів визначено неоднозначно. Автори [13] встановили, що малі кількості Pb в монокристалах фази 2212 призводять до збільшення T_c , але великі кількості Pb знижують T_c . Тому, незважаючи на те, що зазвичай заміщення свинцем частини вісмута може значно зменшувати і навіть виключати внутріростові дефекти, властиві вісмутівому ВТНП, мікроструктура монокристалів на основі Bi, за даними трансмісійної електронної мікроскопії, мала великі дефекти.

По-різному впливає на надпровідні властивості з'єднань Ві-системи, допійованих свинцем, відпалювання зразків. Автори [14] виявили, що для зразка, що піддавався спіканню при 845°C в повітрі, температура початку та кінця надпровідного переходу складала: $T_{\text{поч.}} = 115\text{K}$ та $T_c^0 = 105\text{ K}$, відповідно. В той час як зразки, відпалюванні при 700°C, виявили залишковий опір нижче 105 К і $T_c^0 = 65\text{ K}$. Цей залишковий опір, мабуть, обумовлений існуванням слабкого зв'язку між ВТНП-фазами.

Т. Komatsu з співавторами [14] отримували скляні кераміки $\text{Bi}_{0,8}\text{Pb}_{0,2}\text{SrCaCu}_{1,5}\text{O}_y$ (зразок А) і $\text{BiPb}_{0,2}\text{SrCaCu}_{1,5}\text{O}_y$ (зразок В) методом загартування розплаву. Було виявлено, що об'ємна фракція ВТНП - фаз в зразку

А, який пройшов відпал при $830\text{ }^{\circ}\text{C}$ або $840\text{ }^{\circ}\text{C}$ за 250 годин набагато вище, ніж в зразку В, що пройшов відпал аналогічним чином. Відпалений зразок А виявив надпровідність з $T_c^0 = 100\text{ K}$ і мав густину критичного струму (77 K , нульове магнітне поле) $= 120\text{ A/cm}^2$. З'ясували, що в разі заміщення свинцем вісмуту в кристалічній структурі ВТНП - фаз атомне відношення $\text{Bi(Pb)}:\text{Sr}:\text{Ca}:\text{Cu}$ в зразку А було $2: 2: 2: 3$ - тобто було подібним атомному відношенню до ВТНП - фази вісмуткових з'єднань. У результаті хімічного аналізу були отримані значення атомних відношень Bi і Pb : $\text{Bi} / \text{Pb} = 3 / 97$ для вирощеного зразка А і $\text{Bi} / \text{Pb} = 4/18$ для зразка А минулого відпалювання. Ці значення схожі зі значенням $\text{Bi} / \text{Pb} = 4$ в обох складах і дозволяють зробити висновок, що при утворенні ВТНП - фази елемент Pb діє як флюс.

В цілому, є багато відомостей про те, що добавки Pb сприяють формуванню більш однорідних та чистих фаз, таких як 2223 ($\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$), що підвищує надпровідні властивості кристалів. Вони також допомагають пригнічувати утворення небажаних фаз, наприклад, 2201, ($\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_{6+\delta}$), які можуть погіршувати надпровідні властивості [14-15]. Багато авторів стверджують, що Pb заміщує Bi в кристалічній структурі вісмуткових фаз і входить до кристалічної структури ВТНП-матеріалів. У присутності Pb збільшується частка бажаних надпровідних фаз, що підвищує міжфазний зв'язок [16]. Це сприяє формуванню більш однорідних та стабільних матеріалів із покращеними електропровідними характеристиками.

РОЗДІЛ 3.

МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТІВ

3.1. Вирощування ВТНП – монокристалів

Для отримання монокристалів складних багатокомпонентних систем

Bi - Sr - Ca - Cu - O і Bi - Pb - Sr - Ca - Cu - O застосовується метод спонтанної кристалізації розплаву. Інконгруентне плавлення цих з'єднань обумовлює необхідність проведення процесу вирощування з нестехіометричних розчин - розплавів. Як початкові компоненти використовуються оксиди ,вісмуту, свинцю, міді, а також карбонати стронцію і кальцію.

Розрахунок кількості основних компонентів для отримання навішування масою 100 г необхідного складу проводять таким чином. Нехай необхідно отримати шихту, яку складають елементи в співвідношеннях :

Bi : Pb : Sr : Ca : Cu = 2 : 0,1 : 2 : 2 : 3 . Для цього беруть початкові компоненти в наступних молярних співвідношеннях:

$\frac{1}{2} 2 \text{ Bi}_2\text{O}_3 : 0,1 \text{ PbO} : 2 \text{ Sr CO}_3 : 2 \text{ CaCO}_3 : 3 \text{ CuO}$. Молекулярні маси початкових компонентів відомі і складають: $M (\text{Bi}_2\text{O}_3) = 466 \text{ г}$; $M (\text{PbO}) = 223 \text{ г}$;

$M (\text{Sr CO}_3) = 147,6 \text{ г}$; $M (\text{CaCO}_3) = 100 \text{ г}$; $M (\text{CuO}) = 79,5 \text{ г}$. З викладеного вище, вчислюють сумарну молекулярну масу суміші :

$M (2: 0,1: 2: 2: 3) = 2M (\text{Bi}_2\text{O}_3) + 0,1 M (\text{PbO}) + 2 M (\text{Sr CO}_3) + 2M (\text{CaCO}_3) + 3 M (\text{CuO}) = 1222 \text{ г}$.

Необхідну масу m оксиду або карбонату розраховують так. Позначимо :

m_n - маса наважки, яку необхідно отримати (в даному випадку 100 г);

ΣM - сумарна молекулярна маса суміші (в даному випадку 1222г) :

$M_{\text{поч}}$ - маса початкового компонента (оксиду або карбонату, см вище);

n - стехіометричний коефіцієнт цього початкового компонента (наприклад,

$n = 0,1$ для PbO; $n = 2$ для SrCO₃).

$$m = \frac{nM_{\text{поч}} m_n}{\Sigma M} \quad (1)$$

Зважування початкових компонентів робиться в поліетиленовій тарі на аналітичних вагах з похибкою не більше 0,01 %.

Далі наважки переносяться в ступку з оргскла, перемішуються і перетираються керамічним товкачем. Перемішані початкові компоненти завантажують в алундовий тигель, який далі поміщають в шахтну трьохзонну піч і нагрівають до температури повного розплавлення суміші. Далі витримують при цій температурі для забезпечення гомогенізації розплаву, після чого повільно знижують температуру з метою отримання монокристалів. Після закінчення процесу піч відключається і тигель з розплавом остигає разом з піччю. Із захололого до кімнатної температури тигля витягають розплав, з якого потім механічно отримують ВТНП – монокристали.

3.2.Методика виміру температурної залежності питомого опору

Розплав, що закристалізовувався в результаті синтезу, був витягнутий з тиглів. Далі зразки піддавалися різанню на верстаті, що дозволяло виготовити зразок з плоскопаралельними гранями. Далі проводилася шліфівка на алмазному шліфувальному диску.

Методи виміру питомої електричної провідності (опору) ґрунтовані на вимірі різниці електричних потенціалів на деякій ділянці зразка, через який пропускається електричний струм. Історично одним з перших методів виміру питомого опору був двохзондовий метод, що застосовувався для виміру питомого супротиву металів. Виміри за допомогою методів, для яких потрібна певна геометрія зразка, зв'язані зі значними витратами часу, головний образом, на виготовлення зразків і контактів до них. Для швидкого виміру питомого опору використовують чотирьохзондовий метод, а також метод Ван-дер-Пау. Вказані методи зручні, дозволяють виконати виміри не лише на однорідних зразках, але і на дифузійних, епітаксціальних і монолегованих шарах, а також досліджувати просторову зміну питомого опору.

Для зондових методів силові лінії напруженості електричного поля непаралельні і розподілені неоднорідного по перерізу зразка, через що спочатку необхідно теоретично розраховувати розподіл електричного потенціалу в зразку, а потім знаходити взаємозв'язок між питомим опором і вимірюваними величинами - струмом і напругою. При використанні зондових методів потрібний безпосередній контакт із зразком.

В роботі використовувався найпоширеніший метод виміру питомого опору - чотирьохзондовий. Окрім високих метрологічних показників, перевага чотирьохзондового методу полягає в тому, що для його застосування не потрібно створення оммічних контактів до зразка і можливий вимір питомого опору об'ємних зразків, що мають найрізноманітніші форми і розміри. Умовою застосування цього методу з точки зору форми зразка є наявність плоскої поверхні, лінійні розміри якої перевершують лінійні розміри системи зондів.

На плоскій поверхні зразка уздовж прямої лінії розміщувалися чотири зонди (рис. 6). Через два зовнішні зонди 1 і 4 пропускався електричний струм I_{14} , на двох внутрішніх зондах 2 і 3 вимірювалася різниця потенціалів U_{23} . Струм через зонди 1 і 4 створювався регульованим джерелом постійного струму з високим вихідним опором, працюючим в режимі стабілізації струму. Напруга між зондами 2 і 3 реєструвалися вольтметром. Сила струму знаходилася шляхом виміру напруги на еталонному резисторі, включеному послідовно в мету зондів 1 і 4. Значення різниці потенціалів між зондами 2 і 3 з урахуванням термо-ЕРС розраховувалося як середнє значення різниці потенціалів при протіканні струму прямого і зворотного напрямків. Величина опору зразка розраховувалась як відношення величини різниці потенціалів U_{23} до величини сили струму I_{14} .

На зразок наносили індієві контакти 1, 2, 3, 4, до яких приєднувалися мідний дріт діаметром 0,05 мм. Точність виміру температури складала 0,2°C. Вимір проводили при мимовільному охолодженні зразка з осередком, поміщених в судина Дьюара з рідким азотом. Точність виміру температури складала 0,2°C.

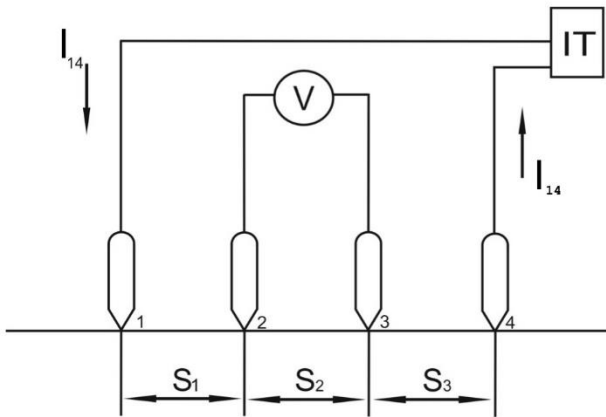


Рис.6. Схема виміру питомого опору зразка чотирьохзондовим методом:

- 1,2,3,4 – зонди;
- ІТ- регульоване джерело стабілізованого струму.

3.3. Методика виміру температурної залежності магнітній сприйнятливості

Вимір температурної залежності магнітної сприйнятливості $\chi(T)$ здійснювався за допомогою приладу, призначеного для визначення температури ВТНП - переходу і оцінки змісту надпровідної фази в зразках з ВТНП – матеріалу за величиною магнітного відгуку в змінному магнітному полі. Блок-схема приладу приведена на рис.7.

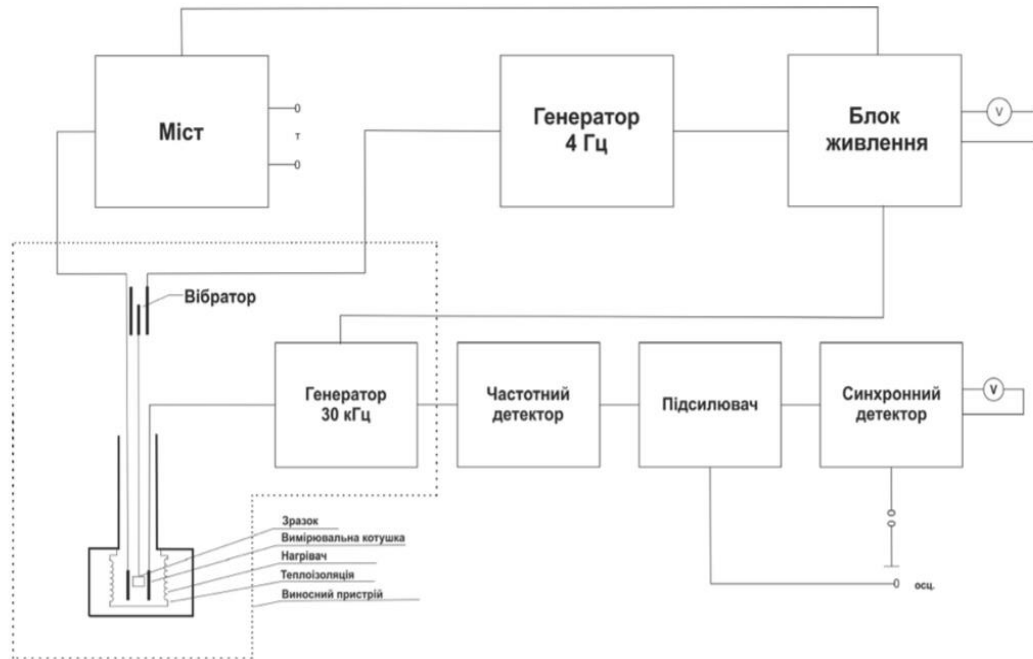


Рис.7. Блок-схема приладу вимірювання температурної залежності магнітної сприйнятливості.

Робота приладу заснована на зміні індуктивності вимірювальної котушки при розміщенні в неї досліджуваного зразка:

$$L = \mu L_0, \quad \mu = 1 + 4\pi\eta\chi, \quad (2)$$

де:

L — індуктивність котушки із зразком;

L_0 — індуктивність котушки без зразка;

η — коефіцієнт заповнення котушки зразком;

μ — магнітна проникність зразка;

χ — магнітна сприйнятливості зразка;

Зміна індуктивності ΔL пропорційна сприйнятливості досліджуваного зразка. Вимір ΔL відбувається методом автогенератора. Вимірювальна котушка є індуктивністю коливального контуру автогенератора, частота якого:

$$f_0 = \frac{1}{2\pi\sqrt{L_0 C}} \quad (3)$$

При приміщенні зразка у вимірювальну котушку L_0 замінюється на $(L_0 + \Delta L)$, а частота буде $(f_0 + \Delta f)$. При виконанні умови $\Delta L \ll L_0$ буде виконуватися нерівність $\Delta f \ll f_0$, Δf буде пропорційне ΔL , а, отже, і пропорційно χ - сприйнятливості зразка.

За допомогою електромагнітного вібратора, який живиться від генератора імпульсів з 4 Гц, зразок вводиться в котушку і виводиться з частотою 4 Гц, отже, частота автогенератора буде змінюватися від f_0 до $(f_0 + \Delta f)$. Частота автогенератора $f_0 = 30$ кГц. Для виділення зміни частоти Δf у вигляді зміни напруги ΔU існує частотний детектор.

Він представляє собою коливальний контур, налаштований на частоту ≈ 25 кГц. Його добротність обрана так, що частота 30 кГц, на якій працює вимірювальний автогенератор, потрапляє на середину схилу амплітудно-частотної характеристики частотного детектора. При подачі напруги з вимірювального автогенератора із частотою $(30$ кГц $+ \Delta f)$ на частотний детектор напруга на виході детектора буде: $U = U_0 + \Delta U$, причому ΔU пропорційно Δf і пропорційно сприйнятливості χ зразка. Оскільки $\Delta f \ll f_0$, то і $\Delta U \ll U_0$, отже, нелінійність амплітудно-частотної характеристики частотного детектора практично не позначається на пропорційності між ΔU і сприйнятливостю χ . Після

амплітудного детектування напруги $I_0 + \Delta I$ та фільтрації за високою частотою і постійним струмом отримуємо на виході частотного детектора коливання напруги з частотою 4 Гц, амплітуда яких пропорційна χ .

Амплітуда цих коливань становить від 10 мкВ до кількох мілівольт і посилюється за допомогою підсилювача до значень напруги, достатніх для роботи синхронного детектора. З виходу останнього напруга, пропорційна сприйнятливості зразка, подається на екран приймача. Оскільки синхронний детектор відчуває фазу фаза напруги, що детектується, знак (полярність) вихідної напруги відповідає знаку сприйнятливості зразка.

Температура зразка змінювалася від температури кипіння рідкого азоту 77,6 К до 290 К. Максимальна абсолютна похибка вимірювання температури становила $\pm 0,5$ К.

РОЗДІЛ 4.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

У роботі було досліджено кілька складів Ві: Рв : Sr : Са : Си, відомих з літературних даних.

1.Склади Ві: Рв : Sr : Са : Си з різним вмістом вихідних компонентів

4:1:3:2:3 (1), 1,6:0,4:2:2:3 (2).

2.Склади Ві: Рв : Sr : Са : Си з різним вмістом міді

1,82: 0,38:1,86:1,94:2 (3), 1,82: 0,38:1,86:1,94:3 (4).

3.Склади Ві: Рв : Sr : Са : Си з різним вмістом свинцю

2:0:2:2:2:3 (5), 2:0,1:2:2:2:3 (6), 2:0,5:2:2:2:3 (7), 2:1:2:2:2:3 (8).

Ці склади були синтезовані методом спонтанної кристалізації розплаву і досліджені за допомогою методу РФА, 4-зондового методу вимірювання температурних залежностей опору $R(T)$ та магнітної сприйнятливості $\chi(T)$.

4.1. Вирощування ВТНП –монокристалів

Нами проводилося вирощування ВТНП - монокристалів вісмутової системи вихідних складів (1) - (3), (5) - (8). Роботи з вирощування монокристалів проводилися в ростовій апаратурі, що представляє собою трьохзонні печі опору шахтного типу із програмними регуляторами температури "РІФ". Точність підтримання температури в робочій зоні становить $0,5^{\circ}\text{C}$. Загальний вид установки для зростання кристалів показано на рис. 8.



Рис.8 Ростова установка "Кристал-ЗМ"

Як вихідні використовували компоненти : Bi_2O_3 , SrCO_3 , CaCO_3 . Необхідні кількості цих компонентів були зважені, ретельно розмішані і перетерті в ступці

з оргскла, після чого їх завантажували в алундовий тигель і поміщали в піч. Нагрівання проводили від кімнатної температури до температури близько 700°C зі швидкістю 80°C/год, далі - до 980°C зі швидкістю 25°C/год. При цій температурі зразки витримувалися 8 - 10 год. Далі проводилося охолодження зразків до температури початку їх кристалізації. Через те, що ці температури відрізнялися для різних зразків, їхні режими охолодження були неоднаковими. Зразки складів 5,6 охолоджувалися спочатку до температури 950°C зі швидкістю 50°C/год, а потім - до температури 650°C зі швидкістю 1,5-2°C/год; далі - охолодження до кімнатної температури зі швидкістю 50°C/год. Зразки складів 1-4, 7-8 охолоджувалися спочатку до $T = 925^\circ\text{C}$ зі швидкістю 50°C/год, потім - до $T = 530^\circ\text{C}$ зі швидкістю 1,5-2°C/год і далі охолоджувалися до кімнатної температури зі швидкістю 50°C/год.

Витягнуті із закристалізованих розплавів ВТНП-монокристали являють собою тонкі блискучі пластини чорного кольору (рис. 9), часто запаковані в кристалічні блоки, що мають параметрами ґратки: $a = 5,37 \text{ \AA}$; $b = 5 \text{ \AA}$; $c = 30,4 \text{ \AA}$. Крім того, при дослідженні закристалізованих розплавів за допомогою оптичного мікроскопа спостерігаються аморфні зерна червоно-коричневого кольору - можливо, Cu_2O . Поверхня закристалізованого розплаву складу $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_2\text{O}_y$ була вкрита голчастими кристалами золотисто-жовтого кольору, ідентифікованими в [16] як $(\text{Bi}_{0,5} \text{Sr}_{0,5}) (\text{Cu}_{0,75} \text{Bi}_{0,25}) \text{O}_{1,96}$ з параметрами ґратки $a = b = 3,8 \text{ \AA}$ і $c = 3,2 \text{ \AA}$.



Рис.9. Отримані ВТНП-монокристали

4.2. Якісний рентген-фазовий аналіз

Зразки складів (2) – (8) були досліджені за допомогою методу РФА. Їхні дифрактограми було проаналізовано на наявність відомих з літератури надпровідних і надпровідних фаз, а також відомих з АСТМ простих речовин.

Для проведення широкого кола структурних досліджень різних матеріалів використовується дифракція рентгенівських променів, для яких кристал є ідеальною дифракційною решіткою. Це фізичне явище лежить в основі роботи дифрактометра ДРОН, на якому здійснювали запис дифрактограм. У дифрактометрі використовується монохроматичне випромінювання, джерелом якого є рентгенівська трубка. Зйомка проводилася у випромінюванні $\text{Cu} - \text{K} \alpha$, $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$. Запис проводився в інтервалі кутів $= 4 - 60^\circ$.

Проаналізувавши дифрактограми зразків, можна зробити висновок, що всі вони є багатофазними сполуками. Так, під час кристалізації розплаву складу (5) утворюється багатофазна сполука, в якій міститься приблизно однакова кількість фаз 2201 і 2212; крім того, в ній міститься невелика кількість фази 2223, Ca_2CuO_3 - як домішка і сліди фаз, які не вдалося ідентифікувати. У разі додавання у зразок складу (5) окису свинцю в різних вагових співвідношеннях (склади (6)-(8)) його фазовий склад змінюється незначно: зразок залишається багатофазним, основою стає фаза 2201, зменшуються кількості фаз 2212 і 2223 (склад (6)); подальше збільшення вмісту PbO (склади (7), (8)) призводить до майже повного їхнього зникнення та до появи у досліджуваних зразках PbO та SrO , які знаходяться у вільному стані, а також PbO і SrO , кількість яких збільшується зі збільшенням вмісту PbO , що вводиться.

За часткового заміщення вісмуту свинцем (склад (2)) закристалізований розплав також залишається багатофазним, але основою в ньому стає фаза 2212, приблизно вдвічі менше міститься фази 2201, незначна кількість фази 2223, домішки Ca_2PbO_4 і сліди фаз, що ідентифікувати не вдалося. Різний вміст міді в

закристалізованих розплавах системи Bi - Pb - Sr - Ca - Cu - O призводить до істотно різних фазових складів. Так, у зразку складу (3) утворюються фази 2212 і 2223, невелика кількість 2201 і Ca_2PbO_4 . Зразок складу (4) є багатофазним, його основа - 2201, як супутні можна назвати сполуки Ca_2CuO_3 , Ca_2PbO_4 , CaV_2O_4 .

Таким чином, можна сказати, що в наших дослідах допування сполук системи Bi-Sr-Sa-Cu-O свинцем не зменшує кількості фаз, що утворюються під час кристалізації. Додавання свинцю до складу (5) у різних вагових співвідношеннях зменшує кількість надпровідної фази 2212, а заміщення вісмуту свинцем збільшує кількість цієї надпровідної фази.

4.3.Результати вимірювань $R(T)$ і $\chi(T)$

Із закристалізованих розплавів було виготовлено зразки розмірами 3 x 5 x 10 мм для вимірювання $R(T)$ чотирьохзондовим методом. Також було проведено вимірювання $\chi(T)$ на монокристалах розмірами 0,5 x 1 x 0,02 мм, витягнутих із цих розплавів. Вимірювання проводилися в інтервалі температур 77 - 297 К.

Результати вимірювань $R(T)$ представлено на рис. 10, 11, 12 (склади 5, 2, 7). З рисунка 10 видно, що зразок Bi-системи без Pb (склад 5) виявляє двоступеневий надпровідний перехід, що розпочинається за $T_c^H=107$ К та повністю завершується при температурі T^0C , що є трохи вищою за 77 К. Існування сходинки при 107 К засвідчує наявність ВТНП-фази 2223 у закристалізованому розплаві складу 5, що було визначено під час досліджень РФА цього зразка.

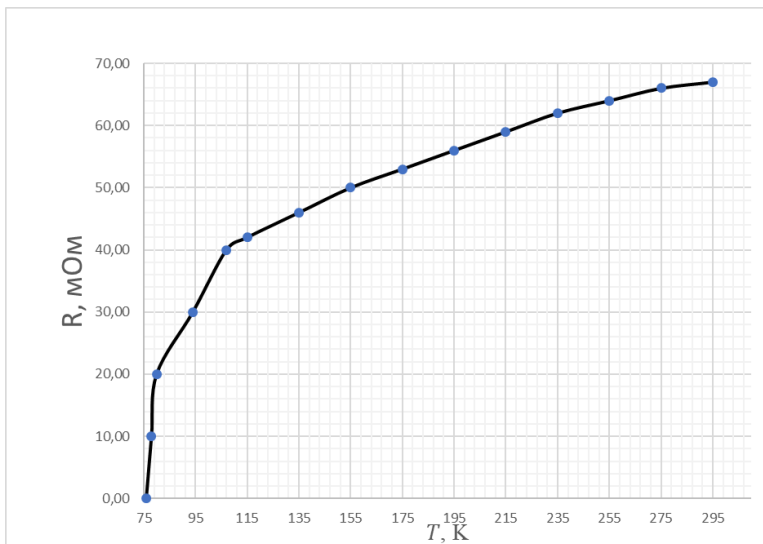


Рис.10 Температурна залежність опору $R(T)$ для закристалізованого розплаву складу $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$.

Заміщення частини вісмуту на свинець (склад 2) майже не зменшує кількість ВТНП - фази і практично не зменшує надпровідних властивостей (рис. 11). Зразок вищевказаного складу також має двоступеневий перехід у надпровідний стан, але температура, за якої перехід завершується, трохи менша за 77 К - це дещо нижче порівняно з T_c^0 , складу 5. Температура початку переходу T_c^H майже не відрізняється від T_c^H зразка 5 і дорівнює ~ 105 К.

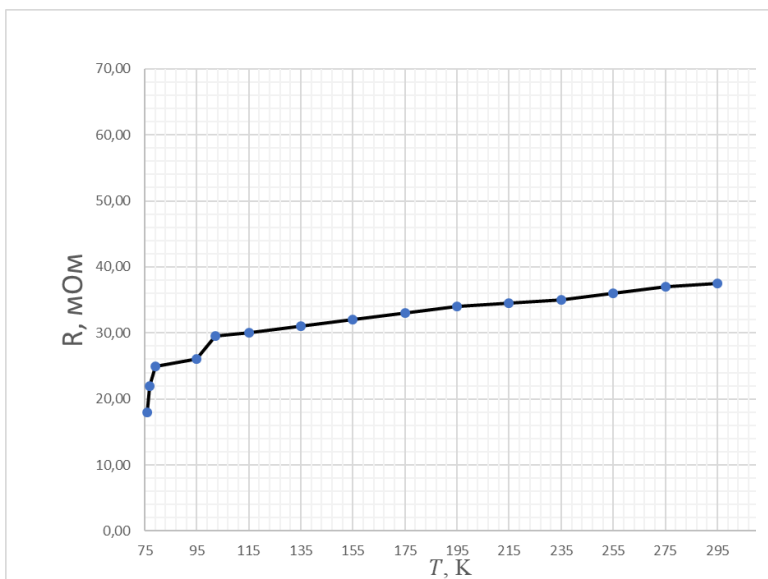


Рис.11 Температурна залежність опору $R(T)$ для закристалізованого розплаву складу $\text{Bi}_{1,6}\text{Pb}_{0,4}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$.

При допудванні складу $\text{Bi}_2\text{P}_{\text{вх}}, \text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ свинцем у кількостях $X = 0,1 - 1$ закристалізовані розплави мають невелику кількість ВТНП-фаз 2212 і 2223, що підтверджується притаманними цим фазам слабкими піками на дифрактограмах (див. додаток 1), і мають напівпровідникову залежність опору від температури. Напівпровідниковий хід кривої $R(T)$ такі має закристалізований розплав складу 1. Характерна крива складу 7 наведена на рис.12.

У роботі було досліджено надпровідні властивості монокристалів вихідних складів (2, 5 - 8) шляхом вимірювання температурної залежності магнітної сприйнятливості. Типова крива $\chi(T)$ надана на рис. 13.

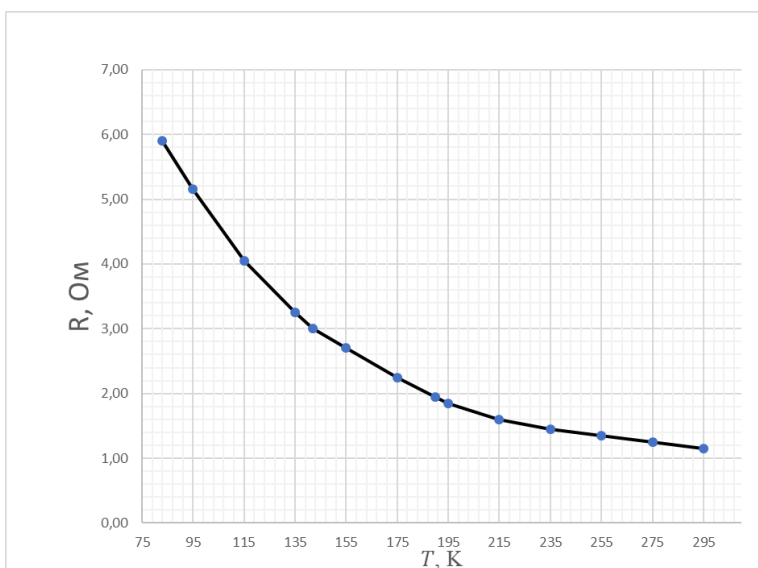


Рис.12 Температурна залежність опору $R(T)$ для закристилізованого розплаву складу $\text{Bi}_2\text{PbSr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$.

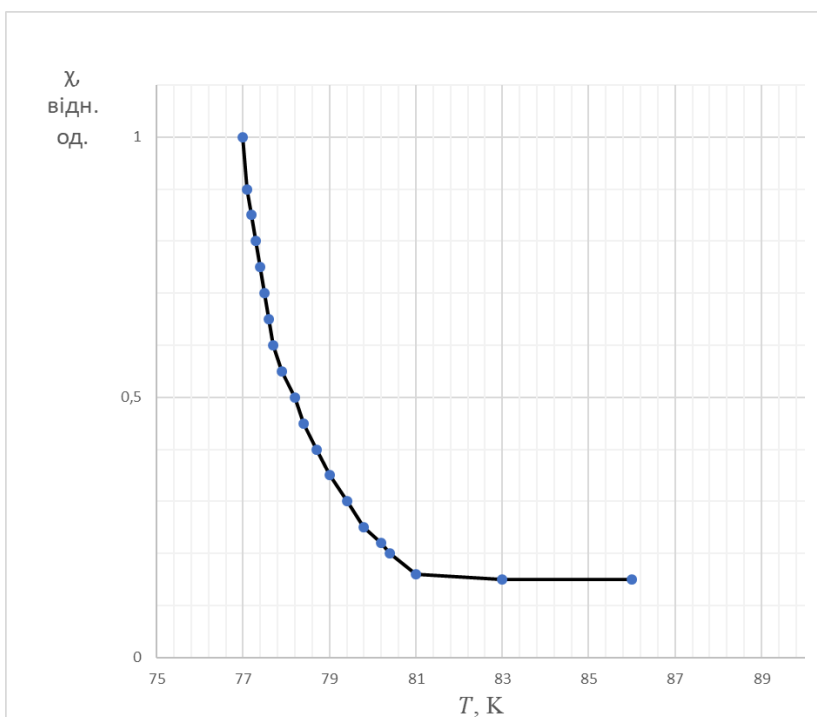


Рис.13. Температурна залежність магнітної сприйнятливості χ (Т) для закристилізованого розплаву $\text{Bi}_2\text{PbSr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$.

У результаті вимірювань було визначено T_c^H монокристалів вищевказаних складів. Було з'ясовано, що найвищу $T_c^H = 85,3$ К мають монокристали вихідного складу $Bi_2 Pb_x, Sr_2Ca_2Cu_3O_y$ без добавок Pb ($x = 0$). При заміщенні частини Ві на Рв (склад 2) T_c^H дещо зменшується до 82,5К. Подібне зменшення критичної температури при легуванні Ві - монокристалів свинцем спостерігали автори роботи [16].

А при додаванні свинцю в кількості $x = 0,1 - 1$ до складу 5 у складах 6 - 8, а такі в 1 монокристалів з температурою переходу вище 77 К нами виявлено не було. Таким чином, у результаті вимірювань $R(T)$ і $\chi(T)$ можна зробити такі висновки:

1. Допування свинцем сполук Ві-системи дає змогу отримати ВТНП-фазу.
2. Заміщення вісмуту на Рв у складі 5 майже не зменшує кількість ВТНП - фази 2223 і практично не погіршує надпровідних властивостей, а додавання Рв до вищевказаного складу зменшує кількість ВТНП - фази і закристиалізований розплав стає не надпровідним.

ВИСНОВКИ

1. Встановлено, що при допуванні свинцем сполук $\text{Bi} : \text{Sr} : \text{Ca} : \text{Cu} = 2:2:2:3$ кількість фаз у вирощених кристалах не зменшується. Закристалізовані розплави як з домішками свинцю, так і без нього є багатофазними.
2. Додавання свинцю до складу $\text{Bi} : \text{Sr} : \text{Ca} : \text{Cu} = 2:2:2:3$ зменшує кількість надпровідної фази 2212 у закристалізованому розплаві.
3. Заміщення частини вісмуту на свинець у складі $2:2:2:3$ збільшує кількість надпровідної фази 2212 у закристалізованому розплаві.
4. Вплив свинцю на кількість надпровідної фази 2223 у закристалізованих розплавах не виявлено.
5. Вдалося отримати ВТНП - монокристали з температурою переходу 85,3 К із розплавів зі складами: $\text{Bi}_2 \text{Sr}_2 \text{Ca}_2 \text{Cu}_3 \text{O}_y$ (без свинцю) і з частковим заміщенням вісмуту свинцем $\text{Bi}_{1,6} \text{Pb}_{0,4} \text{Sr}_2 \text{Ca}_2 \text{Cu}_3 \text{O}_y$.

Для отримання надпровідних монокристалів Ві-системи, в яких частина вісмуту заміщена свинцем, з поліпшеними надпровідними властивостями та структурою необхідне проведення подальших досліджень з оптимізації співвідношення вихідних компонентів і температурних режимів кристалізації.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Brophy, John R. Magnetic Levitation: Principles and Applications//Springer, 2022, pp. 45.
2. Zhu Q, Wang S-M, Ni Y-Q. A Review of Levitation Control Methods for Low- and Medium-Speed Maglev Systems. // Buildings. 2024; 14(3): 837 pp. <https://doi.org/10.3390/buildings14030837>
3. I.G.Bednortz, K.A.Muller. Possible high- T_c superconductivity in the Ba-La-Cu- O system //Z. Phys. B., 1987, v.64, pp. 189-193
4. C.W.Chu, J.Becthold, L.Gao et. al. Superconductivity up to 114 K in the Bi-Al-Ca-Sr-Cu-O compound system without rare-earth elements // Phys. Rev. Lett., 1988, v. 60, n. 10, pp. 941-943.
5. R.I.Cava, B.Battlog, R.Ban Dover et. al. Bulk superconductivity at 91 K in single-phase oxygen-deficient perovskite YBaCuO// Phys. Rev. Lett., 1987, v. 58, n. 16, pp. 1676.
6. M.K.Wu, I.R.Ashburn, C.J. Torng et. al. Superconductivity at 93 K in a new mixed-phase YBaCuO compound system at ambient pressure // Phys. Rev. Lett., 1987, v. 58, n. 9, pp. 908 - 910.
7. C.Michel, M. Herrien, H. Borel et. al. Superconductivity in the Bi-Sr-Ca-Cu- O system //Z. Phys. B., 1987, v.68, n.4, pp. 421.
8. H. Maeda, Y. Tanaka, M. Fukutomi, T.Asano. A new high- T_c oxide superconductor without a rare-earth element // Jap. J. Appl. Phys, v. 27, n.2, 1988, pp.L209-210.
9. Y.Hidaka, M. Oda, M. Suzuki et. al. Large anisotropy of the upper critical magnetic field in single crystal Bi-Sr-Ca-Cu- O // Jap. J. Appl. Phys, v. 27, n.4, 1988, pp. L538-541.
10. Y. Koike, T. Nakanomyo, T. Fukase. Growth and very anisotropic upper critical field of single crystal $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ // Jap. J. Appl. Phys, v. 27, n.5, 1988, pp. L841 - 843.

11. N. Kijima, H. Endo, J. Tsuchiya et. al. Crystal structure of the high- T_c phase in the Pb-Bi-Sr-Ca-Cu-O // Jap. J. Appl. Phys, v. 28, n.5, 1989, pp. L787-790.
12. Y. Takemura, M. Hongo, S. Yamazaki. The effect of Pb substitution on the Bi-Sr-Ca-Cu-O // Jap. J. Appl. Phys, v. 28, n.6, 1989, pp. L916-919.
13. D.J. Werder, C.H. Chen, S. Jin et. al. Electron microscopy study of Pb substitution in bulk Bi-Sr-Ca-Cu-O superconductors // J. Mater. Res., 1989, v. 4, n. 4, pp. 748-751.
14. T. Komatsu, K. Matusita. High- T_c superconducting glass ceramics // Thermochemica Acta, 1991, v.34, p.131 – 151.
15. S. Seifullin, A. K. Kaldybekov, A. A. Baimuratov. Synthesis of High-Temperature Superconducting Ceramics in the Bi(Pb)-Sr-Ca-Cu-O System Based on Amorphous Precursors // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies, 2022, №4(12), с. 29–37.
16. T. Yamamoto, K. Tanaka, M. Kato. Floating Zone Growth of Pure and Pb-Doped Bi-2201 Crystals // Crystals, 2024, том 14, вып. 3, статья №270